



HAL
open science

Rôle de l'aluminium dans la réactivité pouzzolanique des métakaolins, replacé dans le contexte général de la pouzzolanité pour des ciments à bas taux de CO₂

Julia Jourdan

► **To cite this version:**

Julia Jourdan. Rôle de l'aluminium dans la réactivité pouzzolanique des métakaolins, replacé dans le contexte général de la pouzzolanité pour des ciments à bas taux de CO₂. Matériaux. Sorbonne Université, 2024. Français. NNT: 2024SORUS116 . tel-04786555

HAL Id: tel-04786555

<https://theses.hal.science/tel-04786555v1>

Submitted on 16 Nov 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE DE DOCTORAT

présentée par :

Julia Jourdan

Pour obtenir le grade de : DOCTEUR DE SORBONNE UNIVERSITÉ

Spécialité : Physique et Chimie des matériaux

Rôle de l'aluminium dans la réactivité pouzzolanique des métakaolins, replacé dans le contexte général de la pouzzolanicité pour des ciments à bas taux de CO₂

Soutenance prévue le 07 mai 2024 devant un jury composé de :

Dimitri DENELEE	Directeur de recherche, Université Gustave Eiffel	Rapporteur
Ruben SNELLINGS	Associate professor, KU Leuven	Rapporteur
Étienne BALAN	Professeur, Sorbonne Université	Examineur
Cécile DILIBERTO	Professeure, Université de Lorraine	Examinatrice
Fernando MARTIRENA	Professeur, Universidad Central de las Villas, Cuba	Examineur
Laurent IZORET	Docteur, Sorbonne Université	Encadrant industriel
Laurence GALOISY	Professeure, Sorbonne Université	Directrice de thèse
Sandrine GAUFFINET	Professeure, Université de Bourgogne	Co-encadrante de thèse
Georges CALAS	Professeur émérite, Sorbonne Université	Invité

École doctorale n°397 : Physique et Chimie des Matériaux
Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie (IMPMC), UMR 7590
Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB)
France Ciment



Remerciements

Je tiens tous d'abord à remercier mes encadrants, qui ont suivi mon travail et m'ont soutenue pendant ses trois années de thèse. Merci à ma directrice de thèse Laurence pour ses conseils avisés et ses précieux encouragements, jusqu'à la dernière ligne droite de la rédaction. Un grand merci à ma co-encadrante de thèse Sandrine de m'avoir si bien accueillie à Dijon et d'avoir toujours pris le temps de suivre mon travail et d'échanger sur mes résultats et mes innombrables casse-têtes, même à distance. Je tiens à remercier également mon encadrant industriel Laurent pour son accompagnement et pour nos échanges toujours passionnants et constructifs. Enfin, merci à Georges Calas pour sa bienveillance et ses recommandations éclairées sur mon travail.

Je tiens à remercier les membres de mon jury de thèse, qui ont pris le temps de lire mon manuscrit en peu de temps, pour leurs précieux retours et pour les discussions enrichissantes lors de la soutenance.

Ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans toutes les personnes et les laboratoires qui m'ont accompagnée dans la réalisation des essais expérimentaux et dans l'interprétation des résultats.

Un sincère merci aux collègues de l'IMPMC, de l'équipe PALM, de la plateforme de spectroscopie, de microscopie électronique et de DRX, qui m'ont aidé dans mon travail et qui, à travers les échanges et discussions, ont pu faire avancer mes réflexions. Merci à Ludo pour sa bonne humeur et son aide apportée tout au long de ma thèse. Merci à Keevin pour la relecture du manuscrit et son accompagnement dans la réalisation de mes mesures.

Mes profonds remerciements vont à toute l'équipe de l'ICB à Dijon, avec une attention particulière à Agnès, Karen et Yannick qui m'ont apporté une grande aide et qui ont rendu les séjours à Dijon fort sympathiques. Un grand merci à Marie-Laure, Hanane et Anne-Charlotte sans qui je n'aurais pas pu réaliser toutes ces mesures.

Merci à Christophe, Anabelle et Damien, du LGCGM de Rennes, qui m'ont accompagné pendant les deux semaines intenses des essais de calcination flash. Merci également à Sophie Nowak et Marie-Noëlle de Noirefontaine pour la sympathie et l'aide apportée sur la méthode de Rietveld en DRX. Merci à Jean-Baptiste d'Espinose de m'avoir si bien accueillie à l'ESPCI

pour les mesures en RMN. Merci pour l'intérêt porté à mon travail et d'avoir pris le temps pour discuter de l'interprétation des résultats. Merci également de m'avoir apporté ces corrections pertinentes lors de la relecture du manuscrit. Finalement, je tiens également à remercier toute l'équipe de la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL pour leur accompagnement lors de mes mesures. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Delphine d'avoir cru en mon projet et d'avoir persévéré jusqu'au bout. Enfin, un grand merci à Anthony pour son aide apportée dans le traitement des résultats.

Merci à Laure Héliard et toute l'équipe de France Ciment, ainsi qu'à tous les collaborateurs industriels, sans qui cette thèse n'aurait pas existé. Merci à André pour le soutien informatique. Un sincère merci à Christophe Charron et à toute l'équipe du L.A.B d'Eqiom, dans laquelle je me suis sentie extrêmement bien accueillie lors de la réalisation des essais mécaniques. Un merci particulier à Franz qui m'a aidé tout au long des essais. Un grand merci à l'équipe d'Hervé Fryda d'Imerys qui a fourni les kaolins et surtout à Barbara avec qui les échanges étaient toujours appréciables et constructifs.

Ces années n'auraient pas été les mêmes sans mes collègues et amis doctorants du couloir 23-24 qui ont égayé cette aventure. Un merci tout particulier à Malika et Romain avec qui j'ai pu parcourir le monde sans quitter mon bureau. Merci pour les pauses, les fous rires, les sorties au hérisson. Merci pour votre soutien sans faille. J'espère vous avoir encore longtemps dans ma vie. Un grand merci à Déa, Jeanne et Léa, pour les pauses sans fin, les rires, les ateliers créatifs. Merci pour votre amitié précieuse. Merci à Théo, à qui j'ai fait face durant ces trois années, pour sa bonne humeur, ses conseils Python et surtout ses sacrés jeux de mots. Merci à Ali, Dune, Cécile, partis plus tôt et aux nouveaux, Théodore, Cécile, PE, Dimitris, Alessandro. Merci à tous pour ces parties endiablées de Skyjo. Nous avons bâti de grandes choses tous ensemble. Ce fut un réel plaisir d'avoir partagé ces moments avec vous.

Je tiens à remercier mes amis qui m'ont soutenu tout au long de ce parcours. La team de toujours, Tchoo, Olivia, Laca, Marion, Cocow et Lucie, et les copains du lycée Cécily, Zoé et Julien. Un sincère merci à mes amis, Sara, Corty, Arnaud, Elise, Yohann et Emma. Merci à Yo, qui a vécu mon quotidien les deux premières années, pour son soutien et tous ces moments partagés. Merci du fond du cœur à Sara, pour sa présence et son écoute. Ces trois années ont été riches en projets ! Et un merci tout particulier à Milan, mon filleul, qui a apporté beaucoup de bonheur et qui a su me redonner le sourire sur la dernière ligne droite. Merci à Roro, Marion, Laura, MC. Merci à la team des cavijonais, Mélanie, Alex, Sylvain, c'était un réel plaisir de vous retrouver à Dijon et de me plaindre avec vous.

Enfin, je tiens à remercier ma famille sur qui je peux toujours compter, ma mère, mon père et Sylvie. Merci à la famille au Brésil. Une pensée particulière pour ma vovózinha, mon plus grand soutien à distance, qui me manque tous les jours. Un grand grand merci à Tiquinha et Marilda qui sont venues du Brésil pour m'apporter leur soutien et se sont pliées en quatre, avec l'aide de ma mère, pour le pot de thèse. Merci également à ma belle famille pour leur

accueil et les moments partagés. Enfin, une pensée émue va à ma mamie, qui nous a quittés en 2021.

Pour finir, je ne remercierais jamais assez Raph, qui partage ma vie depuis plus de 7 ans, pour sa tendresse, son humour, son soutien indéfectible et ses encouragements au quotidien, pour m'avoir supportée et aidée dans les moments les plus difficiles. Merci.

Table des matières

Table des matières	ix
Introduction générale : contexte industriel	xi
Résumé/Abstract	xix
Table des figures	xxiii
Liste des tableaux	xxxv
A Utilisation des matériaux à hydraulité potentielle pour la fabrication de ciments bas-carbone : état de l’art	1
1 Le ciment	3
1.1 Définition et procédé de fabrication	3
1.2 Utilisation du ciment	4
1.3 Le clinker de ciment Portland	4
1.4 Réaction d’hydratation du Ciment Portland	5
2 Les matériaux à hydraulité potentielle comme substituts au clinker de ciment Portland	9
2.1 Avant-propos	9
2.2 Article	10
2.3 Conclusion à l’article	33
3 Mécanismes généraux de la réactivité des MHP	35
3.1 Réaction pouzzolanique	36
3.1.1 Cinétique de la réaction pouzzolanique	36
3.1.2 Dissolution des phases siliceuses et alumineuses	37
3.2 Effet des MHP sur la cinétique d’hydratation du ciment aux jeunes âges	40
3.2.1 Effet filler	40

3.2.2	Effet retardateur de l'Aluminium	42
3.2.3	Bilan sur l'influence des MHP sur l'hydratation des ciments aux jeunes âges	42
3.3	Les produits de la réaction pouzzolanique : C-S-H, C-A-S-H	43
3.4	Influence du taux de remplacement du clinker de ciment Portland	43
3.5	Ciments LC ³ : effets synergétiques entre le calcaire et les argiles calcinées	45
4	Conclusion : orientation du travail de thèse	49
	Références de la partie A	51
B	Étude de l'influence du procédé de calcination sur les propriétés minéralogiques, physiques et structurales des métakaolins	61
5	État de l'art : transformation thermique de la kaolinite en métakaolinite	63
5.1	Le métakaolin	63
5.1.1	La source : le kaolin	63
5.1.2	Structure de la kaolinite	64
5.1.3	Transformations thermiques de la kaolinite	66
5.1.4	Coordinance de Al	70
5.2	Influence de différents paramètres sur la réactivité pouzzolanique des argiles calcinées	79
5.2.1	Influence de la composition minéralogique des kaolins	79
5.2.2	Influence de la cristallinité des kaolins	80
5.2.3	Rôle de la coordinance de Al	81
5.2.4	Influence de la taille des particules et de la surface spécifique	81
5.2.5	Influence des conditions de calcination	82
5.2.6	Conclusion sur la transformation de la kaolinite en métakaolinite	87
6	Matériaux et méthodes	89
6.1	Les kaolins crus : échantillonnage et préparation	89
6.2	Calcination des kaolins	90
6.2.1	Four à moufle : calcination "classique"	90
6.2.2	Four flash pilote : calcination "flash"	91
6.2.3	Nomenclature	93
6.3	Analyse des propriétés des kaolins crus et calcinés	96
6.3.1	Analyse des propriétés chimiques et minéralogiques	96
6.3.2	Analyse des propriétés physiques	101
7	Étude des kaolins	105

7.1	Composition chimique	105
7.2	Composition minéralogique des kaolins	106
7.2.1	Analyse des phases présentes dans les kaolins	106
7.2.2	Calcul du taux de défauts de la kaolinite	114
7.2.3	Quantification de la kaolinite et des autres phases secondaires	114
7.3	Caractéristiques physiques des kaolins	119
7.4	Bilan de l'étude des kaolins	120
8	Étude des métakaolins	123
8.1	Effet de la calcination sur les propriétés physiques des métakaolins	123
8.2	Étude des transformations structurales de la kaolinite en métakaolinite par DRX	130
8.3	Calcul du taux de déshydroxylation par ATG	137
8.4	Étude des modifications structurales de la kaolinite lors de la calcination, par IR-TF	145
	Bilan sur l'étude de la calcination des kaolins en métakaolins	153
	Points à retenir	155
	Références de la partie B	157
C	Étude des modifications structurales de l'environnement local de Al lors de la calcination de la kaolinite en métakaolinite	171
9	Mise en œuvre expérimentale pour l'analyse de l'environnement local des atomes d'aluminium	173
9.1	Kaolins et métakaolins étudiés	173
9.2	Méthodes expérimentales	174
9.2.1	Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	174
9.2.2	Absorption des Rayons X : XANES au seuil K de Al	180
9.2.3	Méthode "MCR-ALS" pour l'analyse des données XANES <i>in situ</i>	183
10	Résultats de l'étude des modifications de l'environnement local de Al dans les métakaolins par calcination	187
10.1	Spectroscopie RMN-MAS de ^{27}Al	187
10.1.1	Quantifications des Al en coordinence 4, 5 et 6 dans les métakaolins	189
10.2	XANES au seuil K de Al	206
10.2.1	Étude XANES des kaolins crus et calcinés en four flash et en four à moufle	206
10.2.2	Étude XANES <i>in situ</i> des modifications de l'environnement local de l'aluminium dans les kaolins au cours de la calcination	207

10.2.3 Analyse des données XANES <i>in situ</i> par MCR-ALS	217
Bilan sur l'étude de l'environnement local de Al dans les kaolins au cours de la calcination	229
Points à retenir	231
Références de la partie C	233
D Étude de la réactivité pouzzolanique des métakaolins	239
11 L'évaluation de la réactivité pouzzolanique : focus sur la méthode R3	241
11.1 Mesure de la résistance mécanique en compression sur mortiers	242
11.2 La méthode R3	242
12 Approche méthodologique pour l'étude de la réactivité des métakaolins	247
12.1 Préparation des métakaolins : broyage post-calcination	247
12.2 Méthodes d'analyse de la réactivité pouzzolanique	251
12.2.1 Essais R3 par calorimétrie isotherme	251
12.2.2 Essais mécaniques en compression sur mortiers	256
13 Résultats sur l'étude de la réactivité pouzzolanique des métakaolins	261
13.1 Essais R3 par calorimétrie isotherme	261
13.2 Analyse des pâtes R3	267
13.2.1 Mesure de l'eau liée par ATG	268
13.2.2 Analyse des hydrates formés dans les pâtes R3	269
13.3 Essais de résistance en compression sur mortiers	270
13.4 Corrélation des essais R3 avec les essais de résistance mécanique sur mortiers	272
14 Corrélation entre les propriétés des métakaolins et leur réactivité pouzzolanique	275
14.1 Influence du taux de métakaolinite sur la réactivité des métakaolins	275
14.2 Effet du broyage : Influence de la surface spécifique BET des métakaolins . .	276
14.3 Influence de l'environnement local autour de Al dans les métakaolins	282
Bilan sur l'étude de la réactivité pouzzolanique des métakaolins et le rôle de Al dans cette réactivité	285
Points à retenir	289
Références de la partie D	291
Conclusion générale	295

Perspectives	299
Annexes	302
Annexe A Complément au chapitre 10	303
A.1 Paramètres de décomposition des spectres RMN de Al^{27}	303
Annexe B Complément au chapitre 12	305
B.1 Détermination de la quantité de gypse à ajouter dans les ciments LC3-55 . . .	305
Annexe C Complément au chapitre 13	307
C.1 Résultats des essais en compression sur mortiers	307

Introduction générale : contexte industriel

La réduction des émissions de CO₂ dans l'industrie cimentière est un défi crucial au cœur des enjeux environnementaux contemporains. La part de l'industrie cimentière représente aujourd'hui environ 8 % des émissions mondiales de CO₂, provenant principalement du processus de fabrication du ciment. De par son faible coût (10 centimes d'euros le kilogramme), la disponibilité des matières premières (calcaire et argile), ainsi que la facilité de mise en œuvre et les bonnes propriétés mécaniques obtenues, les matériaux fabriqués à base de ciment (mortiers, bétons) sont les plus utilisés dans le monde [1]. En 2022, environ 4158 millions de tonnes de ciment et, en comparaison, 1424 millions de tonnes d'acier ont été consommées dans le monde selon l'IEA (International Energy Agency). La demande en ciment va tendre à augmenter au cours des prochaines années, de par la forte croissance démographique et le besoin croissant en infrastructures dans les pays en développement. Si aucune stratégie n'est mise en place, la part des émissions de CO₂ de l'industrie cimentière pourrait ainsi atteindre 25 % en 2050 [2].

D'un point de vue plus général, les prévisions basées sur différents modèles climatiques suggèrent que si les émissions continuent au rythme actuel, la température moyenne de la Terre pourrait augmenter de plusieurs degrés Celsius d'ici la fin du siècle, par rapport aux niveaux préindustriels, ce qui entraînerait de graves conséquences écologiques et socio-économiques. Le graphique de la figure 1 représente l'élévation de la température globale de surface de la Terre (GMST = Global Mean Surface Temperature en °C) en fonction du temps pour différents scénarios d'émission de gaz à effet de serre (GES). La partie en noir correspond à la période historique depuis le début des mesures de températures (1850) jusqu'à aujourd'hui (2024). La partie en couleur donne l'évolution modélisée de la température en fonction des scénarios de réduction des GES. En jaune, l'arrêt immédiat des émissions et le captage d'une partie du CO₂ atmosphérique, en vert clair, l'arrêt immédiat des émissions, en bleu et violet, la reprise des émissions liée à la combustion du charbon (scénario « charbon haut ») et en rouge, les scénarios « catastrophe ».

Entre 2024 et 2030, toutes les courbes confondues commencent à diverger à partir de 2030 et divergent franchement à partir de 2050. Et ce, même dans le scénario le plus optimiste, du fait de la rémanence du CO₂ dans l'atmosphère. **L'intervalle de temps [2024-2030] nous donne**

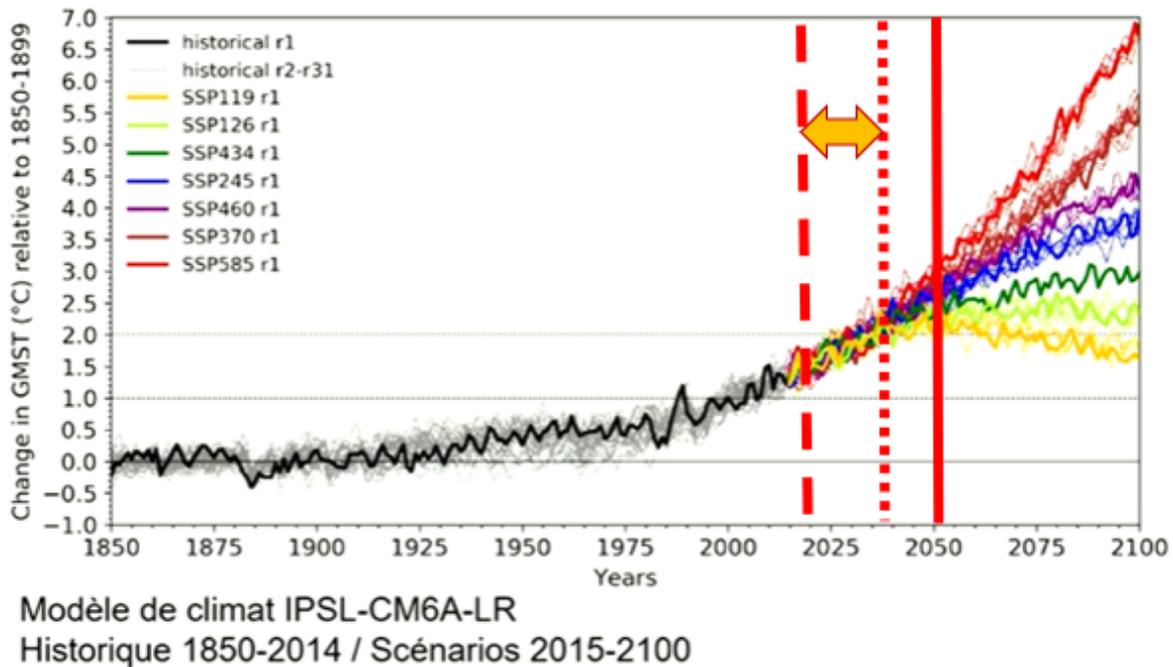


FIGURE 1 Élévation de la température globale de surface de la Terre (GMST = Global Mean Surface Temperature en °C) en fonction du temps pour différents scénarii d'émission de gaz à effet de serre (GES) (Source : IPSL)

le temps qui nous reste pour agir efficacement sur les émissions de GES pour éviter une élévation excessive de la température globale.

Ce constat justifie pleinement les objectifs temporels des feuilles de route politique nationale et de techniques sectorielles. C'est pourquoi, l'accord de Paris sur le climat, adopté en 2015 et visant à limiter le réchauffement climatique global, a fixé des objectifs de réductions drastiques des émissions de CO₂ afin d'atteindre une diminution de 45 % des émissions de gaz à effet de serre (par rapport à 2015) en 2030 et la neutralité carbone d'ici 2050.

Afin de répondre à ces objectifs, la Stratégie Nationale Bas Carbone (SNBC) a été mise en place au niveau national afin de définir des orientations stratégiques et des pistes d'actions. La trajectoire de la SNBC vise une diminution d'ici 2050 de la part des émissions liées à l'industrie en France, de 81 % par rapport à 2015. L'industrie cimentière joue donc un rôle important dans le cadre de cette stratégie. Le rapport final de l'ADEME (Agence de la transition écologique) sur le "Plan de transition sectoriel de l'industrie cimentière en France" [3], présente les nombreux leviers utilisables pour répondre à ces objectifs. Les leviers, établis dans le scénario de référence du rapport, ainsi que leur déploiement au cours des prochaines années, sont listés dans le tableau de la figure 2. Les principaux leviers sont les suivants :

- La mise à niveau des cimenteries en utilisant les Meilleures Technologies Disponibles (MTDs), notamment pour la partie calcination
- La décarbonatation du mix énergétique, en utilisant une plus grande part d'énergies renouvelables (biomasse principalement)

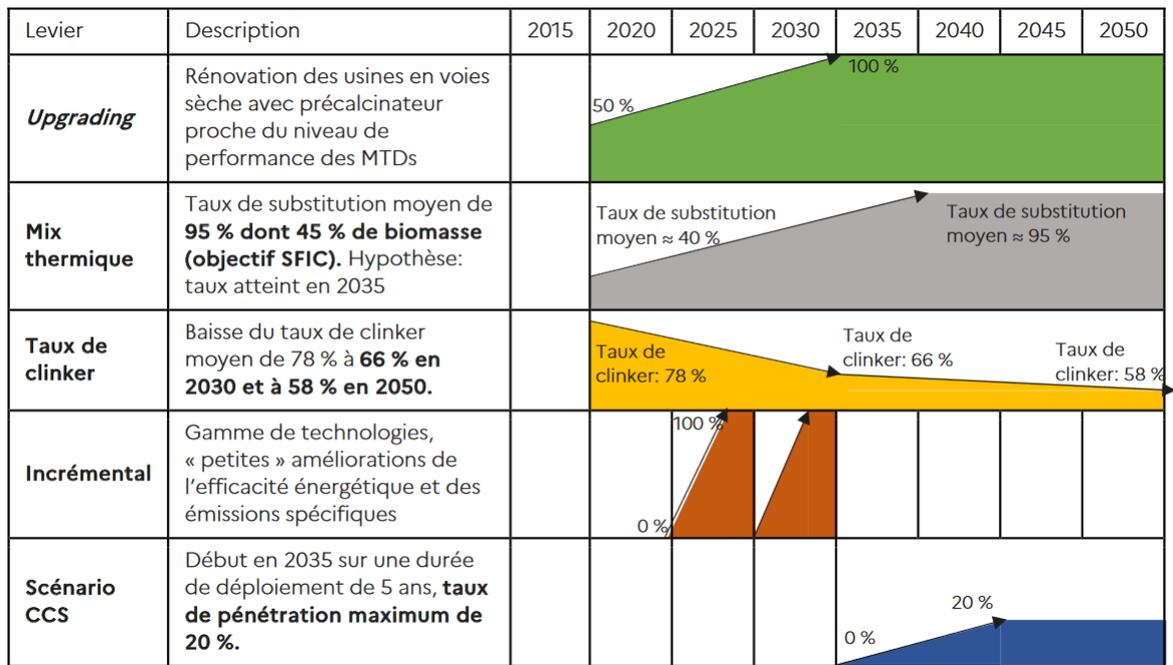
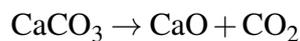


FIGURE 2 Les leviers de décarbonation et leur déploiement dans le scénario de référence proposé par l'ADEME[3]

- La baisse du taux de clinker (principe actif hydraulique du ciment)
- La mise en place du stockage du carbone et du CO₂

Parmi les solutions disponibles, la réduction du taux de clinker a été définie dans ce rapport comme "le levier le plus efficace pour le secteur en termes de potentiel de décarbonation", d'autant plus que sa mise en place peut être envisageable à court terme. En effet, la fabrication du clinker est un processus qui émet beaucoup de CO₂. L'étape qui génère le plus de CO₂ est la cuisson du cru (constitué d'un mélange de calcaire CaCO₃ et d'argile) à très haute température. L'électricité et les combustibles nécessaires à la production et surtout à l'alimentation du four et des broyeurs représentent environ 40 % des émissions tandis que les 60 % restants proviennent de la réaction de décomposition du calcaire [4] :



Une manière de réduire efficacement l'impact environnemental du ciment Portland est donc de diminuer le taux de clinker en utilisant des matériaux de substitution potentiellement hydrauliques et portant une plus faible part de CO₂. Dans ces conditions, cela permet de réduire la quantité de CO₂ associée au clinker dans le ciment "produit fini". En France, on atteint en moyenne 0,822 t_{CO2}/t_{clinker} avec les ciments actuels (tous ciments confondus). Par comparaison, un ciment CEM III/A constitué par exemple de 60 % de clinker (40 % de laitier de haut fourneau à 0,1 t_{CO2}/t) génère 0,493 t_{CO2}/t_{clinker} [3].

Pour cela, en marge des constituants pseudo-inertes comme le calcaire, des constituants réactifs autres que le clinker peuvent être utilisés afin de remplacer une partie du clinker dans le ciment Portland. Le nouveau terme "Matériaux à Hydraulicité Potentielle (MHP)" sera introduit et utilisé dans ce manuscrit pour qualifier ces matériaux, communément appelés Supplementary Cementitious Materials (SCMs) dans la littérature anglophone. Ce sont des matériaux composés principalement de silice et d'alumine qui ont une structure amorphe ou mal cristallisée et qui sont réactifs à l'eau en présence de chaux, autrement dit ils ont des propriétés pouzzolaniques. Sont regroupés sous cette appellation, entre autres, les laitiers de haut fourneau, les cendres volantes siliceuses et calciques, certaines roches volcaniques, la fumée de silice et les argiles (principalement des kaolins) calcinées.

L'utilisation des matériaux à hydraulicité potentielle n'est pas nouvelle : la première introduction du laitier de haut fourneau remonte au début du 19^{ème} siècle. Plus récemment, en 2021, le taux moyen de clinker utilisé dans les ciments est déjà de 78 %, avec notamment l'utilisation des laitiers de haut fourneau, sous-produit de l'industrie sidérurgique. Cependant, les quantités de laitiers disponibles pourraient être limitées à l'avenir en raison de l'évolution des pratiques industrielles et de l'électrification des hauts fourneaux. Aujourd'hui, l'attention se porte principalement sur les argiles calcinées, qui représentent un fort potentiel à l'échelle mondiale. Notamment avec l'avènement des ciments de types LC³ (Limestone Calcined Clay Cement), constitués d'un mélange de calcaire, d'argile calcinée et de ciment, et qui permettent de réduire le taux de clinker à 50 % pour des performances similaires au CEM I, grâce à l'effet synergique entre le calcaire et l'argile calcinée [5].

Le fort intérêt des argiles calcinées réside dans l'abondance des matières premières dans la croûte terrestre [4], leur faible coût, ainsi que leur forte réactivité attribuée à leur structure particulière et leur taux important d'Al (en comparaison aux autres MHP). L'attention se porte particulièrement sur la kaolinite, qui se transforme en métakaolinite lors de sa calcination entre 600 et 800°C, et qui montre une réactivité supérieure par rapport aux autres minéraux argileux calcinés. Cette transformation de la kaolinite en métakaolinite s'accompagne d'importantes transformations structurelles, avec le passage d'une structure cristallisée (kaolinite) à une structure fortement désordonnée, quasi amorphe (métakaolinite). De précédentes études par RMN [6, 7, 8] et XANES [9, 10] ont mis en évidence les changements de l'environnement local de l'aluminium au cours de la calcination de la kaolinite, en observant les transitions de l'aluminium en sites octaédriques de la kaolinite vers des sites de coordinence 5 et 4 dans la métakaolinite. Ce changement de coordinence de l'aluminium pourrait être à l'origine de la forte réactivité de la métakaolinite par rapport à la kaolinite, ou à d'autres types d'argiles calcinées (illite, montmorillonite ...) et également d'autres MHP, dans lesquelles la présence d'^[5]Al n'a pas été mise en évidence [11, 12, 13]. Cela soulève des questions quant au rôle spécifique de chaque espèce d'Al dans la réactivité de la métakaolinite.

Dans la nature, la kaolinite est rarement trouvée isolée, mais plutôt en association avec d'autres minéraux tels que le quartz, l'hématite, la muscovite et l'illite, au sein des kaolins (types de roches argileuses). Comprendre en détail la structure des métakaolins (kaolins calcinés) et les mécanismes qui gouvernent leur réactivité est crucial pour améliorer la gestion des matières premières et les procédés de calcination sur le plan industriel. Cette maîtrise est nécessaire pour optimiser l'usage des métakaolins dans les technologies futures.

Le premier objectif de cette thèse est d'une part, de mieux comprendre la structure des métakaolins, en s'intéressant plus particulièrement à l'environnement local autour de l'aluminium et à l'influence du processus de calcination sur cette structure. Le second objectif sera d'appréhender les relations structure-réactivité pour les métakaolins et d'identifier le rôle de l'aluminium dans cette réactivité. Pour ce faire, différents kaolins ont été sélectionnés : deux kaolins de référence très purs et cinq échantillons de kaolins de différentes qualités provenant de carrières industrielles d'*Imerys* en France et à l'étranger, et contenant différents taux d'Al et de kaolinite.

L'originalité de cette étude repose sur l'échantillonnage de kaolins de compositions variées, provenant de carrières exploitées industriellement, et dont les résultats pourraient aboutir en un potentiel direct de valorisation des matériaux. De plus, si la grande majorité des études utilisent la calcination statique en four à moufle de laboratoire pour activer les argiles, nous avons opté dans cette étude pour la calcination en four pilote "flash" afin de se rapprocher du processus industriel. Pour finir, l'originalité de ce travail repose également sur les techniques de pointes utilisées pour sonder l'environnement local autour de l'Al dans les matériaux, avant, pendant et après leur calcination : l'absorption des rayons X (XANES) au seuil K de Al et la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide de Al²⁷. Pour la première fois dans le cadre de l'étude des transformations thermiques de la kaolinite, des spectres XANES au seuil K de Al ont été acquis *in situ* au cours de la calcination des kaolins entre 20 et 800°C, permettant un suivi continu des transformations structurales de la kaolinite en métakaolinite. Une approche originale du traitement des données par un algorithme de résolution spectrale (MCR-ALS : Multivariate Curve Resolution - Alternative Least Squares) est proposée.

Cette thèse sera présentée en quatre parties, de la façon suivante :

La **partie A** du manuscrit propose un état de l'art général sur les Matériaux à Hydraulicité Potentielle pour la fabrication de ciments bas-carbone. Elle est séparée en trois chapitres. Elle rappelle, dans le **chapitre 1**, la définition du ciment et les notions associées. Le **chapitre 2** introduit les Matériaux à Hydraulicité Potentielle à travers un article qui fera l'objet d'une publication. Les notions de pouzzolanité et d'hydraulicité latente sont présentées et une proposition de classification phénoménologique des MHP est avancée. Le **chapitre 3** constitue une revue bibliographique sur les mécanismes généraux de la réactivité des MHP.

La **partie B** du manuscrit est consacrée aux kaolins et à l'étude de l'influence du procédé de calcination sur leurs propriétés minéralogiques, physiques et structurales. Elle est séparée en quatre chapitres. Le **chapitre 4** constitue un état de l'art sur la kaolinite et la métakaolinite : leur structure et le processus de transformation thermique. De plus, il permet de faire le point sur l'influence des différentes propriétés des kaolins, ainsi que des paramètres de calcination (type de four, température, durée), sur la réactivité pouzzolanique des métakaolins. Le **chapitre 5** présente les matériaux et méthodes utilisés : les kaolins étudiés, la préparation des échantillons, les méthodes de calcination, ainsi que les méthodes d'analyses utilisées. Le **chapitre 6** présente les résultats de l'étude des kaolins, comprenant l'analyse des propriétés chimiques, minéralogiques et physiques initiales des kaolins. Le **chapitre 7** se concentre sur l'étude des métakaolins, examinant l'impact de la calcination sur leurs propriétés physiques et structurales, à travers les analyses par ATG, DRX et FT-IR.

La **partie C** est consacrée plus particulièrement à l'étude de l'aluminium dans les kaolins et métakaolins et à l'étude de l'évolution de son environnement local au cours de la calcination, en s'appuyant sur les techniques de spectroscopie d'absorption des rayons X (XANES) au seuil K de Al et de résonance magnétique nucléaire (RMN) de Al²⁷. Elle est séparée en deux chapitres. Le **chapitre 8** présente les matériaux étudiés et les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude. Le **chapitre 9** présente les résultats et les discussions autour de cette étude.

La **partie D** du manuscrit est consacrée à l'examen approfondi de la réactivité pouzzolanique des métakaolins analysés précédemment dans les parties B et C. Cette partie se décompose en quatre chapitres. Le **chapitre 10** offre un aperçu de la littérature sur les essais R3 de réactivité, adoptés pour cette étude. Le **chapitre 11** décrit les techniques utilisées pour évaluer la réactivité pouzzolanique des métakaolins. Le **chapitre 12** expose les résultats relatifs à l'étude de la réactivité pouzzolanique des métakaolins, basés sur les essais R3 de calorimétrie et de résistance en compression sur mortiers. Pour finir, le **chapitre 13** permet de faire le lien entre les propriétés des métakaolins, telles que la composition minéralogique, la surface spécifique et l'environnement local autour de l'Al (présentées dans les parties B et C) et les résultats des essais de réactivité du chapitre 12.

Les travaux présentés dans ce manuscrit sont issus d'une collaboration CIFRE entre France Ciment, le syndicat français de l'industrie cimentière, regroupant les producteurs de clinkers et de ciment opérant en France, l'Institut de Minéralogie, Physique des Matériaux et Cosmochimie (IMPMC), rattaché à Sorbonne Université, et le laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne (ICB), rattaché à l'Université de Bourgogne.

Références

- [1] Karen L. SCRIVENER, Vanderley M. JOHN et Ellis M. GARTNER. “Eco-Efficient Cements: Potential Economically Viable Solutions for a Low-CO₂ Cement-Based Materials Industry”. In : *Cement and Concrete Research* 114 (2018), p. 2-26. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2018.03.015 (Cité en page [xi](#)).
- [2] Ruben SNELLINGS. “Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials”. In : *RILEM Technical Letters* 1.0 (16 août 2016). DOI : 10.21809/rilemtechlett.2016.12 (Cité en page [xi](#)).
- [3] ADEME et al. *Plan de transition sectoriel de l'industrie cimentière en France : Rapport final*. 2021, p. 187 (Cité en pages [xii](#), [xiii](#)).
- [4] Karen L. SCRIVENER. “Options for the Future of Cement”. In : *The Indian Concrete Journal* 88.7 (juill. 2014) (Cité en pages [xiii](#), [xiv](#)).
- [5] Karen SCRIVENER et al. “LC3: A Promising Alternative”. In : *International Cement Review* (juill. 2018), p. 69-71 (Cité en page [xiv](#)).
- [6] H. P. HE et al. “²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR Study of the Thermal Transformations of Kaolinite from North China”. In : *Clay Minerals* 38.4 (2003), p. 551-559. ISSN : 0009-8558. DOI : 10.1180/0009855033840114 (Cité en page [xiv](#)).
- [7] João ROCHA et Jacek KLINOWSKI. “Solid-State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite”. In : *Angewandte Chemie International Edition in English* 29.5 (1990), p. 553-554. DOI : 10.1002/anie.199005531 (Cité en page [xiv](#)).
- [8] J. F. LAMBERT, W. S. MILLMAN et J. J. FRIPIAT. “Revisiting Kaolinite Dehydroxylation: A Silicon-29 and Aluminum-27 MAS NMR Study”. In : *Journal of the American Chemical Society* 111.10 (1^{er} mai 1989), p. 3517-3522. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja00192a005 (Cité en page [xiv](#)).
- [9] L. ANDRINI et al. “Extended and Local Structural Description of a Kaolinitic Clay, Its Fired Ceramics and Intermediates: An XRD and XANES Analysis”. In : *Applied Clay Science* 124–125 (1^{er} mai 2016), p. 39-45. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2016.01.049 (Cité en page [xiv](#)).
- [10] Claire E. WHITE et al. “The Use of XANES to Clarify Issues Related to Bonding Environments in Metakaolin: A Discussion of the Paper S. Sperinck et al., “Dehydroxylation of Kaolinite to Metakaolin—a Molecular Dynamics Study,” *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 2118–2125”. In : *J. Mater. Chem.* 21.19 (2011), p. 7007-7010. DOI : 10.1039/C1JM10379B (Cité en page [xiv](#)).
- [11] Kaushik SANKAR, Andre SUTRISNO et Waltraud M. KRIVEN. “Slag-Fly Ash and Slag-Metakaolin Binders: Part II—Properties of Precursors and NMR Study of Poorly Ordered Phases”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 102.6 (2019), p. 3204-3227. ISSN : 1551-2916. DOI : 10.1111/jace.16224 (Cité en page [xiv](#)).

-
- [12] Rodrigo FERNANDEZ, Jose Fernando MARTIRENA HERNANDEZ et Karen SCRIVENER. “The Origin of the Pozzolanic Activity of Calcined Clay Minerals: A Comparison Between Kaolinite, Illite and Montmorillonite”. In : *Cement and Concrete Research* 41 (jan. 2011), p. 113-122. DOI : 10.1016/j.cemconres.2010.09.013 (Cité en page [xiv](#)).
- [13] Nishant GARG et Jørgen SKIBSTED. “Dissolution Kinetics of Calcined Kaolinite and Montmorillonite in Alkaline Conditions: Evidence for Reactive Al(V) Sites”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 102.12 (1^{er} déc. 2019), p. 7720-7734. ISSN : 0002-7820. DOI : 10.1111/jace.16663 (Cité en page [xiv](#)).

Résumé/Abstract

Résumé en français

La part de l'industrie cimentière représente aujourd'hui environ 8 % des émissions mondiales de CO_2 provenant principalement du processus de fabrication du clinker de ciment Portland. Réduire le taux de clinker Portland en utilisant des matériaux à hydraulicité potentielle (MHP) (matériaux pouzzolaniques ou à hydraulicité latente) représente une stratégie efficace à court terme pour diminuer les émissions de CO_2 . Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement aux kaolins qui, calcinés, puis combinés au carbonate de calcium dans les ciments de type LC^3 , permettent de réduire le taux de clinker à 50 % pour des performances similaires, voire supérieures, à un ciment CEM I (constitué à 100 % de clinker) grâce à la réactivité pouzzolanique du métakaolin et à son effet synergétique avec le calcaire.

La forte réactivité des métakaolins (ou kaolins calcinés) est acquise lors de sa calcination entre 600 et 800°C, au cours de laquelle le kaolin subit d'importantes transformations structurales. La phase principale de la roche (kaolinite) passe d'une structure cristallisée à une structure fortement désordonnée, quasi amorphe (métakaolinite). De nombreuses études ont mis en évidence des changements de l'environnement local de l'aluminium au cours de la calcination, en observant le passage de Al en sites octaédriques dans la kaolinite vers des sites de coordinence 5 et 4 dans la métakaolinite. Ce changement de coordinence de Al, pourrait être à l'origine de la forte réactivité de la métakaolinite par rapport à d'autres types d'argiles calcinées (illite, montmorillonite ...). Dans ces phases, la présence de Al en coordinence 5 n'a pas été mise en évidence. Ainsi, la connaissance du rôle de l'aluminium dans la structure des métakaolins, qui joue un rôle prépondérant dans la formation des hydrates liants (C-A-S-H, carboaluminates) lors de l'hydratation des ciments LC^3 , est indispensable pour comprendre leur réactivité.

L'objectif de cette thèse est d'une part, de mieux comprendre l'influence du processus de calcination sur la structure de la kaolinite en métakaolinite, à travers une approche multi-technique (DRX, ATG, IR-TF ...). On s'intéressera plus particulièrement à l'environnement local autour de Al en utilisant la RMN-MAS de Al^{27} et la spectroscopie XANES au seuil K de Al. D'autre part, on souhaite appréhender les relations structure-réactivité et identifier le rôle de Al dans la réactivité des métakaolins, à partir des essais de réactivité R3 par calorimétrie isotherme et de

résistance mécanique sur des ciments de type LC³. Pour cela, des kaolins aux compositions variées, provenant de carrières industrielles, ont été calcinés à différentes températures en four flash pilote et en four à moufle. L'approche originale via la spectroscopie XANES *in situ* au cours de la calcination des kaolins, a permis d'apporter de nouvelles connaissances sur la transformation structurale de la kaolinite en métakaolinite. Couplée à l'analyse MCR-ALS, cette méthode ouvre de nouvelles perspectives pour l'étude approfondie de l'environnement local de l'aluminium dans les métakaolins. L'étude par RMN de Al²⁷ n'a pas révélé de rôle prépondérant de l'^[5]Al dans la réactivité des métakaolins. Néanmoins, en raison de la présence toujours simultanée des Al en coordinences 4 et 5 dans les métakaolins, l'analyse de leur contribution individuelle à la réactivité reste un défi complexe. L'étude de la réactivité a permis d'identifier les limites des essais R3, notamment lorsqu'il s'agit de comparer des métakaolins très réactifs, soulignant ainsi les difficultés encore rencontrées dans l'évaluation rapide et fiable de leur réactivité. Les résultats ont finalement démontré le fort potentiel de valorisation des métakaolins "flash" étudiés comme substitut au clinker dans des ciments de type LC³-55 (55 % de ciment, 30 % de métakaolin et 15 % de calcaire).

Mots-clés : kaolinite ; métakaolinite ; calcination flash ; ciment bas-carbone ; aluminium ; matériaux pouzzolaniques

Abstract in English

The cement industry currently accounts for about 8 % of global CO_2 emissions, primarily coming from the Portland cement clinker manufacturing process. Reducing Portland clinker content by using potentially hydraulic materials (PHMs) (pozzolanic materials or materials with latent hydraulic properties) represents an effective short-term strategy to decrease CO_2 emissions. This thesis will focus particularly on kaolins which, once calcined and then combined with calcium carbonate in LC^3 -type cements, allow for a reduction in clinker content to 50% while achieving similar or superior performance compared to a CEM I cement (composed of 100 % clinker), thanks to the pozzolanic reactivity of metakaolin and its synergistic effect with limestone.

The high reactivity of metakaolins (or calcined kaolins) is acquired during calcination between 600 and 800°C, during which kaolin undergoes significant structural transformations. The main phase of the rock (kaolinite) transitions from a crystallised structure to a highly disordered, quasi-amorphous structure (metakaolinite). Numerous studies have highlighted changes in the local environment of aluminium during calcination, observing the transition of aluminium from octahedral sites in kaolinite to aluminium in 4 and 5-fold coordination in metakaolinite. This change in aluminium coordination could be the origin of the high reactivity of metakaolinite compared to other types of calcined clays (illite, montmorillonite, ...). In these phases, the presence of five-fold coordinated Al has not been demonstrated. Thus, understanding the role of aluminium in the structure of metakaolins, which plays a predominant role in the formation of binding hydrates (C-A-S-H, carboaluminates) during the hydration of LC^3 cements, is essential for comprehending their reactivity.

The aim of this thesis is, on one hand, to better understand the influence of the calcination process on the transformation of kaolinite into metakaolinite, through a multi-technique approach (XRD, TGA, FTIR, ...). We will focus particularly on the local environment around aluminium using Al^{27} MAS NMR and Al K-edge XANES spectroscopy. On the other hand, we seek to apprehend the structure-reactivity relationships and identify the role of aluminium in the reactivity of metakaolins, from reactivity tests R3 by isothermal calorimetry and mechanical resistance on LC^3 -type cements. For this, kaolins with varied compositions, coming from industrial quarries, have been calcined at different temperatures in a pilot flash calciner and in a muffle furnace. The original approach via *in situ* XANES spectroscopy during the calcination of kaolins has provided new insights into the structural transformation of kaolinite into metakaolinite. Coupled with MCR-ALS analysis, this method opens new perspectives for the in-depth study of the local environment of aluminium in metakaolins. The study by Al^{27} NMR did not reveal a predominant role of Al in five-fold coordination in the reactivity of metakaolins. Nevertheless, due to the simultaneous presence of Al in coordinations 4 and 5 in metakaolins, analysing their individual contribution to reactivity remains a complex

challenge. The reactivity study identified the limits of R3 tests, especially when comparing very reactive metakaolins, thus highlighting the difficulties still encountered in the rapid and reliable assessment of their reactivity. The results ultimately demonstrated the high potential for valorisation of the studied "flash" metakaolins as a substitute for clinker in LC3-55 type cements (55 % cement, 30 % metakaolin, and 15 % limestone).

Keywords : kaolinite; metakaolinite; flash calcination; low carbon cement; aluminium; calcined clays; SCMs

Table des figures

1	Élévation de la température globale de surface de la Terre (GMST = Global Mean Surface Temperature en °C) en fonction du temps pour différents scénarii d'émission de gaz à effet de serre (GES) (Source : IPSL)	xii
2	Les leviers de décarbonation et leur déploiement dans le scénario de référence proposé par l'ADEME[3]	xiii
1.1	Schéma du processus de fabrication du ciment [2]	4
1.2	Courbe caractéristique du flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation d'un ciment Portland, obtenue par calorimétrie isotherme.	6
3.1	Courbe schématisant l'évolution du dégagement de chaleur lors de la réaction pouzzolanique de la silice avec la portlandite [22]	37
3.2	Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour différents ciments substitué à 10, 20 et 30 % de métakaolins de différentes qualités, obtenue par calorimétrie isotherme. <i>C1_ref</i> : Ciment Portland, <i>C1_X(CCC/MK)</i> : Ciment Portland substitué à <i>X</i> % d'un métakaolin industriel "commun" CCC (constitué initialement à 30 % de mica et 25 % de kaolinite) ou d'un métakaolin industriel de haute pureté MK. Le métakaolin CCC a une finesse similaire à celle du ciment Portland C1 et le métakaolin MK est plus finement broyé. [39].	42
3.3	Évolution de la résistance mécanique des ciments LC ³ -50 à 1, 3, 7, 28 et 90 jours en fonction du pourcentage de kaolinite calcinée (métakaolinite). Les lignes pointillées représentent la résistance mécanique du ciment Portland seul à 3, 7, 28 et 90 jours [84].	47
5.1	Structure élémentaire en couches de la kaolinite [7]	65
5.2	Représentation des différentes structures des argiles [8]	66
5.3	Analyse thermodifférentielle (ATD) d'un kaolin pur, modifié d'après [12]	67
5.4	Illustration de la réaction principale du processus de déshydroxylation de la kaolinite (a) un proton approche un atome d'oxygène non pontant d'une liaison Al-OH (b) ce proton se lie à l'oxygène non pontant et forme l'état de transition Al···[H-O-H] (c) la liaison Al-O est rompue et une molécule d'eau est relâchée (Al : jaune, Si : bleu, O : rouge, H : blanc) [11]	68

5.5	Images en électrons secondaires obtenues par MEB d'une kaolinite (a) avant et (b) après déshydroxylation (500°C pendant 6h) [14]	69
5.6	Schéma du processus de déshydroxylation d'une kaolinite suggéré par [20]	69
5.7	Modélisation de l'évolution de la structure de la kaolinite, obtenue par dynamique moléculaire, au cours de la transformation en métakaolinite (vue suivant l'axe a), pour des taux de déshydroxylation de 0, 20, 40, 60, 80 et 100% [7]	70
5.8	Représentation des différents sites d'Al en coordinence 4, 5 et 6. Les atomes d'O sont représentés en rouge et les atomes d'Al en bleu. [55]	71
5.9	Spectres RMN ^{27}Al de la kaolinite à température ambiante, 600°C et 800°C [56]	71
5.10	Mécanismes de déshydroxylation conduisant à la formation des Al en coordinences 4 et 5, proposés par Davidovits [57]	72
5.11	Évolution des proportions d'Al en coordinence 4, 5 et 6 dans des métakaolins en fonction de la température de calcination, obtenues par RMN de Al^{27} dans la littérature [58, 50, 59]. Les résultats de Rocha et Klinowski [58] des concentrations en $^{[4]}\text{Al}$, $^{[5]}\text{Al}$ et $^{[6]}\text{Al}$ ont été normalisés par rapport à la somme totale des concentrations pour la comparaison avec les autres études.	73
5.12	Évolution des atomes d'Al au cours du processus de déshydroxylation, calculée par analyse DFT [39]. L'étape 13 correspond à la déshydroxylation complète de la kaolinite.	74
5.13	Sections transversales (selon l'axe c) des couches de la kaolinite complètement déshydroxylée, obtenues par dynamique moléculaire, uniquement les polyèdres d'Al et de Si sont représentés. Contrairement aux Al, les Si sont regroupés de manière homogène au sein des couches. [7].	75
5.14	Spectres XANES au seuil K de Al des références cristallines de la kaolinite et de la gibbsite, pour Al en coordinence 6 dans une couche octaédrique. Modifiée d'après [62]. Le diagramme en dessous représente les principales caractéristiques des spectres XANES au seuil K de la kaolinite, rencontrés dans la littérature. La raie blanche est représentée en plus foncée.	77
5.15	Spectres XANES au seuil K de Al de la kaolinite et du métakaolin calciné à 750°C. Modifiée d'après [34]. Les principales caractéristiques du spectre du métakaolin sont désignées par les points rouges.	78
5.16	Spectres RMN de ^{27}Al de la kaolinite, de l'illite et de la montmorillonite de référence, et de ces mêmes argiles calcinées à 600 et 800°C [74].	80
5.17	Indice d'activité des ciments à 28 jours en fonction de la surface spécifique des métakaolins utilisés, pour des taux de remplacement compris entre 10 et 20% [92]	82

5.18	Schéma illustrant les différentes étapes de la transformation thermique de la kaolinite, lors de la calcination, et l'évolution de la réactivité pouzzolanique en fonction de la température de calcination [89].	83
5.19	Diagramme TTT Temps-Température-Transformation de la kaolinite en métakaolin. Le taux de déshydroxylation est estimé à partir des données ATG [98]	85
5.20	Évolution des résistances mécaniques à 28 jours des ciments contenant 20% de métakaolins (K1,K2,K3,K4), en fonction du temps de calcination (K1,K2,K4 : T=650°C, K3 : T=850°C) [81].	86
5.21	Schéma et photo d'un réacteur flash [107, 108]	86
5.22	Influence des différents paramètres sur la réactivité pouzzolanique des métakaolins	88
6.1	Photos des kaolins K1, K2, K3, K4 et K5 broyés finement	90
6.2	Profil de température pour la calcination en four à moufle	91
6.3	Schéma du calcinateur flash pilote (Source : <i>LGCGM</i> , Rennes). Les flèches vertes indiquent la circulation du kaolin dans le calcinateur. La flèche rouge indique le gradient de température dans la colonne de calcination. L'air circule dans le tube bleu.	92
6.4	Tableau indiquant les températures minimales (en bleu), maximales (en rouge) et moyennes (en noir) mesurées au cours des différents essais de calcination dans la colonne de calcination	93
6.5	Photo du calcinateur flash pilote.	94
6.6	Températures moyennes dans la colonne de calcination du four flash pour chaque échantillon, en fonction de la température de consigne (Tc). Le triangle bleu représente la valeur moyenne des températures moyennes pour chaque échantillon. La valeur de la moyenne et de l'écart maximal à la moyenne est affichée. La nomenclature choisie est indiquée en dessous du tableau. x prend les valeurs 1,2, 3, 4 ou 5 en fonction de l'échantillon calciné et F désigne la calcination en four Flash.	95
6.7	Schéma du protocole expérimental mis en place pour l'étude de l'influence du procédé de calcination sur les propriétés chimiques, minéralogiques, physiques et structurales des kaolins	96
6.8	Diffraction des rayons X par un cristal [115]	98
6.9	Méthode de calcul de l'indice de Hinckley (HI) à partir du diffractogramme RX d'un kaolin.	99
6.10	Principe de fonctionnement de la spectroscopie IR par la technique de l'ATR	101
7.1	Diffractogrammes RX sur poudre des kaolins K1, K2, K3, K4 et K5.	107
7.2	Diffractogrammes RX sur poudre des kaolins de référence KGa-1b et KGa-2	108

7.3	Diffractionnogrammes RX sur poudre des kaolins K1, K2, K3, K4 et K5, zoomés sur la plage angulaire 7-50°. Les pics des différentes phases détectées sont annotés (K : Kaolinite, Q : Quartz, H : Hématite, A : Anatase, G : Gibbsite, Mu : Muscovite, R : Rutile).	109
7.4	Diffractionnogrammes RX sur poudre des kaolins de référence KGa-1b et KGa-2, zoomés sur la plage angulaire 7-50°. Les pics des différentes phases détectées sont annotés (K : Kaolinite, Q : Quartz, A : Anatase).	110
7.5	ATG (noir) et DTG (bleu) des kaolins K1, K2, K3 et K5 et des références KGa-1b et KGa-2.	111
7.6	ATG (noir) et DTG (bleu) du kaolin K4.	111
7.7	Spectres IR en transmittance sur la plage 3800-3200 cm^{-1} des différents kaolins. Pour une meilleure lisibilité des courbes, un décalage en intensité a été appliqué sur chacun des spectres.	112
7.8	Spectres IR en transmittance sur la plage 1300-400 cm^{-1} des différents kaolins. Pour une meilleure lisibilité des courbes, un décalage en intensité a été appliqué sur chacun des spectres.	113
7.9	ATG (noir) et DTG (bleu) d'une gibbsite synthétique de référence.	115
7.10	Distribution de tailles de particules des kaolins étudiés, obtenues par granulométrie laser.	120
8.1	Évolution de la surface spécifique BET et de la répartition de tailles de particules du kaolin K1 en fonction de la température de calcination et du type de calcinateur.	124
8.2	Évolution de la surface spécifique BET et de la répartition de tailles de particules du kaolin K2 en fonction de la température de calcination et du type de calcinateur.	126
8.3	Évolution de la surface spécifique BET et de la répartition de tailles de particules du kaolin K3 en fonction de la température de calcination et du type de calcinateur.	127
8.4	Évolution de la surface spécifique BET et de la répartition de tailles de particules du kaolin K4 en fonction de la température de calcination et du type de calcinateur.	128
8.5	Distribution de tailles de particules des kaolins de référence crus et calcinés.	128
8.6	Distribution de tailles de particules des kaolins crus et calcinés.	129
8.7	Diffractionnogrammes RX des kaolins KGa-1b cru et calciné au four à moufle à 800°C pendant 1h (K : kaolinite, Q : quartz, A : anatase).	130
8.8	Diffractionnogrammes RX des kaolins KGa-2 cru et calciné au four à moufle à 800°C pendant 1h (K : kaolinite, A : anatase).	131
8.9	Diffractionnogrammes RX des kaolins K1 cru et calcinés (K : kaolinite, Q : quartz, A : anatase).	132

8.10	Diffractionnogrammes RX des kaolins K2 cru et calcinés (K : kaolinite, Q : quartz, H : hématite, A : anatase).	133
8.11	Diffractionnogrammes RX des kaolins K3 cru et calcinés (Mu : Muscovite, K : kaolinite, Q : quartz, A : anatase, R : rutile).	134
8.12	Diffractionnogrammes RX des kaolins K4 cru et calcinés (G : Gibbsite, K : kaolinite, Q : quartz, A : anatase, R : rutile).	135
8.13	Diffractionnogrammes RX des kaolins K5 cru et calcinés (Mu : Muscovite, K : kaolinite, Q : quartz, H : hématite, A : anatase, R : rutile).	136
8.14	ATG et DTG des kaolins KGa-1b cru (noir) et calciné au four à moufle à 800°C pendant 1h (rouge).	137
8.15	ATG et DTG des kaolins KGa-2 cru (noir) et calciné au four à moufle à 800°C pendant 1h (rouge).	137
8.16	ATG et DTG des kaolins K1 cru (noir) et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination.	138
8.17	ATG et DTG des kaolins K2 cru (noir) et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination.	138
8.18	ATG et DTG des kaolins K3 cru (noir) et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination.	138
8.19	ATG et DTG des kaolins K4 cru (noir) et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination.	139
8.20	ATG et DTG des kaolins K5 cru (noir) et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination.	139
8.21	Schéma illustrant la perte de masse au cours de la calcination du kaolin.	140
8.22	Évolution du taux de déshydroxylation de la kaolinite dans le matériau calciné en fonction de la température moyenne réelle de calcination au four flash et au four à moufle.	142
8.23	Évolution du pourcentage de métakaolinite dans le matériau calciné en fonction de la température moyenne de calcination au four flash et au four à moufle.	143
8.24	Spectres IR en transmittance des kaolins de référence crus et calcinés au four à moufle. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.	146
8.25	Spectres IR en transmittance des kaolins K1 cru et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.	147
8.26	Spectres IR en transmittance des kaolins K2 cru et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.	148

8.27	Spectres IR en transmittance des kaolins K3 cru et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.	149
8.28	Spectres IR en transmittance des kaolins K4 cru et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.	150
8.29	Spectres IR en transmittance des kaolins K5 cru et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.	151
9.1	Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie dans le cas d'un spin $\frac{1}{2}$. . .	175
9.2	Évolution de la magnétisation dans le cas d'une impulsion RF d'angle $\frac{\pi}{2}$. . .	176
9.3	(A)-(C) Simulations numériques d'un spectre RMN de ^{27}Al par (A) une distribution gaussienne (B) une distribution de Czjzek et (C) une combinaison de (A) et (B). La figure D illustre la déconvolution d'un spectre expérimental RMN MAS de ^{27}Al d'un verre de $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en utilisant une modélisation de type (C).	179
9.4	Spectre XAS au seuil K de Al, illustrant les régions XANES et EXAFS, ainsi que la montée du seuil correspondant aux transitions de l'atome de cœur vers les premiers niveaux inoccupés	181
9.5	Porte-échantillons pour les mesures de spectres XANES	182
9.6	Dispositif de chauffage utilisé pour les mesures XANES <i>in situ</i> au cours de la calcination	184
9.7	Paramètres de normalisation appliqués à tous les spectres XANES mesurés, à l'aide du logiciel <i>Fastosh</i>	184
10.1	Spectres RMN-MAS de ^{27}Al des kaolins KGa-1b cru et calciné au four à moufle à 800°C pendant 1h (KGa-1b_L800), centrés sur la bande centrale entre 100 et -50 ppm.	187
10.2	Spectres RMN-MAS de ^{27}Al des kaolins K1 et K3 crus et calcinés, centrés sur la bande centrale entre 100 et -50 ppm.	188
10.3	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de KGa-1b.	190
10.4	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de KGa-1b_L800.	190
10.5	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1.	191
10.6	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_F630.	191
10.7	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_F650.	192
10.8	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_F650.	192
10.9	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_F690.	193
10.10	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_F750.	193
10.11	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_L800.	194

10.12	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K3.	194
10.13	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K3_F690.	195
10.14	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K3_F750.	195
10.15	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K3_F800.	196
10.16	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K3_I800.	196
10.17	Évolution des quantités d'Al en coordinence 4,5 et 6 (a) et d'Al[4+5] (b) dans les métakaolins, normalisés par rapport à la quantité totale d'Al (% massique) (/100g de métakaolin)	200
10.18	Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de KGa-1b.	201
10.19	Comparaison de l'évolution des proportions d'Al en coordinence 4, 5 et 6 dans des métakaolins en fonction de la température de calcination, obtenues par RMN de Al^{27} dans cette étude et dans la littérature [15, 22, 18]. Les résultats de Rocha et Klinowski [15] des concentrations en $^{[4]}\text{Al}$, $^{[5]}\text{Al}$ et $^{[6]}\text{Al}$ ont été normalisés par rapport à la somme totale des concentrations pour la comparaison avec les autres études. Les kaolins étudiés dans la littérature sont des kaolins de haute pureté (>90% de kaolinite).	205
10.20	Spectres XANES au seuil K de Al du kaolin KGa-1b et du métakaolin KGa-1b_L800. Un décalage vertical a été appliqué pour des raisons de clarté. Les principales caractéristiques du spectre du kaolin (a, b, c, d, e, f) et de celui du métakaolin (A, B, C, D) sont identifiées.	207
10.21	Spectres XANES au seuil K de Al des kaolins KGa-1b, KGa-2, K1, K2, K3, K4 et K5. Un décalage en ordonnée a été appliqué à l'ensemble des spectres de la figure (a) pour une meilleure lisibilité.	208
10.22	Spectres XANES au seuil K de Al des kaolins crus et calcinés. Un décalage vertical a été appliqué pour faciliter la lecture.	209
10.23	Spectres XANES <i>in situ</i> au seuil K de Al, au cours de la calcination du kaolin de référence KGa-1b entre 20 et 800°C.	210
10.24	Spectres XANES au seuil K de Al du kaolin de référence KGa-1b et du métakaolin KGa-1b_L800 mesurés <i>ex et in situ</i>	211
10.25	Évolution du coefficient d'avancement α de la transformation de la kaolinite en métakaolin, mesuré à partir des ajustements des spectres XANES <i>in situ</i> au seuil K de Al, au cours de la calcination du kaolin de référence KGa-1b entre 20 et 800°C. Les spectres sont décomposés en une somme de deux composantes. La composante K est le spectre du kaolin à 25°C pondéré par le coefficient (1- α) et la composante MK est le spectre du métakaolin final obtenu à 800°C pondéré par le coefficient d'avancement α	212
10.26	Spectres XANES <i>in situ</i> au seuil K de Al, au cours de la calcination des kaolins KGa-2 (a), K1 (b), K2 (c), K3 (d) entre 20 et 800°C.	213

- 10.27 Évolution du coefficient d'avancement de la transformation α (a) et de sa dérivée $d\alpha/dT$ (b), mesuré à partir des ajustements des spectres XANES *in situ* au seuil K de Al, au cours de la calcination des kaolins KGa-1b, KGa-2, K1, K2 et K3 entre 20 et 800°C. Les droites verticales sur la figure (b) en pointillés représentent les paliers de température. Un zoom (*) sur la plage de transformation principale est représenté en haut à gauche de la figure, sur laquelle les maximums des dérivées sont indiqués par des droites verticales. 214
- 10.28 Évolution de la dérivée par rapport à la température du coefficient d'avancement de la transformation α au cours de la calcination du kaolin KGa-2 entre 20 et 800°C, avec et sans paliers de température. 217
- 10.29 Spectres XANES au seuil K de Al des composantes principales (a) et des profils de concentration associés (b), récupérés par MCR-ALS pour l'ensemble des données *in situ* collectées lors de la calcination du kaolin de référence KGa-1b entre 20 et 800°C. Les spectres ont été lissés afin de supprimer le bruit. 218
- 10.30 Comparaison des spectres XANES au seuil de K de Al des composantes principales PC2 et PC3 récupérées par MCR-ALS à partir des données *in situ* collectées lors de la calcination de KGa-1b (a) avec des spectres d'une référence d'albite et d'un verre d'albite [34], où Al est en coordinence 4. (b) avec des spectres de deux andalousites [38], constituées d'un mélange d' $^{[6]}\text{Al}$ et d' $^{[5]}\text{Al}$. Les spectres sont décalés en y pour une meilleure lisibilité. 220
- 10.31 Dérivée de la concentration des différentes composantes PC1, PC2 et PC3 en fonction de la température de calcination. 220
- 10.32 Spectres XANES au seuil K de Al des composantes principales (a) et évolution des profils de concentration associés (b), récupérés par MCR-ALS pour l'ensemble des données *in situ* collectées lors de la calcination du kaolin K1 entre 20 et 800°C. Les spectres ont été lissés afin de supprimer le bruit. 221
- 10.33 Comparaison des composantes principales récupérées par MCR-ALS pour l'ensemble des données *in situ* collectées lors de la calcination du kaolin KGa-1b (PC1, PC2 et PC3) et du kaolin K1 (PC1', PC2' et PC3') entre 20 et 800°C. Les spectres ont été lissés afin de supprimer le bruit. 222
- 10.34 Ajustement du spectre XANES au seuil K de Al du métakaolin KGa-1b_L800, avec les trois composantes obtenues par MCR-ALS (PC1, PC2 et PC3). Le coefficient de corrélation R^2 de la courbe d'ajustement est égal 0,998. 223
- 10.35 Ajustement des spectres XANES au seuil K de Al des kaolins K1 calcinés, avec les 3 composantes obtenues par MCR-ALS (PC1', PC2' et PC3'). 225
- 10.36 Comparaison des quantifications obtenues par RMN et par MCR-ALS pour les kaolins K1 calcinés en four flash (F630 à F800) et en four à moufle (L800), en faisant l'hypothèse que les composantes PC1', PC2' et PC3' obtenues par MCR-ALS correspondent respectivement à $^{[6]}\text{Al}$, $^{[4]}\text{Al}$ et $^{[5]}\text{Al}$ 227

11.1	Corrélation avec la résistance mécanique à 28 jours des différentes méthodes de mesure de la réactivité des MHP. Les flèches grises en pointillés indiquent l'amélioration de la corrélation pour les tests de Frattini et Chapelle modifié en excluant les laitiers. [16]	244
11.2	Corrélation entre les essais R3 de calorimétrie isotherme sur différents MHP (CY : kaolins calcinés, SL : laitiers de haut fourneau, PZ : Pouzzolanes naturelles, FA : cendres volantes) et les mesures de résistances mécaniques relatives en compression à 28j des ciments PPC30 par rapport à un ciment CEM I 42.5 N/R [12]	245
12.1	Schéma du protocole expérimental mis en place pour l'étude de la réactivité pouzzolanique des métakaolins.	248
12.2	Surface spécifique BET des métakaolins avec et sans broyage post-calcination.	251
12.3	Distribution de tailles de particules des métakaolins étudiés dans le cadre des essais de réactivité pouzzolanique, après homogénéisation de la taille des particules des métakaolins flash par broyage.	252
12.4	Schéma simplifié d'un calorimètre isotherme. La chaleur dégagée (q) par l'échantillon mesuré (S) est représentée par une flèche blanche. Modifié d'après [17].	252
12.5	Photo du calorimètre TAM air utilisé	254
12.6	Photo de l'agitateur électrique utilisé pour l'élaboration des pâtes R3	255
12.7	Exemples de courbes obtenues lors des essais R3 par calorimétrie isotherme à 40°C : flux de chaleur mesuré en mW (gauche) et flux de chaleur calculé par intégration du flux de chaleur en J/g de métakaolin (droite).	256
12.8	Essai d'étalement sur table : mesure du diamètre de la galette d'étalement	258
12.9	Mise en place du mortier dans les moules après gâchage	259
12.10	Photo des barrettes de mortier après démoulage, 24 h après le gâchage	259
12.11	Essai mécanique en compression sur une demi-barrette de mortier	260
13.1	flux de chaleur cumulé mesurés pour les métakaolins K1 calcinés en four flash et au four à moufle	261
13.2	flux de chaleur cumulé mesurés pour les métakaolins K2 calcinés en four flash et au four à moufle	262
13.3	flux de chaleur cumulé mesurés pour les métakaolins K3 calcinés en four flash et au four à moufle	262
13.4	flux de chaleur cumulé mesurés pour les métakaolins K5 calcinés en four flash et au four à moufle	263
13.5	flux de chaleur cumulé mesurés pour les métakaolins K4 calcinés en four flash	263

- 13.6 Évolution du flux de chaleur cumulé à 7 j en fonction des notations F630, F650, F690, F750 F800 utilisées (a) et de la température moyenne réelle de calcination (b) des métakaolins calcinés en four flash et au four à moufle. Les barres verticales représentent l'écart type sur les mesures de flux cumulé à 7 j. 266
- 13.7 Chaleur cumulée à 7 j (J/g de métakaolin) obtenue via les essais de R3 de calorimétrie isotherme en fonction de la masse d'eau liée des pâtes R3 à 28 jours estimée par ATG. Les barres verticales représentent l'écart type sur les mesures de flux cumulé à 7 j. 268
- 13.8 Diffractogrammes des pâtes R3 formées à partir des métakaolins K1_F630, K1_F750 et K1_F800, après arrêt d'hydratation à 28 jours (AFt/AFm : ettringite/monosulfate, CH : Portlandite, Hc : hemicarboaluminate, K : kaolinite, Mc : monocarboaluminate) 270
- 13.9 Résultats des essais de résistance en compression des ciments LC3-55 formulés à partir des différents métakaolins étudiés. La notation Kx correspond à K1 à K5 (x = 1, 2, 3, 4, 5). Les barres verticales correspondent aux écarts-types sur les mesures réalisées sur 2 ou 4 éprouvettes. Les lignes horizontales correspondent aux résistances mécaniques du ciment CEM I de référence (noir) et du LC3-55_Q (55 % CEM I, 30 % métakaolin et 15 % calcaire) (en gris). . 271
- 13.10 Chaleur cumulée à 7 jours obtenue via les essais R3 de calorimétrie isotherme en fonction de la résistance relative en compression des ciments LC3 par rapport à un CEM I 52,5N à 100 % de clinker. La courbe de régression linéaire est représentée en rouge sur le graphique. Les barres verticales représentent l'écart-type sur les mesures de flux cumulé à 7 j et les barres horizontales représentent l'écart-type sur les mesures de la résistance relative en compression des ciments LC3-55 à 28 j. 274
- 14.1 Flux cumulé à 7 j obtenus via les essais R3 de calorimétrie isotherme en fonction du pourcentage de métakaolinite dans les métakaolins testés. Les barres verticales représentent l'écart-type sur les mesures de flux cumulé à 7 j. 276
- 14.2 Effet du broyage sur la chaleur cumulée à 7 jours obtenue via les essais R3 de calorimétrie isotherme et la surface spécifique BET des métakaolins K1_F700, K2_F750 et K5_L800. Les barres verticales représentent l'écart-type sur les mesures de flux cumulé à 7 j et les barres horizontales représentent l'écart-type sur les mesures de surface spécifique BET. 277
- 14.3 Influence du broyage sur le flux de chaleur cumulé à 7 jours obtenu via les essais R3 de calorimétrie isotherme (a) et sur la surface spécifique BET (b). Les flèches noires indiquent l'effet du broyage. 279

14.4	Influence du broyage des métakaolins sur les essais en compression à 28 et 90 jours réalisés sur les ciments LC3-55. Les barres verticales représentent l'écart-type des mesures de résistance en compression réalisées sur plusieurs éprouvettes.	280
14.5	Comparaison de la résistance relative des ciments LC3-55 à 28 j et du pourcentage d' ^[4] Al et d' ^[5] Al dans les métakaolins en fonction de la température de calcination flash, pour les kaolins K1 et K3. Les pourcentages d' ^[4] Al et d' ^[5] Al sont ceux estimés par RMN.	284
B.1	Courbes de calorimétrie isotherme à 20°C des pâtes de ciments à 55 % de ciment CEM I, 30 % de métakaolin K1_F700 et 15 % de calcaire, avec différents ajouts de gypse.	306

Liste des tableaux

1.1	Composition chimique du clinker de ciment Portland [3]	4
1.2	Composition minéralogique du clinker de ciment Portland [3]. La notation chimique correspond à la phase idéale sans impureté.	5
5.1	Proportions des atomes d'Al de coordinence 3, 4, 5 et 6 dans les métakaolins obtenues dans la littérature, à partir de kaolins de haute pureté	75
5.2	Températures optimales pour l'activation des kaolins, mesurées dans la littérature	84
6.1	Résumé des notations utilisées pour désigner les échantillons calcinés.	95
6.2	Classement des kaolinites en fonction de l'indice de Hinckley	99
7.1	Composition et perte au feu des argiles étudiées (en % massique), déterminées par SFX et par ATG (perte au feu)	106
7.2	Indices de Hinckley calculés pour les différents kaolins.	114
7.3	Pourcentages de kaolinite et de gibbsite estimés dans les kaolins à partir des pertes de masses mesurées par ATG avec la méthode des tangentes et par le calcul par intégration. σ représente l'écart type standard calculé pour 5 mesures de perte de masse sur la même analyse.	116
7.4	Composition minéralogique des différents kaolins étudiés, les pourcentages de kaolinite et de gibbsite sont estimés à partir des données ATG et les autres phases sont calculées à partir des données SFX. Les phases marquées par un (*) indiquent une non-concordance avec les phases détectées par DRX.	117
7.5	Compositions minéralogiques du kaolin K3 obtenues avec les différentes méthodes de quantification.	118
7.6	Surface spécifique BET et distribution de tailles de particules des différents kaolins étudiés (les analyses sont en cours pour le kaolin K5)	119
8.1	Surface spécifique BET et distribution de tailles de particules des kaolins avant et après calcination (les analyses sur le kaolin K5 sont en cours).	125
8.2	Taux de déshydroxylation et pourcentages de métakaolinite calculés pour tous les métakaolins.	144

9.1	Échantillons contenant de l'Al dans différentes coordinences, utilisés comme références pour le XANES au seuil K de Al	182
10.1	Proportions des Al en coordinence 4, 5 et 6 dans les kaolins et métakaolins (%), estimées à partir des décompositions des spectres RMN de ^{27}Al	197
10.2	Quantités d'Al en coordinence 4, 5 et 6 dans les kaolins et métakaolins, estimées à partir des décompositions des spectres RMN de ^{27}Al et normalisés par rapport à la quantité totale d'Al (%m) (/100g de métakolin).	198
10.3	Valeurs de déplacement chimiques isotropes δ et des constantes de couplage quadrupolaire C_Q rapportées dans la littérature [16, 23, 17, 22, 18]	203
10.4	Proportions relatives d' $^{[4]}\text{Al}$, d' $^{[5]}\text{Al}$ et d' $^{[6]}\text{Al}$ obtenues pour le les kaolins KGa-1b calcinés <i>ex</i> et <i>in situ</i> à partir des spectres RMN et XANES (MCR-ALS).	224
10.5	Proportions relatives d' $^{[4]}\text{Al}$, d' $^{[5]}\text{Al}$ et d' $^{[6]}\text{Al}$ obtenues pour le les kaolins K1 calcinés <i>ex</i> et <i>in situ</i> à partir des spectres RMN et XANES (MCR-ALS).	226
12.1	Surface spécifique BET et distribution de tailles de particules des métakaolins étudiés dans le cadre des essais de réactivité. L'analyse du kaolin K5 est en cours.	249
12.2	Composition des mélanges R3 pour la réalisation des pâtes hydratées pour les essais de calorimétrie isotherme	253
12.3	Composition des ciments étudiés (en %)	256
12.4	Composition chimique du ciment CEM I 52.5N utilisé (en % massique) obtenue par SFX.	257
12.5	Composition minéralogique du ciment CEM I 52.5N utilisé (en % massique), obtenue par DRX (méthode de Rietveld)	257
12.6	Formulation des mortiers réalisés pour les essais en compression (en g)	258
13.1	flux de chaleur cumulé à 7 jours (J/g de métakaolin) obtenus lors des essais R3 par calorimétrie isotherme sur les métakaolins broyés post-calcination. σ est l'écart-type standard du N mesures.	264
13.2	Indice d'activité des ciments LC3-55 à 2, 7, 28 et 90 jours. σ représente l'écart-type standard.	273
14.1	Flux de chaleur cumulé à 7 jours (J/g de métakaolin) et surface spécifique BET obtenus lors des essais R3 par calorimétrie isotherme sur les métakaolins avant et après broyage. σ représente l'écart-type standard sur N mesures.	278
14.2	Résistances mécaniques en compression sur mortiers (R_c) à 2, 7, 28 et 90 jours des ciments LC3-55 et LC3-55_Q. Les valeurs de R_c sont les valeurs moyennes obtenues à partir des mesures réalisées sur N éprouvettes. Les écarts-types standard σ sur ces mesures ont été calculés. L'écart relatif correspond à l'écart entre la valeur de R_c sans et avec broyage du métakaolin.	281

A.1	Paramètres de décomposition des spectres RMN de ^{27}Al de KGa-1b et KGa-1b_L800.	303
A.2	Paramètres de décomposition des spectres RMN de ^{27}Al des kaolins K1 cru et calcinés.	304
A.3	Paramètres de décomposition des spectres RMN de ^{27}Al des kaolins K3 cru et calcinés.	304
C.1	Résistances mécaniques en compression des mortiers (R_c) à 2 et 7 jours des ciments LC3-55 et LC3-55_Q. Les valeurs de R_c sont les valeurs moyennes obtenues à partir des mesures réalisées sur N éprouvettes et les écarts-type standard σ sur ces mesures ont été calculés. L'écart relatif représente l'évolution en % de R_c entre deux températures de calcination successives.	307
C.2	Résistances mécaniques en compression des mortiers (R_c) à 28 et 90 jours des ciments LC3-55 et LC3-55_Q. Les valeurs de R_c sont les valeurs moyennes obtenues à partir des mesures réalisées sur N éprouvettes et les écarts-type standard σ sur ces mesures ont été calculés. L'écart relatif représente l'évolution en % de R_c entre deux températures de calcination successives.	308

PARTIE A

UTILISATION DES MATÉRIAUX À HYDRAULICITÉ POTENTIELLE POUR LA FABRICATION DE CIMENTS BAS-CARBONE : ÉTAT DE L'ART

Cette première partie du travail de thèse propose un état de l'art sur les Matériaux à Hydraulicité Potentielle (MHP) utilisés comme substitut au clinker de ciment Portland et sur leurs mécanismes de réactivité. Les notions de base sur le ciment Portland sont d'abord explicitées dans le chapitre 1. Ensuite, les MHP sont présentés dans le chapitre 2 à travers un article de revue, dans lequel les différents types de MHP (matériaux pouzzolaniques et matériaux à hydraulicité latente) sont introduits, ainsi que leurs mécanismes de réactivité. À l'issue de cette revue, une classification phénoménologique des MHP est proposée. Dans le chapitre 3, un état de l'art plus détaillé sur les mécanismes généraux de réactivité de ces matériaux est proposé. On finira cette première partie en se focalisant sur un type de MHP en particulier : les métakaolins, en présentant notamment le fort intérêt des ciments de type LC3 (ou LC³) et en définissant les premiers axes de recherches adoptés dans le cadre de ce travail de thèse.

Chapitre 1

Le ciment

1.1 Définition et procédé de fabrication

Le ciment Portland est un liant hydraulique, sous forme pulvérulente, qui, par définition, a la capacité de faire prise et de durcir en réagissant avec l'eau, et qui continue de durcir, même placé sous l'eau.

Le ciment Portland est constitué de clinker de ciment Portland (principe actif hydraulique), de constituants principaux autres que le clinker, de constituants secondaires et de gypse. Ces principes de constitution des ciments sont décrits dans la norme NF EN197-1 [1].

En ce qui concerne le clinker, les matières premières utilisées pour sa fabrication sont le calcaire (principal porteur de Ca), l'argile (principal porteur de Si et Al) et éventuellement des correcteurs de composition chimique comme la bauxite (porteur d'Al, Fe et Si) ou les cendres de pyrite grillée (porteur de Fe). Une fois extraits et additionnés en proportions adéquates, ces matériaux sont broyés afin de former une poudre très fine appelée farine crue. Celle-ci est préchauffée à 850°C puis portée à 1450°C dans un four rotatif. Cette étape de cuisson, également appelée "clinkérisation" est responsable de la majorité des émissions de CO₂. Le produit de cette cuisson, appelé clinker, est ensuite refroidi et possède des propriétés hydrauliques. Il est ensuite broyé avec des sulfates de calcium (gypse CaSO₄.2H₂O et/ou hémihydrate CaSO₄.0,5H₂O et/ou anhydrite CaSO₄), qui agissent comme régulateurs de prise, et éventuellement un ou plusieurs constituants principaux autres que le clinker (MHP et/ou calcaire), pour former le ciment. Le schéma de la figure 1.1 résume le procédé de fabrication du ciment.

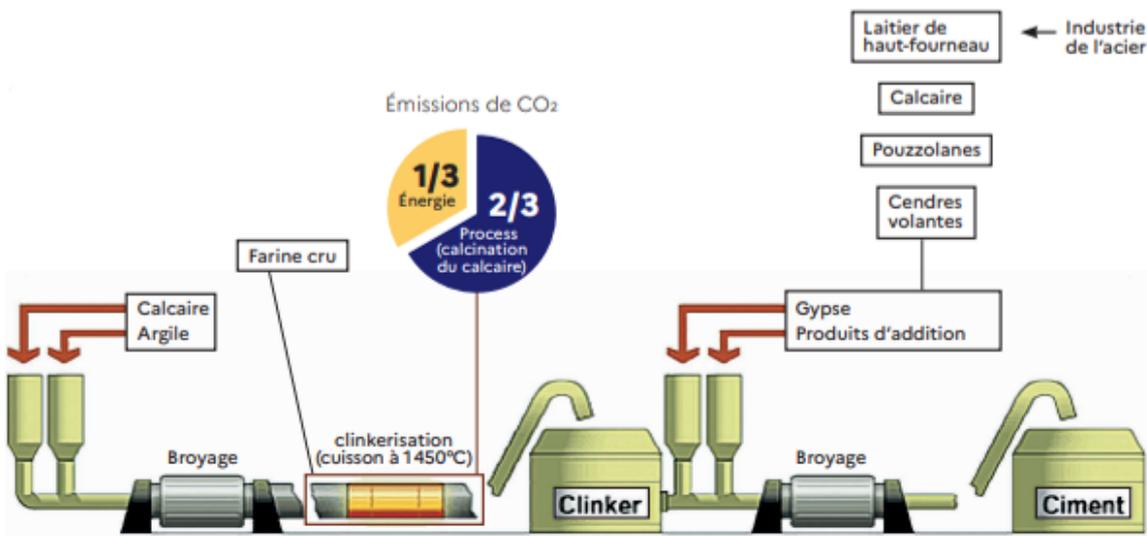


FIGURE 1.1 Schéma du processus de fabrication du ciment [2]

1.2 Utilisation du ciment

D'une manière générale, le ciment est considéré comme une matière première dite secondaire, car destinée à entrer dans la composition des mortiers et des bétons. Les mortiers (ciment + sable + eau) sont généralement utilisés pour coller des briques, des blocs de béton, des carreaux ou d'autres matériaux de construction et les bétons (ciment + sable + gravillons + graviers + eau + adjuvants) sont utilisés pour la construction de structures solides (bâtiments, fondations, dalles, piliers, routes).

1.3 Le clinker de ciment Portland

Le clinker est le produit de cuisson de la farine de crue et constitue le principe actif hydraulique du ciment. Il est chimiquement composé à majorité de chaux et de silice. Sa composition chimique est résumée dans le tableau 1.1. Compte tenu de cette composition chimique et des

TABLEAU 1.1 Composition chimique du clinker de ciment Portland [3]

Composant	Proportion (%)
CaO	67
SiO ₂	22
Al ₂ O ₂	5
Fe ₂ O ₃	3
Autres	3

conditions d'existences des phases minéralogiques à haute température lors de la clinkérisation, le clinker est constitué de quatre phases minéralogiques majeures, les silicates de calcium alite et bélite et les aluminates de calcium C₃A et ferrite. Les phases pures ainsi que leurs

TABLEAU 1.2 Composition minéralogique du clinker de ciment Portland [3]. La notation chimique correspond à la phase idéale sans impureté.

Phase minéralogique	Notation cimentière	Notation chimique	Proportion (%)
Alite	C ₃ S	Ca ₃ SiO ₅	50-70
Bélite	C ₂ S	Ca ₂ SiO ₄	15-30
Aluminate	C ₃ A	Ca ₃ Al ₂ O ₆	5-10
Ferrite	C ₄ AF	Ca ₂ (Al,Fe)O ₅	5-15
Chaux libre		CaO	0,5-3

proportions dans le clinker sont répertoriées dans le Tableau 1.2. Dans un clinker réel, ces phases possèdent des impuretés (Al, Fe ...).

En marge des quatre phases majeures (deux silicates et deux aluminates), il existe des phases quantitativement mineures dont l'importance reste cruciale pour les réactions d'hydratation, à savoir :

- **La chaux libre CaO** (souvent appelée la « cinquième phase »). Elle résulte soit d'une légère insuffisance de cuisson du cru dont les proportions des constituants sont en proportions stœchiométriques, soit d'un léger déséquilibre du cru par excès de calcium. Cette chaux libre est redoutée par les producteurs de clinker, car son hydratation, plus lente que celle des silicates et des aluminates, se produit après le durcissement du ciment et génère ainsi des gonflements dommageables aux structures.
- **Les sulfates alcalins simples tels que Thénardite, Arcanite ou doubles comme l'Aphitalite et Ca-Langbeinite** [4, 5, 6, 7], dont la stœchiométrie dépend de la composition chimique du cru (apport des alcalins par les argiles des marnes) et des combustibles (apport de soufre en fonction de l'équilibre soufre/alcalins). Dans les conditions de cuisson du clinker, les sulfates alcalins se forment et sont caractérisés par une solubilité élevée (en quantité et en cinétique). Ces sulfates alcalins vont donc jouer un rôle important sur les propriétés physiques et chimiques initiales des ciments (rhéologie et activation des ajouts réactifs comme le laitier).

1.4 Réaction d'hydratation du Ciment Portland

L'hydratation du ciment Portland regroupe l'ensemble des réactions chimiques des phases du clinker avec l'eau (dont le bilan global est exothermique) qui conduisent à la production d'hydrates dont la structuration, du fait d'un rapport eau/ciment faible, conduit à sa prise puis à son durcissement.

Au contact de l'eau, les silicates de calcium C₂S (Bélite) et C₃S (Alite) se dissolvent. Les ions Ca²⁺, H₂SiO₄²⁻ et OH⁻ en solution précipitent alors sous forme de silicates de calcium hydratés C-S-H et de Portlandite CH (de formule chimique Ca(OH)₂). La notation C-S-H désigne de manière générale les composés de type (CaO · SiO₂ · H₂O) avec des rapports Al/Si variables.

Ce sont principalement ces hydrates qui confèrent au ciment sa résistance mécanique. La réaction des C_3S est dominante dans le développement des propriétés mécaniques du ciment, par rapport à la réaction des C_2S qui intervient principalement après 10 jours [8].

Les aluminates tricalciques C_3A (cubique et orthorhombique) réagissent très rapidement avec l'eau pour former des aluminates de calcium hydratés de type C-A-H. Mais en présence de sulfate de calcium (régulateur de prise), les ions Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}$ et OH^- en solution réagissent avec les ions SO_4^{2-} pour former de l'ettringite ou trisulfoaluminate de calcium hydraté (notée AFt : Aluminium Fer tri-substitué) de formule chimique $(Ca_3Al(OH)_6)_2 \cdot 3SO_4 \cdot 26H_2O$, qui a la particularité de précipiter sous forme d'aiguilles. Une fois les sulfates entièrement consommés, l'ettringite, devenue instable se redissout, et les ions produits ainsi que ceux des aluminates restants conduisent à la précipitation du monosulfoaluminate de calcium hydraté (notée AFm : Aluminium Fer monosubstitué), de formule chimique $(Ca_2Al(OH)_6)_2 \cdot SO_4 \cdot 6H_2O$, qui précipite sous forme de plaquettes hexagonales.

Bien qu'étudiés depuis de nombreuses années [9, 10, 3], les mécanismes impliqués dans la réaction d'hydratation du ciment font encore l'objet de nombreux débats [11, 8, 12]. Cette réaction d'hydratation, étant principalement exothermique, peut donc être suivie par mesure de la chaleur dégagée par calorimétrie isotherme. La figure 1.2 montre l'évolution typique du flux de chaleur d'un ciment Portland au cours de la réaction d'hydratation. Elle se divise généralement en 5 étapes.

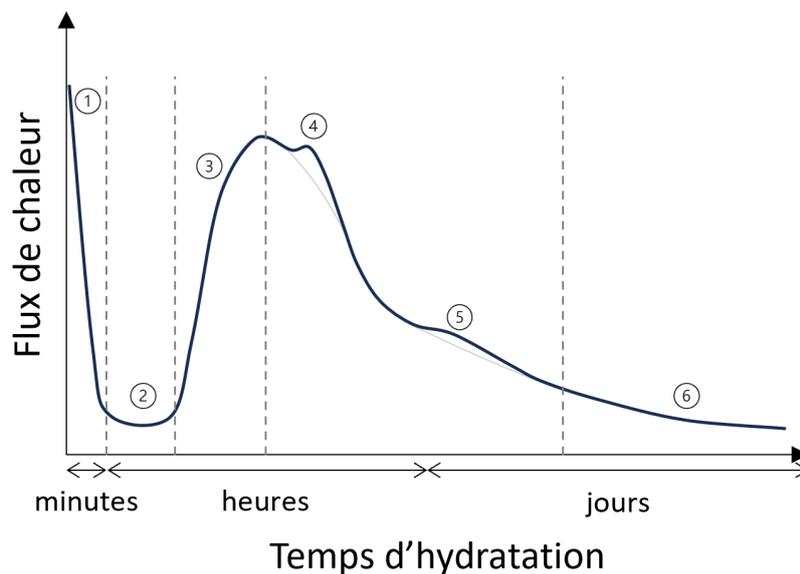


FIGURE 1.2 Courbe caractéristique du flux de chaleur dégagé lors de l'hydratation d'un ciment Portland, obtenue par calorimétrie isotherme.

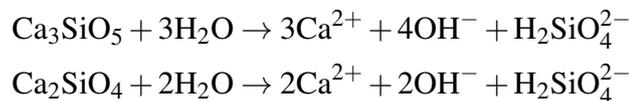
La première période (ou période de gâchage), survenant juste après l'ajout d'eau, est très rapide et est caractérisée par un pic de dégagement de chaleur dû aux dissolutions initiales des

phases anhydres ce qui conduit à la précipitation initiale des C-S-H et de l'ettringite (point 1 sur la figure 1.2).

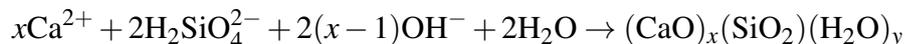
Celle-ci est suivie d'une seconde période dite "période dormante" ou période d'induction caractérisée par un fort ralentissement de la réaction. On observe un flux thermique très faible et assez constant au cours de cette période (point 2 de la figure 1.2), accompagné d'une formation très lente de C-S-H et d'ettringite. Si l'hypothèse de la formation d'une couche protectrice autour des grains du clinker a été parfois avancée pour expliquer ces phénomènes, la plupart des travaux actuels semblent montrer que c'est principalement l'écart à l'équilibre et les surfaces réactives qui gouvernent cette cinétique [8, 11, 13, 14, 15, 16, 17]. Cependant, la cause de ce ralentissement fait encore l'objet de nombreux débats.

La troisième période ou période de prise ou d'accélération est ensuite caractérisée par une nouvelle augmentation du flux thermique (point 3 de la figure 1.2). Du fait de la différence des stœchiométries entre la dissolution de l'alite et la précipitation des C-S-H, la concentration en ions Ca^{2+} et OH^- augmente, le système devient alors sursaturé par rapport à la Portlandite qui précipite. En pâte, cette précipitation a lieu au début du pic de chaleur. Ce dernier est principalement attribué à la réaction de dissolution de l'alite C_3S et la formation des C-S-H. Au cours de cette période, les C-S-H qui précipitent donnent lieu à la prise du matériau. L'hydratation du silicate tricalcique C_3S (ou dicalcique C_2S) procède selon trois réactions qui deviennent rapidement simultanées :

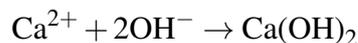
— Dissolution du C_3S (ou C_2S) suivant la réaction :



— Précipitation des hydrosilicates de calcium (C-S-H) :



— Précipitation de la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$:



Cette période de forte activité thermique est suivie d'une quatrième période dite de décélération de la réaction (parfois appelée période de durcissement), lors de laquelle la formation des hydrates se poursuit, mais de manière plus lente. Un deuxième pic peut apparaître (point 4 de la figure 1.2), attribué à la dissolution des aluminates C_3A , accompagnée d'une nouvelle formation d'ettringite [8]. Cette réaction plus tardive des aluminates du clinker, par rapport au pic de réaction des silicates, a été expliquée par le fait qu'une adsorption des ions sulfates sur les C-S-H aurait lieu au cours de la période d'accélération et leur désorption, due à

l'appauvrissement en ions sulfates de la solution, provoque alors cette nouvelle réaction [18]. Plus tardivement (généralement après 24h), après épuisement des sulfates, la redissolution de l'ettringite AFt, la reprise de la dissolution des aluminates de calcium et la précipitation des monosulfoaluminates AFm ont lieu, ce qui peut s'accompagner d'un épaulement exothermique (point 5 de la figure 1.2). Les hydrates comblent progressivement l'espace entre les grains et le solide se densifie.

À mesure que les hydrates précipitent, les hydrates formés autour des grains de ciment anhydres entraînent un fort ralentissement des réactions. Certains auteurs l'expliquent par un manque d'espace pour la formation des hydrates qui ralentit l'hydratation [8]. On observe alors un flux thermique très faible et diminuant de façon très lente (point 6 de la figure 1.2). Cette période peut se poursuivre sur plusieurs mois, voire plusieurs années. La valeur de résistance en compression du ciment à 28 jours est utilisée comme valeur de référence : on considère que le ciment Portland atteint au moins 75% de sa résistance mécanique en compression à l'issue de cette durée.

Chapitre 2

Les matériaux à hydraulicité potentielle comme substituts au clinker de ciment Portland

Ce chapitre est consacré aux Matériaux à Hydraulicité Potentielle (MHP) comme substituts au clinker de ciment Portland. Il est basé sur un article qui fera l'objet d'une publication.

2.1 Avant-propos

Cet article introduit la nouvelle de notion de Matériaux à Hydraulicité Potentielle (MHP), permettant par ailleurs de proposer un équivalent français au terme "Supplementary Cementitious Materials" (SCMs), utilisé pour qualifier les matériaux pouvant être utilisés comme substitut au clinker de ciment Portland, communément employé en langue anglaise. L'article constitue également un état de l'art sur les notions de pouzzolanicité et d'hydraulicité latente dans la littérature et propose une classification phénoménologique des MHP en fonction de leur mécanisme de réactivité.

Cet article est né, au cours de la recherche bibliographique qui a précédé le travail présenté dans ce manuscrit, face à une certaine confusion rencontrée dans les différentes acceptations des termes "pouzzolanicité" et "hydraulicité latente", utilisés pour qualifier la réactivité des "Supplementary Cementitious Materials". Il semblait donc important de clarifier les différentes notions relatives à ce type de matériaux.

Titre de l'article : "Pozzolanicity VS latent hydraulicity in SCMs : classification tentative"
Auteurs : Julia Jourdan, Laurent Izoret, Sandrine Gauffinet, Laurence Galois et Georges Calas

2.2 Article

1 **POZZOLANICITY VS LATENT HYDRAULICITY IN SCMS:**

2 **CLASSIFICATION TENTATIVE**

3 Julia Jourdan, Laurent Izoret, Sandrine Gauffinet, Laurence Galois, and Georges Calas

4

5 **ABSTRACT**

6 Today, Supplementary Cementitious Materials (SCMs) are key materials in the process of
7 drastically reducing the clinker content in common cement. Among these SCMs, reactive and
8 non-reactive materials should be distinguished. Among the reactive materials, slag as any
9 calcium bearing glassy materials, shows a specific behavior known as “latent hydraulic”.
10 However, this definition appears to be in contradiction with pozzolanic reactivity.

11 From the literature, a confusion appears between these two mechanisms of reactivity. Based
12 on the analysis of these mechanisms and the state of the art, we propose a phenomenological
13 classification to qualify and explain the mechanisms of hydration associated to Latent
14 Hydraulic Materials and to Pozzolanic Materials. Analyzing the semantic meaning of SCMs,
15 which means a usage as cement replacement, it appears necessary to qualify and specifically
16 name the reactive SCMs. Therefore, we propose a new label to designate the two main families
17 of reactive SCMs.

18 **Keywords:** Supplementary Cementitious Materials (SCMs), latent hydraulicity, pozzolanicity,
19 Potentially Hydraulic Materials (PHMs)

20

21 **Biography:** **Julia Jourdan** is a PhD student at the Institute of Mineralogy, Materials Physics
22 and Cosmochemistry (IMPMC) of Sorbonne University (France) working in industrial

1 collaboration with France Ciment. Her thesis work is dedicated to describe the role of
2 aluminium in the reactivity of calcined kaolinitic clays in low-carbon cements.

3 **Laurent Izoret** (PhD) formerly Head of R&D and Standardization department at France
4 Ciment. Currently CEO of Réseau Réciproque Conseil.

5 **Sandrine Gauffinet** is a professor at Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne
6 (UMR CNRS 6303) at University of Burgundy (Dijon, France). Her research domain focuses
7 on the reactivity of cementitious materials.

8 **Laurence Galois** is a professor at Sorbonne University (France) at the Institute of
9 Mineralogy, Material Physics and Cosmochemistry (IMPMC). Her research focuses on
10 structure-property relationships in materials and glasses using optical and X-ray absorption
11 spectroscopic methods.

12 **Georges Calas** is an emeritus professor at Sorbonne University (France) at the Institute of
13 Mineralogy, Material Physics and Cosmochemistry (IMPMC). His research focuses on
14 structure-property relationships in materials and glasses using optical and X-ray absorption
15 spectroscopic methods.

16

17

18

INTRODUCTION

19 In 2016, the estimation of the cement industry's share of global CO₂ emissions was about 5-
20 8%. Facing the growing demand for cement, this share is constantly increasing and could reach
21 25% by 2050¹. However, clinker production is one of the largest CO₂ emitter process due to i)
22 - the decarbonation of limestone (which represents up 60 to 70% of the cement raw meal) and
23 ii) - the combustion process at high temperature (1450°C). In a context of increasing demand

1 for "decarbonated" materials, it is imperative to substantially reduce the clinker content in
2 cements in order to sustain the production of "low carbon" cements. This production must also
3 ensure substantially equivalent performance for cement without radically transform
4 construction methods. In this perspective, it is necessary to define relevant combinations of
5 materials to substitute clinker producing binding hydrates so as to preserve the usage properties
6 of cement. The studies on Metakaolin-Limestone combinations²⁻⁴ provide, therefore, a valuable
7 methodological guide and the concept could be extended to other types of combinations. As
8 part of this process, we turned our attention to materials known as "Supplementary
9 Cementitious Materials" (SCMs), well known to English-speaking authors, but which has no
10 precise equivalent for French-speaking authors. Our thinking has first enabled to provide a
11 phenomenological synthesis, which requires to distinguish between inert SCMs from reactive
12 SCMs. For this second category, it is necessary to clearly identify the different types of reactive
13 SCMs and their mode of reactivity. This phenomenological approach led us to propose a new
14 term: "Potentially Hydraulic Materials" (PHMs). This term makes it possible to group reactive
15 SCMs and to distinguish from a phenomenological point of view "pozzolanic materials" and
16 "latent hydraulic materials".

17 **CONTEXT**

18 In the current context of global warming, the reduction of CO₂ and greenhouse gas emissions
19 represents a major challenge. In 2016, the cement industries accounted for 5 to 8% of global
20 CO₂ emissions, producing around 4 billion tons of cement per year (4.6 billion in 2015⁵, 3.99
21 billion in 2018⁶). According to IEA (International Energy Agency) forecasts, demand will
22 continue to grow, especially in less developed countries. This demand has led today to ever
23 more frequent specifications for the use and the production of "low carbon" cements and

1 concretes with the lowest possible carbon (CO₂) footprint. Even if the modalities for "low
2 carbon" qualification of these materials are still variable, the concept is already integrated in
3 the industrial world by mean of European standardization and requires a rapid adaptation of
4 the production methods as well as an equally rapid adaptation of the standardization methods
5 for an operational integration of the new formulations.

6 The development of industrial strategies that either significantly reduce the environmental
7 footprint of the cement process or develop more ecological alternatives to Portland cement is
8 therefore essential. Industrial research dedicated to CO₂ reduction in the cement process is
9 strongly supported at the European level by ECRA (European Climate Research Alliance),
10 which focuses on the principles of CCU (Carbon Capture and Utilization) and CCS (Carbon
11 Capture and Sequestration). If the CO₂ capture seems to be industrially achievable, the process
12 concepts still require technological development. Currently, they remain extremely energy- and
13 cost-intensive and the CO₂ sequestration still requires research work⁷. Moreover, given the
14 considerable investments required, these achievements still seem rather distant.

15 Regarding the cement product, the different solutions to reduce the environmental impact of
16 the cement industry are presented in a study conducted by the "United Nations Environment
17 Program Sustainable Building and Climate Initiative (UNEP-SBCI)"⁷. Partial substitution of
18 clinker (hydraulic active principle) implies to introduce alternative materials that are able to
19 produce C-(A)-S-H for maintaining binding properties. Those materials are commonly known
20 as SCMs and seem to be among the solutions whose industrial implementation is conceivable
21 in a short term.

22 The compositions of cements are currently described in the European standard hEN197-1⁸
23 dedicated to common cements that defines the different associations between clinker and the
24 other main constituents approved by European standardization for cement constitution. These

1 allowed constituents are limestone, blast furnace slag, siliceous or calcareous fly ash, natural
2 or calcined pozzolan, calcined shale and silica fume. These cements are called "Portland"
3 provided they are made of more than 50% by weight of Portland clinker, mainly CEM I and
4 CEM II types. Each type of Portland cement associates one specific constituent other than
5 clinker e.g. "Portland limestone cement" or "Portland slag cement". "Portland composite
6 cement" associate two main constituents other than clinker (e.g. CEM II/A, B-M, the letter M
7 stands for the Mix). Current but non-Portland cements are CEM III "blast furnace cement",
8 CEM IV "pozzolanic cement" and CEM V "slag pozzolanic cement" associating Portland
9 clinker with blast furnace slag (CEM III), with pozzolanic constituents (CEM IV) or with a
10 combination of slag and siliceous fly ash or silica fume or natural pozzolana, calcined or not
11 (CEM V). This logic of composition can be drawn in a ternary plot with variables: K for clinker
12 (bottom left), S for Slag, or P for Pozzolan, or Q for Natural calcined pozzolan (top) and L for
13 Limestone or V for siliceous fly ash (bottom right). This space of composition allows to
14 represent all standardized common cement, as shown in **Fig. 1**.

15 In practice, the common Portland cements contain over 65wt% of clinker, meaning there is
16 a gap to be bridged between 64 and 50wt% of Portland clinker. This gap was currently bridged
17 by recently adopted standard nhEN197-5⁹ and 197-6¹⁰. The first one introduces CEM II/C-M
18 cements with clinker contents varying between 51 and 65wt % and CEM VI cements with
19 clinker contents varying between 30 and 50wt%. The second one recognizes recycled concrete
20 fines (RCF) as new main constituent other than clinker which can be combined with any other
21 main constituent. These new ternary cements combine a limited limestone or ash content
22 (20wt% in nhEN197-5 and 35wt% in nhEN197-6) with slag, ash or pozzolan, in combination
23 with clinker. Both blast furnace slag, fly ash and silica fume are derived from industrial
24 processes. Slag is a by-product of the metallurgical industry, while fly ash results from the

1 combustion of coal in power plant boilers. Silica fume is a by-product of the silicon and
2 ferrosilicon alloy production. It is a fully amorphous ultrafine material resulting of electro
3 filtering process¹². Currently, these materials are among the most widely used as reactive
4 constituents in the cement industry as a partial complement to Portland cement clinker in
5 formulated cements. Cements containing up to 72wt% of slag (CEM III/A and B) or 30wt% of
6 fly ash (CEM IV, CEM V) are already commonly used. In some cases, the clinker replacement
7 rate can reach up to 95wt% (see CEM III/C). In the concrete industry, these materials are used
8 as concrete addition to partially replace Portland cement.

9 Thus, these materials have already contributed to the reduction of the environmental impact
10 of Portland cements. However, the steel industry and power generation are undergoing major
11 changes and as a result, the available resources tend to decrease. Given the strong future
12 demand for cementitious materials, their massive long-term use makes little sense ecologically
13 and/or economically⁷. While the reduction of clinker content in these cements is beneficial for
14 the carbon footprint, it is necessary to maintain, as much as possible, the level of fundamental
15 performance: the setting time and kinetics of strength development up to 28 days, in order to
16 ensure continuity in the usage properties. Particle size optimization is a well-known lever for
17 cement manufacturers, which must be considered in relation to the technical-economic "cost-
18 performance" equation. This equation is now modified by the consideration of the
19 environmental footprint reduction parameter and the associated CO₂ emissions. According to
20 the study by K. L. Scrivener et al.⁴, by optimizing the particle size and quantities of materials
21 used and combining the different materials in optimal proportions, the average clinker
22 substitution rate could reach 40% worldwide. For this, scientific research on reactive SCMs
23 must be intensified. A better understanding of the activation phenomena and the interrelations

1 between the constituents involved in the reactions of these materials with water and Portland
2 cement clinker would allow them to be used in a more predictable and optimal way.

3 The scope of this paper concerns cements with Portland clinker contents lower than 65%.
4 Other types of clinker (Calcium Sulfate Aluminate cement (CSA), calcium aluminates or
5 alkali-activated materials) are not included in the scope of this reflection.

6 **LATENT HYDRAULIC MATERIALS AND POZZOLANIC MATERIALS:**

7 **POTENTIALLY HYDRAULIC MATERIALS (PHMs)**

8 This category is devoted to reactive SCMs. The rigorous analysis of the comprehensive
9 bibliography on the subject reveals a certain confusion on the definition of the various types of
10 reactivity (hydraulicity/latent hydraulicity/pozzolanicity), and the corresponding materials,
11 according to the French or English speaking authors' sensitivity.

12 The main difference between the French approach and that of English-speaking countries lies
13 in the way the different materials are classified. In France, there is an attempt to
14 phenomenologically classify the reactivity of each type of material (materials with latent
15 hydraulic properties, pozzolanic materials, and definition of the type of associated reaction).
16 English speaking authors propose a very general and non-phenomenological classification
17 designating globally the materials that can be substituted to clinker by the terms:
18 "Supplementary Cementitious Materials". However, no French translation can be found in
19 literature for "SCMs". To clarify the terms of our subject, it became necessary to carry out a
20 synthesis of the various concepts in an attempt to develop a semantic and phenomenological
21 classification, proposed below.

22 For clarity purpose and to establish a common basis for the French and English approaches,
23 the name "Potentially Hydraulic Materials" or "PHMs" ("Matériaux à Hydraulicité Potentielle"

1 or "MHP" in French) is proposed to designate materials of siliceous and/or silico-aluminous
2 chemical composition, having a high content of glassy or poorly crystallized phase and the
3 ability to react with water in the presence of lime to form binding hydrates. They can be used
4 as main constituents other than clinker in Portland cement. However, the distinction between
5 inert and reactive SCMs (from pozzolanic reactivity/latent hydraulic point of view), must be
6 introduced in order to clearly differentiate the above materials from limestone or Recycled
7 Concrete Fines (RCF). These latter materials can have a physical effect (due particle size and
8 nucleation phenomenon promoting C-S-H formation) known as filler effect¹¹ but they can also
9 have a chemical effect e.g. ability to form carboaluminates.

10 Potentially Hydraulic Materials (PHMs) can be split into two types: materials with latent
11 hydraulic properties (the definition of which will be discussed later) including blast furnace
12 slag and calcareous fly ash on the one hand, and pozzolanic materials on the other hand. Indeed,
13 they are all siliceous or silico-aluminous materials, containing more than 30% by mass of silica
14 SiO₂ and up to 50% by mass of alumina Al₂O₃ and possessing a high content of vitreous or
15 poorly crystallized phase. Their silica and alumina compositions are represented in the ternary
16 diagram in **Fig. 2**. Moreover, in the presence of lime, the products of the reactions with water
17 and pozzolanic or latent-hydraulic materials are similar to those of the hydration of calcium
18 silicates (Alite and Belite), main components of Portland cement clinker. For this reason, they
19 make excellent candidates to partially substitute and complement Portland cement clinker.

20 The reaction in which pozzolanic materials react with water and lime to form binding
21 hydrates is called the pozzolanic reaction. The potential of a pozzolanic material to be used as
22 SCM is based on its reactivity, also known as "pozzolanic activity" or "pozzolanicity".
23 Generally speaking, the term is used to refer to the reactivity of all potentially hydraulic
24 materials, not only the pozzolanic materials.

1 But before going back on this adopted classification of PHMs (materials with latent hydraulic
2 properties and pozzolanic materials), it is necessary to discuss each category of PHMs in more
3 detail and to specify the definition of latent hydraulic properties.

4 **Blast furnace slag: the most common SCM with latent hydraulic properties.**

5 Latent hydraulicity is commonly associated with blast furnace slag. Blast furnace slag is a by-
6 product of the metallurgical industry, formed during the production of cast iron. It is mainly
7 composed of silica (SiO_2), lime (CaO), alumina (Al_2O_3) and magnesia (MgO). Depending on
8 the cooling method used, it can be in crystallized or vitrified form. Vitrified granulated slag,
9 obtained by quenching (rapid cooling), has a higher glassy fraction, often higher than 95%¹⁴.

10 The origin of the latent character of vitrified slag is attributed to its unstable glassy state.
11 Indeed, the rapid cooling prevents the crystallization of the slag, and retain the structure in a
12 metastable glassy state¹⁵. During this cooling process, the slag traps an amount of energy,
13 qualified as latent heat of crystallization (about 200MJ/kg for slag¹⁶) or free energy of
14 devitrification. This conserved latent energy constitutes the hydraulic setting potential of the
15 slag¹⁷. As illustrated in **Fig. 3**, the glassy structure of the slag corresponds to a much higher
16 energy level than its crystallized structure. The Gibbs free energy of reaction of the {glassy
17 slag + water} system (ΔG_1) is higher than that of the {crystallized slag + water} system (ΔG_2).
18 Under certain conditions and due to the presence of calcium in slags, the material will be able
19 to evolve to the lowest energy level to form binding hydrates. The slag then expresses its
20 "latent" hydraulic character by reference to the undissipated latent heat of crystallization. This
21 energy transition is favored by the high pH value due to alkaline activation of the slag by clinker
22 or by dedicated alkaline activation in alkali activated processes.

23 Due its relatively high calcium oxide content (see **Fig. 2**), slag alone can react weakly and
24 slowly with water to form binding calcium hydrates. Le Cornec¹⁹ studied the reactivity of slag

1 with water by simulating wet storage conditions and indeed observes the formation of C-A-S-
2 H type precipitates around the slag grains. But, unlike dissolution in high pH solution (as in
3 Portland cement clinker pore solution), the dissolution kinetics of slag in pure water is very
4 slow. A ground slag can take up to months or even years to fully react with water and harden¹⁹.
5 ²⁰.

6 **Overview on the dissolution mechanisms of slag at neutral and alkaline pH**— During
7 slag dissolution, the mechanisms initially involved at the solid-liquid interface, depend on the
8 pH of the solution. The early stages of dissolution were described and diagrammed (see **Fig.**
9 **4**) by Newlands et al.²¹ in a study on model slag glasses. In the presence of water only, inter-
10 diffusion and ionic exchange phenomena, between Ca²⁺ ions present in the slag and H⁺ ions in
11 solution, seem to be at the origin of the leaching of calcium, resulting in the progressive
12 increase of the solution pH. According to the ab initio calculations of Xiao and Lasaga^{22, 23}, Al-
13 O-Si bonds are more easily hydrolyzed than Si-O-Si bonds, which explain the preferential
14 release of Al in solution. A leached layer, rich in Si and poor in Ca, is then formed. In a neutral
15 medium, ion exchange phenomena and electrostatic interactions between the negatively
16 charged surface and the cations are predominant, thus favoring Ca²⁺ re-adsorption and Al
17 recondensation on the surface^{21, 24}. According to Taylor¹⁴, this Ca²⁺-depleted layer could inhibit
18 hydration and thus slag dissolution. Therefore, slag is in practice never used alone. The addition
19 of an activator (calcic, sulfo-calcic or alkaline) is necessary to increase the pH in order to cause
20 a rapid setting reaction, similar to that observed in the hydration of Portland cement^{14, 25}. The
21 most commonly used activator is lime, which provides a pH of at least 12.7. When glasses are
22 in contact with a basic solution, the hydrolysis of surface bonds is favored over ionic exchanges
23 and their dissolution increases strongly: Al, Si and Ca are then released into solution. At
24 sufficiently high pH, Ca²⁺ are not re-adsorbed on the surface, but can covalently combine with

1 hydrolyzed Al and Si species to form C-(A)-S-H precipitates. When used as clinker substitute,
2 the increase in pH is initially ensured by the presence of alkaline sulfates in the clinker, which
3 are highly and rapidly soluble in water, and then by the Portlandite formed by the hydration of
4 the clinker calcium silicates (C₂S and C₃S) and of free lime traces. By increasing the pH, alkalis
5 act as activators, allowing slag dissolution.

6 Slag hydration alone may also not lead to the formation of Portlandite and C-S-H with a
7 CaO/SiO₂ ratio of 1.7, characterizing the less soluble C-S-H, due to the insufficient amount of
8 Ca in slag¹⁴. When mixed with clinker, the hydration of the slag causes the Portlandite produced
9 by clinker hydration to dissolve, providing the missing calcium for the C-S-H with a CaO/SiO₂
10 ratio of 1.7. As a result, Portlandite acts then as a calcium carrier to ensure the right
11 stoichiometry for the precipitation of C-S-H β.

12 Today, CEM V and CEM III type cements containing between 36 and 95% slag are already
13 commonly used in the industry. In 2018, they represented 12.7% of cements produced in
14 France²⁶.

15 The next section will be dedicated to the definition of pozzolanic materials. Slag is
16 differentiated from pozzolanic materials for several reasons:

- 17 - Slag has higher calcium content than pozzolanic materials, but still lower than Portland
18 cement clinker.
- 19 - Unlike pozzolanic materials, slag is able to react weakly and slowly with pure water
20 due to their Ca content.

21 **Pozzolanic materials**

22 Pozzolanic materials are siliceous or silico-aluminous materials, with a calcium content that
23 can be either negligible or much lower than that of slag and consisting of a large amount of
24 vitreous or poorly crystallized phase. They have no intrinsic binding properties, but when finely

1 ground and mixed with water in presence of calcium oxide, they can react chemically together
2 to form, among other things, binding calcium silicate hydrates (C-S-H). This is the pozzolanic
3 reaction.

4 Compared to blast furnace slag, pozzolanic materials have not enough calcium to be able to
5 react with water and form binding hydrates. The latter main role is to provide the calcium
6 necessary for the formation of calcium hydrates and, at the same time, to increase the pH of
7 the solution to favor the material dissolution. When used as SCM in cement, the lime is
8 provided by clinker. The hydration of Portland cement clinker silicates (C_2S and C_3S) and of
9 the residual free lime, will produce enough Portlandite $Ca(OH)_2$, that will chemically react with
10 the pozzolanic material.

11 The definition of pozzolanic materials may vary depending on the context of use.
12 Historically, the term "pozzolanic" originates from the deposit of volcanic ash of trachyte-
13 phonolite composition in the Harker-Cox diagram, located at Pozzuoli near Naples (Neapolitan
14 Yellow tuff). These ashes were used in the famous "Roman cement" mixed with lime and
15 crushed brick and crushed tile debris. Today the term pozzolanic can qualify both a volcanic
16 material (ashes, slag ...) or, more generally, a vitreous or poorly crystallized material of silico-
17 aluminous composition having the ability to react with water and lime to form a binding
18 material. The term "pozzolanicity" is used to translate this capacity and is a historical reference
19 to Roman cements.

20 There are two types of pozzolanic materials:

- 21 - Natural pozzolans, originating from natural processes such as volcanism and siliceous
22 sedimentation like gaize (vitreous silica spicules) or diatomite (vitreous silica frustule).

1 - Artificial pozzolans, mostly from by-products of various industries. The most
2 commonly used are siliceous fly ash, silica fume, burnt shale and calcined clay
3 (metakaolin).

4 **THE AMBIGUITY SURROUNDING THE DEFINITION OF “LATENT** 5 **HYDRAULICITY”**

6 If the term "latent hydraulicity" is originally used in reference to the latent energy of the
7 amorphous structure of the quenched slag^{15, 16, 18, 27}, it is also used in a more general way, to
8 designate the behavior of a hydraulic binder which harden in the presence of an activator²⁸.
9 This semantic definition is consistent with the definition of the term "latent": that does not
10 occur either because of the presence of an inhibitor or because of the absence of an activator.

11 Considering this definition, the pozzolanic materials could also be included in the category
12 of materials with latent hydraulicity because the addition of an alkaline activator (lime) triggers
13 the hydration reaction. Moreover, according to the old English standards, silica fume and fly
14 ash are defined as latent hydraulic binders, in the same way as blast furnace slag²⁹. More
15 recently, the English mortar industry association has defined pozzolanic materials as latent
16 hydraulic binders³⁰. P. Livesey³¹ also supports the fact that pozzolanic materials have latent
17 hydraulicity and that blast furnace slag is a pozzolanic material. The definition of latent
18 hydraulicity is therefore still confused and many inconsistencies remain in the literature.

19 In another way, the term “latent” is also frequently used to refer to the capacity of slag to
20 harden by itself, in presence of water and without the addition of an activator, but in a very
21 slow way. The “latent” nature of the material is attributed to the fact that the reactivity is
22 "dormant" during the dissolution of slag until the required pH is reached. This use of the term
23 is inconsistent with the previous semantic definition and excludes pozzolanic materials. In fact,

1 almost all articles agree to make this distinction between pozzolanic materials and blast furnace
2 slag. In the literature, the latent hydraulic character is almost exclusively attributed to blast
3 furnace slag, which could also be explained by the fact that slag was used earlier by the cement
4 industries and thus appropriated this character. Indeed, slag was introduced in cement factories
5 as early as 1882¹⁶, while the introduction of pozzolanic materials is relatively recent if we
6 exclude the Roman period. Indeed, if natural pozzolans are used a lot in ancient Rome, it is
7 only more recently, with the development of the coal and steel industries and the need to
8 revalorize the waste products, that the manufacturers started to focus on pozzolans such as fly
9 ash or silica fumes. The pozzolanic potential of fly ash and its possible use in the manufacture
10 of cement was only recognized in 1914 and the first study dates back to 1937 in the United
11 States³². Regarding silica fume, their use in concrete was not recognized in France until the
12 1980s³³.

13 **CONCLUSION: CLASSIFICATION SUGGESTION**

14 In synthesis of the bibliographic state of the art and the discussion above, we can conclude that
15 pozzolanic materials and blast furnace slag (and Ca fly ash) are all materials with latent
16 hydraulicity, in the global meaning of the term, because they are all materials of silico-
17 aluminous composition, of vitreous or poorly crystallized structure and whose hydraulic
18 character expresses itself in the presence of an activator, when the conditions favorable to the
19 hydration reaction are reached.

20 To obtain favorable conditions for the setting and hardening of the materials, all PHMs
21 require a suitable activation; either by the addition of alkalis, alkaline-earth or sulfo-calcic
22 compounds for slags or Ca fly ash and lime for pozzolans. What differentiates them is actually
23 the role of the activator. In the case of slag or Ca fly ash, the low pH hinders the hydration

1 reaction, but the Ca level is high enough to slowly contribute to the formation of hydrates. The
2 main role of the activation is therefore to increase the pH (>12.7), allowing the rapid dissolution
3 of the slag, and the secondary role is to form additional hydrated calcium silicates (by addition
4 of Ca). In the case of pozzolanic materials, it is the lack of calcium, associated with a low pH
5 that makes this reaction impossible. The addition of lime provides mainly a contribution from
6 Ca, allowing the formation of hydrates and then, secure a basic medium ($\text{pH}>12.7$) necessary
7 for the dissolution of Si and Al.

8 The proposed classification is therefore as follows: In order to be consistent with the
9 literature, the name "latent hydraulic materials" has been kept to designate slag, and the
10 distinction between pozzolanic materials and latent hydraulic materials has been retained.
11 PHMs were classified into two categories:

- 12 • **Materials with latent hydraulic properties (or latent-hydraulic materials):**
13 These materials have an intermediate Ca content (between clinkers and pozzolanic
14 materials) and can therefore react weakly with water. The main role of the activator
15 is to increase the pH of the solution. Vitrified blast furnace slag and calcium fly ash
16 (because of their Ca content similar to that of slag) are among them.
- 17 • **Pozzolanic materials:** These materials have a low to very low Ca content and
18 therefore cannot react with water. The main role of the activator is to ensure the
19 supply of calcium necessary for the formation of hydrates. The main pozzolanic
20 materials are volcanic rocks, silica fume, siliceous fly ash and calcined clays, as well
21 as sedimentary materials of siliceous composition (gaize and diatomite).

22 This classification is summarized in the diagram in **Fig. 5**.

23 **ACKNOWLEDGMENTS**

1 The authors acknowledge financial support from France Ciment under grant PRS/21-05 and
2 ANRT under grant CIFRE n°2020/1139.

3 **REFERENCES**

- 4 1. Snellings, R., 2016, “Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious
5 Materials,” RILEM Tech. Lett., 1(0).
- 6 2. Antoni, M., Rossen, J., Martirena, F., and Scrivener, K., 2012, “Cement Substitution by
7 Combination of Metakaolin and Limestone,” Cem. Concr. Res., 42(12), pp. 1579–1589.
- 8 3. Scrivener, K., Avet, F., Maraghechi, H., Zunino, F., Ston, J., Hanpongpun, W., and Favier,
9 A., 2019, “Impacting Factors and Properties of Limestone Calcined Clay Cements (LC3),”
10 Green Mater., 7(1), pp. 3–14.
- 11 4. Scrivener, K., Martirena, F., Bishnoi, S., and Maity, S., 2018, “Calcined Clay Limestone
12 Cements (LC3),” Cem. Concr. Res., 114, pp. 49–56.
- 13 5. CEMBUREAU, 2016, 2015 Activity Report.
- 14 6. CEMBUREAU, 2020, 2019 Activity Report.
- 15 7. Scrivener, K. L., John, V. M., and Gartner, E. M., 2018, “Eco-Efficient Cements: Potential
16 Economically Viable Solutions for a Low-CO₂ Cement-Based Materials Industry,” Cem.
17 Concr. Res., 114, pp. 2–26.
- 18 8. hEN197-1 “Cement - Part 1: Composition, Specifications and Conformity Criteria for
19 Common Cements.”, CEN 2012.
- 20 9. nhEN197-5 “Cement - Part 5: Portland-Composite Cement CEM II/C-M and Composite
21 Cement CEM VI”, CEN 2021.
- 22 10. nhEN 197-6 “Cement - Part 6: Cement with Recycled Building Materials.”, CEN under
23 Publication.

- 1 11. Berodier, E., and Scrivener, K., 2014, “Understanding the Filler Effect on the Nucleation
2 and Growth of C-S-H,” *Journal of the American Ceramic Society*, 97(12), pp. 3764–3773.
- 3 12. Chatterji, S., Thaulow, N., and Christensen, P., 1982, “Puzzolanic Activity of Byproduct
4 Silica-Fume from Ferro-Silicom Production,” *Cem. Concr. Res.*, 12(6), pp. 781–784.
- 5 13. Snellings, R., Mertens, G., and Elsen, J., 2012, “Supplementary Cementitious Materials,”
6 *Rev. Mineral. Geochem.*, 74, pp. 211–278.
- 7 14. Taylor, H. F. W., 1997, *Cement Chemistry*, Thomas Telford.
- 8 15. Malhotra, V. M., 1989, *Matériaux complémentaires en cimentation pour le béton*, 86–8F.
- 9 16. Alexandre, J., and Sébilleau, J. L., 1988, *Le Laitier de Haut Fourneau : Élaboration,*
10 *Traitements, Propriétés, Emplois*, CTPL.
- 11 17. PREDIS, *Guide Technique Régional Relatif à La Valorisation Des Laitiers de Hauts*
12 *Fourneaux*.
- 13 18. Dron, Roger., 1984, *Structure et réactivité des laitiers vitreux*, LCPC, Paris.
- 14 19. Le Cornec, D., 2019, “Etude de La Structure Des Laitiers Vitriifiés de Hauts-Fourneaux et
15 de Leur Réactivité à l’eau En Milieu Basique,” *Thèse de doctorat en Sciences*, Sorbonne
16 *Université*.
- 17 20. Jacquemot, F., 2014, “Accélération du durcissement des liants à base de laitier de haut
18 fourneau pour les produits préfabriqués en béton,” *Thèse de doctorat en Sciences*, Université
19 *de Lille 1*.
- 20 21. Newlands, K. C., Foss, M., Matchei, T., Skibsted, J., and Macphee, D. E., 2017, “Early
21 Stage Dissolution Characteristics of Aluminosilicate Glasses with Blast Furnace Slag- and Fly-
22 Ash-like Compositions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, 100(5), pp. 1941–1955.

- 1 22. Xiao, Y., and Lasaga, A. C., 1994, “Ab Initio Quantum Mechanical Studies of the Kinetics
2 and Mechanisms of Silicate Dissolution: H⁺(H₃O⁺) Catalysis,” *Geochim. Cosmochim. Acta*,
3 58(24), pp. 5379–5400.
- 4 23. Xiao, Y., and Lasaga, A. C., 1996, “Ab Initio Quantum Mechanical Studies of the Kinetics
5 and Mechanisms of Quartz Dissolution: OH⁻ Catalysis,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, 60(13),
6 pp. 2283–2295.
- 7 24. Gartner, E. M., and Macphee, D. E., 2011, “A Physico-Chemical Basis for Novel
8 Cementitious Binders,” *Spec. Issue 13th Int. Congr. Chem. Cem.*, 41(7), pp. 736–749.
- 9 25. Chapelle, J., 1958, “Attaque Sulfocalcique Des Laitiers et Pouzzolanes,” *Rev. des*
10 *Matériaux de Construction*, (511, 512, 513, 514–515, 516).
- 11 26. “Infociments 2019 - L’essentiel”, <https://www.infociments.fr/chiffres-cles>.
- 12 27. Burteaux, M., 1995, *Laitiers de Haut Fourneau*, Ed. Techniques Ingénieur.
- 13 28. Lea, F. M., Lea, F. M., and Hewlett, P. C., 1998, *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete*,
14 Arnold.
- 15 29. Lawrence, C. D., 1998, “4 - The Constitution and Specification of Portland Cements,”
16 *Lea’s Chemistry of Cement and Concrete (Fourth Edition)*, P.C. Hewlett, ed., Butterworth-
17 Heinemann, Oxford, pp. 131–193.
- 18 30. MPA mortar industry association, 2013, “Learning Text Part 02 - Cementitious Materials.”
- 19 31. Taylor, J., ed., *The Building Conservation Directory: 2003*.
- 20 32. Halstead, W. J., and Crumpton, C. F., 1986, *Use of Fly Ash in Concrete*, Transportation
21 Research Board, National Research Council, Washington, D.C.
- 22 33. “Fumée de silice : l’addition incontournable pour des bétons durables,” *Infociments*,
23 <https://www.infociments.fr/la-fumee-de-silice-laddition-incontournable-pour-des-betons->
24 durables.

FIGURES

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18

List of Figures:

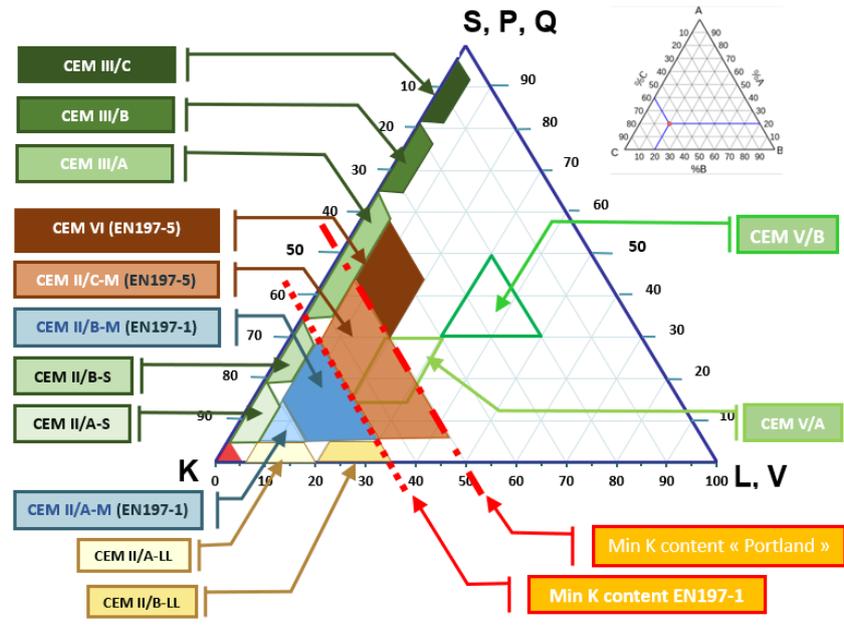
Fig. 1 – Ternary plot of standardized common cements compositions according to EN197-1 and EN197-5.

Fig. 2 - Potentially Hydraulic Materials (PHMs) represented in the ternary diagram CaO-SiO₂-Al₂O₃ (in weight%), from Snellings et al.¹³.

Fig. 3 – Gibbs free energy levels of the {glassy slag + water}, {crystallized slag + water} and hydrates systems and the corresponding free energy of reaction, modified from Dron¹⁷.

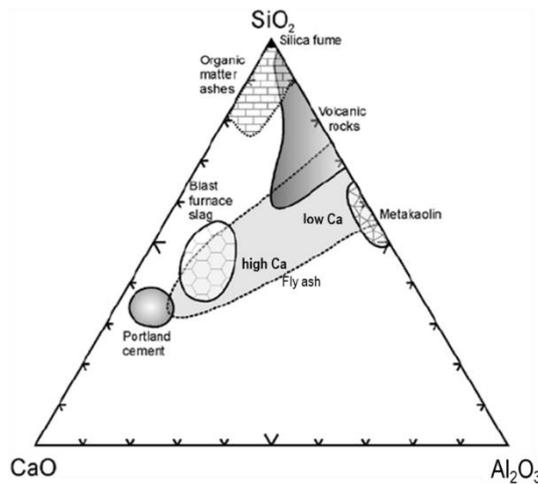
Fig. 4 – Schematic representation of the early-stage dissolution of a calcium aluminosilicate model glass in diluted neutral and alkaline solutions, from Newlands et al.²⁰.

Fig. 5 – Proposed classification of Potentially Hydraulic Materials (PHMs) and description of the different reactivity pathways. Dotted arrows indicate slow reaction kinetics.



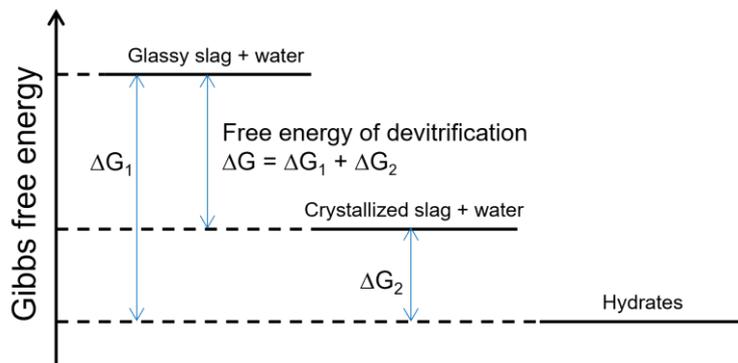
1

2 Fig. 1– Ternary plot of standardized common cements compositions according to EN197-1 and
 3 EN197-5.

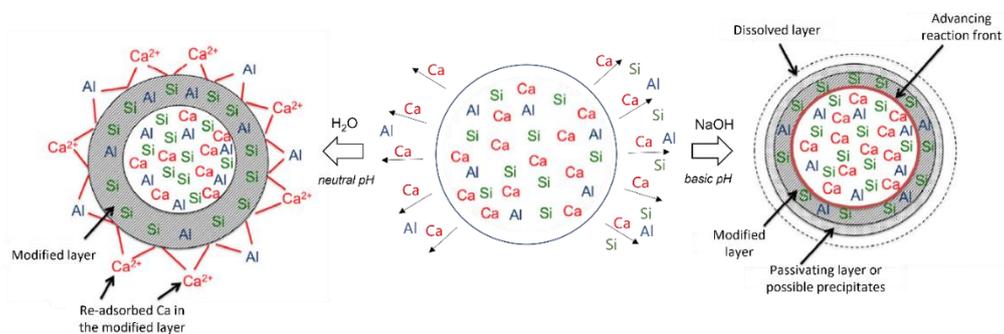


4

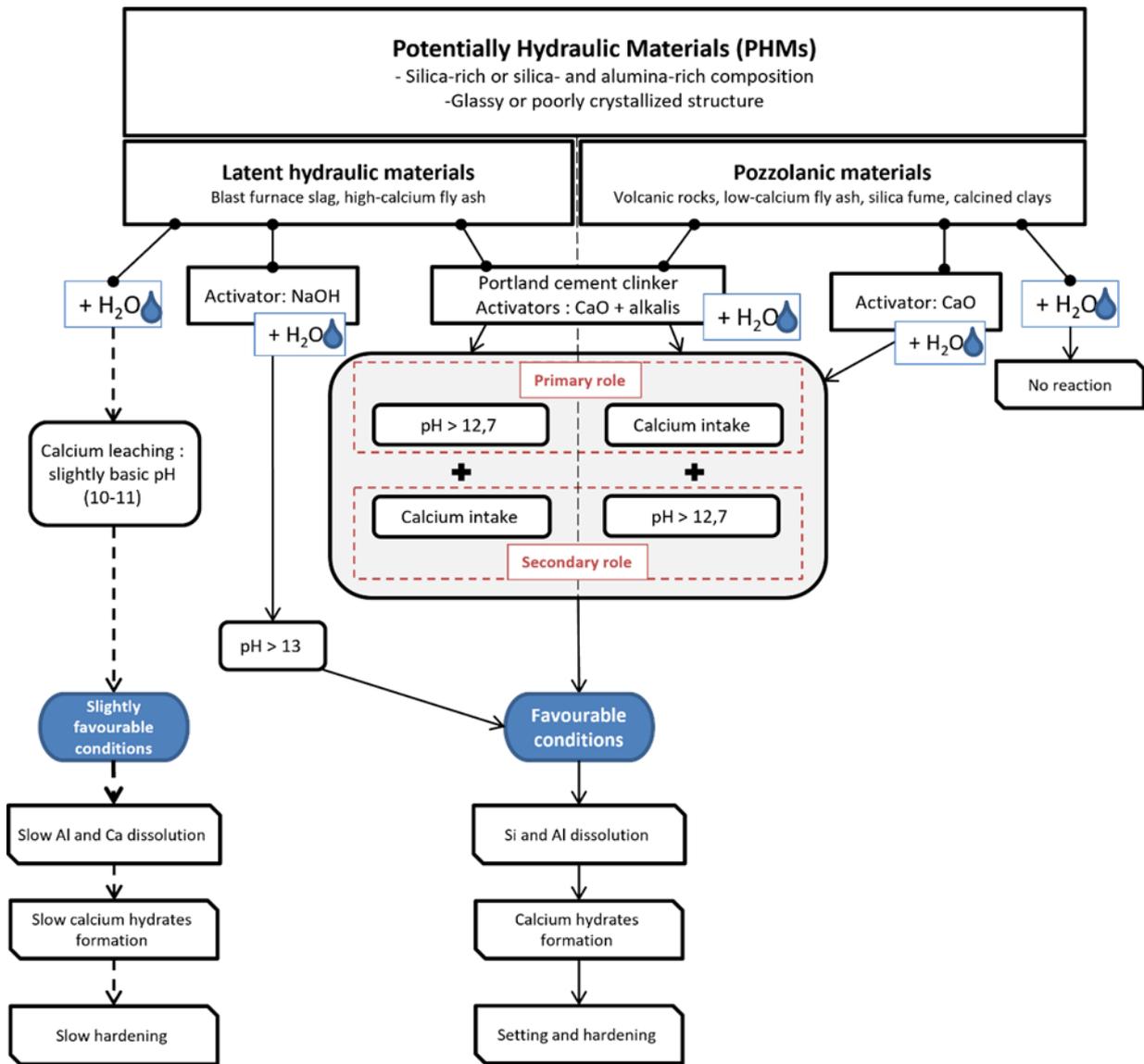
5 Fig.2 - Potentially Hydraulic Materials (PHMs) represented in the ternary diagram CaO-SiO₂-
 6 Al₂O₃ (in weight%), from Snellings et al.¹³.



1
 2 Fig. 3– Gibbs free energy levels of the {glassy slag + water}, {crystallized slag + water} and
 3 hydrates systems and the corresponding free energy of reaction, modified from Dron¹⁷.



4
 5 Fig. 4– Schematic representation of the early-stage dissolution of a calcium aluminosilicate
 6 model glass in diluted neutral and alkaline solutions, from Newlands et al.²⁰.



1

2 Fig. 5– Proposed classification of Potentially Hydraulic Materials (PHMs) and description of

3 the different reactivity pathways. Dotted arrows indicate slow reaction kinetics.

2.3 Conclusion à l'article

La nouvelle notion de Matériaux à Hydraulicité Potentielle (MHP) proposée distingue les "SCMs" réactifs en deux catégories : les matériaux à hydraulicité latente (tels que les laitiers de haut fourneau et les cendres volantes calciques) et les matériaux pouzzolaniques (fumée de silice, argiles calcinées, cendres volantes siliceuses...). Les MHP sont des matériaux de composition silico-alumineuse et de structure vitreuse ou mal cristallisée. Leur caractère hydraulique s'exprime en présence d'un activateur lorsque les conditions favorables à la réaction d'hydratation permettant la prise et le durcissement du matériau sont atteintes. Leur différenciation réside dans le rôle principal de l'activateur. Pour les matériaux à hydraulicité latente, l'activation vise principalement à augmenter le pH pour permettre la dissolution rapide du matériau. Pour les matériaux pouzzolaniques, l'ajout de chaux permet d'assurer principalement un apport en calcium, permettant la formation des hydrates, puis, garantis un milieu basique ($\text{pH} > 12,7$) nécessaire à la dissolution du matériau. Cette classification distingue donc les matériaux à hydraulicité latente, ayant une teneur en Ca intermédiaire (entre les clinkers et les matériaux pouzzolaniques), des matériaux pouzzolaniques, à faible teneur en Ca, nécessitant un apport externe de calcium pour réagir.

Le chapitre suivant constitue un état de l'art plus détaillé sur les mécanismes généraux de la réactivité des MHP, en se focalisant principalement sur les métakaolins.

Chapitre 3

Mécanismes généraux de la réactivité des MHP

D'après Raverdy et al., «Selon la nature et la provenance du matériau pouzzolanique, les deux caractéristiques essentielles des pouzzolanes, qui sont la fixation de la chaux en présence d'eau et l'aptitude à constituer des produits à propriétés liantes, sont plus ou moins marquées. Il importe donc pour l'utilisateur de connaître avec le maximum d'exactitude la réactivité du matériau utilisé, afin de déduire les performances que le ciment CPJ [ciment Portland composé], constitué avec lui, pourra atteindre à une échéance donnée» [19].

L'aptitude d'un MHP à être utilisé en tant que substitut au clinker de ciment Portland repose sur sa réactivité. Parmi les MHP, on distingue les matériaux à hydraulité latente qui ont la capacité de prise hydraulique à long terme (du fait de leur teneur en Ca), des matériaux pouzzolaniques qui ne peuvent faire prise qu'en présence d'un ajout de chaux (Ca(OH)_2). Dans un souci de cohérence, bien que l'on distingue les matériaux pouzzolaniques des matériaux à hydraulité potentielle, on conservera le terme de "réactivité" pour qualifier la réactivité des MHP vis-à-vis de l'eau. C'est d'ailleurs le terme retenu dans le projet de norme prEN 196-12 : "Réactivité des constituants du ciment - Méthodes de détermination de la chaleur d'hydratation et de la teneur en eau liée". Dans la littérature, la réaction lors de laquelle les matériaux MHP réagissent avec l'eau et la chaux pour former des hydrates liants est appelée "réaction pouzzolanique" (indépendamment du type de réactivité : hydraulité latente/pouzzolanité). Dans un souci de cohérence avec la littérature, l'utilisation du terme "réaction pouzzolanique" sera conservée dans cette étude.

La qualification de chacun des mécanismes réactionnels spécifique à chacun des matériaux (pouzzolanique ou hydraulité latente) requiert une compréhension détaillée des caractéristiques physiques et chimiques associées à chacun de ces matériaux. Ainsi, l'étude de la réactivité des MHP requiert une compréhension approfondie des mécanismes complexes intervenant lors de la réaction pouzzolanique dont les explications au niveau chimique et physique

sont encore assez limitées. Celles-ci sont développées par la suite. Il existe aujourd'hui peu de bibliographie étudiant les mécanismes de cette réaction. La plupart des études se penchent uniquement sur les conséquences de cette réactivité sur les propriétés finales des matériaux.

3.1 Réaction pouzzolanique

Les mécanismes de la réaction pouzzolanique varient selon le type de matériau. Cependant, le même phénomène global est observé dans tous les cas. Dans le mélange réactionnel {MHP-chaux-eau}, la dissolution de la chaux provoque une élévation du pH, permettant de solubiliser les phases siliceuses et alumineuses du MHP [20]. La silice et l'alumine se "recombinent" avec la Portlandite (chaux hydratée $\text{Ca}(\text{OH})_2$) pour former des silicates et aluminates de calcium hydratés aux propriétés liantes, semblables aux produits d'hydratation du clinker de ciment Portland. Ces mécanismes de dissolution-précipitation permettent d'assurer la poursuite de la réaction pouzzolanique jusqu'à épuisement du MHP ou de la Portlandite[21].

Il est communément admis que les phases réactives présentes dans les matériaux à hydraulicité potentielle sont la silice amorphe et l'alumine. En utilisant les notations cimentaires, la réaction pouzzolanique peut donc être schématisée de la manière suivante, les compositions des MHP (AS), des C-S-H et des C-A-H étant variables : [22]



Dans le mélange {MHP-ciment-eau}, l'hydratation du ciment assure l'élévation du pH et la production de Portlandite nécessaires au déclenchement de la réaction pouzzolanique.

3.1.1 Cinétique de la réaction pouzzolanique

Il existe peu d'informations sur la cinétique de la réaction pouzzolanique dans les ciments mixtes. Ceci est dû au fait que la réaction d'hydratation du clinker de ciment et la réaction pouzzolanique ont lieu de manière simultanée et sont interdépendantes. C'est pourquoi la plupart des études se limitent à l'étude de la réaction pouzzolanique dans le système {MHP-chaux-eau}.

La réaction pouzzolanique étant exothermique, elle peut être reliée au dégagement de chaleur mesuré au cours de la réaction. La courbe de dégagement de chaleur obtenue lors d'une réaction de la silice avec de la Portlandite est représentée sur la figure 3.1. Dans leur tentative de synthèse sur la réaction pouzzolanique, Snellings et al. ont divisé la réaction en trois étapes [22], qui rappellent les étapes de la réaction d'hydratation du ciment.

- **Étape I** : La première étape, juste après le mélange avec l'eau, est l'étape de **dissolution initiale**. Elle dure quelques minutes. Elle est caractérisée par un pic de dégagement de chaleur, reliée à la libération rapide des Si en solution.

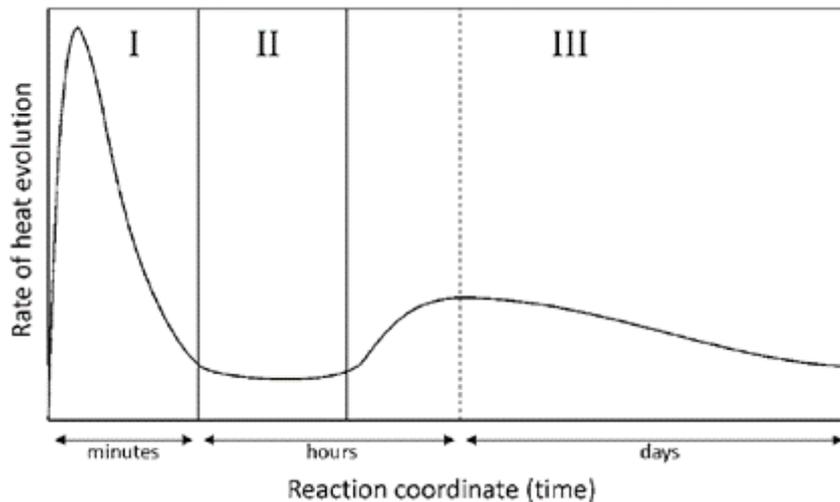


FIGURE 3.1 Courbe schématisant l'évolution du dégagement de chaleur lors de la réaction pouzzolanique de la silice avec la portlandite [22]

- **Étape II** : C'est l'étape d'**induction**, pendant laquelle aucune activité n'est détectée. Très peu, voir aucun dégagement de chaleur n'est mesuré sur une période allant de quelques heures à quelques jours. La chute brutale de la vitesse de dissolution pourrait s'expliquer, comme dit précédemment, par la formation d'une couche protectrice autour du matériau [23, 22] ou par de faibles degrés de sursaturation ou sous saturation de la solution respectivement par rapport aux hydrates qui précipitent ou aux anhydres qui se dissolvent.
- **Étape III** : C'est l'étape au cours de laquelle se déroule la **réaction principale** : la plupart des hydrates se forment et se développent. Elle est caractérisée par un nouveau dégagement de chaleur puis par une baisse de la réaction à partir d'un certain temps. Sa durée est indéterminée, elle peut parfois s'étendre jusqu'à des dizaines d'années. Certaines études semblent indiquer que les précipités de type C-(A)-S-H enveloppent les grains du MHP et que la réaction est alors limitée par la diffusion des ions à travers cette couche. La réaction pouzzolanique est également fortement limitée par la réaction d'hydratation du clinker. C'est en effet l'hydratation du clinker qui libère la chaux Ca(OH)_2 et les alcalins, qui activent le MHP. [24].

3.1.2 Dissolution des phases siliceuses et alumineuses

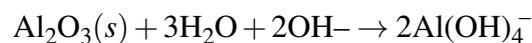
Il est communément admis que la réaction pouzzolanique est limitée initialement par la dissolution de la silice [25, 22]. Jusqu'à très récemment, les études se sont principalement focalisées sur la dissolution des phases siliceuses des MHP mais avec l'intérêt croissant pour les métakaolins, riches en Al, l'attention se porte de plus en plus sur la dissolution des phases alumineuses. Une meilleure compréhension des cinétiques de dissolution et des mécanismes impliqués est essentielle à l'étude de la réactivité de ces matériaux.

Il existe aujourd'hui peu d'études sur les cinétiques de dissolution des MHP dans les ciments [26]. Dans le domaine des géopolymères, la dissolution des « matériaux à activation alcaline » et notamment celle des métakaolins en milieu alcalin ont fait l'objet de nombreuses recherches [27, 28, 29, 30]. Cependant, pour ce genre d'application, le pH de la solution est plus élevé que celui de la solution obtenue lors de l'hydratation d'un ciment pouzzolanique. La dissolution des minéraux et des verres siliceux et silico-alumineux a également fait l'objet de nombreuses études notamment en géologie, où la dissolution de la silice intervient dans de nombreux processus géochimiques (tels que l'altération des sols), ou dans le domaine du stockage de déchets nucléaires [31, 32, 33, 34, 35, 36, 37]. Ces nombreuses études servent de point de départ à l'étude des mécanismes de dissolution des matériaux à hydraulité potentielle (MHP).

Mécanismes de dissolution

La dissolution des phases siliceuses et alumineuses des MHP est principalement dépendante des paramètres physiques et chimiques caractérisant la solution interstitielle du système. Les expériences montrent que les taux de dissolution sont fortement influencés par le pH de la solution, son degré de saturation par rapport aux phases qui se dissolvent et de la présence d'activateurs/inhibiteurs [24, 26, 38]. Dans le cas des ciments, la basicité de la solution interstitielle favorise la dissolution de la silice et de l'alumine des MHP. Dans les systèmes {chaux-MHP} ou {ciment Portland-MHP}, l'ajout d'eau provoque la dissolution rapide de la chaux ou du clinker de ciment Portland responsable d'une augmentation du pH. Le pH atteint par la solution est généralement de 12,4 pour les systèmes {chaux-MHP} et atteint des valeurs supérieures à 13,7 pour les systèmes à base de ciment Portland, notamment grâce aux alcalins présents dans le clinker [22]. Des études sur des pâtes ciment-métakaolins ont montré qu'une plus grande quantité d'alcalins dans le ciment peut favoriser la réactivité du métakaolin [39].

Dans le cas du métakaolin, la dissolution du matériau peut être principalement décrite par les réactions suivantes [40, 41, 38] :



La dissolution du métakaolin implique la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al via une réaction d'hydrolyse. Cette réaction est favorisée par la présence des anions OH^- en solution [30].

Cinétique de dissolution en milieu basique

La structure amorphe des matériaux a son importance dans la cinétique de dissolution. Des études montrent, par exemple, que la silice amorphe a un taux de dissolution 10 fois plus élevé que son équivalent cristallin, le quartz, dans les mêmes conditions [42]. Des calculs ab initio

sur l'hydrolyse des liaisons Si-O-Si dans des verres siliceux ont pu établir le lien entre la connectivité des Si et le taux de dissolution des Si en milieu basique. Les résultats indiquent que plus la connectivité des Si est faible, plus l'énergie d'activation de la réaction d'hydrolyse est faible et plus la solubilité des Si est élevée. [43, 44]. Dans les structures amorphes, la connectivité des Si est plus faible que dans les structures cristallines. De manière analogue, la métakaolinite, de structure amorphe, se dissout plus rapidement que la kaolinite (de structure cristallisée) en milieu basique [45].

Garg et Skibsted [46] ont étudié la dissolution de la kaolinite et de la montmorillonite calcinées à différentes températures, dans une solution de NaOH à pH 13 et dans un système très dilué ($l/s = 4000$). Les taux de dissolution de Si et Al sont respectivement 4 et 12 fois plus élevés dans la kaolinite que dans la montmorillonite calcinée (pour des températures de calcinations différentes, optimisées en fonction de l'argile). La différence de comportement en dissolution peut s'expliquer par la différence de structure entre les deux argiles. La structure de la montmorillonite est constituée d'un empilement de feuillets TOT (tétraèdre/octaèdre/tétraèdre), ce qui signifie que la couche octaédrique d'Al est insérée entre deux couches tétraédriques de Si. La kaolinite, quant à elle, possède une structure de type TO. Le fait que la couche O d'Al soit insérée entre deux couches T dans la montmorillonite calcinée pourrait alors inhiber l'hydrolyse des liaisons Al-O-Si. Cette différence pourrait également s'expliquer par le plus fort taux de désordre dans la kaolinite calcinée (métakaolinite), qui peut se refléter également dans les différences de comportement observées en fonction de la température de calcination, ou par le rapport Al/Si plus important [46]. Des calculs *ab initio* sur des clusters de verres d'aluminosilicates ont en effet montré que l'augmentation du rapport Al/Si du verre provoque une augmentation de la longueur des liaisons Si-O, favorisant ainsi l'hydrolyse des liaisons Al-O-Si [47]. De plus, les analyses par RMN-MAS de Al^{27} réalisées sur le métakaolin calciné à 700 et 900°C, avant et après dissolution, montrent une diminution de l'intensité du pic de résonance de l'Al en coordinence 5 (surtout pour l'échantillon calciné à 900°C). Comme l'analyse RMN de la montmorillonite calcinée ne met pas en évidence la présence d' $^{[5]}Al$, les auteurs suggèrent que la dissolution préférentielle des Al en coordinence 5 ($^{[5]}Al$) pourrait donc être à l'origine des taux de dissolution plus importants de la kaolinite calcinée.

Toutes les études ne sont pas d'accord sur le comportement en dissolution des métakaolins en solution basique [38]. Dans certains cas, une dissolution congruente est observée (rapport Al/Si proche de 1) [48, 49, 27]. Dans d'autres études, on constate une dissolution préférentielle de Al par rapport à Si [46, 40, 41]. Le ratio Al/Si peut varier avec le temps, certains auteurs ont obtenu une dissolution initiale très fortement incongruente, qui devient ensuite congruente [29, 50] et il peut également dépendre de la température de calcination des argiles [46]. À l'inverse, pour des solutions très basiques (5 et 8 M NaOH), la dissolution préférentielle des Si a pu être observée [41, 50]. Ces différences pourraient s'expliquer par les différences notables des paramètres utilisés entre les différentes études : solution (nature, pH, concentration), rapport l/s , température et propriétés du métakaolin (finesse, composition, etc ...).

Des auteurs suggèrent d'autres explications à la dissolution préférentielle des Al du métakaolin. La précipitation rapide des C-S-H en surface du métakaolin pourrait inhiber la dissolution des Si [51] ou bien l'adsorption des Al sur des régions du métakaolin riches en Si, inhibant ainsi la solubilité des Si (voir l'effet retardateur des Al décrit plus loin 3.2.2).

La composition chimique des métakaolins, leur structure, leur surface spécifique, leur cristallinité/présence de défauts et leurs propriétés chimiques de surface, l'environnement local des atomes, sont autant de paramètres qui peuvent avoir une influence sur leur taux de dissolution en milieu basique et donc sur leur réactivité pouzzolanique [46, 38, 29].

3.2 Effet des MHP sur la cinétique d'hydratation du ciment aux jeunes âges

Dans un mélange {ciment-MHP-eau}, des interactions mutuelles entre le ciment et les matériaux à hydraulité potentielle entrent en jeu. De plus, du fait de leur structure amorphe, le suivi du degré de la réaction pouzzolanique des MHP est complexe. En début de réaction (avant 2 jours), on considère que les MHP agissent principalement comme des fillers inertes et la réaction pouzzolanique n'a pas (ou quasiment pas) lieu. Lors des mesures de réactivité, on peut avoir des difficultés à séparer l'effet physique (effet filler) de l'effet chimique (hydraulité potentielle) [52].

3.2.1 Effet filler

Aux premiers stades de l'hydratation, la présence physique d'un matériau minéral finement divisé dans un ciment Portland peut avoir un effet accélérateur sur la réaction d'hydratation du ciment et contribuer à une prise rapide du ciment. Cette accélération est attribuée à cette présence physique de particules fines non réactives appelée effet filler.

Il s'agit tout d'abord d'un effet de remplissage des interstices entre les grosses particules. Un calcul géométrique issu des règles de Pauling sur les rapports entre les rayons ioniques des anions et des cations montre que pour des particules sphériques en empilement hexagonal compact, cet effet de remplissage implique que le rapport des petites particules aux grosses particules est de 0,15 et de 0,22 pour un arrangement tridimensionnel tétraédrique. Pour un empilement cubique, comme pour une coordinence octaédrique, ce rapport est de 0,414. Le second effet repose sur la notion de nucléation, précisément liée au rapport de taille des particules précédemment cité.

Plusieurs phénomènes peuvent expliquer cet effet [52, 24, 53] :

- La substitution du clinker par un MHP (considéré comme non réactif aux jeunes âges) en conservant le ratio eau/clinker, implique une augmentation du degré de la réaction d'hydratation.

- La surface additionnelle, surtout apportée par les fines particules de MHP, favorise la nucléation et la croissance des C-S-H.
- Le cisaillement entre les particules, favorisé par de faibles distances interparticulaires, pourrait être à l'origine de l'accélération de la dissolution et de l'hydratation des grains de ciment [54].

L'effet filler a pour conséquence de diminuer la période d'induction de l'hydratation du ciment et donc d'accélérer la dissolution des C_3S du clinker et la précipitation des hydrates. Ce phénomène est d'autant plus important que la surface spécifique du matériau ajouté est grande, comme c'est souvent le cas pour des MHP comme les métakaolins.

L'ajout de MHP influe sur l'hydratation des aluminates du clinker (cf tableau 1.2) [18, 55, 56, 57]. La plus forte croissance des C-S-H pourrait favoriser l'adsorption des sulfates, issus des sulfates de calcium du ciment, à la surface des hydrates et provoquerait un épuisement plus rapide des sulfates en solution. Ainsi, le pic de chaleur lié à la dissolution des aluminates du clinker à l'issue de la formation de l'ettringite ($(Ca_3Al(OH)_6)_2 \cdot 3SO_4 \cdot 26H_2O$) survient plus tôt et de manière plus intense (voir figure 3.2). Pour de forts taux de remplacement, l'épuisement des sulfates suivi de la réaction des aluminates du clinker peut avoir lieu avant la réaction principale liée à l'alite (système sous-sulfaté). Ceci peut conduire à une prise anormale trop rapide, et avoir des conséquences négatives sur la résistance mécanique du ciment [58]. L'utilisation des MHP entraîne un ajustement nécessaire de la quantité de sulfates (i.e. l'optimum de sulfatage). La figure 3.2 illustre l'effet de l'ajout de différents types de métakaolin sur la réaction des aluminates du clinker et la production subséquente d'ettringite. La composition des MHP pourrait aussi jouer un rôle dans la cinétique d'hydratation du ciment. L'ajout de métakaolin riche en Al^{3+} pourrait favoriser la production rapide d'ettringite.

On observe des effets bien plus marqués pour le métakaolin commercial, de plus grande finesse, liés à un effet filler important [39]. Bien qu'aucun effet filler ne soit observé aux jeunes âges pour les ciments substitués à 10, 20 et 30% par un métakaolin industriel 'commun' (constitué initialement à 30% de mica et 25% de kaolinite), plus pauvre en kaolinite calcinée (métakaolinite), et de finesse similaire au ciment Portland C1, on observe un effet important sur le pic de la réaction des aluminates C_3A , qui est décalé vers la gauche et qui s'intensifie à mesure que le taux de remplacement augmente. Beuntner et al. attribuent plutôt cet effet aux propriétés chimiques de surface du matériau [39]. Les interactions entre les MHP et les C_3A nécessitent des études plus approfondies.

Le fort pouvoir d'adsorption, lié aux propriétés de surface du métakaolin (notamment leur charge de surface), pourrait également venir perturber les cinétiques de réaction [59]. Scherb et al. [59] ont étudié la dissolution de différentes argiles calcinées dans des systèmes sans clinker (Portlandite-argile calcinée). Ils suggèrent que des ions calcium et/ou des composés sulfates-calcium sont adsorbés en surface des argiles calcinées. Ce phénomène peut expliquer

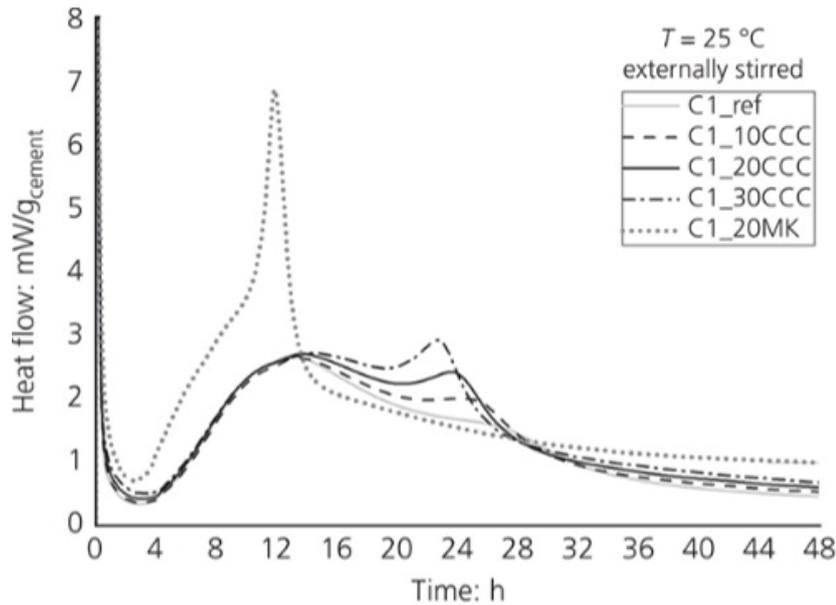


FIGURE 3.2 Évolution du flux de chaleur en fonction du temps pour différents ciments substitués à 10, 20 et 30 % de métakaolins de différentes qualités, obtenue par calorimétrie isotherme. *C1_ref* : Ciment Portland, *C1_X(CCC/MK)* : Ciment Portland substitué à X % d'un métakaolin industriel "commun" CCC (constitué initialement à 30 % de mica et 25 % de kaolinite) ou d'un métakaolin industriel de haute pureté MK. Le métakaolin CCC a une finesse similaire à celle du ciment Portland C1 et le métakaolin MK est plus finement broyé. [39].

une accélération de la consommation de la Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) et l'épuisement plus rapide des sulfates.

3.2.2 Effet retardateur de l'Aluminium

Des études ont montré que la forte concentration d' Al^{3+} en solution, liée à la dissolution du métakaolin, inhibe la nucléation et la croissance des C-S-H et provoque alors un ralentissement de la réaction d'hydratation du clinker aux jeunes âges [60, 58]. C'est la raison pour laquelle, pour des taux de remplacement élevés (>10%), Lapeyre et al. ont observé une forte diminution de l'effet filler du métakaolin sur l'hydratation de l'alite (C_3S), tandis que pour des taux de remplacement de 10%, une accélération de celle-ci est observée [60].

3.2.3 Bilan sur l'influence des MHP sur l'hydratation des ciments aux jeunes âges

Les MHP peuvent donc avoir des influences qui s'opposent sur l'hydratation des ciments aux jeunes âges. Celles-ci dépendent de leurs compositions chimiques, de leurs surfaces spécifiques, de leurs propriétés de surface, du taux de remplacement du clinker et également de la composition en sulfates et en C_3A du clinker. La multiplicité des paramètres rentrant en

jeu dans les réactions font de la cinétique d'hydratation des ciments pouzzolaniques un sujet complexe et encore mal maîtrisé.

3.3 Les produits de la réaction pouzzolanique : C-S-H, C-A-S-H

Comparées au ciment Portland, les performances mécaniques des ciments aux MHP aux jeunes âges sont généralement plus faibles du fait de la diminution de la quantité de clinker. L'effet de la réaction pouzzolanique sur les propriétés mécaniques des ciments est surtout observable aux temps plus longs, généralement au bout de quatorze ou vingt-huit jours, plus exceptionnellement à partir de sept ou deux jours. La réaction pouzzolanique est à l'origine de la formation de produits d'hydratation supplémentaires. Ceux-ci sont semblables à ceux de l'hydratation du ciment Portland, mais la présence de MHP complexifie le cortège d'hydrates produits et a un impact sur leurs compositions chimiques, leur morphologie et leurs proportions relatives. Par conséquent, les propriétés mécaniques du matériau final vont aussi être affectées.

Les C-S-H formés lors de la réaction pouzzolanique ont un ratio C/S plus faible que ceux formés lors de l'hydratation du clinker de ciment, car la teneur en Ca des MHP est plus faible que celle du ciment Portland. De plus, pour les matériaux MHP alumino-siliceux, le faible rapport C/S facilite l'incorporation des Al au sein des C-S-H, qui se substituent partiellement aux Si pour former des produits de type C-A-S-H. La formation de ces produits est favorisée par une augmentation de la concentration des Al en solution et du ratio Si/Ca des C-S-H [61, 52, 62]. La composition des hydrates varie en fonction du temps et du degré de réaction du MHP. Pour les métakaolins, plus riches en Al^{3+} , on peut observer la formation de strätlingite ($2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 8H_2O$) aux longues échéances, après épuisement de la quasi-totalité de la portlandite [61, 49, 58].

Ces dernières années, les progrès en modélisation thermodynamique des systèmes {MHP-ciment} ont permis de prédire les assemblages de phases et les compositions des produits formés, en fonction de la composition du système de départ, lors de la réaction d'hydratation de ciments mixtes. En général, les modélisations permettent une bonne estimation des phases formées, mais une meilleure compréhension des phénomènes d'incorporation des Al est nécessaire [52].

3.4 Influence du taux de remplacement du clinker de ciment Portland

Le taux de remplacement est un facteur important, car plus celui-ci est élevé, plus les réductions d'émissions de CO_2 seront importantes. Cependant, à partir d'un certain taux de remplacement,

les résistances mécaniques des ciments tendent à diminuer. Pour des taux de remplacement trop élevés, les cinétiques de réaction peuvent être globalement ralenties [52]. De plus, pour les argiles calcinées, de par leur fort pouvoir absorbant et leur grande surface spécifique, la demande en eau a tendance à augmenter avec le taux de remplacement [63, 64], ce qui implique des difficultés de maniabilité et de mise en place des matériaux.

Beaucoup d'études ont tenté d'estimer le taux de remplacement optimal du clinker de ciment Portland par le métakaolin. Les résultats regroupés dans une revue bibliographique [65] montrent que les taux optimaux de métakaolin dans des ciments pouzzolaniques, de type (argile calcinée + clinker), sont généralement compris entre 10 et 20 %, et que la plupart des études obtiennent les meilleures résistances mécaniques à 28 jours pour des taux de remplacement de 20 %. Le taux de remplacement optimal dépend essentiellement de la rhéologie éventuellement améliorée à l'aide des plastifiants ou super-plastifiants réducteurs d'eau, mais également de la composition chimique du métakaolin ainsi que des paramètres de sa calcination.

La plupart des études utilisant des kaolins naturels de moindre pureté contenant environ 40 % de kaolinite et calcinés à des températures optimales [66, 67, 68, 69] obtiennent des résistances mécaniques supérieures à celle du ciment Portland, pour des taux de remplacement allant de 10 à 30 % en masse. Zhao et al. obtiennent des résistances mécaniques à 28 jours comparables à celle du ciment Portland seul pour des ciments contenant 40 % de métakaolin obtenu à partir d'un kaolin constitué d'un mélange de kaolinite (40 %), de quartz et de muscovite [69].

Samet et al. [70] ont simulé l'effet du taux de remplacement du clinker par les métakaolins sur les résistances mécaniques de ciments mixtes formés à partir d'un métakaolin (obtenu à partir d'un kaolin tunisien composé à 72 % de kaolinite et 25 % de quartz). Les résultats ont montré que les résistances mécaniques ont tendance à diminuer avec le taux de remplacement du clinker de ciment Portland. Cette diminution peut être expliquée par une plus grande fraction de matériaux non argileux (tels que le quartz), qui ne contribuent pas au développement des propriétés mécaniques du ciment. D'après leurs simulations, une façon d'augmenter le taux de remplacement, sans pour autant diminuer la résistance mécanique d'un ciment mixte, pourrait être d'augmenter la finesse du métakaolin. Un optimum est obtenu pour un taux de remplacement de 30 % et une finesse de $7700 \text{ cm}^2/\text{g}$.

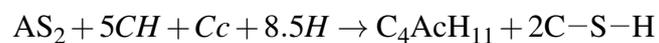
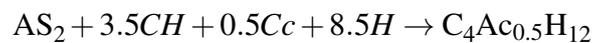
Des taux de remplacement plus élevés, allant jusqu'à 50 %, peuvent être atteints pour des mélanges ternaires LC³ à base de clinker, de calcaire et d'argiles calcinées, tout en garantissant des propriétés mécaniques équivalentes, voire supérieures [71] et une durabilité exceptionnelle [72, 73].

3.5 Ciments LC³ : effets synergétiques entre le calcaire et les argiles calcinées

Les ciments composés d'une combinaison de ciment Portland, d'argiles calcinées, de calcaire et de gypse, ont été dénommés « ciments LC³ (Limestone Calcined Clay Cement) » [71]. En plus de la réaction pouzzolanique entre le clinker et les argiles calcinées, les effets synergétiques entre le calcaire et les argiles calcinées permettent d'atteindre des taux de remplacements du clinker de ciment Portland bien plus élevés que pour les argiles calcinées seules. Des performances mécaniques similaires, voire supérieures à celle du ciment Portland, sont obtenues. Pour ce type de ciment, on atteint généralement des taux de remplacement de 50 % du clinker de ciment Portland, avec les LC³-50, constitués à 50 % de clinker, 30 % d'argile calcinée, 15 % de calcaire et 5 % de gypse, contre généralement 15 à 30 % de taux de remplacement pour les ciments binaires (clinker-argiles calcinées). Ces effets ont aussi été observés entre le calcaire et d'autres MHP tels que les laitiers, les cendres volantes ou les pouzzolanes naturelles. Les nombreux avantages de ce type de ciment ternaire ont suscité un fort intérêt de la communauté scientifique ces dernières années [74, 72, 79, 80, 71, 81, 82, 83, 84, 75, 76, 77, 78].

Le calcaire, ajouté en tant que constituant principal autre dans le clinker dans le ciment Portland permet d'améliorer les performances aux jeunes âges des ciments via l'effet filler, réduisant la période d'induction du clinker. Il peut également réagir avec les phases riches en alumines du clinker pour former des hydrates supplémentaires [72].

En présence d'argiles calcinées très riches en alumine, tel que le métakaolin, la réaction du carbonate de calcium CaCO₃ (Cc en notation cimentière) avec le métakaolin (AS₂) et la Portlandite (CH) est favorisée, et contribue à la formation d'hemicarboaluminates (Hc) de formule chimique Ca₄Al₂(CO₃)_{0.5}(OH)_{13.5}H₂O (C₄Ac_{0.5}H₁₂) et de monocarboaluminates (Mc) de formule chimique Ca₄Al₂(CO₃)(OH)₁₂·5H₂O (C₄AcH₁₁). Les réactions peuvent être décrites de la manière suivante [38] :



La formation des hemi- et mono-carboaluminates apparaît uniquement après épuisement des sulfates et n'est donc généralement pas observée au premier jour de réaction [85]. Les nouveaux précipités formés ont la capacité de combler les porosités existantes et de renforcer ainsi les résistances mécaniques des ciments [86]. La présence de carbonate de calcium réduit aussi l'activité de l'Al en solution et aurait donc pour effet de favoriser la dissolution du matériau pouzzolanique, évitant ainsi l'effet retardateur de l'Al et améliorant les performances des ciments aux jeunes âges par rapport à un ciment composé sans calcaire (voir 3.2.2) [87].

Les performances mécaniques à 1 jour restent généralement inférieures à celles du ciment Portland.

De plus, la formation d'hemi- et/ou de monocarboaluminates permet de stabiliser l'ettringite en consommant l'Al en solution et en limitant ainsi la conversion en monosulfoaluminates (Ms). Ceci a pour effet d'augmenter le volume des phases hydratées et la densité de la microstructure, permettant ainsi d'améliorer les performances mécaniques du ciment [87, 88]. Comme les monocarboaluminates sont plus stables, on peut observer, au cours du temps, la transformation des hemicarboaluminates Hc en monocarboaluminates Mc [84].

Antoni et al. ont obtenu des résistances mécaniques à 7 et 28 jours supérieures à celle d'un ciment Portland seul, pour un ciment LC³ composé à 30 % de métakaolin et 15 % de calcaire (correspondant à un taux de remplacement de 45 %) [87]. La réaction d'hydratation de ce type de ciment dépend fortement du métakaolin utilisé. Avet et Scrivener ont étudié des ciments LC³-50, pour différentes qualités de kaolins calcinés [84]. Pour des taux de kaolinite calcinée inférieurs à 65 %, la quantité de carboaluminates formés augmente avec le pourcentage de kaolinite calcinée. Pour des taux de kaolinite calcinée supérieurs à 65 %, une diminution de la réaction du clinker est observée dès 3 jours. Celle-ci s'explique par la taille réduite des pores et limite la formation de carboaluminates. Ce ralentissement de la réaction est illustré sur le graphique de la figure 3.3, qui représente l'évolution des résistances mécaniques en compression des ciments en fonction du taux de kaolinite calcinée et à diverses échéances (2, 7, 28 et 90 jours). À 28 et 90 jours, on observe qu'au-delà de 65 % de kaolinite calcinée, une augmentation du taux de kaolinite calcinée n'a que très peu d'impact sur les résistances mécaniques. De plus, les métakaolins composés à 40 % de kaolinite calcinée suffisent à obtenir des ciments LC³-50 aux performances mécaniques (à partir du 7^{ème} jour) supérieures à celle d'un ciment Portland seul. Par ailleurs, les résultats semblent indiquer que le pourcentage de kaolinite calcinée détermine principalement la réactivité des kaolins dans les ciments LC³, et ce indépendamment de la présence d'impuretés ou de minéraux secondaires. Le potentiel de ce type de ciment réside donc également dans cette possible valorisation des argiles de plus faible pureté, généralement peu utilisées pour d'autres applications et qui sont disponibles en grande quantité [80]. Comme le calcaire est peu cher et aussi présent en quantité abondante, les ciments LC³ présentent un fort potentiel à la fois sur le plan économique, technique (amélioration des performances mécaniques) et environnemental (réduction de la production de clinker donc de CO₂). De nombreux autres avantages ont pu être observés : parmi eux, une amélioration de la durabilité et de la résistance aux attaques chimiques, ainsi qu'une réduction de la perméabilité et des phénomènes d'efflorescence [89].

Des essais à l'échelle industrielle ont déjà été menés à Cuba en 2014 et en Inde, et des problèmes de maniabilité et carbonatation du béton ont été rencontrés [72]. Les essais et les recherches doivent donc se poursuivre afin d'améliorer d'optimiser les procédés et les propriétés

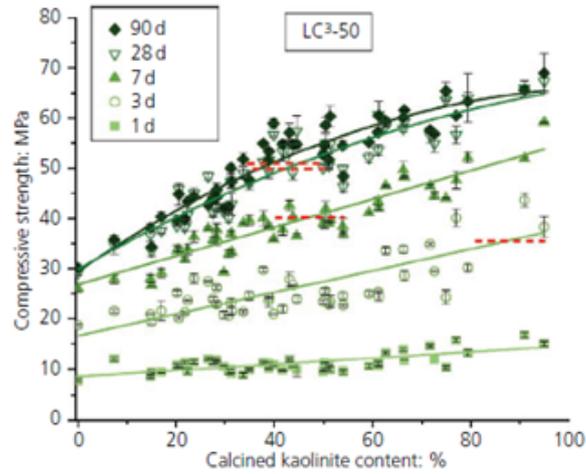


FIGURE 3.3 Évolution de la résistance mécanique des ciments LC³-50 à 1, 3, 7, 28 et 90 jours en fonction du pourcentage de kaolinite calcinée (métakaolinite). Les lignes pointillées représentent la résistance mécanique du ciment Portland seul à 3, 7, 28 et 90 jours [84].

des mélanges. De plus, une compréhension plus théorique des mécanismes réactionnels mis en jeu entre les différents matériaux est nécessaire.

Chapitre 4

Conclusion : orientation du travail de thèse

L'état de l'art de cette première partie a permis de présenter les différents Matériaux à Hydraulicité potentielle et de clarifier les mécanismes impliqués dans leur réactivité.

Les matériaux réactifs à l'eau sous certaines conditions, pouvant être utilisés en tant que constituant principal autre que le clinker, peuvent être qualifiés de Matériaux à Hydraulicité Potentielle (MHP). Une classification des MHP a été proposée dans le chapitre 2 de ce document, avec d'une part les matériaux à hydraulicité latente (laitiers et cendres volantes calciques) et d'autre part les matériaux pouzzolaniques (roches volcaniques, cendres volantes siliceuses, fumée de silice, argiles calcinées. . .). Les notions d'hydraulicité, d'hydraulicité latente et de pouzzolanité ont été clarifiées.

Ce travail bibliographique confirme les rôles essentiels du silicium et de l'aluminium dans les mécanismes de dissolution-précipitations impliqués dans la réactivité des MHP et plus particulièrement des métakaolins, riches en Al. Ces derniers sont les produits de calcination des kaolins (roches argileuses constituées principalement de kaolinite) entre 400 et 800°C. Ce bilan scientifique a permis de mettre en évidence le manque d'étude sur la dissolution des métakaolins dans les ciments et de manière plus générale, sur les mécanismes réactionnels de la réactivité à l'échelle microscopique.

Il apparaît clairement que la kaolinite calcinée (ou métakaolinite) se caractérise par une forte réactivité, notamment par sa capacité à se dissoudre plus rapidement que d'autres argiles calcinées. L'origine de cette réactivité et des différences de réactivité obtenues par rapport aux autres MHP ou aux autres argiles calcinées (montmorillonite, illite, etc ...) sont des questions complexes, liées à la multiplicité des paramètres intervenant dans les mécanismes réactionnels. Il semblerait d'une part que cette réactivité soit liée à son taux d'Al plus élevé, mais également à ses propriétés structurales particulières. Garg et Skibsted [46] ont montré pour la première

fois des preuves d'une possible implication de l'Al en coordinence 5 dans la forte réactivité de la métakaolinite. Le rôle de l'environnement local des Al, présents en coordinence 4 et 5 à l'issue de la calcination, dans les mécanismes de réactivité des métakaolins n'a pas été encore pleinement identifié.

L'intérêt des argiles calcinées, et plus particulièrement des métakaolins, a pu être reconfirmé, notamment en combinaison avec le calcaire pour la fabrication de ciments de type LC³. Ce type de ciment, qui repose sur les réactions additionnelles entre le calcaire et le métakaolin, ouvre la voie vers davantage de réduction du taux de clinker des ciments et vers la valorisation de kaolins de plus faible qualité, tout en garantissant des performances mécaniques suffisantes. La question du rôle de l'aluminium semble alors d'autant plus importante, car il est double : à la fois impliqué dans la réaction pouzzolanique et dans les réactions synergiques avec le calcaire.

Afin de mieux maîtriser l'utilisation des métakaolins calcinés dans les ciments, il apparaît donc nécessaire de mieux comprendre le rôle de l'aluminium dans la réactivité pouzzolanique des métakaolins et plus généralement la relation structure-réactivité. L'objectif de ce travail de thèse sera de répondre à cette problématique. Pour cela sept échantillons de kaolins ont été sélectionnés : deux échantillons de kaolinites de référence très pures et cinq échantillons de kaolins provenant de carrières d'Imerys aux compositions variables.

La grande variété d'argiles naturelles d'un point de vue chimique, minéralogique, physique (tailles de particules et surface spécifique) et structural (cristallinité) résulte en une diversité considérable d'argiles calcinées. D'autant plus que les paramètres de calcination (type de calcinateur, temps/vitesse/température de calcination) ont une influence importante sur leurs propriétés et par conséquent leur réactivité. Ce qui fait de l'étude des métakaolins un sujet multiparamétrique complexe. Il semblait donc nécessaire d'aborder séparément ce sujet. Un état de l'art sur la kaolinite et la transformation thermique de la kaolinite en métakaolin introduira donc la partie suivante, dédiée à l'étude de l'influence du traitement thermique sur les propriétés des kaolins.

Références de la partie A

- [1] *hEN197-1 Cement - Part 1 : Composition, Specifications and Conformity Criteria for Common Cements*. 2012 (Cité en page 3).
- [2] ADEME et al. *Plan de transition sectoriel de l'industrie cimentière en France : Rapport final*. 2021, p. 187 (Cité en page 4).
- [3] H.F.W. TAYLOR. *Cement Chemistry*. Thomas Telford, 1997. ISBN : 978-0-7277-2592-9 (Cité en pages 4-6).
- [4] Terry F NEWKIRK. "The Alkali Phases in Portland Cement Clinker". In : *Proc. of the 3rd Int. Symp. on the Chem. of Cem., London, 1952*. 1952 (Cité en page 5).
- [5] Harry WW POLLITT et Arthur W BROWN. "The Distribution of Alkalis in Portland Cement Clinker". In : *Proceedings of the 5th International Symposium on the Chemistry of Cement*. T. 1. 1968, p. 7-11 (Cité en page 5).
- [6] Fulvio J. TANG. *Optimization of Sulfate Form and Content*. Portland Cement Association, 1992. 39 p. Google Books : 7X5bGQAACAAJ (Cité en page 5).
- [7] Pierre BARRET et Danielle BERTRANDIE. "Fundamental Hydration Kinetic Features of the Major Cement Constituents : Ca_3SiO_5 and $\beta\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ". In : *Journal de Chimie Physique* 83 (1^{er} jan. 1986), p. 765-775. ISSN : 0021-7689. DOI : 10.1051/jcp/1986830765 (Cité en page 5).
- [8] Karen L. SCRIVENER, Patrick JUILLAND et Paulo J. M. MONTEIRO. "Advances in Understanding Hydration of Portland Cement". In : *Cement and Concrete Research. Keynote Papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015)* 78 (1^{er} déc. 2015), p. 38-56. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2015.05.025 (Cité en pages 6-8).
- [9] Pierre Claude AÏTCIN. *Les Liants Hydrauliques - Le Ciment Du Béton*. 2001 (Cité en page 6).
- [10] F.M. LEA, F.M. LEA et P.C. HEWLETT. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. Arnold, 1998. ISBN : 978-0-340-56589-6 (Cité en page 6).
- [11] Karen SCRIVENER et al. "Advances in Understanding Cement Hydration Mechanisms". In : *Cement and Concrete Research* 124 (1^{er} oct. 2019), p. 105823. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2019.105823 (Cité en pages 6, 7).

- [12] D. MARCHON et R. J. FLATT. “8 - Mechanisms of Cement Hydration”. In : *Science and Technology of Concrete Admixtures*. Sous la dir. de Pierre-Claude AÏTCIN et Robert J FLATT. Woodhead Publishing, 1^{er} jan. 2016, p. 129-145. ISBN : 978-0-08-100693-1. DOI : 10.1016/B978-0-08-100693-1.00008-4 (Cité en page 6).
- [13] Luc NICOLEAU. “Accelerated Growth of Calcium Silicate Hydrates: Experiments and Simulations”. In : *Cement and Concrete Research - CEM CONCR RES* 41 (1^{er} déc. 2011), p. 1339-1348. DOI : 10.1016/j.cemconres.2011.04.012 (Cité en page 7).
- [14] Shashank BISHNOI et Karen L. SCRIVENER. “Discussion of the Paper “Accelerated Growth of Calcium Silicate Hydrates” by Luc Nicoleau”. In : *Cement and Concrete Research* 42.6 (1^{er} juin 2012), p. 878-880. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2012.02.015 (Cité en page 7).
- [15] Luc NICOLEAU et André NONAT. “A Reply to the Discussion “Accelerated Growth of Calcium Silicate Hydrates: Experiments and Simulations” by S. Bishnoi and K. Scrivener”. In : *Cement and Concrete Research* 42 (1^{er} juin 2012), p. 881-887. DOI : 10.1016/j.cemconres.2012.02.014 (Cité en page 7).
- [16] Alexandra QUENNOZ et Karen SCRIVENER. “Hydration of C3A–Gypsum Systems”. In : *Cement and Concrete Research* 42 (1^{er} juill. 2012), p. 1032-1041. DOI : 10.1016/j.cemconres.2012.04.005 (Cité en page 7).
- [17] Hélène MINARD et al. “Mechanisms and Parameters Controlling the Tricalcium Aluminate Reactivity in the Presence of Gypsum”. In : *Cement and Concrete Research* 37.10 (1^{er} oct. 2007), p. 1418-1426. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2007.06.001 (Cité en page 7).
- [18] Franco ZUNINO et Karen SCRIVENER. “The Influence of the Filler Effect on the Sulfate Requirement of Blended Cements”. In : *Cement and Concrete Research* 126 (déc. 2019), p. 105918. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2019.105918 (Cité en pages 8, 41).
- [19] M. RAVERDY et al. “Appreciation de l’activité Pouzzolanique Des Constituants Secondaires”. In : 7th International Congress Chemical Cement. T. 3. Paris, 1980, p. 36-41 (Cité en page 35).
- [20] J. MILLET, A. FOURNIER et R. SIERRA. “Rôle Des Chaux Industrielles Dans Leurs Emplois Avec Les Matériaux à Caractère Pouzzolanique”. In : *Bulletin de liaison des laboratoires des ponts et chaussées* 83 (1976), p. 91-96 (Cité en page 36).
- [21] Eric GARCIA-DIAZ. “Réactivité pouzzolanique des métakaolinites: Corrélations avec les caractéristiques minéralo-géologiques des kaolinites”. Thèse de doctorat en Sciences. ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE/INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE, 1995 (Cité en page 36).
- [22] Ruben SNELLINGS, Gilles MERTENS et Jan ELSSEN. “Supplementary Cementitious Materials”. In : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 74 (24 mai 2012), p. 211-278. DOI : 10.2138/rmg.2012.74.6 (Cité en pages 36-38).

- [23] Katrina C. NEWLANDS et al. “Early Stage Dissolution Characteristics of Aluminosilicate Glasses with Blast Furnace Slag- and Fly-Ash-like Compositions”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 100.5 (1^{er} mai 2017), p. 1941-1955. ISSN : 0002-7820. DOI : 10.1111/jace.14716 (Cité en page 37).
- [24] Jørgen SKIBSTED et Ruben SNELLINGS. “Reactivity of Supplementary Cementitious Materials (SCMs) in Cement Blends”. In : *Cement and Concrete Research* 124 (1^{er} oct. 2019), p. 105799. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2019.105799 (Cité en pages 37, 38, 40).
- [25] S. A. GREENBERG. “REACTION BETWEEN SILICA AND CALCIUM HYDROXIDE SOLUTIONS. I. KINETICS IN THE TEMPERATURE RANGE 30 TO 85°1”. In : *The Journal of Physical Chemistry* 65.1 (1^{er} jan. 1961), p. 12-16. ISSN : 0022-3654. DOI : 10.1021/j100819a005 (Cité en page 37).
- [26] Ruben SNELLINGS. “Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials”. In : *RILEM Technical Letters* 1.0 (16 août 2016). DOI : 10.21809/rilemtechlett.2016.12 (Cité en page 38).
- [27] Ch. PANAGIOTOPOULOU et al. “Dissolution of Aluminosilicate Minerals and By-Products in Alkaline Media”. In : *Journal of Materials Science* 42.9 (1^{er} mai 2007), p. 2967-2973. ISSN : 1573-4803. DOI : 10.1007/s10853-006-0531-8 (Cité en pages 38, 39).
- [28] Luca VALENTINI. “Modeling Dissolution-Precipitation Kinetics of Alkali-Activated Metakaolin”. In : *ACS omega* 3.12 (24 déc. 2018), p. 18100-18108. ISSN : 2470-1343. DOI : 10.1021/acsomega.8b02380. PMID : 31458395 (Cité en page 38).
- [29] Noel Essey N’GUESSAN et al. “Role of Cations on the Dissolution Mechanism of Kaolinite in High Alkaline Media”. In : *Applied Clay Science* 205 (mai 2021), p. 106037. ISSN : 01691317. DOI : 10.1016/j.clay.2021.106037 (Cité en pages 38-40).
- [30] Joseph DAVIDOVITS. *Geopolymer Chemistry and Applications*. T. 171. 1^{er} jan. 2008. ISBN : 978-2-9544531-1-8 (Cité en page 38).
- [31] F.K. CRUNDWELL. “The Dissolution and Leaching of Minerals: Mechanisms, Myths and Misunderstandings”. In : *Hydrometallurgy* 139 (1^{er} juill. 2013), p. 132-148. ISSN : 0304-386X. DOI : 10.1016/j.hydromet.2013.08.003 (Cité en page 38).
- [32] F.K. CRUNDWELL. “The Mechanism of Dissolution of Minerals in Acidic and Alkaline Solutions: Part I — A New Theory of Non-Oxidation Dissolution”. In : *Hydrometallurgy* 149 (1^{er} oct. 2014), p. 252-264. ISSN : 0304-386X. DOI : 10.1016/j.hydromet.2014.06.009 (Cité en page 38).
- [33] F. K. CRUNDWELL. “On the Mechanism of the Dissolution of Quartz and Silica in Aqueous Solutions”. In : *ACS Omega* 2.3 (31 mars 2017), p. 1116-1127. ISSN : 2470-1343. DOI : 10.1021/acsomega.7b00019 (Cité en page 38).
- [34] Eric H OELKERS, Jacques SCHOTT et Jean-Luc DEVIDAL. “The Effect of Aluminum, pH, and Chemical Affinity on the Rates of Aluminosilicate Dissolution Reactions”.

- In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58.9 (1^{er} mai 1994), p. 2011-2024. ISSN : 0016-7037. DOI : 10.1016/0016-7037(94)90281-X (Cité en page 38).
- [35] Eric H. OELKERS. “General Kinetic Description of Multioxide Silicate Mineral and Glass Dissolution”. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65.21 (1^{er} nov. 2001), p. 3703-3719. ISSN : 0016-7037. DOI : 10.1016/S0016-7037(01)00710-4 (Cité en page 38).
- [36] Yitian XIAO et Antonio C. LASAGA. “Ab Initio Quantum Mechanical Studies of the Kinetics and Mechanisms of Silicate Dissolution: H+(H3O+) Catalysis”. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 58.24 (1^{er} déc. 1994), p. 5379-5400. ISSN : 0016-7037. DOI : 10.1016/0016-7037(94)90237-2 (Cité en page 38).
- [37] Christin P. MORROW, Shikha NANGIA et Barbara J. GARRISON. “Ab Initio Investigation of Dissolution Mechanisms in Aluminosilicate Minerals”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 113.7 (19 fév. 2009), p. 1343-1352. ISSN : 1089-5639. DOI : 10.1021/jp8079099 (Cité en page 38).
- [38] Kira WEISE, Neven UKRAINCZYK et Eduardus KOENDERS. “Pozzolanic Reactions of Metakaolin with Calcium Hydroxide: Review on Hydrate Phase Formations and Effect of Alkali Hydroxides, Carbonates and Sulfates”. In : *Materials & Design* 231 (1^{er} juill. 2023), p. 112062. ISSN : 0264-1275. DOI : 10.1016/j.matdes.2023.112062 (Cité en pages 38-40, 45).
- [39] Nancy BEUNTNER et Karl-Christian THIENEL. “Pozzolanic Efficiency of Calcined Clays in Blended Cements with a Focus on Early Hydration”. In : *Advances in Cement Research* 34.8 (août 2022), p. 341-355. ISSN : 0951-7197. DOI : 10.1680/jadcr.21.00034 (Cité en pages 38, 41, 42).
- [40] Gao DENG et al. “The Effect of Activators on the Dissolution Characteristics and Occurrence State of Aluminum of Alkali-Activated Metakaolin”. In : *Construction and Building Materials* 235 (28 fév. 2020), p. 117451. ISSN : 0950-0618. DOI : 10.1016/j.conbuildmat.2019.117451 (Cité en pages 38, 39).
- [41] L. WENG et K. SAGOE-CRENTSIL. “Dissolution Processes, Hydrolysis and Condensation Reactions during Geopolymer Synthesis: Part I—Low Si/Al Ratio Systems”. In : *Journal of Materials Science* 42.9 (9 1^{er} mai 2007), p. 2997-3006. ISSN : 1573-4803. DOI : 10.1007/s10853-006-0820-2 (Cité en pages 38, 39).
- [42] Susan L. BRANTLEY. “Kinetics of Mineral Dissolution”. In : *Kinetics of Water-Rock Interaction*. Sous la dir. de Susan L. BRANTLEY, James D. KUBICKI et Art F. WHITE. New York, NY : Springer, 2008, p. 151-210. ISBN : 978-0-387-73563-4. DOI : 10.1007/978-0-387-73563-4_5 (Cité en page 38).
- [43] Louise J. CRISCENTI, James D. KUBICKI et Susan L. BRANTLEY. “Silicate Glass and Mineral Dissolution: Calculated Reaction Paths and Activation Energies for Hydrolysis of a Q3 Si by H3O+ Using Ab Initio Methods”. In : *The Journal of*

- Physical Chemistry A* 110.1 (1^{er} jan. 2006), p. 198-206. ISSN : 1089-5639. DOI : 10.1021/jp044360a (Cité en page 39).
- [44] Alexander PELMENSCHIKOV et al. “Lattice Resistance to Hydrolysis of Si-O-Si Bonds of Silicate Minerals: Ab Initio Calculations of a Single Water Attack onto the (001) and (111) β -Cristobalite Surfaces”. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 104.24 (1^{er} juin 2000), p. 5779-5783. ISSN : 1520-6106. DOI : 10.1021/jp994097r (Cité en page 39).
- [45] S. BOONJAENG, P. CHINDAPRASIRT et K. PIMRAKSA. “Lime-Calcined Clay Materials with Alkaline Activation: Phase Development and Reaction Transition Zone”. In : *Applied Clay Science* 95 (1^{er} juin 2014), p. 357-364. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2014.05.002 (Cité en page 39).
- [46] Nishant GARG et Jørgen SKIBSTED. “Dissolution Kinetics of Calcined Kaolinite and Montmorillonite in Alkaline Conditions: Evidence for Reactive Al(V) Sites”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 102.12 (1^{er} déc. 2019), p. 7720-7734. ISSN : 0002-7820. DOI : 10.1111/jace.16663 (Cité en pages 39, 40, 49).
- [47] James P. HAMILTON et al. “Dissolution of Nepheline, Jadeite and Albite Glasses: Toward Better Models for Aluminosilicate Dissolution”. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 65.21 (1^{er} nov. 2001), p. 3683-3702. ISSN : 0016-7037. DOI : 10.1016/S0016-7037(01)00724-4 (Cité en page 39).
- [48] Sebastian SCHERB et al. “Reactivity of Metakaolin in Alkaline Environment: Correlation of Results from Dissolution Experiments with XRD Quantifications”. In : *Materials* 13.10 (12 mai 2020), p. 2214. ISSN : 1996-1944. DOI : 10.3390/ma13102214 (Cité en page 39).
- [49] Nancy BEUNTNER et Christian THIENEL. *Solubility and Kinetics of Calcined Clay: Study of Interaction by Pore Solution*. 10 oct. 2016 (Cité en pages 39, 43).
- [50] N. GRANIZO, A. PALOMO et A. FERNANDEZ-JIMÉNEZ. “Effect of Temperature and Alkaline Concentration on Metakaolin Leaching Kinetics”. In : *Ceramics International* 40 (7, Part A 1^{er} août 2014), p. 8975-8985. ISSN : 0272-8842. DOI : 10.1016/j.ceramint.2014.02.071 (Cité en page 39).
- [51] Raúl FERNÁNDEZ et al. “Mineralogical and Chemical Evolution of Hydrated Phases in the Pozzolanic Reaction of Calcined Paper Sludge”. In : *Cement and Concrete Composites* 32.10 (1^{er} nov. 2010), p. 775-782. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2010.08.003 (Cité en page 40).
- [52] Barbara LOTHENBACH, Karen SCRIVENER et R.D. HOOTON. “Supplementary Cementitious Materials”. In : *Conferences Special: Cement Hydration Kinetics and Modeling, Quebec City, 2009 & CONMOD10, Lausanne, 2010* 41.12 (1^{er} déc. 2011), p. 1244-1256. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2010.12.001 (Cité en pages 40, 43, 44).

- [53] Karen L. SCRIVENER et al. “TC 238-SCM: Hydration and Microstructure of Concrete with SCMs: State of the Art on Methods to Determine Degree of Reaction of SCMs”. In : *Materials and Structures* 48.4 (avr. 2015), p. 835-862. ISSN : 1359-5997, 1871-6873. DOI : 10.1617/s11527-015-0527-4 (Cité en page 40).
- [54] E. BERODIER et K. SCRIVENER. “Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 97.12 (1^{er} déc. 2014), p. 3764-3773. ISSN : 0002-7820. DOI : 10.1111/jace.13177 (Cité en page 41).
- [55] Franco ZUNINO et Karen SCRIVENER. “Factors Influencing the Sulfate Balance in Pure Phase C3S/C3A Systems”. In : *Cement and Concrete Research* 133 (juill. 2020), p. 106085. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2020.106085 (Cité en page 41).
- [56] Tobias DANNER, Geir NORDEN et Harald JUSTNES. “Calcareous Smectite Clay as a Pozzolanic Alternative to Kaolin”. In : *European Journal of Environmental and Civil Engineering* 25.9 (2019), p. 1647-1664. ISSN : 1964-8189. DOI : 10.1080/19648189.2019.1590741 (Cité en page 41).
- [57] Matthias MAIER et al. “Particle Characteristics of Calcined Clays and Limestone and Their Impact on Early Hydration and Sulfate Demand of Blended Cement”. In : *Cement and Concrete Research* 154 (1^{er} avr. 2022), p. 106736. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2022.106736 (Cité en page 41).
- [58] Jin ZHOU et al. “Effect of Elevated Al Concentration on Early-Age Hydration of Portland Cement”. In : *Cement and Concrete Composites* 136 (1^{er} fév. 2023), p. 104866. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2022.104866 (Cité en pages 41-43).
- [59] Sebastian SCHERB et al. “Reaction Kinetics during Early Hydration of Calcined Phyllosilicates in Clinker-Free Model Systems”. In : *Cement and Concrete Research* 143 (1^{er} mai 2021), p. 106382. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2021.106382 (Cité en page 41).
- [60] Jonathan LAPEYRE, Hongyan MA et Aditya KUMAR. “Effect of Particle Size Distribution of Metakaolin on Hydration Kinetics of Tricalcium Silicate”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 102.10 (1^{er} oct. 2019), p. 5976-5988. ISSN : 0002-7820. DOI : 10.1111/jace.16467 (Cité en page 42).
- [61] Zhuo DAI, Thuan T. TRAN et Jørgen SKIBSTED. “Aluminum Incorporation in the C-S-H Phase of White Portland Cement-Metakaolin Blends Studied by ²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR Spectroscopy”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 97.8 (1^{er} août 2014), p. 2662-2671. ISSN : 0002-7820. DOI : 10.1111/jace.13006 (Cité en page 43).
- [62] Barbara PACEWSKA et Iwona WILIŃSKA. “Usage of Supplementary Cementitious Materials: Advantages and Limitations: Part I. C-S-H, C-A-S-H and Other Products Formed in Different Binding Mixtures”. In : *Journal of Thermal Analysis and Calo-*

- rimetry* (29 juin 2020). ISSN : 1388-6150, 1588-2926. DOI : 10.1007/s10973-020-09907-1 (Cité en page 43).
- [63] Martin CYR et Gilles ESCADEILLAS. “Normalisation du métakaolin : pourquoi, comment ?” In : XXIXe Rencontres Universitaires de Génie Civil. Tlemcen, mai 2011, p. 10 (Cité en page 44).
- [64] Simone Elisabeth SCHULZE et Jörg RICKERT. “Suitability of Natural Calcined Clays as Supplementary Cementitious Material”. In : *Cement and Concrete Composites* 95 (2019), p. 92-97. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2018.07.006 (Cité en page 44).
- [65] Alaa M RASHAD. “Metakaolin: Fresh Properties and Optimum Content for Mechanical Strength in Traditional Cementitious Materials - a Comprehensive Overview”. In : *Reviews on advanced materials science* 40 (2015), p. 15-44 (Cité en page 44).
- [66] E. BADOGIANNIS et al. “Metakaolin as a Main Cement Constituent. Exploitation of Poor Greek Kaolins”. In : *Cement and Concrete Research in Greece* 27.2 (1^{er} fév. 2005), p. 197-203. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2004.02.007 (Cité en page 44).
- [67] Adrian ALUJAS et al. “Pozzolanic Reactivity of Low Grade Kaolinitic Clays: Influence of Calcination Temperature and Impact of Calcination Products on OPC Hydration”. In : *Applied Clay Science* 108 (1^{er} mai 2015), p. 94-101. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2015.01.028 (Cité en page 44).
- [68] Adrián ALUJAS et J. FERNANDO MARTIRENA. “Influence of Calcination Temperature in the Pozzolanic Reactivity of a Low Grade Kaolinitic Clay”. In : *RILEM Bookseries* (2015). Sous la dir. de Karen SCRIVENER et Aurélie FAVIER, p. 331-338 (Cité en page 44).
- [69] Diandian ZHAO et Rahil KHOSHNAZAR. “Microstructure of Cement Paste Incorporating High Volume of Low-Grade Metakaolin”. In : *Cement and Concrete Composites* 106 (fév. 2020), p. 103453. ISSN : 09589465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2019.103453 (Cité en page 44).
- [70] B. SAMET, T. MNIF et M. CHAABOUNI. “Use of a Kaolinitic Clay as a Pozzolanic Material for Cements: Formulation of Blended Cement”. In : *Cement and Concrete Composites* 29.10 (2007), p. 741-749. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2007.04.012 (Cité en page 44).
- [71] Karen SCRIVENER et al. “Calcined Clay Limestone Cements (LC3)”. In : *Cement and Concrete Research* 114 (déc. 2018), p. 49-56. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2017.08.017 (Cité en pages 44, 45).
- [72] Karen SCRIVENER et al. “Impacting Factors and Properties of Limestone Calcined Clay Cements (LC3)”. In : *Green Materials* 7.1 (2019), p. 3-14. DOI : 10.1680/jgrma.18.00029 (Cité en pages 44-46).

- [73] Yuvaraj DHANDAPANI et al. “Mechanical Properties and Durability Performance of Concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3)”. In : *Cement and Concrete Research* 107 (1^{er} mai 2018), p. 136-151. DOI : 10.1016/j.cemconres.2018.02.005 (Cité en page 44).
- [74] Guillemette CARDINAUD et al. “Calcined Clay – Limestone Cements: Hydration Processes with High and Low-Grade Kaolinite Clays”. In : *Construction and Building Materials* 277 (mars 2021), p. 122271. ISSN : 09500618. DOI : 10.1016/j.conbuildmat.2021.122271 (Cité en page 45).
- [75] S. Sánchez BERRIEL et al. “Assessing the Environmental and Economic Potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba”. In : *Journal of Cleaner Production* 124 (2016), p. 361-369. ISSN : 0959-6526. DOI : 10.1016/j.jclepro.2016.02.125 (Cité en page 45).
- [76] M. ANTONI et al. “Cement Substitution by a Combination of Metakaolin and Limestone”. In : *Cement and Concrete Research* 42.12 (déc. 2012), p. 1579-1589. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2012.09.006 (Cité en page 45).
- [77] Franco ZUNINO et Karen SCRIVENER. “Microstructural Developments of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) Pastes after Long-Term (3 Years) Hydration”. In : *Cement and Concrete Research* 153 (1^{er} mars 2022), p. 106693. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2021.106693 (Cité en page 45).
- [78] Meenakshi SHARMA et al. “Limestone Calcined Clay Cement and Concrete: A State-of-the-Art Review”. In : *Cement and Concrete Research* 149 (1^{er} nov. 2021), p. 106564. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2021.106564 (Cité en page 45).
- [79] Yuvaraj DHANDAPANI et Manu SANTHANAM. “Influence of Calcined Clay-Limestone Ratio on Properties of Concrete with Limestone Calcined Clay Cement (LC3)”. In : 1^{er} jan. 2020, p. 731-738. ISBN : 9789811528057. DOI : 10.1007/978-981-15-2806-4_81 (Cité en page 45).
- [80] Sreejith KRISHNAN, D. GOPALA RAO et Shashank BISHNOI. “Why Low-Grade Calcined Clays Are the Ideal for the Production of Limestone Calcined Clay Cement (LC3)”. In : *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Sous la dir. de Shashank BISHNOI. RILEM Bookseries. Singapore : Springer, 2020, p. 125-130. ISBN : 9789811528064. DOI : 10.1007/978-981-15-2806-4_14 (Cité en pages 45, 46).
- [81] François AVET, Emmanuelle BOEHM-COURJAULT et Karen SCRIVENER. “Investigation of C-A-S-H Composition, Morphology and Density in Limestone Calcined Clay Cement (LC3)”. In : *Cement and Concrete Research* 115 (jan. 2019), p. 70-79. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2018.10.011 (Cité en page 45).
- [82] Karen SCRIVENER et al. “LC3: A Promising Alternative”. In : *International Cement Review* (juill. 2018), p. 69-71 (Cité en page 45).
- [83] François AVET et Karen SCRIVENER. “Investigation of the Calcined Kaolinite Content on the Hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3)”. In : *Cement and*

- Concrete Research* 107 (mai 2018), p. 124-135. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2018.02.016 (Cité en page 45).
- [84] François Henri AVET. “Investigation of the Grade of Calcined Clays Used as Clinker Substitute in Limestone Calcined Clay Cement (LC3)”. 2017 (Cité en pages 45-47).
- [85] Maciej ZAJAC et al. “Influence of Limestone and Anhydrite on the Hydration of Portland Cements”. In : *Cement and Concrete Composites* 46 (1^{er} fév. 2014), p. 99-108. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2013.11.007 (Cité en page 45).
- [86] T. MATSCHEI, B. LOTHENBACH et F.P. GLASSER. “The Role of Calcium Carbonate in Cement Hydration”. In : *Cement and Concrete Research* 37.4 (avr. 2007), p. 551-558. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2006.10.013 (Cité en page 45).
- [87] M. ANTONI et al. “Cement Substitution by a Combination of Metakaolin and Limestone”. In : *Cement and Concrete Research* 42.12 (déc. 2012), p. 1579-1589. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2012.09.006 (Cité en pages 45, 46).
- [88] Gildas MEDJIGBODO et al. “Hydration, Shrinkage, and Durability of Ternary Binders Containing Portland Cement, Limestone Filler and Metakaolin”. In : *Construction and Building Materials* 183 (2018), p. 114-126. ISSN : 0950-0618. DOI : 10.1016/j.conbuildmat.2018.06.138 (Cité en page 46).
- [89] Rafat SIDDIQUE et Juvas KLAUS. “Influence of Metakaolin on the Properties of Mortar and Concrete: A Review”. In : *Applied Clay Science* 43.3 (1^{er} mars 2009), p. 392-400. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2008.11.007 (Cité en page 46).

PARTIE B

ÉTUDE DE L'INFLUENCE DU PROCÉDÉ DE CALCINATION SUR LES PROPRIÉTÉS MINÉRALOGIQUES, PHYSIQUES ET STRUCTURALES DES MÉTAKAOLINS

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence du traitement thermique des kaolins sur les propriétés minéralogiques, physiques et structurales des métakaolins. Le premier chapitre (chapitre 4) présente tout d'abord un état de l'art sur la transformation thermique de la kaolinite en métakaolinite, et sur l'influence des propriétés des métakaolins sur leur réactivité pouzzolanique. Toutes les notions nécessaires à la compréhension de cette étude seront introduites et on passera en revue la littérature existante sur le sujet. Le deuxième chapitre (chapitre 5) présente les kaolins étudiés, les procédés de calcination utilisés, ainsi que les techniques expérimentales employées pour analyser les kaolins avant et après calcination. Les résultats obtenus sont ensuite présentés et discutés dans les chapitres 6 et 7.

Chapitre 5

État de l'art : transformation thermique de la kaolinite en métakaolinite

5.1 Le métakaolin

Afin d'éviter toute confusion, il est nécessaire de rappeler que la kaolinite désigne l'espèce minérale argileuse. Le kaolin désigne la roche argileuse constituée majoritairement du minéral kaolinite. Le métakaolin ou kaolin calciné désigne le produit de la calcination du kaolin entre 400 et 800°C, il est constitué majoritairement de métakaolinite encore dénommée "kaolinite calcinée". Au cours de cette étude, on utilisera le terme métakaolin pour désigner les kaolins calcinés, partiellement ou non. Ce qui implique que les métakaolins obtenus contiennent des proportions variées de kaolinite et de métakaolinite.

Lors de la calcination du kaolin entre 400 et 800°C, la kaolinite $(Al_2O_3).2(SiO_2).2(H_2O)$ subit un processus de déshydroxylation, qui modifie fortement sa structure cristalline pour former une phase métastable mal cristallisée, appelée métakaolinite. C'est cette dernière qui possède les propriétés pouzzolaniques et qui fait du métakaolin un matériau à hydraulité potentielle.

Dans le métakaolin, la métakaolinite, de formule $(Al_2O_3).2SiO_2$ est généralement accompagnée de phases cristallines résiduelles, telles que le quartz, la kaolinite résiduelle ou d'autres minéraux argileux calcinés, en fonction de la pureté du kaolin.

5.1.1 La source : le kaolin

Les gisements de kaolins très purs (contenant majoritairement de la kaolinite et très peu d'impuretés), exploités pour l'utilisation du kaolin à l'échelle industrielle, sont relativement peu nombreux et sont principalement destinés à des applications de haute technologie, pour l'industrie papetière notamment par leur couleur blanche. Par conséquent, de par la forte concurrence avec d'autres industries et l'insuffisance des gisements exploitables, le prix des métakaolins

purs est relativement élevé et leur utilisation dans le ciment est donc économiquement peu envisageable à grande échelle [1].

Par ailleurs, si les gisements exploitables de kaolins de haute qualité sont relativement peu abondants, la kaolinite est quant à elle présente en quantité quasi illimitée dans la croûte terrestre. Les argiles contenant de la kaolinite sont notamment très abondantes dans les sols des régions tropicales et subtropicales [2]. En fonction de la localisation des gisements et donc des conditions climatiques, de la topographie, ou bien des caractéristiques des roches mères, les compositions en minéraux argileux peuvent varier fortement entre les différents gisements et localement au sein d'un même gisement [3]. La kaolinite est la phase minérale prédominante, à laquelle s'ajoutent d'autres minéraux secondaires présents en proportions variables tels que le quartz, les micas, les feldspaths, ou bien les oxydes et hydroxydes de fer, titane et manganèse. Les gisements sont aussi rarement composés d'une seule espèce argileuse, d'autres types d'argiles communes telles que l'illite ou la montmorillonite peuvent être présentes.

On distingue donc deux catégories de kaolins :

- Les kaolins de haute qualité ou haute pureté, à forte teneur en kaolinite et contenant moins de 10% d'impuretés.
- Les kaolins "communs" de faible qualité ou faible pureté, à plus faible teneur en kaolinite, souvent constitués d'autres minéraux argileux et non argileux. Ces kaolins calcinés ont donc une plus faible teneur en métakaolinite.

L'extraction de la kaolinite de ces kaolins de plus faible qualité, nécessite la mise en place de procédés d'épuration longs et coûteux. Elles sont donc souvent considérées comme inexploitable pour la plupart des applications industrielles de haute technologie et sont souvent amoncelées en piles de déchets dans les carrières existantes. Dans certaines conditions, ces déchets peuvent représenter des gisements qualitativement acceptables et quantitativement exploitables [4]. En fonction des applications ciblées, les critères de qualité peuvent aussi fortement varier. Les paramètres les plus déterminants pour l'exploitabilité d'un gisement sont la composition minéralogique du kaolin, ses propriétés physiques et chimiques, la présence ou non d'impuretés ou bien la répartition spatiale de la kaolinite dans le gisement [3, 5]. Par exemple, pour être utilisé en tant qu'agent de texture pour le blanchissement du papier, un kaolin contenant une quantité minimale d'impuretés est nécessaire. En revanche pour la filière céramique, la présence de quartz, quant à elle, est fortement souhaitée [3].

5.1.2 Structure de la kaolinite

La kaolinite est un minéral argileux de formule structurale $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ou $(\text{Al}_2\text{O}_3).2(\text{SiO}_2).2(\text{H}_2\text{O})$, structuralement organisé en deux couches, l'une tétraédrique (T) et l'autre octaédrique (O). La kaolinite est constituée de 39.5% d'alumine (Al_2O_3), de 46.5% de silice (SiO_2) et de 14% d'eau (H_2O).

Les argiles sont des minéraux qui appartiennent au groupe des phyllosilicates. Elles sont présentes sous la forme d'un empilement de feuillets de tailles nanométriques. Chaque espèce minérale argileuse est définie par la structure élémentaire de son feuillet. La kaolinite a une structure élémentaire de type 1 :1 (ou T-O), formée de deux couches : une couche octaédrique et une couche tétraédrique, où les atomes d'aluminium de coordinence 6 ($^{[6]}Al$) et les atomes de silicium de coordinence 4 de type Q^3 (le tétraèdre SiO_4 est relié à 3 autres tétraèdres) occupent respectivement leurs sites (2/3 des sites octaédriques pour Al). La kaolinite possède deux sites Al dans des octaèdres très déformés avec des distances Al-O comprises entre 1,880 et 1,969 Å [6]. Les couches octaédriques et tétraédriques sont fortement reliées entre elles via des atomes d'oxygène pontants, communs aux deux couches. Les feuillets sont quant à eux reliés par des liaisons hydrogène faibles. La structure de la kaolinite est représentée sur la figure 5.1. Il existe deux types d'atomes d'hydrogène dans la kaolinite : les atomes de surface (ou de surface interne) présents dans l'espace entre les feuillets élémentaires de la kaolinite et les hydrogènes internes présents entre les couches T et O de la structure élémentaire. On distingue la kaolinite de type 1 :1 (T-O) des argiles de type 2 :2 (T-O-T) telles que la

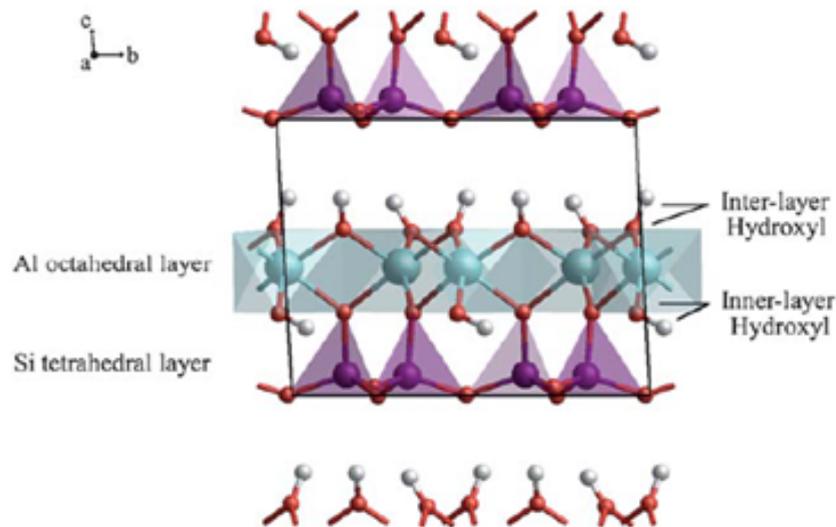


FIGURE 5.1 Structure élémentaire en couches de la kaolinite [7]

montmorillonite et l'illite, dont la structure élémentaire est formée d'une couche octaédrique coincée entre deux couches tétraédriques. Il existe aussi les argiles de type 2 :2 :1, où les feuillets élémentaires sont composés d'un empilement de couches T-O-T et d'une couche octaédrique isolée. Ces différentes structures sont illustrées dans la figure 5.2.

De nombreuses études ont été menées pour comprendre les mécanismes de transformation de la kaolinite en métakaolinite lors de la calcination. Ces mécanismes sont essentiels à l'étude de la réactivité, car ce sont les modifications structurales apportées à la kaolinite lors de son activation thermique qui vont conférer à la métakaolinite ses propriétés pouzzolaniques.

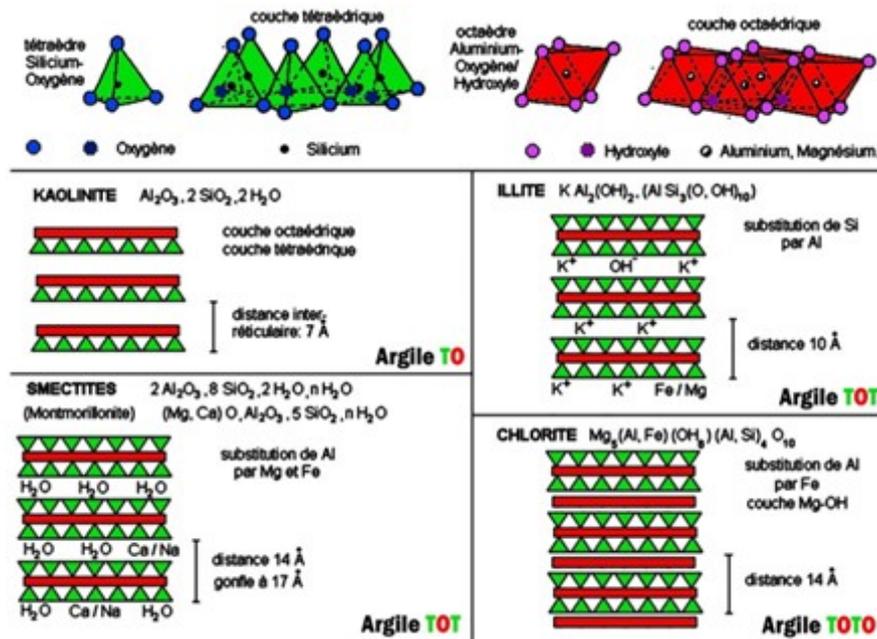


FIGURE 5.2 Représentation des différentes structures des argiles [8]

5.1.3 Transformations thermiques de la kaolinite

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de mettre en évidence les transformations thermiques de la kaolinite. Un exemple d'ATD obtenue lors de la calcination d'un kaolin pur est donné en figure 5.3. Entre 400 et 1200°C, on y distingue généralement trois pics. Le pic endothermique situé généralement entre 400 et 800°C correspond à la déshydroxylation de la kaolinite et donc à la formation de la métakaolinite. Au voisinage de 950-980°C, un pic exothermique est observé. Il semblerait correspondre à la transformation de la métakaolinite en une structure cristalline de type spinelle (Al-Si) et/ou à la formation de mullite primaire (selon les études). Selon Bellotto et al. (1995), le rapport entre les quantités de phases de structure spinelle et de mullite dépendrait du taux de désorganisation de la structure de la kaolinite [9]. Cependant, l'origine du pic est encore controversée [10] : certaines études soutiennent qu'il pourrait correspondre à l'extraction de silice amorphe, ou encore au changement de coordinence des Al vers des sites de coordinence 6. Au-delà de 1100°C, le deuxième pic endothermique correspond à la formation de mullite secondaire. Selon la vitesse de chauffe, les phases formées à plus haute température peuvent aussi varier [11]. Cette recristallisation s'accompagne d'une densification et d'une perte des propriétés pouzzolaniques du matériau.

La déshydroxylation de la kaolinite

La déshydroxylation est le processus de transformation de la kaolinite en métakaolinite via la libération des molécules d'eau. Elle se déroule généralement entre 400°C et 800°C selon la

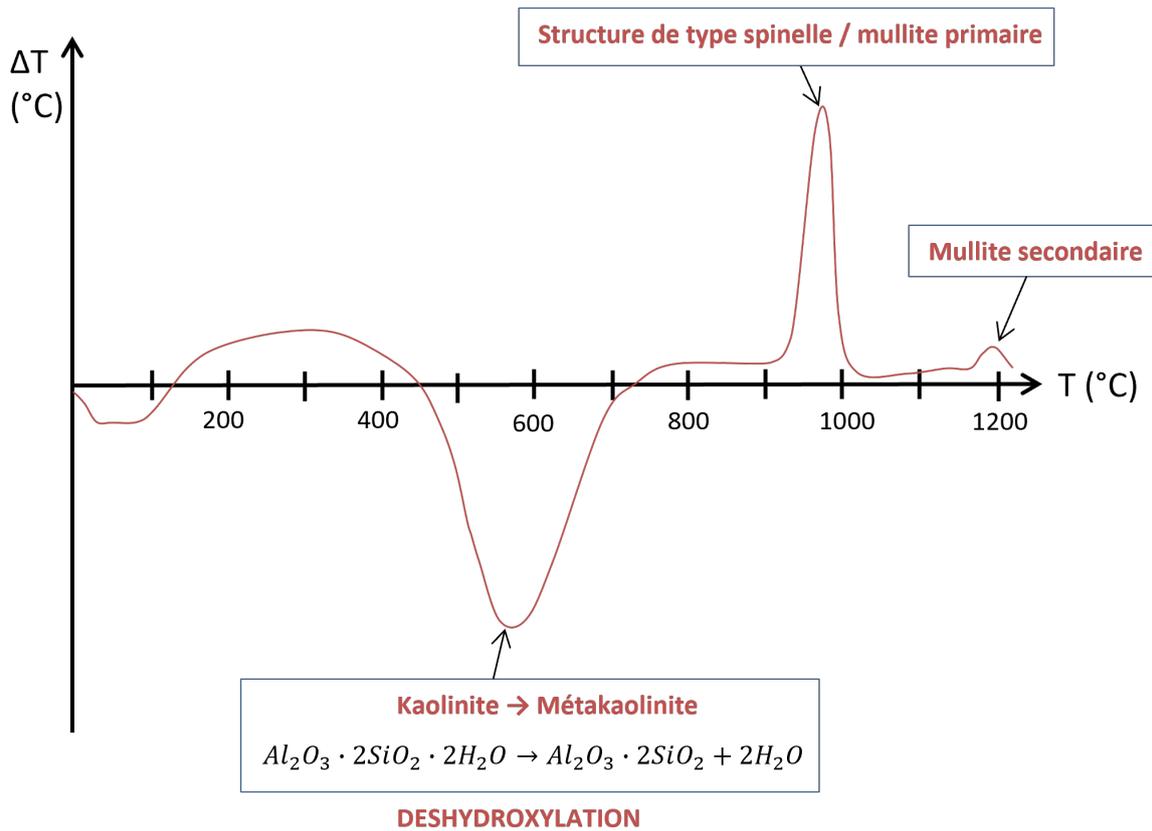
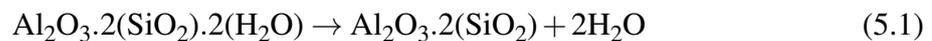


FIGURE 5.3 Analyse thermodifférentielle (ATD) d'un kaolin pur, modifié d'après [12]

réaction suivante :



La déshydroxylation de la kaolinite s'accompagne d'une perte de masse, quantifiable par ATG, et d'une disparition des bandes d'absorption liées aux liaisons -OH mesurable en spectroscopie infrarouge (FTIR). Ce processus s'accompagne d'une amorphisation de la structure observable notamment par la disparition des pics de diffraction et l'apparition d'une bosse de diffusion en DRX.

La transformation de la kaolinite en métakaolinite a été beaucoup étudiée à travers de nombreuses méthodes, telles que les analyses thermiques (ATG, ATD) [13, 14, 15, 16], la spectroscopie IR [17, 18], la diffraction des RX [19, 20, 16], la spectrométrie XPS [21, 22] et également la RMN du solide, qui a fait l'objet de nombreux articles [23, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 24, 25]. Plus récemment, de rares études ont été réalisées par les techniques d'absorption des rayons X (XANES) [34, 35], de diffusion des rayons X [36, 11], d'analyse PDF [37, 11] et de spectroscopie de diffusion inélastique des neutrons [38]. Certaines études expérimentales ont également été couplées à des simulations numériques [7, 11, 39, 38]. Bien qu'étudiés depuis de nombreuses années, les mécanismes et les cinétiques de déshydroxylation et la structure résultante de la métakaolinite demeurent un sujet controversé dont la compré-

hension reste limitée. Ceux-ci sont très complexes et dépendent de nombreux paramètres tels que la cristallinité de la kaolinite initiale [40, 31], la présence de minéraux ou d'autres phases secondaires [10] ou bien la vitesse de chauffe [41, 16].

Il est communément admis que le principal processus de déshydroxylation est lié à l'interaction de deux groupements hydroxyles voisins qui s'associent pour former une molécule d'eau via un transfert de proton. Des simulations par la méthode de dynamique moléculaire ont permis de modéliser ce mécanisme [11], comme illustré dans la figure 5.4. De premières analyses

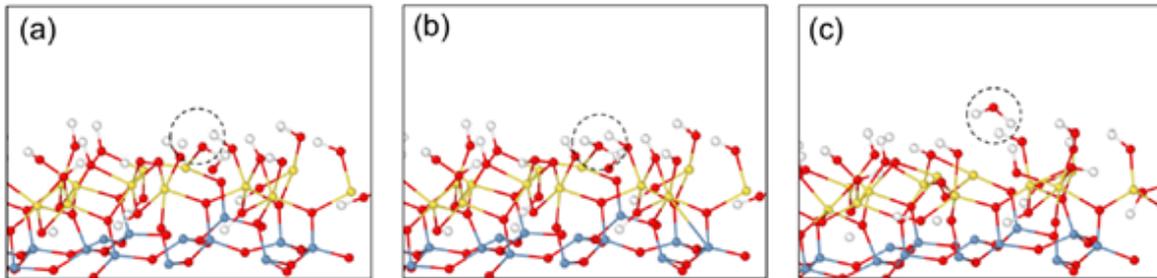


FIGURE 5.4 Illustration de la réaction principale du processus de déshydroxylation de la kaolinite (a) un proton approche un atome d'oxygène non pontant d'une liaison Al-OH (b) ce proton se lie à l'oxygène non pontant et forme l'état de transition $\text{Al}\cdots[\text{H-O-H}]$ (c) la liaison Al-O est rompue et une molécule d'eau est relâchée (Al : jaune, Si : bleu, O : rouge, H : blanc) [11]

spectroscopiques ont permis de mettre en évidence la perte simultanée des hydrogènes internes et superficiels [17, 15]. Plus récemment, White et al. ont analysé la décomposition thermique de la kaolinite par diffusion inélastique des neutrons et ont pu observer la perte préférentielle des hydroxyles de surface pendant la phase initiale du processus de déshydroxylation [38]. Cette perte s'accompagne d'une déformation et d'une distorsion du réseau cristallin, mais la structure de type 1 : 1 de la kaolinite est conservée [42, 39].

Ortega et al. ont analysé le processus de déshydroxylation de la kaolinite par analyse thermique à taux de réaction contrôlée (CRTA : Controlled Rate Thermal Analysis) et proposent un mécanisme complexe en plusieurs étapes [43]. Ils ont distingué au moins deux étapes : une étape caractérisée par l'élimination des groupements hydroxyles à la surface de la kaolinite et par la formation de métakaolinite, et une autre caractérisée par l'élimination des groupements hydroxyles internes et limitée par la diffusion des molécules d'eau à travers la métakaolinite déjà formée en surface.

Ptáček et al., au travers de leurs nombreuses recherches sur les mécanismes et la cinétique de déshydroxylation par analyse thermique et par diffraction des rayons X à haute température [14, 13, 16], ont proposé un processus divisé en 3 étapes cinétiquement distinctes, dont l'ordre dépend de la vitesse de chauffe :

- Une phase de « délamination », caractérisée par la destruction de la structure de la kaolinite. Cette phase s'accompagne de l'espacement et de l'épaississement des feuillets

de la kaolinite, comme observé à l'échelle micrométrique sur les images MEB de la figure 5.5.

- Une phase de déshydroxylation, où la kaolinite perd ses ions hydroxyles structuraux sous forme d'eau évaporable.
- Une phase de recombinaison de la silice et de l'alumine, qui conduit à la formation de la métakaolinite. Elle est caractérisée par une augmentation du taux de nucléation et par la croissance de la nouvelle phase (métakaolinite), limitée par la diffusion.

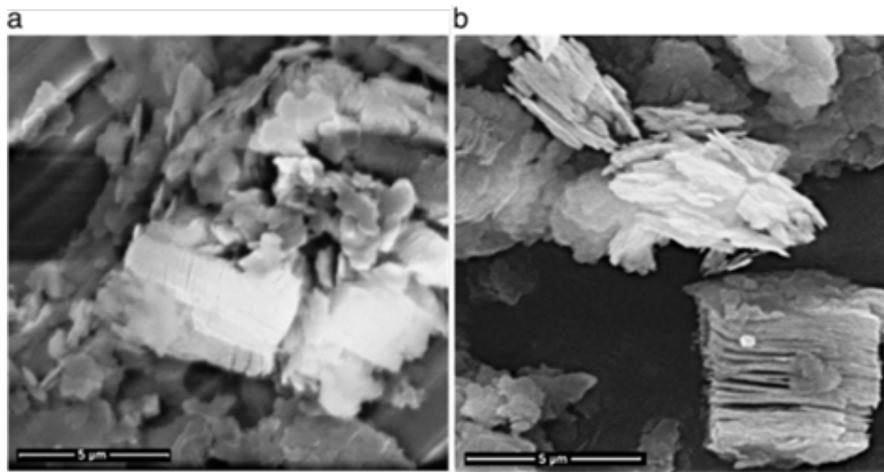


FIGURE 5.5 Images en électrons secondaires obtenues par MEB d'une kaolinite (a) avant et (b) après déshydroxylation (500°C pendant 6h) [14]

Daou et al. [20] ont analysé le processus de déshydroxylation de la kaolinite par diffraction des rayons X in situ à haute température et ont obtenu des résultats en corrélation avec ceux de Ptáček et al.. Ils suggèrent un schéma résumant la transformation thermique de la kaolinite en métakaolinite (voir figure 5.6). White et al. [37, 39] ont utilisé un algorithme itératif afin de

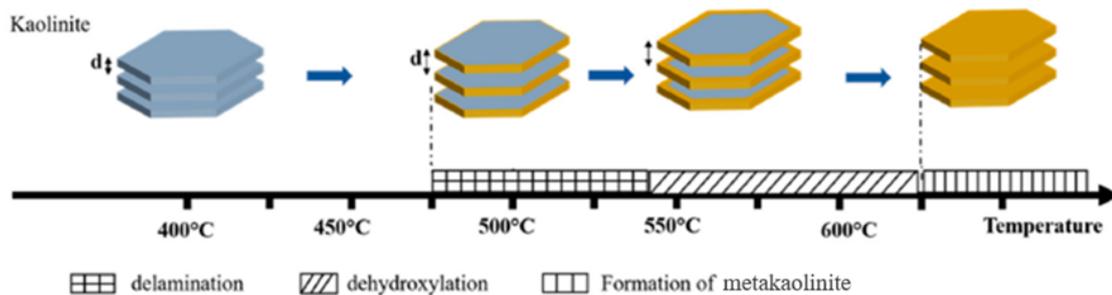


FIGURE 5.6 Schéma du processus de déshydroxylation d'une kaolinite suggéré par [20]

coupler les données thermodynamiques obtenues expérimentalement par PDF aux structures modélisées par DFT, afin d'obtenir un modèle à la fois énergétiquement réalisable et en corrélation avec les études expérimentales. Leurs résultats mettent en évidence les distorsions des couches d'Al et de Si (« buckling ») au cours de la déshydroxylation. Ces distorsions sont

dues à la réorganisation des atomes d'Al, qui se déplacent et modifient leur configuration afin de relâcher les tensions créées dans la couche lors de l'élimination des hydroxyles. Les couches d'Al sont très fortement réorganisées, tandis que celles de Si sont très peu impactées, elles se réarrangent faiblement pour s'adapter aux fortes déformations formées dans les couches d'Al. Les simulations par dynamique moléculaire de Sperinck et al. [7] ont permis de modéliser l'évolution de la structure du métakaolin obtenue pour différents taux de déshydroxylation, allant de 0% (kaolinite, en haut à gauche sur la figure) à 100% (métakaolinite).

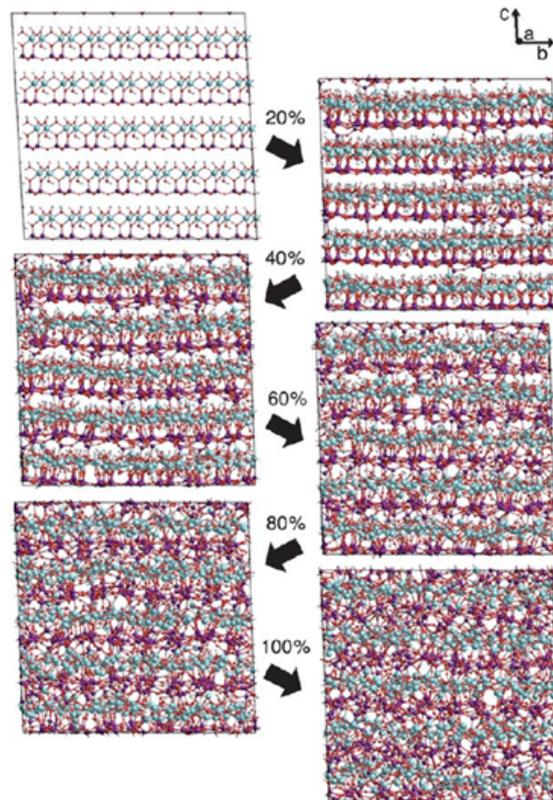


FIGURE 5.7 Modélisation de l'évolution de la structure de la kaolinite, obtenue par dynamique moléculaire, au cours de la transformation en métakaolinite (vue suivant l'axe a), pour des taux de déshydroxylation de 0, 20, 40, 60, 80 et 100% [7]

5.1.4 Coordinence de Al

Les premières études sur la transformation thermique structurale de la kaolinite ont été menées par DRX et spectroscopie IR et ont permis d'établir des premiers modèles de la structure du métakaolin ([44, 18, 45]. Ces modèles seront contestés par la suite, avec l'introduction de la RMN. Mackenzie et al. [46, 47] proposent un nouveau modèle cristallographique comprenant des environnements fortement distordus où les atomes d'Al en coordinence 4 sont associés à des groupements hydroxyles résiduels. Il faudra attendre l'année 1988 pour que Sanz et al. mettent en évidence, pour la première fois, la présence d'Al en coordinence 5 en plus des Al en coordinence 4 et 6 dans le métakaolin [27].

La présence d'Al en coordinence 5 dans les aluminosilicates est rare, car c'est une configuration instable de Al. La seule espèce minérale contenant de l'Al en coordinence 5 est l'andalousite de formule Al_2SiO_5 , qui contient des sites d'Al en coordinence 5 et 6 [48]. Certaines études ont mis en évidence la présence d' ^{27}Al dans d'autres argiles calcinées : l'imogolite calcinée [49], la palygorskite calcinée [50] ou bien la pyrophyllite calcinée [51]. Celle-ci est également rencontrée dans des verres d'aluminosilicates [52, 53, 54].

RMN de Al^{27}

Les études par RMN de Al^{27} mettent en évidence la présence d'aluminium en coordinence 4, 5 et 6, en proportions variables dans les métakaolins. La figure 5.9 représente les types de spectres RMN de ^{27}Al obtenus pour la kaolinite à température ambiante et les métakaolins après calcination à 600 et 800°C. On observe trois pics caractéristiques des trois populations d'atomes d'Al en coordinence 4, 5 et 6. Ces différents sites sont représentés sur la figure 5.8. La modification structurale de Al peut être expliquée par l'élimination de l'eau présente

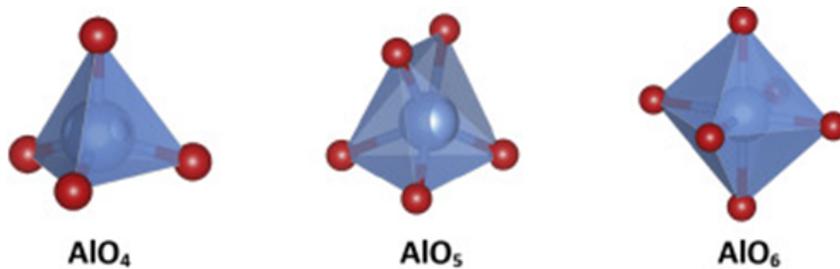


FIGURE 5.8 Représentation des différents sites d'Al en coordinence 4, 5 et 6. Les atomes d'O sont représentés en rouge et les atomes d'Al en bleu. [55]

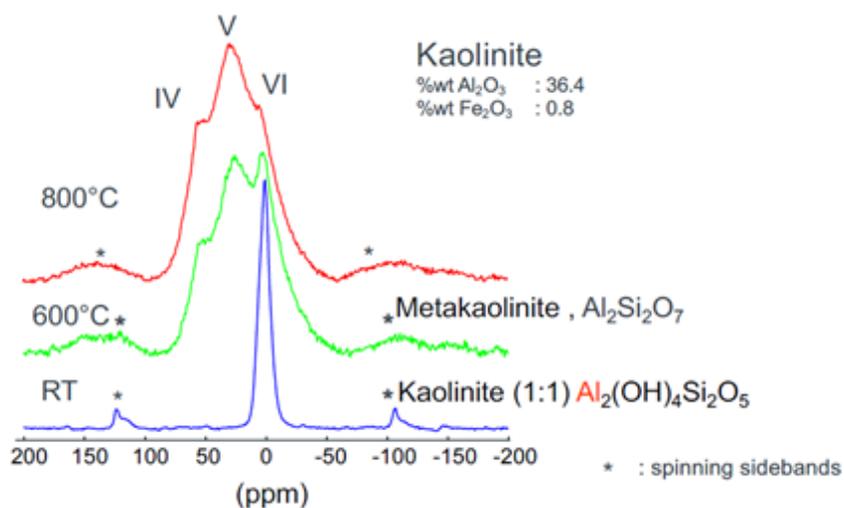
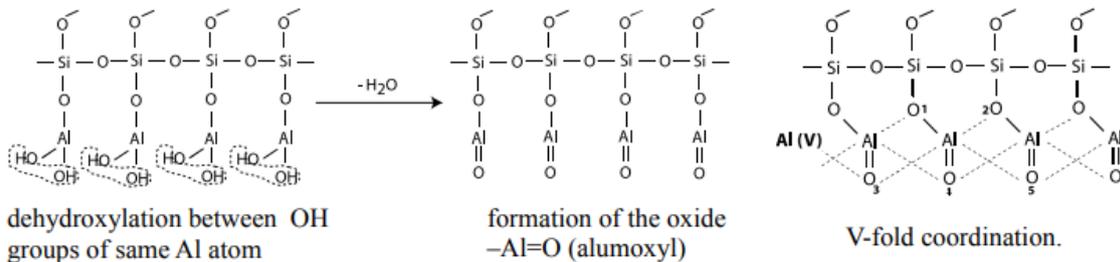


FIGURE 5.9 Spectres RMN ^{27}Al de la kaolinite à température ambiante, 600°C et 800°C [56]

entre les feuillets par les groupements hydroxyles voisins lors de la déshydroxylation [47,

32]. Davidovits [57] propose deux mécanismes d'inter- (interaction entre 2 groupements hydroxyles voisins liés à des Al différents) et d'intra-déshydroxylation (interaction entre 2 groupements hydroxyles liés au même atome d'Al) pour expliquer la formation respective d'Al en coordinence 4 et 5, comme illustrés sur la figure 5.10. Le suivi des différentes proportions

Formation of Al(V): intra-dehydroxylation



Formation of Al(IV): inter-dehydroxylation

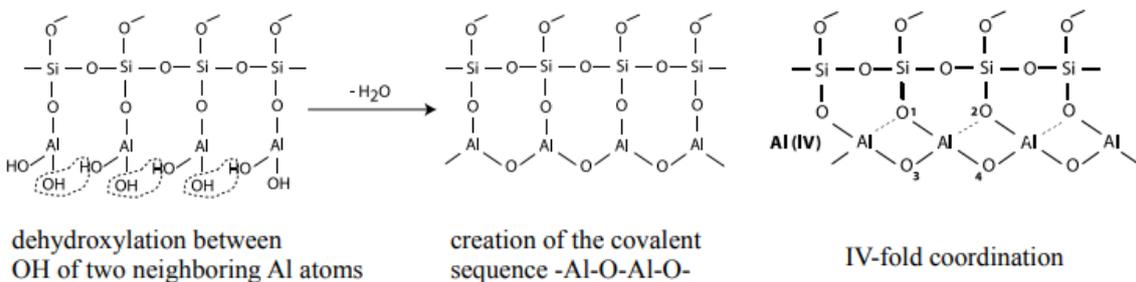


FIGURE 5.10 Mécanismes de déshydroxylation conduisant à la formation des Al en coordinences 4 et 5, proposés par Davidovits [57]

d'Al en coordinence 4, 5 et 6 en fonction de la température de calcination, à partir de la décomposition des spectres RMN de Al^{27} a été réalisé dans quatre études [24, 58, 59] sur des échantillons de kaolins. Les résultats de 3 de ces études sont représentés sur la figure 5.11. Ces études ont été réalisées sur des échantillons de kaolins de haute pureté, calcinés en four à moufle [58, 50, 59]. Ces études s'accordent sur la même tendance :

- La quantité d'atomes d'Al en coordinence 6 diminue entre 400 et 800°C. Pour des températures supérieures à 900°C, celle-ci augmente à nouveau, ce qui correspond à la recristallisation du métakaolin en une structure de type spinelle.
- L'évolution de la quantité d' $^{[4]}\text{Al}$ et d' $^{[5]}\text{Al}$ suit une tendance inverse par rapport à l'évolution de la quantité d'atomes d' $^{[6]}\text{Al}$. Au-delà de 950°C, la proportion d'Al en coordinence 5 diminue jusqu'à la disparition totale des $^{[5]}\text{Al}$.

Simulations numériques

Des modélisations numériques par dynamique moléculaire (DM) [7] et par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) [37, 39] ont été réalisées. Les proportions d' $^{[4]}\text{Al}$, d' $^{[5]}\text{Al}$ et d' $^{[6]}\text{Al}$ au cours de la déshydroxylation, ont été obtenues à partir des calculs DFT par

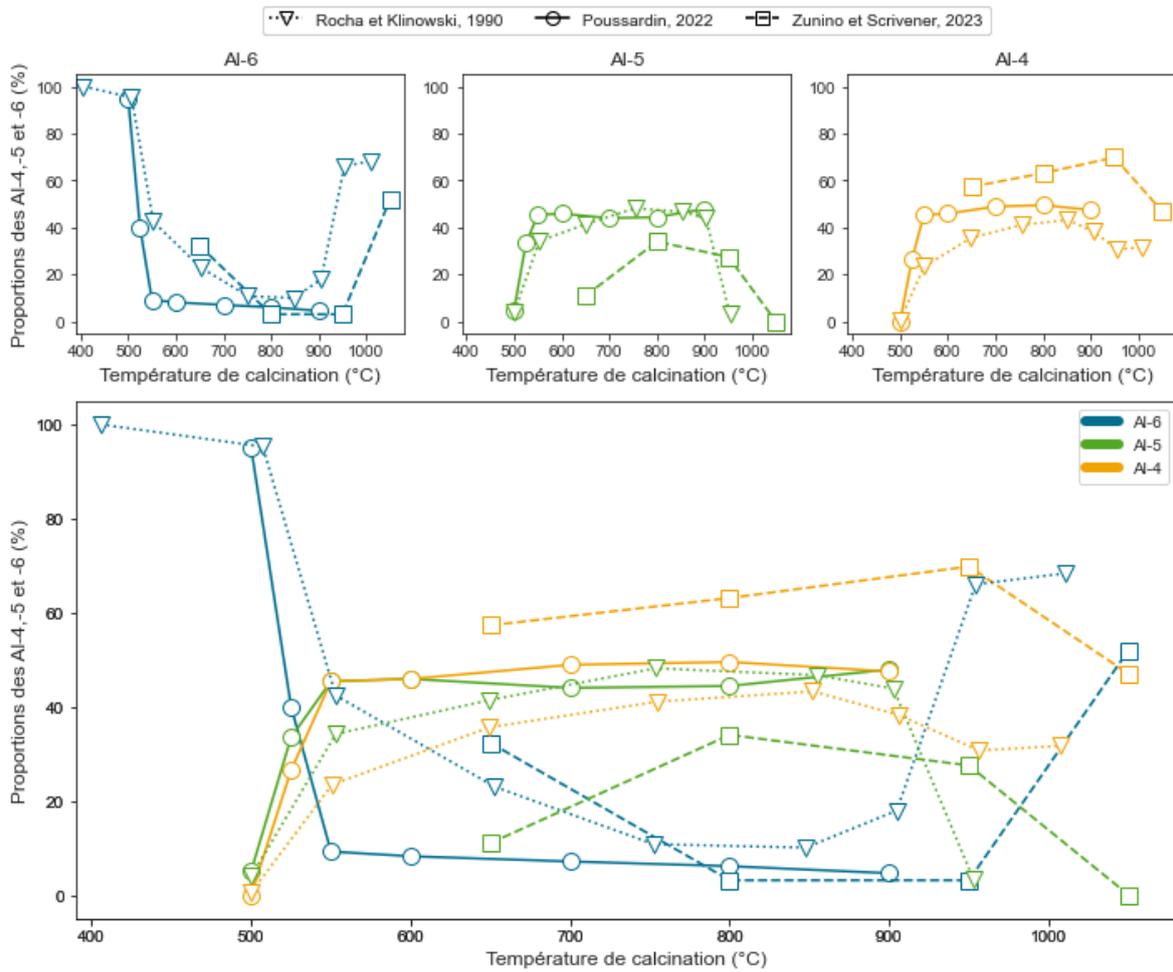


FIGURE 5.11 Évolution des proportions d'Al en coordinence 4, 5 et 6 dans des métakaolins en fonction de la température de calcination, obtenues par RMN de Al²⁷ dans la littérature [58, 50, 59]. Les résultats de Rocha et Klinowski [58] des concentrations en ^[4]Al, ^[5]Al et ^[6]Al ont été normalisés par rapport à la somme totale des concentrations pour la comparaison avec les autres études.

White et al. et sont représentés sur la figure 5.12. Il apparaît que la kaolinite complètement deshydroxylée ne présente pas d'Al en coordinence 6 et que la présence d' $^{[6]}Al$ dans un métakaolin serait donc révélatrice d'une deshydroxylation incomplète de la kaolinite (présence de kaolinite résiduelle) ou de la formation de mullite. De plus, les simulations mettent en évidence un peu d'Al en coordinence 3 dans la kaolinite complètement deshydroxylée. Sperinck

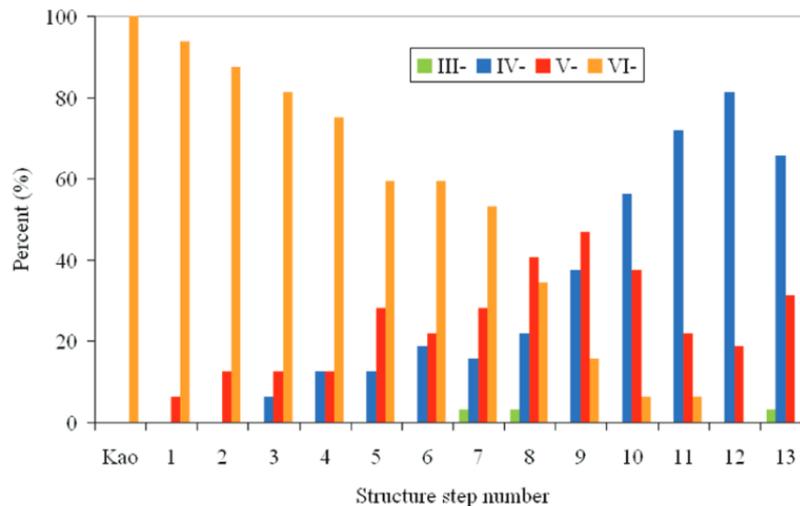


FIGURE 5.12 Évolution des atomes d'Al au cours du processus de deshydroxylation, calculée par analyse DFT [39]. L'étape 13 correspond à la deshydroxylation complète de la kaolinite.

et al. ont suivi l'évolution de la structure de la kaolinite au cours de la deshydroxylation par dynamique moléculaire [7]. Ils proposent un mécanisme de transformation basé sur la migration continue des atomes d'Al vers l'espace interfoliaire et au sein des couches d'Al, grâce aux espaces vacants formés par la perte progressive des hydroxyles. Ces migrations créent de fortes distorsions au sein des couches octaédriques et provoquent une réorganisation des Al en coordinence 4 et 5 regroupés sous forme de clusters, comme illustrés par la figure 5.13. Ces clusters génèrent des environnements locaux riches et pauvres en Al et par conséquent, pourraient faire varier localement la réactivité du métakaolin. Sperinck et al. sont les premiers à reporter ce phénomène de "clustering" des atomes d'Al. De plus, ils suggèrent que la présence d'Al en coordinence 5 proviendrait d'une incapacité des Al à migrer vers une configuration plus stable à partir d'un certain taux de désordre. Ils observent également une présence faible (< 2 %) d'Al en coordinence 3. La présence d'Al en coordinence 3 en faible quantité dans ces dernières études n'a jamais été détectée par RMN auparavant. Si White et al. attribuent cette absence de détection à un possible chevauchement des composantes sur le spectre RMN, Sperinck et al. suggèrent que l'apparition d' $^{[3]}Al$ pourrait résulter d'un artefact dû à la petite fenêtre de simulation et aux contraintes d'espacement entre les couches.

Finalement, le tableau 5.1 résume les différentes proportions d'Al en coordinence 3, 4, 5 et 6 de métakaolins, calculées dans la littérature. Les fortes différences observées entre les études expérimentales, notamment au niveau du rapport $^{[4]}Al/^{[5]}Al$, peuvent s'expliquer par

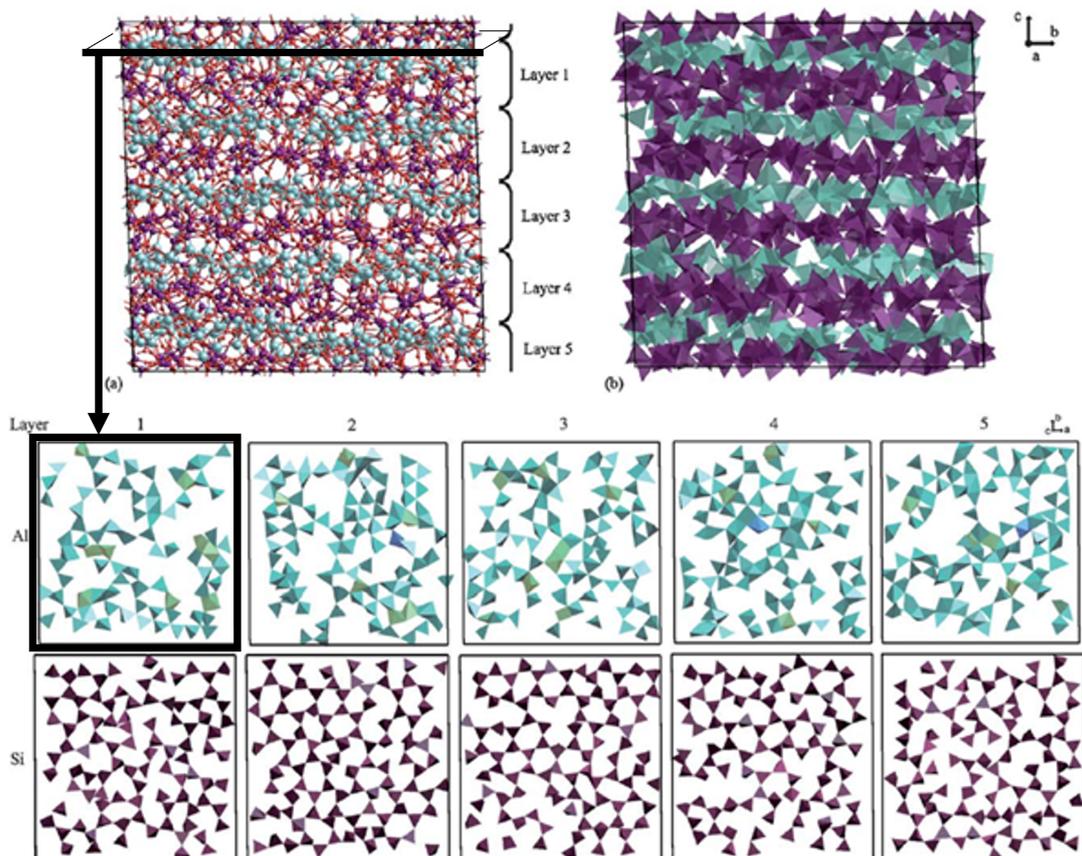


FIGURE 5.13 Sections transversales (selon l'axe c) des couches de la kaolinite complètement déshydroxylée, obtenues par dynamique moléculaire, uniquement les polyèdres d'Al et de Si sont représentés. Contrairement aux Al, les Si sont regroupés de manière homogène au sein des couches. [7].

TABLEAU 5.1 Proportions des atomes d'Al de coordinence 3, 4, 5 et 6 dans les métakaolins obtenues dans la littérature, à partir de kaolins de haute pureté

	Calcination	Méthode	Al[3] (%)	Al[4] (%)	Al[5] (%)	Al[6] (%)
Lambert et al., 1989 [24]	600-850°C	RMN	-	30	50	10
Rocha et al., 1990 [58]	750°C (1h)	RMN	-	40	40	20
Massiot et al., 1995 [23]	850°C	RMN	-	60	30	10
He et al., 2005 [30]	850-900°C	RMN	-	27	50	23
Poussardin et al. 2022 [50]	800°C	RMN	-	50	44	6
Zunino et Scrivener, 2023 [59]	800°C (flash)	RMN	-	63	34	3
White et al., 2010 [39]	750°C (2h)	PDF-DFT	3	66	31	0
Sperinck et al., 2011 [7]	-	MD	<2	74	21	3

les différents processus de calcination (méthode, temps et températures de calcination) et la variabilité des matériaux utilisés. He et al. [30] ont observé une forte variabilité des proportions des différentes coordinences d'Al en fonction de la densité de défauts aléatoires des kaolins (estimée par l'indice de Lietard [60] par DRX). Les conditions expérimentales en RMN [23] (vitesse de rotation, champ magnétique), le traitement des données et les décompositions réalisées peuvent être également à l'origine de ces disparités de résultats.

XANES au seuil K de Al

La spectroscopie d'absorption des rayons X XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) permet de sonder l'environnement local de Al dans des structures désordonnées. En comparaison avec les études par RMN du solide, l'utilisation du XANES au seuil K de Al pour l'étude de son environnement local dans la kaolinite et le métakaolin reste très rare. Celle-ci est moins accessible, car elle nécessite l'utilisation d'un rayonnement synchrotron. Cependant, contrairement à la RMN [61], elle présente l'avantage de ne pas être sensible à la présence de Fe dans les échantillons, que l'on retrouve régulièrement dans les kaolins naturels.

Si le spectre XANES au seuil K de Al de la kaolinite a été étudié à de nombreuses reprises [48, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 34, 35], on compte à ce jour seulement trois études sur celui du métakaolin [67, 34, 35].

Le spectre de Al dans la kaolinite est caractéristique d'Al en coordinence 6 dans la couche octaédrique, similaire à celui de Al dans la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$. Les spectres de la kaolinite et de la gibbsite, mesurés par Ildefonse et al. [62] sont représentés sur la figure 5.14. Le spectre de la kaolinite contient 5 composantes principales distinctes, représentées par les lettres A', A, B, C, D et E sur la figure 5.14, attribuées aux transitions des électrons de cœur vers des niveaux de plus haute énergie et au phénomène de diffusion multiple des électrons [48, 62]. Les énergies correspondant à ces différentes composantes caractéristiques du spectre ont été reportées dans un diagramme sur la figure 5.14. L'énergie de la raie blanche, au maximum du seuil d'absorption, est comprise entre 1570.4 et 1571.7 eV. Les spectres XANES au seuil K de Al d'un kaolin de haute pureté et du métakaolin obtenu par calcination à 750°C pendant 2h sont représentés sur la figure 5.15. Après calcination, on observe clairement une évolution du spectre XANES au seuil K de Al dans la kaolinite, lié à la modification de l'environnement local de Al lors de la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolin. Le maximum du seuil d'absorption du métakaolin est décalé vers la gauche, vers les plus basses énergies (1566.3 eV [35], 1566.8 eV [34]), ce qui indique une diminution de la coordinence des Al [67]. Le spectre XANES du métakaolin possède 4 composantes caractéristiques principales, indiquées sur la figure 5.15. L'interprétation du spectre XANES du métakaolin est controversée. Des références cristallines d'aluminosilicates connues sont généralement utilisées afin d'attribuer chaque composante du spectre (position de la raie blanche, épaulements) à un site particulier. De cette manière, la position de la raie blanche, à 1566.8 eV, a été assignée à la présence d'Al

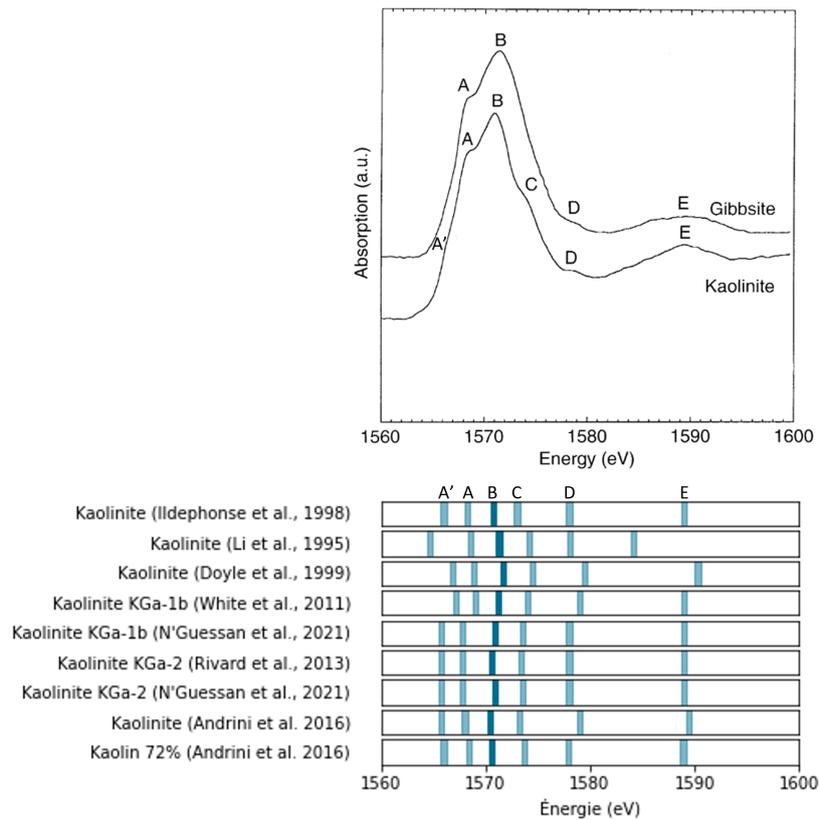


FIGURE 5.14 Spectres XANES au seuil K de Al des références cristallines de la kaolinite et de la gibbsite, pour Al en coordinence 6 dans une couche octaédrique. Modifiée d'après [62]. Le diagramme en dessous représente les principales caractéristiques des spectres XANES au seuil K de la kaolinite, rencontrés dans la littérature. La raie blanche est représentée en plus foncée.

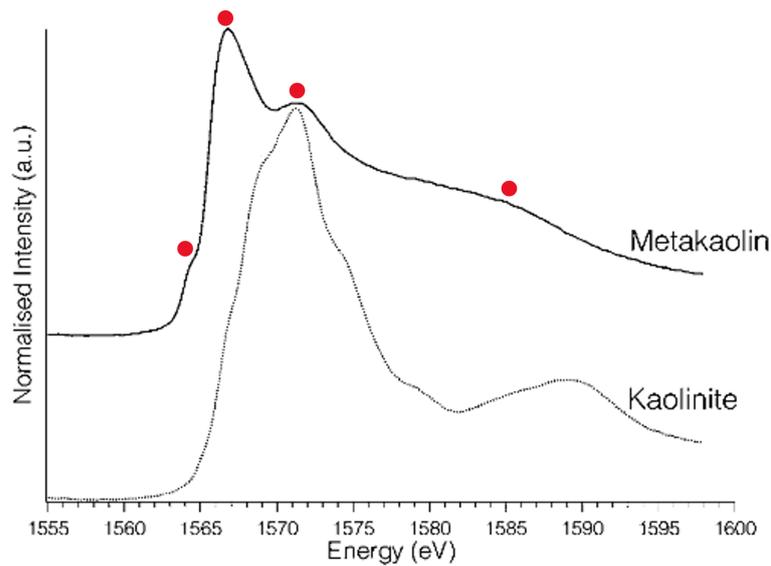


FIGURE 5.15 Spectres XANES au seuil K de Al de la kaolinite et du métakaolin calciné à 750°C. Modifiée d'après [34]. Les principales caractéristiques du spectre du métakaolin sont désignées par les points rouges.

en coordinence 4 [34]. White et al. attribuent la première composante à 1564.2 eV, dans la zone du pré-seuil à la présence d'Al en coordinence 3, par analogie avec l'étude de Bokhoven et al. (2003) sur le XANES au seuil K de Al de zéolites [68]. La troisième composante, après le seuil à 1571.5 eV, est attribuée à la présence d'^[6]Al liée à la kaolinite résiduelle, car située à la même énergie que la raie blanche de la kaolinite et/ou à la présence d'^[5]Al [69]. En effet, dans leur étude sur des verres d'aluminosilicates de calcium, par spectroscopie XANES au seuil K de Al et par RMN, Neuville et al. [69] ont attribué la présence d'une composante autour de 1570 eV à une signature de l'^[5]Al. Mais l'absence de référence cristalline contenant uniquement de l'Al en coordinence 5 complique l'interprétation du spectre. La caractéristique spectrale à plus haute énergie (1582 eV) est attribuée à la diffusion multiple [68, 70].

La détection de la présence d'^[5]Al par cette méthode n'est finalement pas aussi directe qu'espérée et ne permet pas de quantifier les proportions d'^[4]Al, ^[5]Al et d'^[6]Al. L'étude de l'environnement local autour de Al dans le métakaolin par spectroscopie XANES nécessite d'être soit approfondie, soit complétée par une ou plusieurs techniques spectroscopiques complémentaires.

5.2 Influence de différents paramètres sur la réactivité pouzzolanique des argiles calcinées

Comme vu précédemment, les propriétés pouzzolaniques du métakaolin proviennent des modifications structurales lors du processus de deshydroxylation de la kaolinite. La structure finale du métakaolin obtenu dépend essentiellement des propriétés physico-chimiques de la matière première utilisée pour sa fabrication, mais aussi du processus de calcination. De nombreuses études sur les métakaolins se sont penchées sur l'influence de ces paramètres sur la réactivité pouzzolanique. Ceux-ci seront abordés dans cette section.

5.2.1 Influence de la composition minéralogique des kaolins

Un des paramètres prédominant dans la réactivité est la composition minéralogique des kaolins utilisés. Le pourcentage de kaolinite dans la roche argileuse est un facteur important, car il conditionne la quantité de métakaolinite formée après calcination. Le diagramme de la figure 3.3 illustre la forte interdépendance entre la résistance mécanique de ciments LC3-50 et le pourcentage de métakaolinite des argiles calcinées utilisées.

Les kaolins sont souvent constitués, en plus de la kaolinite, de minéraux secondaires (le plus souvent illite, montmorillonite, bentonite ou muscovite) et contiennent souvent une grande quantité d'impuretés inertes (principalement du quartz et/ou des oxydes de fer). Bien que certains de ces minéraux secondaires calcinés, montrent une certaine activité pouzzolanique [71, 72], les études montrent que la kaolinite calcinée est le minéral argileux calciné le plus réactif [73, 74, 75, 50, 76]. Hollanders et al. (2016) ont comparé la réactivité de différentes argiles pures calcinées à partir de mélanges {chaux-argile calcinée} et ont établi le classement suivant, selon l'activité pouzzolanique des argiles calcinées : kaolinite > Ca-montmorillonite > Na-montmorillonite > illite > hectorite [75]. Fernandez et al. (2011) ont obtenu des résultats similaires en comparant les réactivités d'une kaolinite, d'une montmorillonite et d'une illite calcinées. [74]. Ils attribuent cette différence de réactivité à la plus grande quantité de groupement hydroxyle dans la kaolinite, ainsi qu'à leur localisation plus accessible dans la structure de type TO, qui favorise le désordre structural lors de la deshydroxylation. De manière similaire, en comparant 6 argiles cubaines aux compositions minéralogiques variées, Alujas et al. (2015) ont établi une corrélation entre la réactivité pouzzolanique des argiles calcinées et les quantités d'hydroxyles structuraux et d' Al_2O_3 présents dans les argiles, qui sont plus importantes dans les argiles de type 1 :1 par rapport à celles de type 2 :2 [1].

Par ailleurs, la comparaison des spectres RMN de ^{27}Al dans la kaolinite, l'illite et la montmorillonite calcinées (voir figure 5.16) met en évidence les différences au niveau de la structure locale autour de Al et suggère un lien étroit entre l'apparition de Al en coordinence 5 dans le métakaolin, absente ou du moins faiblement présente dans les deux autres argiles calcinées, et

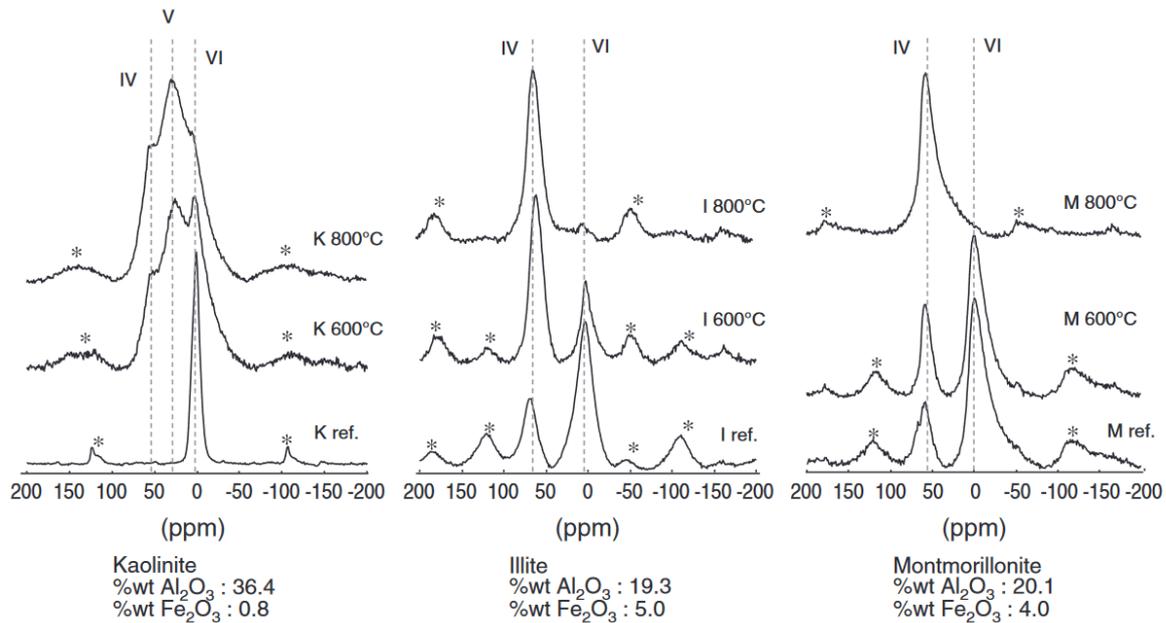


FIGURE 5.16 Spectres RMN de l' ^{27}Al de la kaolinite, de l'illite et de la montmorillonite de référence, et de ces mêmes argiles calcinées à 600 et 800°C [74].

son activité pouzzolanique [74]. Tironi et al. (2012) ont estimé la réactivité pouzzolanique de cinq kaolins différents par les essais Frattini et des essais de conductivité électrique. Ils mettent en évidence l'influence prépondérante du pourcentage de kaolinite sur la réactivité aux longues échéances [77]. Scrivener et al. ont ainsi établi qu'une quantité minimale de 40 % de kaolinite est nécessaire pour obtenir des ciments $\text{LC}^3\text{-50}$ aux résistances mécaniques supérieures ou égales à celles d'un ciment Portland de référence à partir de 7 jours [56]. Bien que les résistances mécaniques augmentent avec le pourcentage de kaolinite calcinée, ils soulignent le fait qu'une limitation de la quantité de kaolinite à 40-50 % peut s'avérer intéressante pour des questions de rhéologie et de disponibilité des argiles.

5.2.2 Influence de la cristallinité des kaolins

En fonction de son origine géologique et de son mode de gisement, une kaolinite peut être plus ou moins désordonnée, conséquence d'un taux de défauts variable. Les défauts peuvent être de plusieurs types, les principaux étant les défauts ponctuels à l'échelle atomique, tels que des substitutions des ions Al^{3+} par des ions Fe^{3+} dans la couche octaédrique d'Al, des défauts d'empilements (déplacement, rotation, courbure) ou des mélanges de couches avec d'autres phyllosilicates (par exemple illite-kaolinite) [78, 79, 80]

Il a été montré que la cristallinité des kaolins influence la réactivité pouzzolanique des métakaolins. Plusieurs études ont montré que les kaolins dans lesquels la kaolinite est bien ordonnée forment des métakaolins moins désorganisés et donc moins réactifs, et inversement [81, 82, 83]. La présence de défauts de surface favoriserait aussi la réactivité aux jeunes âges

des métakaolins [84]. Le taux de cristallinité de la kaolinite peut être estimé à partir des données de DRX [85] et des spectres infrarouges [86]. Les mesures par ATD (Analyse Thermo Différentielle) [60] peuvent servir à estimer la densité de défauts de surface [84].

5.2.3 Rôle de la coordinence de Al

Les proportions d' $^{[5]}Al$ et $^{[4]}Al$ rendent compte de l'avancée du processus de déshydroxylation et sont donc un marqueur des métakaolins et de leur réactivité pouzzolanique. Bien que la plupart des études suggèrent une forte réactivité des sites de $^{[5]}Al$, notamment au regard de la dissolution, [87, 74, 88], un rôle prédominant de $^{[5]}Al$ par rapport à $^{[4]}Al$ dans la pouzzolanité des métakaolins n'a pas été établi [50, 59]. La présence toujours combinée d' $^{[4]}Al$ et d' $^{[5]}Al$ rend cet exercice d'autant plus difficile. Les résultats de Poussardin [50] montrent une bonne corrélation entre les proportions d' $^{[4]}Al$ et d' $^{[5]}Al$ et la réactivité pouzzolanique d'un métakaolin calciné entre 400 et 900°C. Les résultats de l'étude de Zunino et Scrivener [59] sur une kaolinite calcinée entre 650 et 1050°C, montrent qu'un optimum de réactivité est obtenu pour un taux d' $^{[5]}Al$ maximal, mais qu'en l'absence d' $^{[5]}Al$ à 1050°C l'échantillon démontre tout de même une certaine réactivité. La réactivité est attribuée à la contribution combinée des deux sites distordus de Al ($^{[4]}Al$ et $^{[5]}Al$).

De manière contradictoire, les résultats de l'étude de He et al. [40] sur l'influence de la densité de défauts aléatoires des kaolins, indiquent que le kaolin présentant une plus grande densité de défauts forme un métakaolin plus pauvre en $^{[5]}Al$. Or, comme mentionné dans la partie 5.2.2, il semblerait que la présence de défauts soit à l'origine d'une plus forte réactivité.

Des études plus poussées sur le rôle des différents sites d'Al (coordinence 4 et 5) sont nécessaires afin de mieux comprendre le rôle de chacune de ces espèces dans la réactivité pouzzolaniques des métakaolins.

5.2.4 Influence de la taille des particules et de la surface spécifique

La structure en feuillet de la métakaolinite est à l'origine de son importante surface spécifique. Une surface spécifique élevée est caractérisée par une interface solide-liquide importante et favorise donc les phénomènes de dissolution-précipitation liés à la réaction pouzzolanique. De plus, une surface spécifique importante favorise également l'effet filler (voir partie 3.2.1) [89, 90]. Quelques études ont pu établir une corrélation entre la surface spécifique des métakaolins et leur réactivité pouzzolanique [77, 71, 91].

Toutes les études ne s'accordent pas sur l'influence de la finesse des grains et de la surface spécifique sur la réactivité pouzzolanique. D'ailleurs, dans la norme produit pour béton « NF P18-513 – Métakaolin, addition pouzzolanique pour bétons », le critère de surface spécifique n'a pas été retenu. En rassemblant les résultats de nombreuses études et en réalisant des tests complémentaires, Cyr et al. n'ont en effet trouvé aucune corrélation entre la surface spécifique

des métakaolins et l'indice d'activité du ciment à 28 jours pour des taux de remplacement allant de 10 à 20% (comme le montre le graphique de la figure 5.17) [92]. Snellings et Scrivener [93] soulignent d'ailleurs que ces incohérences et l'absence de relation universelle entre les études suggèrent que la réactivité des métakaolins (et des MHP de manière générale) dépend de nombreux facteurs, au-delà de la seule surface spécifique. La surface spécifique est également

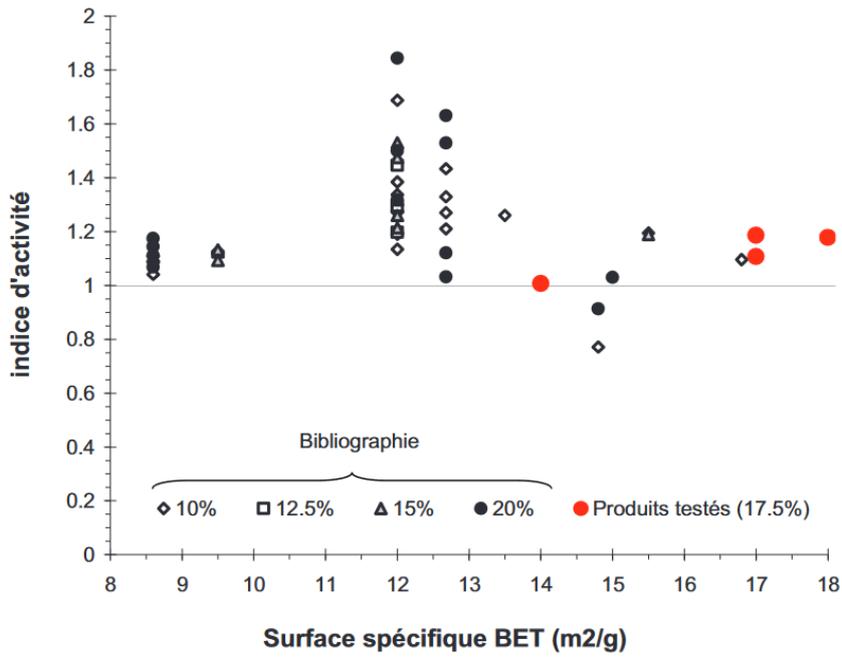


FIGURE 5.17 Indice d'activité des ciments à 28 jours en fonction de la surface spécifique des métakaolins utilisés, pour des taux de remplacement compris entre 10 et 20% [92]

intimement liée à la température de calcination. La perte de réactivité observée lors de la surcalcination de la kaolinite au-delà de 800°C est souvent expliquée par la diminution de sa surface spécifique liée au phénomène de frittage des particules à haute température entre 800 et 900°C (avant recristallisation en mullite) [94]. Zunino et Scrivener attribuent cette baisse de la surface spécifique à la transformation du métakaolin en spinelle, qui s'accompagne d'une réduction de la taille des pores [59]. Par ailleurs, l'étude de Castillo et al. [95] sur des kaolins pauvres en kaolinite calcinés à 900°C pendant 1h, montre que le broyage peut également permettre d'activer des métakaolins non réactifs.

5.2.5 Influence des conditions de calcination

Les conditions de calcination (type de calcination, température, temps de résidence ...) ont une influence directe sur les propriétés structurales des kaolins et donc sur la réactivité pouzzolanique des métakaolins formés.

Influence de la température de calcination

La température de calcination joue un rôle essentiel, car la structure des kaolins évolue en fonction de la température. La relation étroite entre structure et température est illustrée par la figure 5.18. La température d'activation thermique de la kaolinite est un paramètre essentiel.

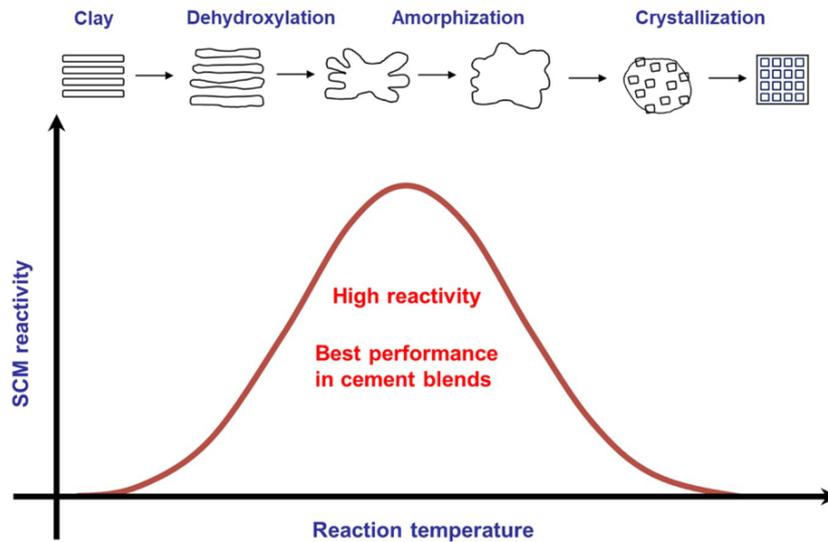


FIGURE 5.18 Schéma illustrant les différentes étapes de la transformation thermique de la kaolinite, lors de la calcination, et l'évolution de la réactivité pouzzolanique en fonction de la température de calcination [89].

Une trop faible température ne permettrait pas de déshydroxyler complètement la kaolinite et une température trop élevée entraînerait la recrystallisation de la métakaolinite formée en spinelle puis en mullite. Il est donc nécessaire de trouver la température de calcination optimale permettant de faire le compromis entre le taux de déshydroxylation et de recrystallisation. Les facteurs pouvant modifier la température de calcination optimale sont les propriétés physiques du kaolin (tailles des particules et surface spécifique) [96], sa cristallinité [32] ou la présence de minéraux secondaires [97, 1]. Par exemple, la présence d'argiles de type 2 : 1 (illite ou montmorillonite) peut jouer sur le choix de la température, car leurs températures d'activation sont plus élevées que pour la kaolinite [1]. La méthode de calcination et les temps de résidence [98] sont aussi des paramètres pouvant avoir une influence sur la température optimale d'activation.

De nombreuses études ont cherché à comprendre l'effet de la température de calcination sur la réactivité pouzzolanique des kaolins calcinés et à établir les températures optimales d'activation, pour lesquelles la réactivité pouzzolanique est la plus importante. Celles-ci sont listées dans le tableau 5.2. Les températures optimales sont très variables d'une étude à l'autre, mais sont généralement comprises entre **600 et 850°C**.

TABLEAU 5.2 Températures optimales pour l'activation des kaolins, mesurées dans la littérature

Année	Auteur	Taux de kaolinite (%)	Températures testées (°C)	Temps de calcination	Température optimale (°C)	Référence
1982	Murat et Bachiorrini	63-100	541-812	3h, 6h	700-800	[83]
1983	Murat et Comel	97-98	25-1000	3-6h	700-850	[99]
1995	Salvador et al.	-	550-950	5h	700	[100]
2003	Shvarzman et al.	75	400-700	-	570-700	[101]
2005	Badogiannis et al.	38-96	550-950	1-8h	650 (3h)	[81]
2005	Bich	75-87	650, 850	3min-15h	650 (45-60min)	[84]
2006	Chakchouk et al.	Élevé	600, 700, 800	5h	700	[102]
2006	Cara et al.	31-46	530, 630, 800	100min	630	[103]
2009	Fernandez	40, 85	600, 800, 925	1h	800	[104]
2010	Ilić et al.	80	550-700	30-180min	650 (90min)	[105]
2015	Alujas et al.	40	500-1000	1h	800	[1]
2015	Rasmussen et al.	90-95	600-1000	1h	900	[106]

Influence du temps de calcination

À température fixée, le temps de calcination peut aussi avoir une influence sur la réactivité des métakaolins. Cependant, peu d'études se sont concentrées sur ce paramètre [81, 105, 84]. Les temps de calcination des études listées dans le tableau 5.2 varient fortement entre 45min et 6h. La durée de calcination optimale dépend du type de four, de la température de calcination [98] et des propriétés de l'argile. Le diagramme TTT (Temps-Température-Transformation) de la kaolinite en métakaolin établi par Dai et al. (2022) [98] à partir des données ATG d'une kaolinite pure calcinée à différents temps/température, montre que pour atteindre un taux de déshydroxylation maximal, le temps de calcination peut varier entre 0 et 17h en fonction de la température de calcination (variant entre 525 et 800°C). Ce diagramme est représenté sur la figure 5.19. Quelques études ont tenté de mesurer l'influence du temps de calcination sur la

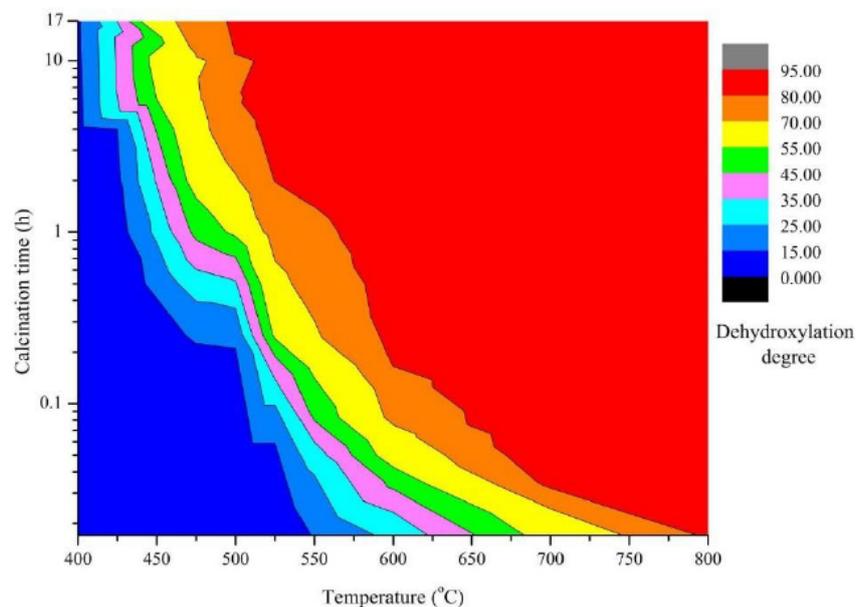


FIGURE 5.19 Diagramme TTT Temps-Température-Transformation de la kaolinite en métakaolin. Le taux de déshydroxylation est estimé à partir des données ATG [98]

réactivité des métakaolins. À partir de trois méthodes différentes pour la mesure de la réactivité, Badogiannis et al. (2005) ont pu estimer le temps de calcination optimal pour des kaolins grecs, contenant entre 38 et 65 % de kaolinite [81]. Le graphique de la figure 5.20 montre l'évolution des résistances mécaniques à 28 jours des ciments à des taux de remplacement de 20% de métakaolin, en fonction du temps de calcination. Un optimum de réactivité pour une durée de calcination de 3 h à 650°C est observé, bien que le taux de déshydroxylation maximal de la kaolinite semble être déjà atteint au bout de 2 h de calcination. Il est intéressant de noter que le maximum de réactivité ne correspond pas forcément au maximum du taux de déshydroxylation, comme également observé par Ilic et al.[81].

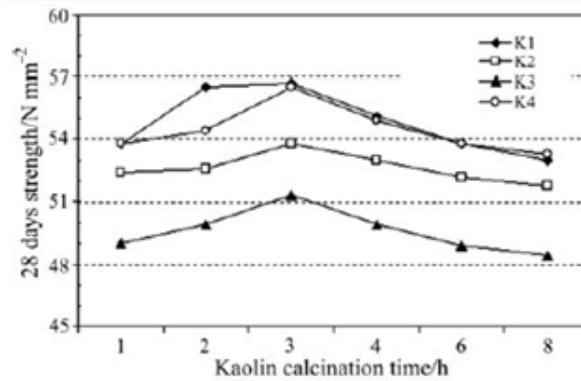


FIGURE 5.20 Évolution des résistances mécaniques à 28 jours des ciments contenant 20% de métakaolins (K1,K2,K3,K4), en fonction du temps de calcination (K1,K2,K4 : T=650°C, K3 : T=850°C) [81].

Influence des méthodes de calcination

Dans les cimenteries, plusieurs méthodes sont utilisées pour la calcination : les plus communes sont les méthodes traditionnelles lentes, en réacteur à lit fixe ou four rotatif. En laboratoire, des fours plus petits sont utilisés en raison de la disponibilité limitée de matière à traiter par rapport aux installations industrielles, la grande majorité des études utilisent des fours statiques en laboratoire (four à moufle) pour la calcination des kaolins. Les températures et temps de calcination discutés précédemment s'appliquent pour des calcinations en four statique de laboratoire. Une méthode ultra-rapide dite « flash » est de plus en plus privilégiée par les industriels.

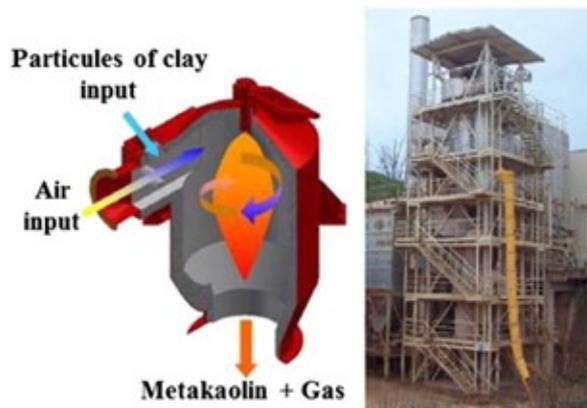


FIGURE 5.21 Schéma et photo d'un réacteur flash [107, 108]

La calcination «flash» Dans un réacteur «flash» (voir figure 5.21), le temps de résidence est très court (souvent compris entre 0.2 et 1 s) . Les matériaux sont pulvérisés dans le réacteur sous forme d'une poudre finement broyée. Les particules tournent autour de la flamme portée à très haute température (pouvant aller jusqu'à 1000-1200°C) pendant quelques dixièmes de secondes et ressortent ensuite du réacteur par gravité. En plus de sa rapidité, l'avantage de cette technique est qu'elle permet un contrôle précis et homogène de la température, ce qui est

intéressant pour les mélanges complexes d'argiles s'activant à des températures différentes [109]. Cependant, contrairement à la calcination en four statique, elle nécessite des étapes de pré-traitement supplémentaires (séchage et broyage) afin d'assurer une calcination complète des particules [109]. Teklay et al. (2016) [96] ont établi un modèle de simulation numérique de la calcination flash d'une kaolinite et obtiennent une réactivité maximale pour une température d'environ 925°C et un temps de résidence de 0,5 s. Le faible temps de résidence justifie la température plus élevée par rapport à une calcination en four à moufle.

La calcination flash est actuellement la meilleure technique disponible (BAT Best Available Technology) pour la calcination des argiles, considérée comme celle qui respecte le mieux les critères de développement durable. C'est d'ailleurs cette technique qui est considérée dans le scénario de référence de la SNBC (Stratégie Nationale Bas Carbone). Elle est plus économique en énergie et est moins émettrice de gaz à effet de serre que la calcination en four rotatif [108, 110].

Si la plupart des études utilisent des fours statiques de laboratoire, quelques études ont tout de même été réalisées sur des réacteurs flash pilote ou sur des métakaolins "flash" calcinés industriellement [84, 111, 106, 100, 112, 113, 59]. Les résultats de ces études mettent en évidence l'influence du type de calcination sur les propriétés structurales des métakaolins. La calcination en four flash semble produire des métakaolins de plus faible densité en lien à la formation de vides internes [111, 100] et de particules de forme plus sphérique [114, 108]. Ce type de morphologie pourrait être à l'origine d'une diminution de la surface spécifique et donc une meilleure maniabilité des métakaolins flash par rapport à ceux calcinés en four rotatif [108]. Par ailleurs, les essais de calcination en four flash réalisés par C. Bich (2005) [84] semblent indiquer que la calcination flash endommage plus la structure de la kaolinite par rapport à la calcination en four statique.

Cependant, l'avantage d'une telle méthode de calcination sur la réactivité pouzzolanique des métakaolins n'a pour le moment pas été clairement établi [109]. En fonction des études, la réactivité des métakaolins flash est équivalente ou supérieure à celle des kaolins calcinés en four statique ou en four rotatif [84, 100].

5.2.6 Conclusion sur la transformation de la kaolinite en métakaolinite

Cet état de l'art sur la transformation de la kaolinite en métakaolinite a souligné l'importance des modifications structurales subies par la kaolinite lors de son activation thermique, qui confère à la métakaolinite ses propriétés pouzzolaniques. L'étude de ces transformations met en évidence le passage d'une structure cristalline ordonnée (kaolinite), dans laquelle l'aluminium est initialement en coordinence 6, vers une structure très désordonnée, quasi amorphe, où Al est présent majoritairement en coordinence 4 et 5. Elle révèle le rôle central de l'aluminium et suggère un lien étroit entre les modifications de son environnement local et

la réactivité pouzzolanique des métakaolins. Le rôle spécifique de chacune des espèces d'Al ($^{[6]}Al$, $^{[5]}Al$ et $^{[4]}Al$) dans la réactivité des métakaolins demeure mal défini.

En complément des conclusions de la partie I, on peut également souligner la complexité sous-jacente à la question de la réactivité pouzzolanique des métakaolins. La nature des kaolins, leurs propriétés physiques, le procédé de calcination ou bien la composition du mélange cimentaire formé ont une influence importante sur le processus de déshydroxylation et les propriétés pouzzolaniques des métakaolins finalement obtenus. Cela positionne donc de cette étude comme un problème multiparamétrique complexe. Le diagramme figure 5.22 résume ces nombreux paramètres. Dans le cadre de cette étude, une caractérisation rigoureuse des kaolins

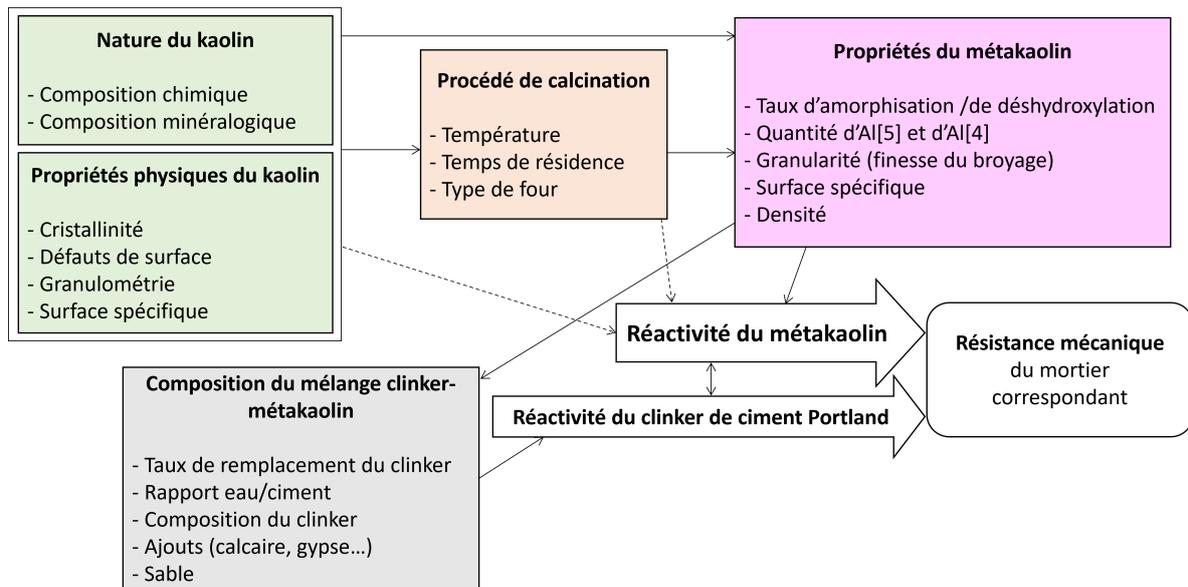


FIGURE 5.22 Influence des différents paramètres sur la réactivité pouzzolanique des métakaolins

étudiés et des métakaolins obtenus à l'issue de la calcination est nécessaire afin d'avoir une vue d'ensemble sur tous les paramètres pouvant avoir une influence sur leur réactivité. Cette vue d'ensemble est nécessaire afin de se concentrer par la suite, sur un élément en particulier : l'aluminium, et de faire le lien entre ses propriétés structurales et la réactivité pouzzolanique des métakaolins. Une étude plus poussée de l'évolution de l'environnement local autour de l'aluminium au cours de cette transformation sera réalisée. Le choix de différents kaolins, calcinés à plusieurs températures de calcination et à l'aide de 2 types de calcinateurs (four à moufle et four pilote flash) résulte en une grande diversité de métakaolins et donc en une diversité de structures, qui viendront étoffer cette étude sur le rôle de l'aluminium.

Chapitre 6

Matériaux et méthodes

Ce chapitre présente les matériaux étudiés, les méthodes de calcination, ainsi que les différentes techniques expérimentales utilisées pour l'étude de l'influence de la calcination sur les propriétés des kaolins.

6.1 Les kaolins crus : échantillonnage et préparation

Les échantillons étudiés sont des kaolins dont la phase minérale principale est la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{SiO}_2) \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$). Afin de réaliser un échantillonnage de kaolins présentant des compositions minéralogiques variées, et plus particulièrement des teneurs différentes en aluminium, cinq kaolins naturels provenant de différentes carrières industrielles de la société *Imerys* (société adhérente à *France Ciment*), ont été sélectionnées. Ces kaolins sont donc constitués principalement de kaolinite et également d'autres minéraux, tels que le quartz, l'hématite, l'anatase, la gibbsite ou bien la muscovite, en proportions variées. Les notations K1 à K5 sont utilisées pour désigner ces kaolins. Les kaolins K1 et K2 proviennent d'Ukraine, les kaolins K3 et K5 proviennent d'une carrière en France (Clérac) et le kaolin K4 et les kaolins de référence (KGa-1b et KGa-2) proviennent des États-Unis (Géorgie).

Les kaolins ont été initialement prélevés dans les carrières sous forme de blocs de dimension de 1 à 10 cm, puis ont été séchés dans une étuve ventilée à 80°C, jusqu'à l'obtention d'un séchage maximum donnant une masse constante. Les kaolins ont ensuite été concassés à l'aide d'un concasseur à mâchoire afin d'obtenir des granulats d'environ 2-3 mm maximum. Ils ont été ensuite broyés plus finement, à l'aide d'un broyeur à disque, et tamisés, afin d'obtenir une granularité inférieure à 200 µm. Compte tenu des grandes quantités de matières, ces étapes de séchage, concassage, broyage et tamisage ont été réalisées par un prestataire industriel (*Centre Terre et Pierre*). À l'issue de cette préparation, environ 50 kg de chaque kaolin ont été obtenus. L'étape de séchage et de broyage des kaolins est cruciale afin de garantir une calcination complète et uniforme des poudres en calcination flash.

Comme le montre, la figure 6.1, la couleur des kaolins varie en fonction des échantillons. Les échantillons K1 et K4 ont une teinte blanc cassé, K3 présente plutôt une couleur gris clair, et les échantillons K2 et K5 sont de couleur respectivement orange et rose, caractéristique de la présence d'oxydes de fer. Les kaolins KGa-1b et KGa-2, obtenus auprès de l'American



FIGURE 6.1 Photos des kaolins K1, K2, K3, K4 et K5 broyés finement

Clay Society, constituent les échantillons de référence de kaolins constitués de kaolinite pratiquement pure. Ils contiennent peu d'autres phases (moins de 7%). La kaolinite KGa-2 est caractérisée par un fort taux de défauts structuraux ("high defect", selon sa fiche technique), tandis que la kaolinite KGa-1b est bien cristallisée ("low-defect"). Les échantillons de référence ont été reçus sous forme de poudres fines. Ces deux échantillons sont de couleur blanc cassé.

6.2 Calcination des kaolins

Pour produire des métakaolins réactifs, ces différents kaolins ont été ensuite soumis à des processus de calcination. Pour étudier l'influence du procédé de calcination sur les différentes propriétés des kaolins calcinés, deux méthodes de calcination ont été utilisées : la calcination dite "classique", en four à moufle de laboratoire et la calcination "flash", en four pilote. Les deux kaolins de référence KGa-1b et KGa-2 ont uniquement été calcinés au four à moufle, du fait du peu de quantité de matière disponible.

6.2.1 Four à moufle : calcination "classique"

Tous les échantillons de kaolins ont été calcinés en four à moufle selon le protocole suivant. 20 g de poudre sont placés dans un creuset en platine. Le creuset est ensuite introduit dans le four à froid et calciné à 800°C pendant 1 h avec une montée en température de 5°C/min. Il est ensuite retiré du four et laissé à l'air libre jusqu'à refroidissement complet. Le profil de calcination est représenté sur la figure 6.2.

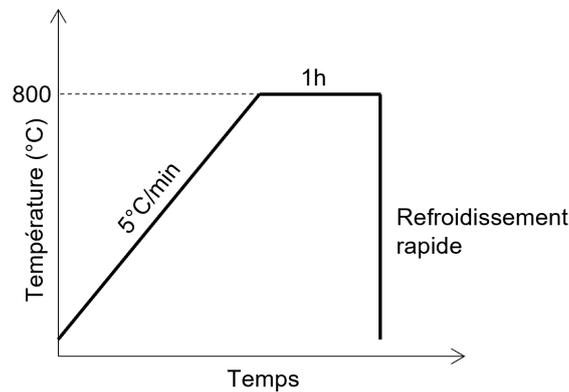


FIGURE 6.2 Profil de température pour la calcination en four à moufle

6.2.2 Four flash pilote : calcination "flash"

Les calcinations des échantillons en four flash ont été réalisées sur le calcinateur flash à l'échelle pilote du Laboratoire Génie Civil Génie Mécanique (*LGCGM*), du site de l'IUT de Rennes, que l'on peut voir sur la figure 6.5.

Le schéma du calcinateur, indiquant la circulation de la poudre dans le four flash, est représenté sur la figure 6.3. Après l'allumage et la mise en température du four, le kaolin est introduit en amont de la colonne de calcination. La poudre circule dans la colonne, dans laquelle elle subit un gradient de température (représenté sur la figure 6.3). Des thermocouples permettent de suivre en temps réel l'évolution des températures T1 à T4 à différents niveaux de la colonne. La poudre est ensuite refroidie directement en bas de la colonne grâce à une entrée d'air frais, puis est aspirée jusqu'au cyclone de séparation, à la sortie duquel le matériau calciné est récupéré. Le système de trémie, équipé d'un doseur pondéral, permet d'alimenter en continu le four tout en permettant un suivi du débit de matière.

Avant chaque calcination, une phase de stabilisation de la température est nécessaire. L'alimentation en matériau est lancée et le débit de gaz, alimentant la flamme du réacteur, est ajusté afin de stabiliser la température en bas de colonne T4 à la température de consigne souhaitée. Dès que les conditions sont assez stables, le seau en sortie du calcinateur est vidé, taré et la production de kaolin calciné à la température définie peut alors démarrer. Une fois que la quantité souhaitée de matière calcinée est produite, l'alimentation en matière est coupée et on augmente alors le débit de gaz afin d'atteindre la nouvelle température de consigne souhaitée. Cette procédure est ensuite répétée pour chaque nouvelle température de consigne. Bien que le temps de séjour de la poudre dans la colonne de calcination soit très court ($< 1,5$ s), il faut environ une heure pour calciner 3 kg de kaolin à une température donnée en raison du faible débit de matière.

Les kaolins K1 à K5 ont été calcinés à différentes températures de calcination, de façon à couvrir la gamme de température correspondant à la dégradation thermique des kaolins. Cinq

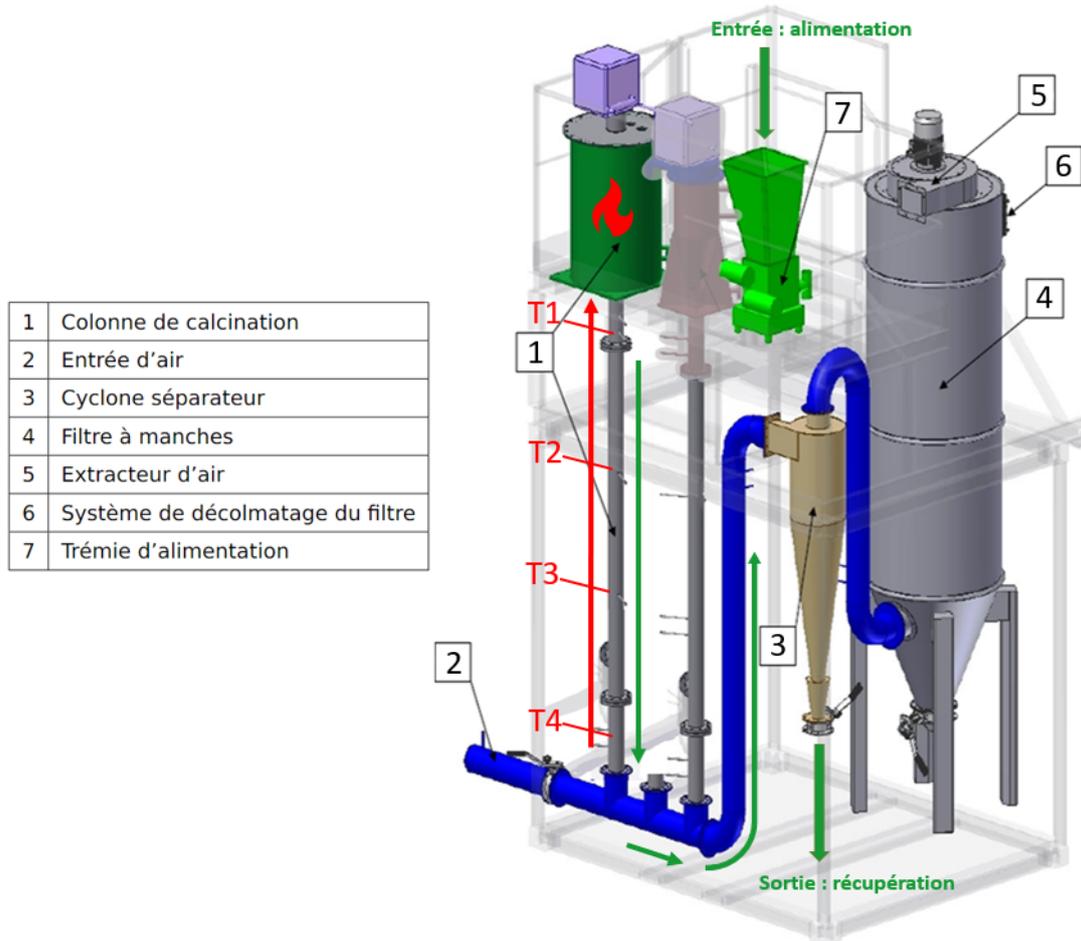


FIGURE 6.3 Schéma du calcinateur flash pilote (Source : LGCGM, Rennes). Les flèches vertes indiquent la circulation du kaolin dans le calcinateur. La flèche rouge indique le gradient de température dans la colonne de calcination. L'air circule dans le tube bleu.

températures de consigne, visées en bas de colonne, ont été choisies : 580, 610, 650, 700 et 750°C. Pour chacune des calcinations, les températures minimales et maximales, ainsi que la température moyenne mesurée dans la colonne de calcination au cours de l'essai ont été reportées dans le tableau 6.4. La température moyenne correspond à la moyenne des quatre températures mesurées sur la colonne de calcination (T1 à T4 sur la figure 6.3) moyennée sur la durée de l'essai (celle nécessaire à calciner les 3 kg de kaolin). Au total, environ 20 à 25 kg

Température de consigne visée en bas de colonne (°C)	580	610	650	700	750
K1	576 637 736	608 652 706	629 691 733	695 749 807	750 810 868
K2	575 641 728	608 663 717	648 707 766	698 765 833	748 821 889
K3	575 635 712	607 656 706	647 687 754	695 741 788	743 798 848
K4	557 619 687	594 647 694	619 678 720	673 732 781	704 782 840
K5	574 626 710	607 646 677	646 686 748	693 742 800	744 790 859

FIGURE 6.4 Tableau indiquant les températures minimales (en bleu), maximales (en rouge) et moyennes (en noir) mesurées au cours des différents essais de calcination dans la colonne de calcination

de chaque échantillon de kaolin ont été calcinés et environ 3 kg de kaolin calciné (métakaolin) ont été récupérés pour chaque température de calcination. Lors de la calcination, il faut prendre en compte les pertes de matières liées aux pertes au feu des kaolins, à l'encrassement du four, au rejet des particules fines et également aux phases de stabilisation du four lors des changements de consignes de température.

6.2.3 Nomenclature

Comme représenté sur le tableau 6.4, pour un essai à une température donnée, les températures moyennes pour chaque échantillon varient. Afin de faciliter la lecture et la comparaison entre les différents kaolins calcinés aux différentes températures, une valeur de température unique a été choisie afin de désigner tous les échantillons calcinés à chaque température de consigne. Le graphique 6.6 représente les températures moyennes dans la colonne de calcination du four flash pour chaque échantillon, en fonction de la température de consigne (T_c) et indique pour chaque température de consigne, la valeur moyenne calculée et l'écart maximal à la moyenne. Pour faciliter la lecture, la valeur moyenne est également arrondie au dixième près. Par exemple, pour les kaolins calcinés à la température de consigne $T_c = 580^\circ\text{C}$, la

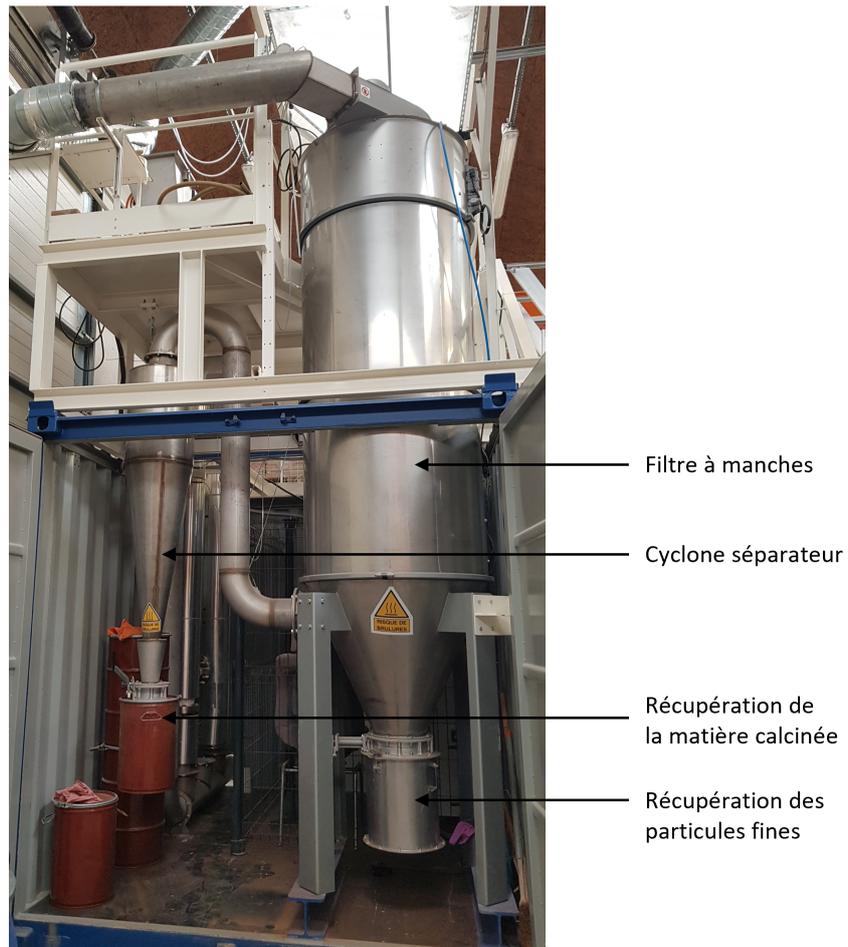


FIGURE 6.5 Photo du calcinateur flash pilote.

température moyenne est égale à $632^{\circ}\text{C} \pm 12^{\circ}\text{C}$. Pour désigner ces kaolins, on utilisera donc la nomenclature K_x_F630 , F désignant la calcination en four Flash et x désignant le kaolin calciné (1, 2, 3, 4 ou 5). Pour les kaolins calcinés au four à moufle de laboratoire à 800°C pendant 1h, on utilisera la notation K_x_L800 (L pour Laboratoire). Le tableau 6.1 résume les notations choisies, qui seront utilisées dans toute la suite de la thèse.

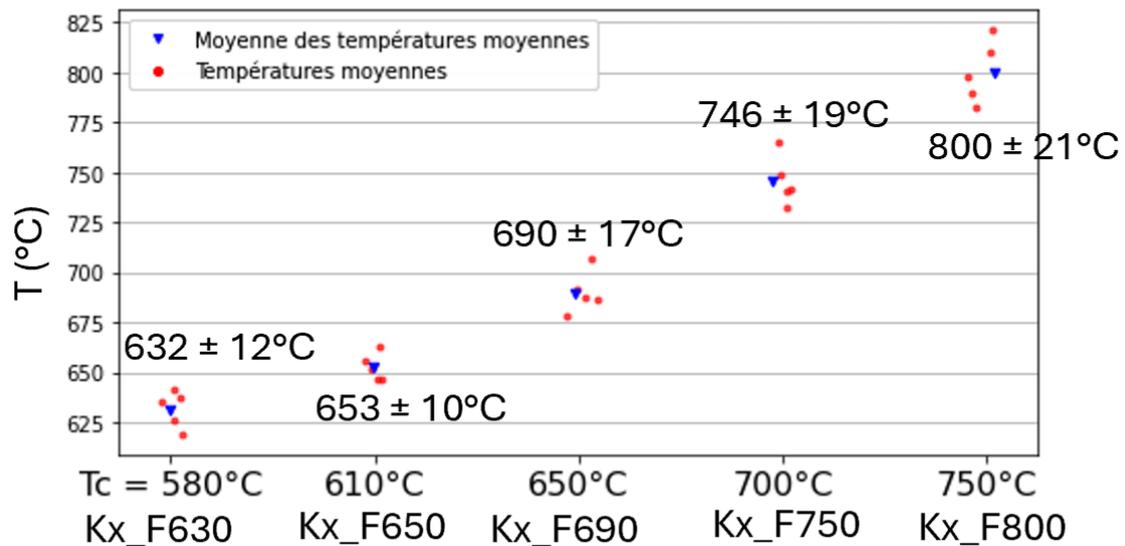


FIGURE 6.6 Températures moyennes dans la colonne de calcination du four flash pour chaque échantillon, en fonction de la température de consigne (T_c). Le triangle bleu représente la valeur moyenne des températures moyennes pour chaque échantillon. La valeur de la moyenne et de l'écart maximal à la moyenne est affichée. La nomenclature choisie est indiquée en dessous du tableau. x prend les valeurs 1,2, 3, 4 ou 5 en fonction de l'échantillon calciné et F désigne la calcination en four Flash.

TABLEAU 6.1 Résumé des notations utilisées pour désigner les échantillons calcinés.

x = 1, 2, 3, 4, 5	Notation
Four flash pilote (F)	K_x_F630
	K_x_F650
	K_x_F690
	K_x_F750
	K_x_F800
Four à moufle de laboratoire (L)	K_x_L800

6.3 Analyse des propriétés des kaolins crus et calcinés

Afin d'étudier l'influence du procédé de calcination sur les différentes propriétés des kaolins : chimiques, minéralogiques, physiques et structurales, les échantillons ont été étudiés par plusieurs méthodes expérimentales avant et après calcination. Celles-ci sont résumées dans le schéma de la figure 6.7. L'étude de l'environnement local des atomes d'aluminium sera abordée séparément dans la partie suivante.

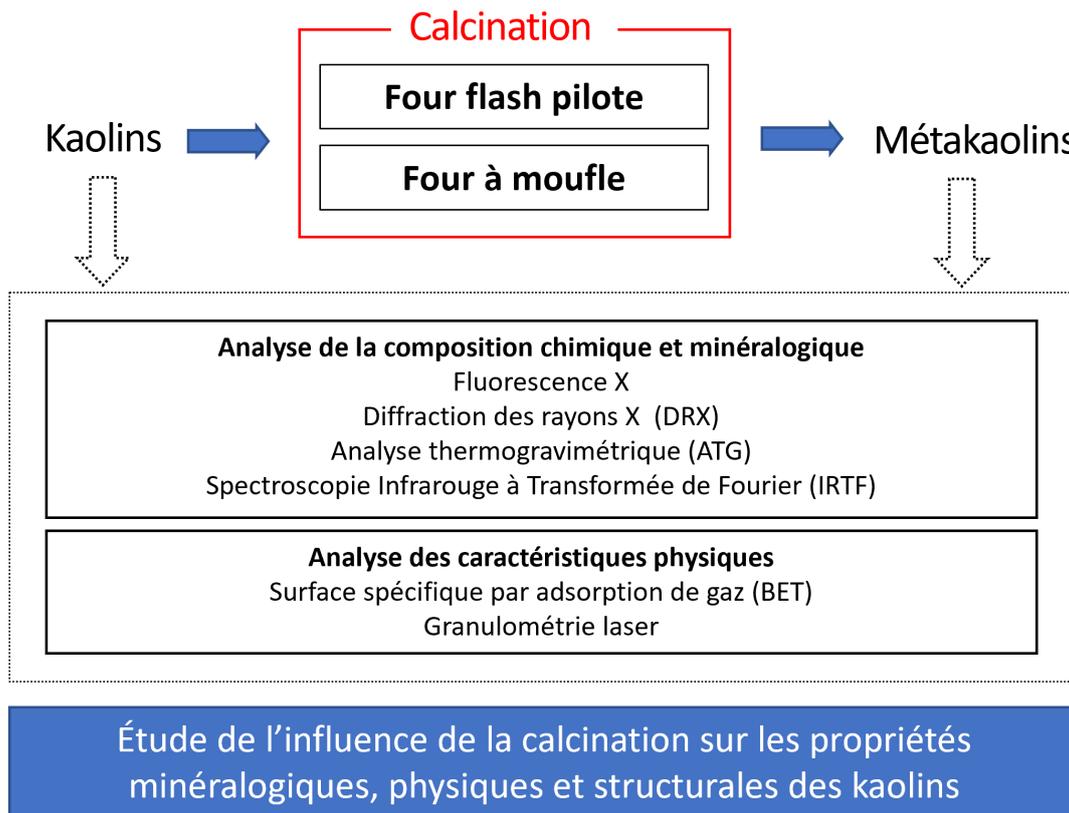


FIGURE 6.7 Schéma du protocole expérimental mis en place pour l'étude de l'influence du procédé de calcination sur les propriétés chimiques, minéralogiques, physiques et structurales des kaolins

6.3.1 Analyse des propriétés chimiques et minéralogiques

Spectroscopie de fluorescence X (SFX)

La spectroscopie de fluorescence X (SFX) a été utilisée pour déterminer la composition chimique des kaolins.

Principe de fonctionnement : L'excitation d'un atome liée à l'exposition d'un échantillon à un rayonnement de forte énergie (tel que les rayons X), provoque l'arrachement des électrons

des couches internes de l'atome (effet photoélectrique), laissant des places vacantes qui seront alors comblées par la désexcitation des électrons des couches externes. Lorsqu'un électron passe d'une orbitale externe à une orbitale interne, celui-ci émet un photon, dont l'énergie est spécifique à chaque élément. **C'est le phénomène de fluorescence.** Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. De cette manière, la teneur de chaque élément présent dans l'échantillon peut être déterminée.

Conditions expérimentales : Les analyses ont été réalisées à l'ICB par SFX sur poudre. Cette technique rapide ne nécessite pas de préparation particulière. La poudre préalablement broyée est placée en une couche homogène dans une coupelle filmée spécialement conçue pour la SFX. L'appareil utilisé est un *Fluorescent X Brücker S8 Tiger* avec un détecteur WDS (Wavelength Dispersive Spectrometer). Les échantillons sont analysés sur un diamètre de 54 mm.

Diffraction des Rayons X (DRX) sur poudre

La diffraction des rayons X a été utilisée afin d'identifier les différentes phases cristallines présentes dans les kaolins crus et d'estimer le taux de désordre de la kaolinite. Cette méthode permet également de suivre la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolin lors de la calcination, en observant, d'une part, la disparition des pics liés à la kaolinite et d'autre part, l'apparition d'une large bosse liée à la présence du métakaolin amorphe.

Principe de fonctionnement : La diffraction des rayons X sur poudre consiste à bombarder un échantillon de poudre homogène avec des rayons X monochromatiques et d'enregistrer l'intensité des rayons diffractés. Elle repose sur la loi de Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$), qui établit une relation entre la longueur d'onde λ du rayonnement incident, l'angle de diffraction θ , la distance d entre deux plans réticulaires successifs dans l'échantillon mesuré et n un entier positif, et qui définit les conditions d'interférences constructives pour lesquelles une intensité diffractée peut être observée (voir schéma de la figure 6.8).

Les diffractogrammes sont obtenus en balayant l'échantillon de rayons X sur une plage angulaire définie, en faisant varier l'angle θ entre l'échantillon et le faisceau de rayons X incident sur une plage angulaire définie. En repérant les angles d'interférence constructive, pour lesquels un pic d'intensité est observé, on peut alors déterminer les distances caractéristiques du réseau cristallin de l'échantillon et identifier les différentes phases présentes à partir de bases de données cristallographiques.

Les échantillons en poudre, contrairement aux monocristaux, ont la particularité d'être composés de nombreuses petites particules cristallines. Pour obtenir des résultats de diffraction des rayons X (DRX) fiables, il est essentiel que l'échantillon de poudre soit homogène, assurant ainsi que les particules cristallines soient orientées de manière aléatoire par rapport au faisceau

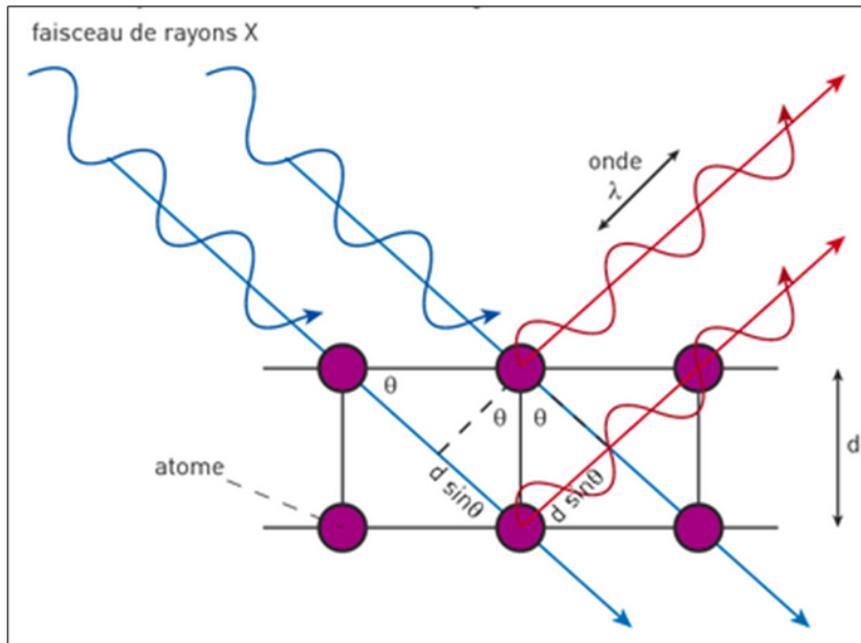


FIGURE 6.8 Diffraction des rayons X par un cristal [115]

de rayons X. Cette orientation aléatoire assure que toutes les directions possibles dans la structure cristalline de l'échantillon soient représentées, permettant ainsi d'obtenir un profil de diffraction qui reflète fidèlement la structure cristalline dans son ensemble. Il est pour cela nécessaire de broyer les échantillons de poudre de manière uniforme.

Conditions expérimentales : Les mesures ont été réalisées sur la plateforme de diffraction de l'IMPMC. Le diffractomètre utilisé est un PANalytical X'Pert PRO équipé d'une anode de cobalt comme source de rayons X (longueurs d'onde caractéristiques $\lambda_{K\alpha 1} = 1.78901 \text{ \AA}$ et $\lambda_{K\alpha 2} = 1.7929 \text{ \AA}$), d'un détecteur linéaire rapide X'Celerator couplé à un monochromateur arrière. Le générateur fonctionne sous une tension de 45 kV et un courant de 40 mA. L'appareil a été utilisé en configuration Bragg-Brentano, avec un montage θ - θ (l'échantillon est fixe, la source et le détecteur se déplacent pour faire varier l'angle θ). L'appareil est équipé d'une fente de divergence du faisceau incident et une fente d'anti-diffusion du faisceau diffracté de $1/4^\circ$, une fente de réception de 5 mm, ainsi que des fentes de Soller de 0,04 radian. Toutes les mesures ont été réalisées à température et pression ambiantes. Le logiciel *HighScorePlus*, équipé de la base de données *PDF-2 (ICDD)* a été utilisée pour l'identification des phases.

Les échantillons sont préalablement broyés dans un mortier en agate afin d'homogénéiser la poudre. Du fait de la structure en feuillet de la kaolinite, la compression de la poudre lors du remplissage des porte-échantillons génère une orientation préférentielle des feuillets dans la direction perpendiculaire à la force de pression, ce qui provoque des variations d'intensité des pics de la kaolinite. Afin de réduire ce phénomène, la méthode de chargement par l'arrière a été privilégiée pour les échantillons de kaolins crus et calcinés. Avec cette méthode, aucune

pression directe n'est appliquée en surface de l'échantillon, diminuant ainsi l'orientation préférentielle des grains en surface [116].

Exploitation des données : calcul de l'indice de Hinckley L'indice de Hinckley (HI : Hinckley Index) [117, 118], obtenu à partir des diffractogrammes des kaolins, permet d'estimer le taux de désordre de la kaolinite. La figure 6.9 schématise la méthode de calcul de l'HI, à partir de l'intensité des pics (220), (1 $\bar{1}$ 0) et (11 $\bar{1}$). Plus, l'HI est élevé, plus la kaolinite est ordonnée. Le désordre de la kaolinite fait référence à la présence de tout type de défaut qui interrompt la répétition parfaite de la structure cristalline de la kaolinite en trois dimensions (substitutions atomiques, défauts d'empilements, etc ... cf partie 5.2.2). En fonction de leur HI, les kaolinites peuvent être divisées en trois classes [119], comme indiqué dans le tableau 6.2.

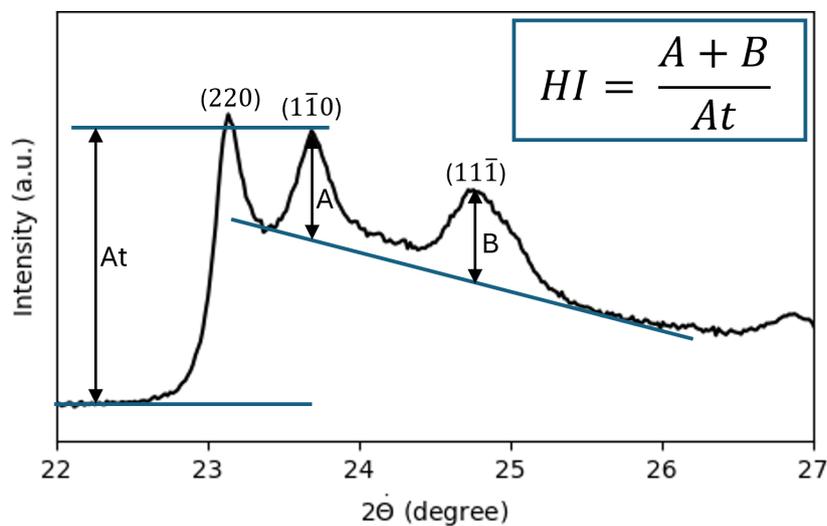


FIGURE 6.9 Méthode de calcul de l'indice de Hinckley (HI) à partir du diffractogramme RX d'un kaolin.

TABLEAU 6.2 Classement des kaolinites en fonction de l'indice de Hinckley

	HI
Kaolinite à faible teneur en défauts	0,90-1,15
Kaolinite à teneur moyenne en défauts	0,50-0,90
Kaolinite à haute teneur en défauts	<0,50

Analyse Thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été utilisée afin de déterminer le pourcentage de kaolinite et de gibbsite dans les kaolins avant et après calcination. Cette méthode est particulièrement adaptée ici, car les réactions de déshydroxylation de la kaolinite et de la gibbsite s'accompagnent de pertes de masse sur des plages de températures définies, permettant alors de quantifier ces différentes phases.

Principe de fonctionnement : La mesure du pourcentage de kaolinite à l'aide de cette technique est basée sur le fait que la kaolinite se déshydroxyle complètement entre 600 et 800°C selon la réaction 5.1 (voir partie 5.1.3). À partir de la perte de masse liée à la perte des hydroxyles $\Delta m_{kaol,OH}$, mesurée entre 600 et 800°C, on peut donc calculer le taux de kaolinite à l'aide de l'équation 6.1. M_{kaol} et M_{eau} correspondent aux masses molaires de la kaolinite et de l'eau, elles sont respectivement égales à 258.1604 g mol⁻¹ et 18.075 28 g mol⁻¹

$$\%m_{kaol} = \Delta m_{kaol,OH} \times \frac{M_{kaol}}{2M_{eau}} \quad (6.1)$$

Les pertes de masse sont calculées à l'aide du logiciel *Universal Analysis 2000* de *TA Instruments*[®], en utilisant deux méthodes différentes :

- La méthode des tangentes, qui consiste à faire la différence entre la tangente au point initial et la tangente au point final, au niveau du point d'inflexion de la courbe.
- Le calcul de l'aire du pic de la dérivée de la perte de masse par rapport au temps (DTG), en prenant une ligne de base sigmoïdale et horizontale en son début et à sa fin.

Conditions expérimentales : Les analyses ont été réalisées à l'ICB sur un *SDT Q600* de la marque *TA Instruments*[®]. Les mesures sont réalisées sous air, sur des échantillons d'environ 20 mg de poudre, préalablement broyés au mortier en agate, et versés dans un creuset en platine, préalablement taré. La masse de l'échantillon est enregistrée au cours de la montée en température jusqu'à la température souhaitée à 20°C/min.

Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IR-TF a été utilisée afin de mettre en évidence les changements structuraux de la kaolinite au cours de la déshydroxylation.

Principe de fonctionnement : Cette technique de spectroscopie est basée sur l'interaction entre la matière et la lumière d'une source infrarouge polychromatique. Elle consiste à mesurer l'absorption de la lumière infrarouge par un échantillon en fonction de sa fréquence. Dans la gamme du MIR (Mid Infra-red), de 4000 à 400 cm⁻¹, les fréquences absorbées peuvent être associées aux vibrations des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon. Les fréquences de vibrations étant spécifiques du type de liaison, il est possible d'identifier les différentes liaisons chimiques présentes dans un échantillon et sonder leur environnement, permettant ainsi d'obtenir des informations sur sa structure. Dans le cas de la spectroscopie IR-TF par ATR (Réflectance Totale Atténuée), utilisée dans le cadre de notre étude, l'échantillon est placé sur un cristal. Le rayon infrarouge envoyé sur le cristal est réfléchi à l'interface échantillon-cristal et, du fait de la différence de densité entre les deux milieux, une partie de l'onde pénètre l'échantillon, on parle **d'onde évanescente**. Si l'échantillon absorbe l'onde évanescente, cela aura alors pour effet d'atténuer la réflexion totale captée par le détecteur

et le "spectre d'absorbance" peut ainsi être obtenu. Le principe de fonctionnement de l'ATR est représenté sur la figure 6.10. L'intérêt de cette méthode est qu'elle ne nécessite aucune préparation particulière pour les échantillons en poudre.

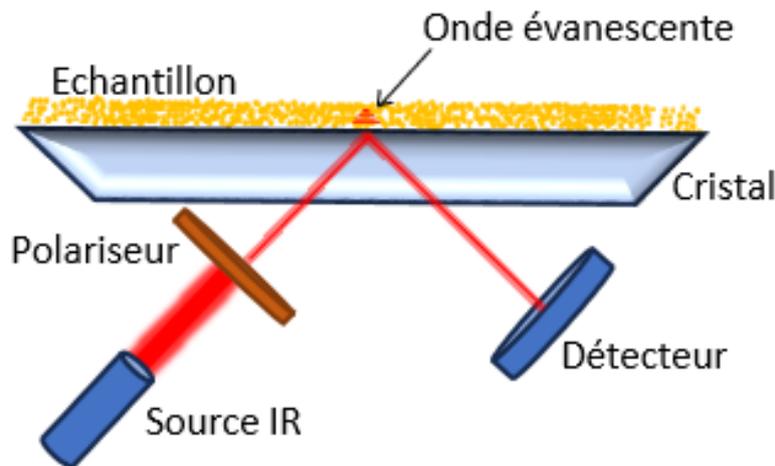


FIGURE 6.10 Principe de fonctionnement de la spectroscopie IR par la technique de l'ATR

Conditions expérimentales : Les mesures de spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur la plateforme de spectroscopie de l'IMPMC à l'aide du spectromètre infrarouge IR-TF Nicolet 6700 de ThermoFisher[®], muni d'un accessoire ATR équipé d'un cristal de diamant (*ATR Quest, Specac*[®]). L'appareil est équipé d'une source Globar, d'une séparatrice KBr et d'un détecteur MCT refroidi à l'azote liquide. Les échantillons de kaolins crus et calcinés sous forme de poudre sont directement déposés sur toute la surface du cristal de diamant, puis pressés à l'aide d'un dispositif manuel afin de garantir une surface de contact optimale entre l'échantillon et le cristal. Les spectres ont été enregistrés sous air sec, entre 400 et 4000 cm^{-1} en effectuant la moyenne de 128 scans avec une résolution de 1 cm^{-1} . Avant chaque série de mesures, un spectre de référence a été réalisé.

6.3.2 Analyse des propriétés physiques

Mesure de la taille des particules par granulométrie laser

La granulométrie laser a été utilisée afin de mesurer la distribution des tailles de particules des kaolins crus et calcinés.

Principe de fonctionnement : Cette méthode de mesure repose sur le phénomène de diffraction de la lumière. Les particules en suspension dans un liquide (voie humide) ou dans un gaz (voie sèche) passent à travers un faisceau laser fixe. Les rayons diffractés par les particules sont alors recueillis par un détecteur. En analysant la distribution des angles de diffraction, la distribution de taille de particules peut être calculée : plus une particule sera de faible taille, plus l'angle de diffraction sera élevé. Pour cette méthode de calcul, on émet l'hypothèse que les particules sont sphériques et qu'elles sont uniformément dispersées dans le milieu liquide ou gazeux. Dans le cas des argiles, et plus particulièrement de la kaolinite, les particules ne sont pas sphériques, mais se présentent sous la forme d'un empilement de feuillets, ce qui peut constituer un biais de mesure important. De plus, les particules d'argiles ont une forte tendance à s'agglomérer entre elles. Afin de limiter les problèmes d'agrégation des particules, des ultrasons peuvent être utilisés pour les dissocier.

Conditions expérimentales : Les mesures ont été réalisées par voie humide avec un granulomètre laser *Mastersizer 2000 Malvern Panalytical*[®] équipé d'une unité de dispersion de liquide (*Hydro 2000MU*). Pour les mesures, environ 15 mg de la poudre à analyser sont dispersés dans 50 mL d'éthanol absolu. Ce mélange est versé dans la cellule de dispersion et une première mesure est réalisée. Le mélange est récupéré puis placé dans une cuve à ultrasons pendant 30 s, afin d'homogénéiser la dispersion des particules dans l'échantillon, avant d'être placé à nouveau dans l'unité de dispersion de l'appareil. Des essais ont été réalisés avec et sans ultrasons, et en appliquant différentes durées d'utilisation des ultrasons, afin de déterminer le protocole optimal de mesure. Pour chaque échantillon, la moyenne sur cinq mesures est réalisée. Les valeurs d'indice de réfraction et d'absorption utilisées pour les kaolins crus et calcinés sont celles référencées dans la base de données du logiciel de l'appareil, respectivement 1.57 et 0.1. Un indice de réfraction de 1.36 utilisé pour l'éthanol absolu. Entre chaque mesure, la cellule est vidée et un cycle de nettoyage est réalisé à l'éthanol.

Mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote (BET)

Les mesures d'adsorption d'azote ont été utilisées afin de mesurer la surface spécifique des échantillons de kaolins crus et calcinés afin d'observer l'influence de la calcination sur ce paramètre. Des mesures ont été également réalisées sur les échantillons de kaolins calcinés en four flash puis broyés, sur lesquels des essais de réactivité ont été réalisés.

Principe de fonctionnement : La méthode BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) repose sur l'adsorption physique d'un gaz (généralement de l'azote) sur la surface du matériau à analyser. À température et pression contrôlées, la surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'azote nécessaire à la formation d'une monocouche équivalente de gaz sur toute la surface de l'échantillon (surface externe et interne des pores).

Conditions expérimentales : Les mesures d'absorption à l'azote ont été réalisées à l'ICB sur un appareil *Micrometrics Tristar II 3020*[®] équipé d'un préparateur de vide *Smart VacPrep* de *Micromeritics*[®]. Le diazote a été utilisé comme gaz. Les expériences se déroulent à -196°C, correspondant à la température de liquéfaction de l'azote et les échantillons sont préalablement dégazés pendant 4 heures à 120°C.

Chapitre 7

Étude des kaolins

Afin d'étudier les effets du procédé de calcination sur les propriétés des kaolins, il est nécessaire, avant toute chose, de bien connaître les matériaux de départ. Pour ce faire, la spectrométrie de fluorescence X (SFX) a été utilisée afin d'analyser la composition chimique des kaolins. L'ATG, la DRX et la spectroscopie IR-TF ont été utilisées, de manière complémentaire, afin d'identifier et de quantifier les différentes phases minérales des kaolins. Par ailleurs, les propriétés physiques des kaolins ont été étudiées : la surface spécifique, la taille des particules ainsi que la densité de défauts dans la kaolinite.

7.1 Composition chimique

Les compositions chimiques des kaolins étudiés ont été obtenues par SFX selon la méthode décrite en 6.3.1. Celles-ci, ainsi que les pertes au feu à 800°C, sont rapportées dans le tableau 7.1. Les pertes au feu ont été calculées à partir des mesures d'ATG, en calculant la perte de masse entre 200 et 800°C. Les pertes au feu sont généralement mesurées à 950°C (selon la norme EN196-2, analyse chimique des ciments [120]). Des analyses préliminaires sur les kaolins bruts non broyés ont confirmé qu'il n'y a pas de perte de masse significative entre 800 et 950°C, du fait de l'absence de carbonates.

Les pourcentages d' Al_2O_3 et de SiO_2 estimés pour les kaolins de références KGa-1b et KGa-2 sont proches, mais légèrement inférieurs à ceux indiqués dans la fiche technique de ces kaolins de haute pureté contenant essentiellement de la kaolinite (44,2 % SiO_2 et 39,7 % d' Al_2O_3 pour KGa-1b, 43,9 % de SiO_2 et 38,5 % d' Al_2O_3). Des écarts maximaux de 1,9 % pour le pourcentage de Al_2O_3 et de 1,4 % pour celui de SiO_2 sont observés entre les valeurs estimées et celles indiquées. On remarque que les proportions de SiO_2 et d' Al_2O_3 varient en fonction des kaolins, indiquant différents degrés de pureté. Le kaolin KGa-2, considéré comme un kaolin dont la kaolinite présente un fort taux de défauts ("high defect" dans la fiche technique), se distingue de KGa-1b ("low-defect") par sa quantité légèrement plus élevée d'impuretés de

TABLEAU 7.1 Composition et perte au feu des argiles étudiées (en % massique), déterminées par SFX et par ATG (perte au feu)

	KGa-1b	KGa-2	K1	K2	K3	K4	K5
Perte au feu 200-800°C	15,3	16,0	15,2	12,4	11,0	23,2	9,8
SiO ₂	44,1	42,5	44,2	38,0	48,9	27,5	48,4
Al ₂ O ₃	37,9	36,6	37,5	32,7	35,6	45,3	30,3
Fe ₂ O ₃	0,3	1,6	0,8	15,0	1,4	0,8	7,8
CaO	0	0	0,2	0,2	0,1	0	0,2
K ₂ O	0	0	0,1	0	0,6	0	1,3
MgO	0	0	0,1	0	0,1	0	0,2
TiO ₂	2,3	3,1	1,6	1,4	2,0	2,4	1,8
P ₂ O ₅	0,1	0,1	0	0,1	0	0,1	0
SO ₃	0	0	0,2	0,1	0,1	0,5	0
Na ₂ O	0	0	0	0	0	0	0,1
Total	99,97	100,05	99,93	99,93	99,85	99,84	99,75

Fe₂O₃, lesquels constituent des défauts structuraux par substitution des ions Fe³⁺ aux ions Al³⁺ dans la structure cristalline de la kaolinite.

7.2 Composition minéralogique des kaolins

7.2.1 Analyse des phases présentes dans les kaolins

La diffraction des rayons permet de mettre en évidence la présence de différentes phases minérales dans les kaolins. Les diffractogrammes obtenus par DRX sur les poudres des différents kaolins sont représentés sur les figures 7.1 et 7.2. Ceux-ci ont été acquis selon la méthode décrite en 6.3.1.

Un agrandissement de ces derniers sur la plage angulaire 7-50° est représenté sur les figures 7.3 et 7.4. Les phases assignées aux principaux pics sont annotées sur ces derniers. Ils mettent en évidence la présence de kaolinite et d'anatase (TiO₂) dans tous les échantillons. Tous les kaolins, sauf le kaolin de référence KGa-2, contiennent également du quartz (SiO₂). Les kaolins K2 et K5 contiennent de l'hématite (Fe₂O₃), ce qui est d'ailleurs cohérent avec leurs couleurs orange et rose respectives (voir figure 6.1). L'échantillon K4 contient de la gibbsite (Al(OH)₃). La présence de muscovite (KAl₂(AlSi₃O₁₀)(F,OH)₂) a été détectée dans les échantillons K3 et K5. Avec une faible intensité des pics de diffraction, la présence de gypse (CaSO₄ · 2 H₂O) dans le kaolin K1 et celle de rutile (TiO₂) dans les kaolins K3, K4 et K5 ont également été détectées.

Des mesures par ATG ont été réalisées sur les kaolins, sous air, pour une montée en température jusqu'à 800°C avec une rampe de 20°C/min, comme décrits en 6.3.1. Les résultats d'ATG et de DTG sur les kaolins sont représentés sur les figures 7.5 et 7.6. La faible perte de masse, entre 0

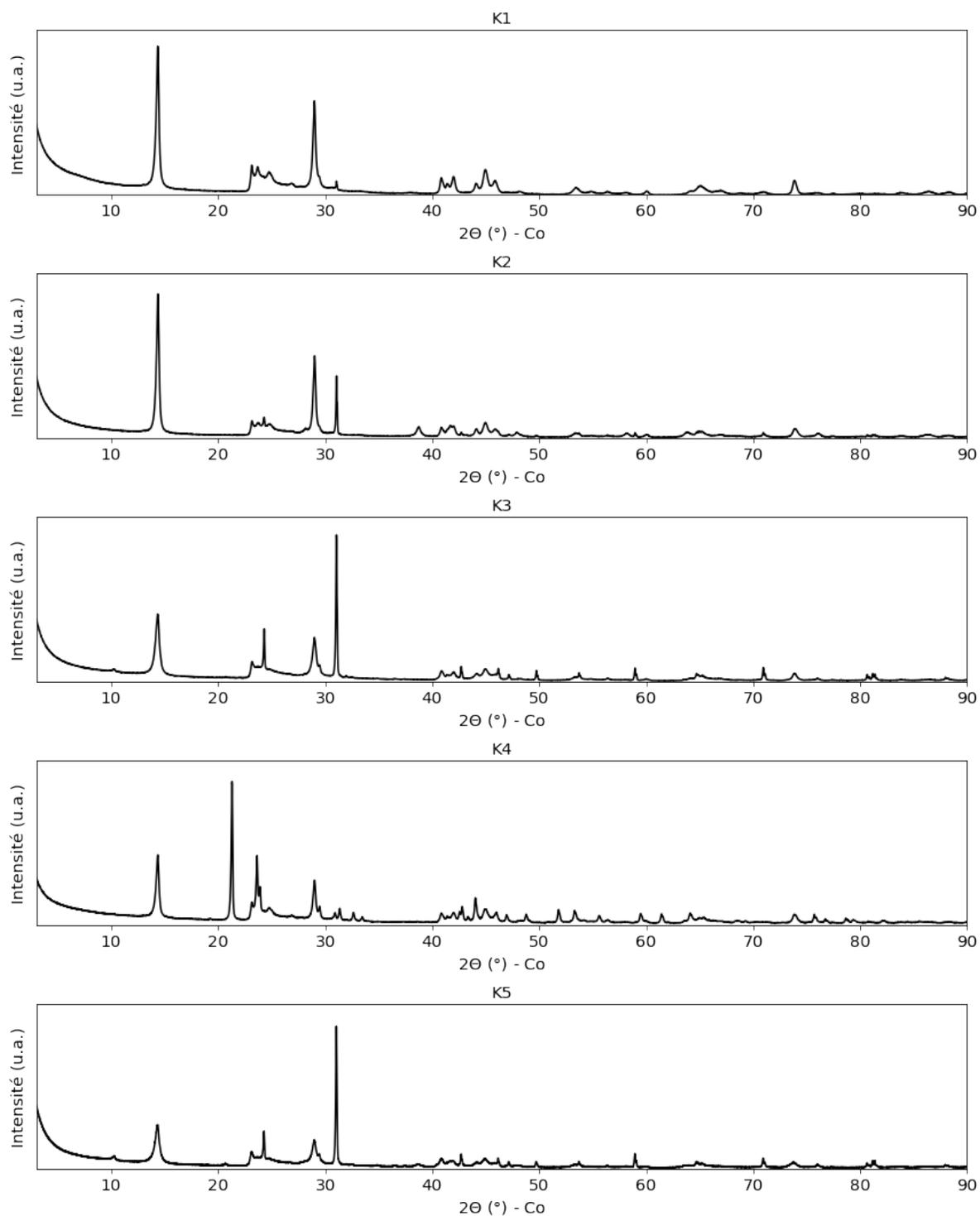


FIGURE 7.1 Diffractogrammes RX sur poudre des kaolins K1, K2, K3, K4 et K5.

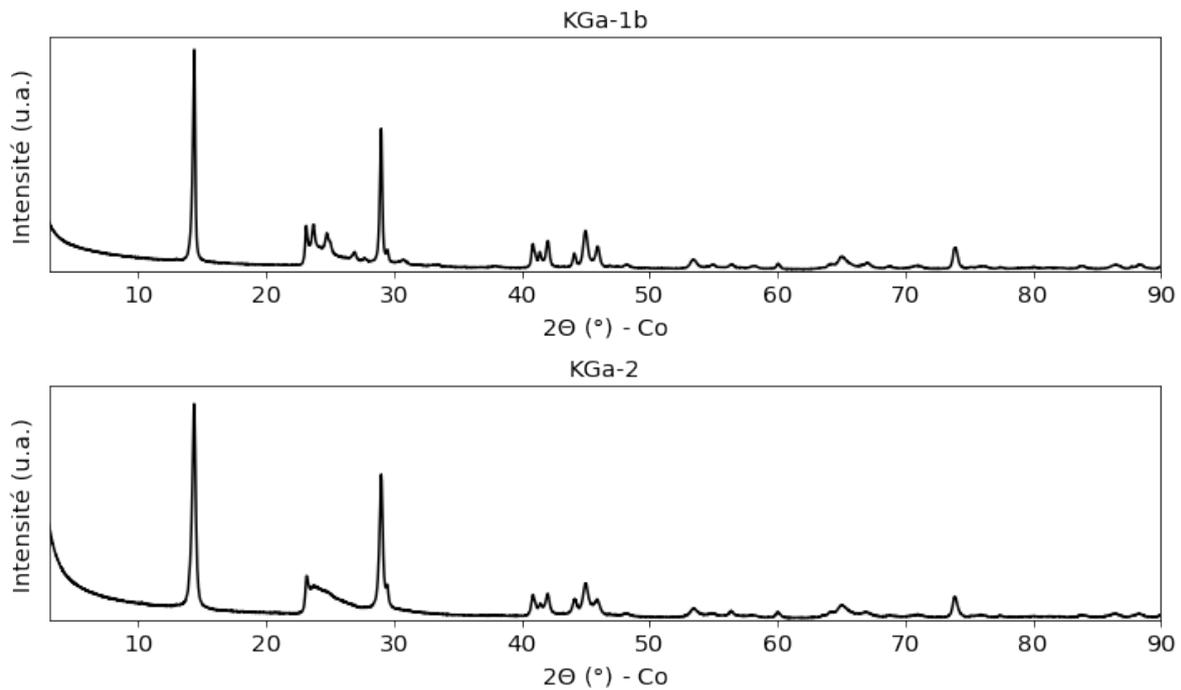


FIGURE 7.2 Diffractogrammes RX sur poudre des kaolins de référence KGa-1b et KGa-2

et 150-200°C, correspond à l'évaporation de l'eau physisorbée. La perte de masse importante entre 400 et 700°C correspond à la déshydroxylation de la kaolinite et la transformation de la kaolinite en métakaolinite. Pour l'échantillon K4, la perte de masse supplémentaire entre 200 et 350°C est liée à la déshydroxylation de la gibbsite. Pour les échantillons K2 et K5, la faible perte de masse observée entre 250 et 350°C pourrait être liée à la présence de gibbsite en faible quantité. La muscovite se déshydroxyle entre 800 et 900°C, avec une perte de masse théorique de 4,3% [121]. Celle-ci ayant lieu sur une plage de température distincte de la plage de déshydroxylation de la kaolinite, on considère par la suite que la présence de muscovite n'a pas d'influence sur le calcul du % de kaolinite dans les kaolins.

La gibbsite présente plusieurs pertes de masses entre 200 et 600°C, la perte de masse principale entre 200 et 400°C est liée à la transformation par déshydroxylation de la gibbsite Al_2O_3 en boehmite $AlOOH$ et en $\chi - Al_2O_3$. Une perte de masse, plus faible, entre 400 et 600°C serait liée à la décomposition de la boehmite en $\gamma - Al_2O_3$ [122, 123].

Les analyses par spectroscopie IR à transformée de Fourier (IR-TF) des différents échantillons sur les plages de fréquence 3800-3200 cm^{-1} et 1300-400 cm^{-1} sont représentées sur les figures 7.8 et 7.7. Les fréquences des bandes principales d'absorption caractéristiques de la kaolinite sont indexées sur les spectres du kaolin de référence KGa-1b des figures 7.8 et 7.7. Comme attendu, on retrouve ces mêmes fréquences caractéristiques sur les autres kaolins étudiés.

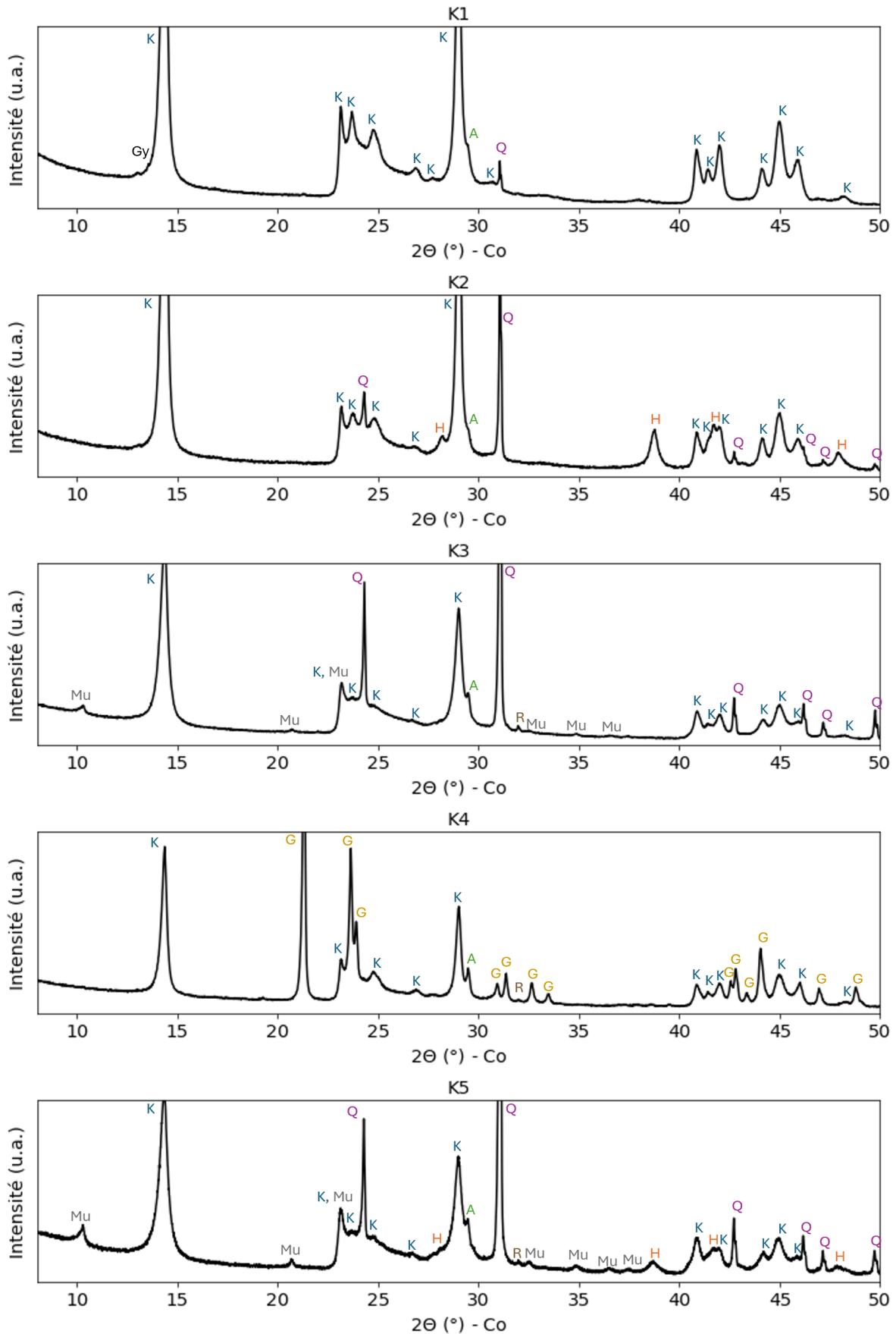


FIGURE 7.3 Diffractogrammes RX sur poudre des kaolins K1, K2, K3, K4 et K5, zoomés sur la plage angulaire 7-50°. Les pics des différentes phases détectées sont annotés (K : Kaolinite, Q : Quartz, H : Hématite, A : Anatase, G : Gibbsite, Mu : Muscovite, R : Rutile).

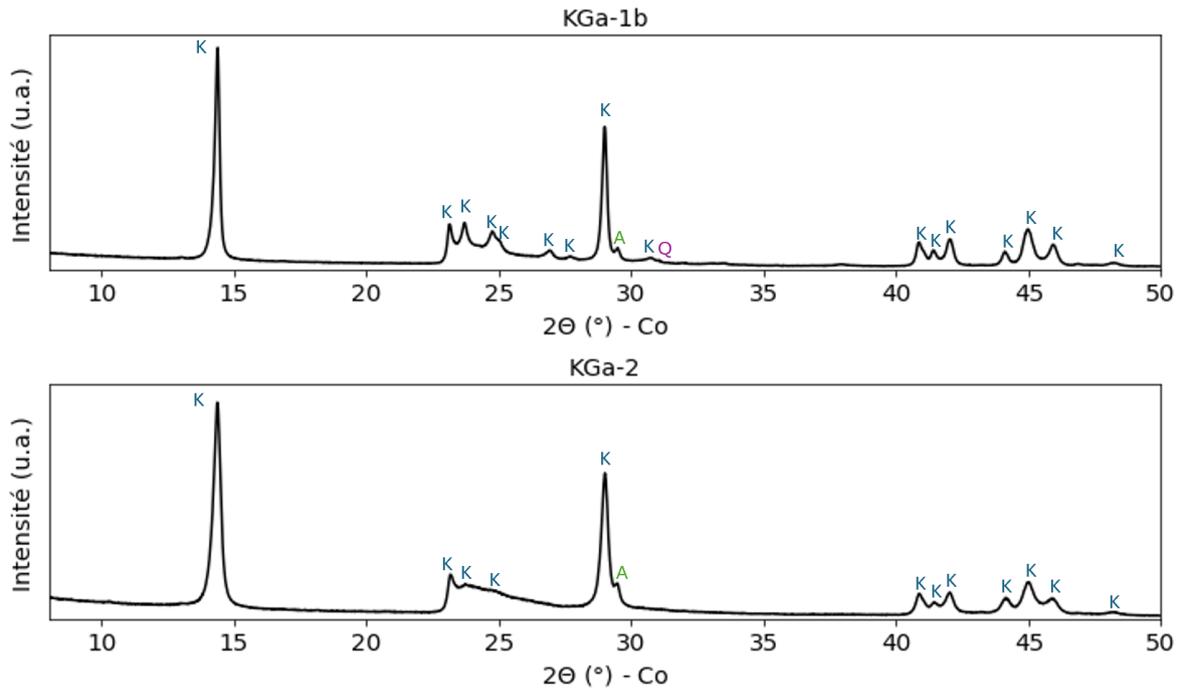


FIGURE 7.4 Diffractogrammes RX sur poudre des kaolins de référence KGa-1b et KGa-2, zoomés sur la plage angulaire 7-50°. Les pics des différentes phases détectées sont annotés (K : Kaolinite, Q : Quartz, A : Anatase).

La zone du spectre autour de $3000\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ (figure 7.7) est liée aux vibrations des liaisons hydroxyles OH. Pour la kaolinite de référence KGa-1b on observe, pour cette région, deux bandes intenses à 3686 et 3620 cm^{-1} et deux bandes de plus faible intensité à 3668 et 3651 cm^{-1} . Elles sont attribuées aux bandes caractéristiques de l'élongation des groupements hydroxyles internes de surface (3686 , 3668 et 3651 cm^{-1}) et des groupements hydroxyles internes (3620 cm^{-1}) [124, 17]. Pour le spectre K4, on observe quatre bandes supplémentaires à 3526 , 3442 , 3393 et 3375 cm^{-1} . Ces bandes d'absorption peuvent être associées à la présence de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ [125, 126]. Les contributions des atomes d'Al et de Si sont observées à plus basse fréquence (voir figure 7.8). Les deux bandes à 938 et 908 cm^{-1} sont attribuées aux déformations des liaisons Al-O-H [127]. Les bandes à 1115 , 1025 et 996 cm^{-1} sont attribuées aux modes de vibration des liaisons Si-O [124, 128, 129]. L'attribution des différentes bandes d'absorption dans la région $1300\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ne fait pas consensus dans la littérature. Une revue détaillée sur les différentes attributions des bandes d'absorption de la kaolinite dans la littérature est proposée dans le manuscrit de thèse de J. Gardolinski [130]. Pour le kaolin K5, on observe trois épaulements supplémentaires à 1165 , 875 et 832 cm^{-1} . Les épaulements à 875 et 832 cm^{-1} peuvent être attribués, respectivement, aux modes de vibrations des liaisons Al-O-Al et Al-O dans la muscovite [131]. La bande d'absorption à 1165 cm^{-1} n'a pas pu être assignée. Pour le kaolin K4, on observe six épaulements supplémentaires par rapport au spectre du kaolin de référence, à 1169 , 966 , 839 , 695 , 664 et 580 cm^{-1} . Ceux-ci peuvent être attribués à la présence de gibbsite [125, 132]. Les échantillons KGa-2, K2, K3 et K5 possèdent

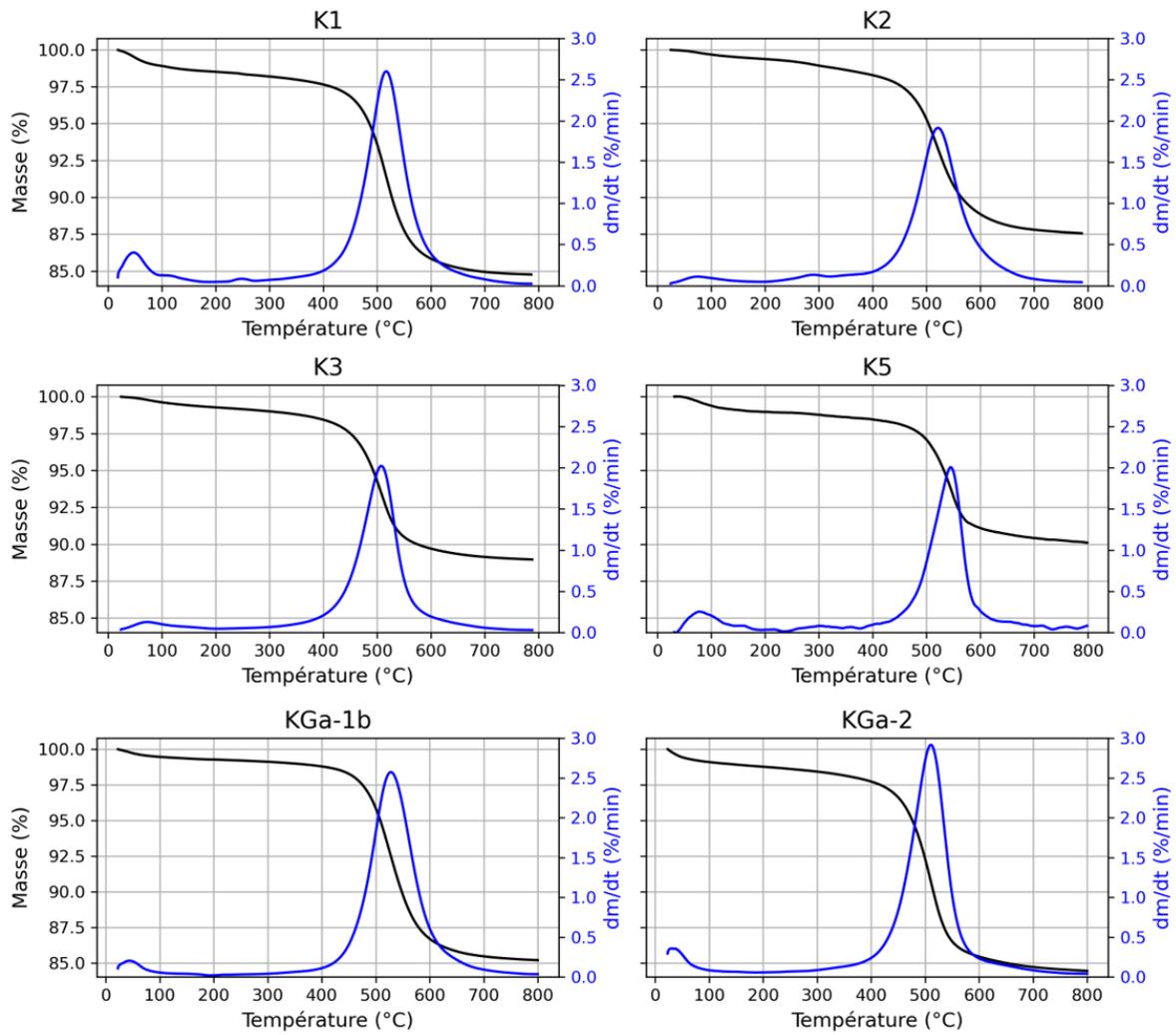


FIGURE 7.5 ATG (noir) et DTG (bleu) des kaolins K1, K2, K3 et K5 et des références KGa-1b et KGa-2.

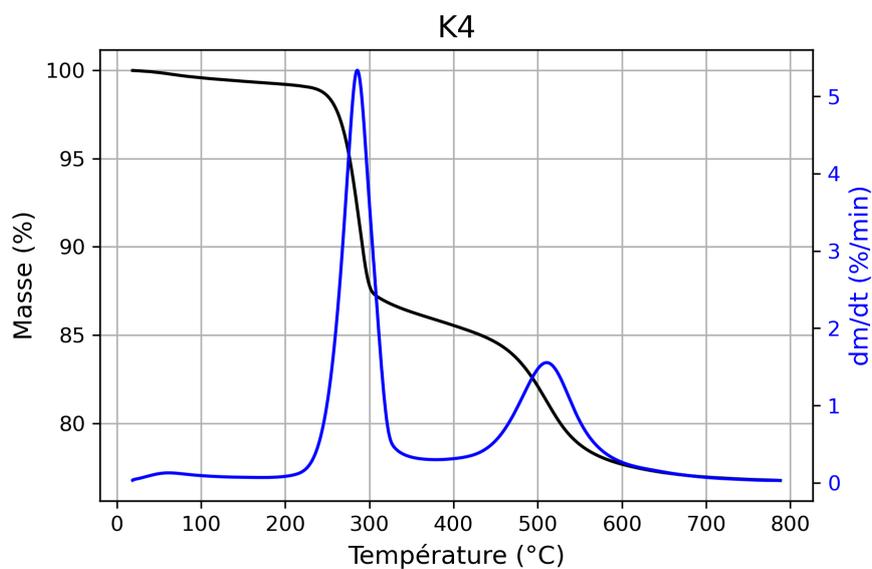


FIGURE 7.6 ATG (noir) et DTG (bleu) du kaolin K4.

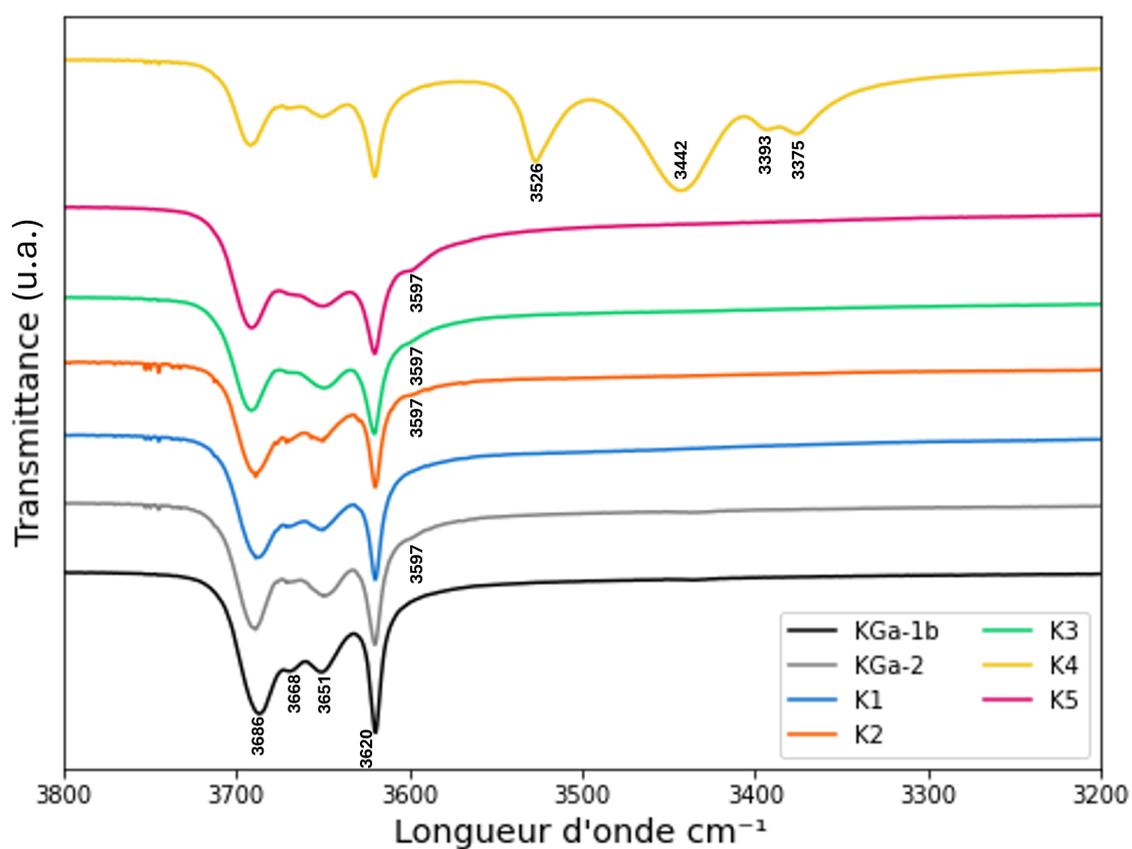


FIGURE 7.7 Spectres IR en transmittance sur la plage 3800-3200 cm^{-1} des différents kaolins. Pour une meilleure lisibilité des courbes, un décalage en intensité a été appliqué sur chacun des spectres.

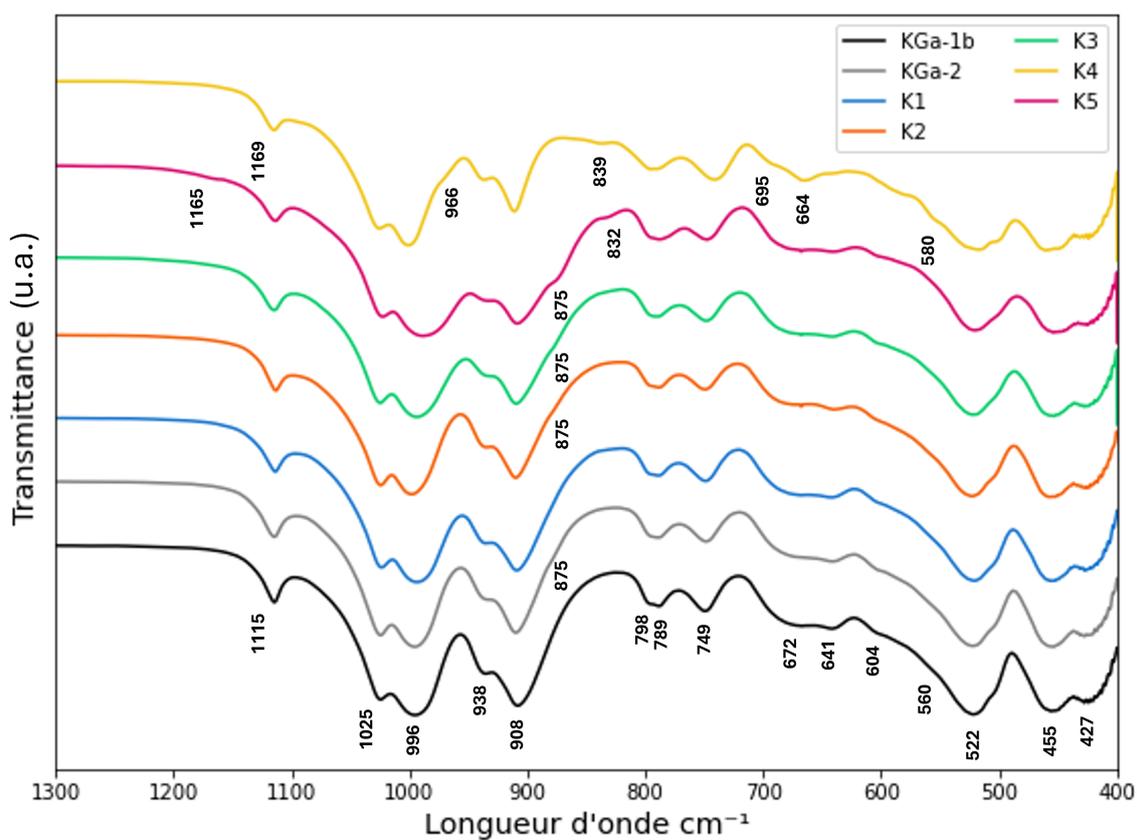


FIGURE 7.8 Spectres IR en transmittance sur la plage 1300-400 cm^{-1} des différents kaolins. Pour une meilleure lisibilité des courbes, un décalage en intensité a été appliqué sur chacun des spectres.

deux épaulements supplémentaires, mais peu intenses, à 3597 et 875 cm^{-1} (voir zooms sur les figures 7.7 et 7.8). Ces valeurs concordent avec les bandes d'absorption à 875 et 3598 cm^{-1} , attribuées à la présence d'impuretés de Fe dans la structure cristalline de la kaolinite par Delineau et al. [133]. La présence de fer dans ces échantillons concorde avec l'analyse chimique, pour laquelle des taux de Fe_2O_3 supérieurs à 1.4 % ont été détectés (voir tableau des compositions chimiques 7.1).

7.2.2 Calcul du taux de défauts de la kaolinite

À partir de l'intensité des pics de diffraction de la kaolinite entre 23 et 25° (2θ Co), la "cristallinité" ou le taux de désordre des kaolinites des différents kaolins on été estimés à partir du calcul de l'indice de Hinckley (HI) (voir 6.9, partie 6.3.1). Le tableau 7.2 résume les HI mesurés pour les différents kaolins. On observe un taux de défauts variable en fonction des échantillons. Selon le classement établi à partir de l'indice de Hinckley [119], on peut en déduire que le kaolin KGa-1b est fortement cristallisé. Les autres kaolins ont une cristallinité moyenne (K1, K4 et K2) ou faible (KGa-2, K3 et K5). Le classement de la kaolinite la moins désordonnée à la plus désordonnée (selon l'HI) est le suivant : KGa-1b > K1 > K2 > K4 > K5 > K3 > KGa-2. L'évaluation du taux de désordre dans les kaolins de références KGa-1b et KGa-2 est en accord avec leurs fiches techniques, qui indiquent un faible taux de défauts pour KGa-1b ("low-defect kaolinite") et un taux de défauts élevé pour KGa-2 ("high-defect kaolinite"). On peut noter que dans tous les kaolins, sauf pour les plus ordonnés KGa-1b et K1, la présence d'impuretés de Fe a été détectée par IR-TF. La présence de défauts peut être en lien avec la substitution des ions Fe^{3+} par les ions Fe^{2+} dans la couche octaédrique de la kaolinite [79, 78].

TABLEAU 7.2 Indices de Hinckley calculés pour les différents kaolins.

	KGa-1b	KGa-2	K1	K2	K3	K4	K5
HI	1,00	0,27	0,73	0,67	0,20	0,61	0,31
Taux de défauts [119]	Faible	Élevé	Moyen	Moyen	Élevé	Moyen	Élevé

7.2.3 Quantification de la kaolinite et des autres phases secondaires

Le pourcentage de kaolinite dans les kaolins a été quantifié à partir de la mesure de perte de masse entre 400 et 800°C, liée à la déshydroxylation de la kaolinite, comme décrit en 6.3.1.

La méthode des tangentes au point d'inflexion et le calcul par intégration du pic de la DTG ont été utilisés avec le logiciel *TA analysis* pour la mesure des pertes de masse. Les points de début et de fin de mesure des pertes de masses ont été placés manuellement avec le logiciel. Afin de prendre en compte l'erreur liée au placement de ces limites, une série de 5 mesures a

été réalisée par fichier ATG et ce pour chacune des méthodes. L'écart type σ a été calculé sur les 5 résultats obtenus. Les résultats obtenus sont représentés dans le tableau 7.3.

Pour le kaolin K4, la mesure d'ATG d'une gibbsite synthétique (Amag 25, précipitée à partir de la solution d'hydroxyde de sodium du processus Bayer [134]) a été utilisée comme référence pour estimer le pourcentage de gibbsite dans ce kaolin à partir de la perte de masse entre 200 et 400°C, mesurée par la méthode des tangentes. Celle-ci est représentée sur la figure 7.9. On observe deux pertes de masse distinctes. La perte de masse principale entre 200 et 400°C d'environ 28 % et la perte de masse entre 400 et 600°C d'environ 1%. La perte de masse ayant lieu au même moment que la déshydroxylation de la kaolinite, celle-ci pourrait être à l'origine d'une légère surestimation de la perte de masse associée à la déshydroxylation de la kaolinite et par conséquent à une surestimation de la quantité de kaolinite dans le kaolin K4. Mais celle-ci ne représentant que 0.04 % de la perte totale de masse de la gibbsite entre 200 et 800°C, elle ne sera pas prise en compte pour le calcul du % de kaolinite. La méthode des tangentes et celle

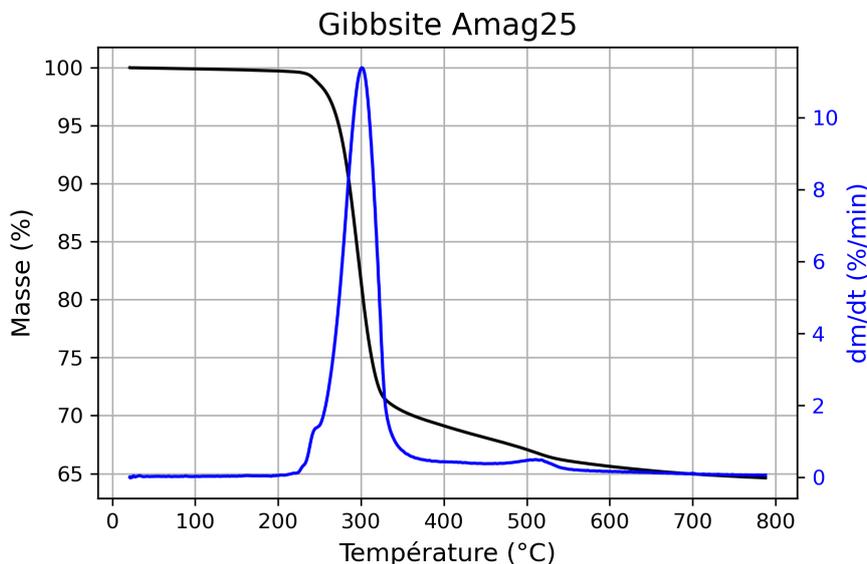


FIGURE 7.9 ATG (noir) et DTG (bleu) d'une gibbsite synthétique de référence.

par intégration donnent des estimations similaires du pourcentage de kaolinite dans les kaolins. Les résultats obtenus par intégration sont légèrement supérieurs (sauf pour l'échantillon K4), mais ne diffèrent que de 2 à 3 % des résultats obtenus par la méthode des tangentes. Pour la suite de l'étude, on considérera uniquement les valeurs obtenues via la méthode des tangentes, car c'est cette méthode qui est habituellement utilisée dans la littérature.

D'après les mesures ATG et par application de la méthode des tangentes, les kaolins de références sont composés à 93 % de kaolinite pour KGa-1b et 90 % de kaolinite pour KGa-2. Les données de leur fiche technique, indiquant moins de 7 % d'impuretés, sont vérifiées pour KGa-1b mais pour KGa-2 le pourcentage de kaolinite mesuré est légèrement inférieur à ce qui est attendu. Outre les références, le kaolin K1 est le plus pur, avec 85 % de kaolinite. K2

TABLEAU 7.3 Pourcentages de kaolinite et de gibbsite estimés dans les kaolins à partir des pertes de masses mesurées par ATG avec la méthode des tangentes et par le calcul par intégration. σ représente l'écart type standard calculé pour 5 mesures de perte de masse sur la même analyse.

	Méthode des tangentes				Calcul par intégration			
	% kaolinite	σ	% gibbsite	σ	% kaolinite	σ	% gibbsite	σ
KGa-1b	93	1	-	-	93	1	-	-
KGa-2	90	1	-	-	92	1	-	-
K1	85	1	-	-	88	1	-	-
K2	67	1	-	-	68	1	-	-
K3	63	1	-	-	65	2	-	-
K4	45	0	42	1	42	1	40	0
K5	53	1	-	-	51	2	-	-

et K3 contiennent respectivement 67 et 63% de kaolinite. Les kaolins K4 et K5 sont les plus pauvres en kaolinite avec respectivement 45 et 53%. Finalement, la quantité de gibbsite dans l'échantillon K4 a été estimée à 42 %.

À partir du pourcentage de kaolinite calculé à partir de la perte de masse entre 400 et 800°C et des données SFX, une estimation du pourcentage des différentes phases présentes dans les échantillons a été réalisée par reconstitution normée. La démarche est la suivante :

- À partir du pourcentage de kaolinite estimé par ATG, on calcule les pourcentages d' Al_2O_3 et de SiO_2 associés, à partir de la composition chimique théorique de la kaolinite $(\text{Al}_2\text{O}_3).2(\text{SiO}_2).2(\text{H}_2\text{O})$.
- En faisant l'hypothèse que l'apport de K_2O provient uniquement de la muscovite, on calcule ensuite le pourcentage de muscovite $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ à partir de la quantité de K_2O , et des pourcentages d' Al_2O_3 et de SiO_2 restants. Par la suite, on peut calculer le pourcentage d' Al_2O_3 et de SiO_2 lié à la présence de muscovite.
- En faisant l'hypothèse que la quantité de SiO_2 restante est liée à la présence de quartz, on calcule le pourcentage de quartz.
- On considère, par ailleurs, que les pourcentages de TiO_2 et de Fe_2O_3 mesurés correspondent respectivement aux pourcentages d'anatase/rutile et d'hématite dans les échantillons.
- Pour le kaolin K4, on estime le pourcentage d' Al_2O_3 associé à la gibbsite, à partir du pourcentage de gibbsite estimé par ATG
- On calcule finalement le pourcentage d' Al_2O_3 restant en soustrayant les pourcentages d' Al_2O_3 attribués à la kaolinite, à la muscovite et à la gibbsite, précédemment calculés.

Le tableau 7.4 résume les compositions minéralogiques calculées pour les différents kaolins.

En dehors des faibles pourcentages d'hématite mesurés pour KGa-2, K1, K3 et K4, les estimations correspondent globalement aux phases détectées par DRX. Entre 1 et 3 % d'anatase

TABLEAU 7.4 Composition minéralogique des différents kaolins étudiés, les pourcentages de kaolinite et de gibbsite sont estimés à partir des données ATG et les autres phases sont calculées à partir des données SFX. Les phases marquées par un (*) indiquent une non-concordance avec les phases détectées par DRX.

	KGa-1b	KGa-2	K1	K2	K3	K4	K5
Kaolinite	93	90	85	67	63	45	53
Quartz	1	0	5	7	17	6	18
Hématite	0	2*	1*	15	1*	1*	8
Anatase	2	3	2	1	2	2	2
Gibbsite	0	0	0	0	0	42	0
Muscovite	0	1*	0	0	5	0	11
Somme	97	96	93	90	88	96	92
Reste	3	4	7	10	12	4	8
%Al ₂ O ₃ restant	1	1	4	6	9	0	3

ont été calculés pour tous les kaolins. La présence de muscovite dans les échantillons K3 et K5 est confirmée par les données SFX, pour lesquelles on calcule respectivement 5 et 11 % de muscovite. Les échantillons K3 et K5 sont ceux pour lesquels on calcule également une quantité plus élevée de quartz (17 % pour K3 et 18 % pour K5 contre 5, 7 et 6 % pour respectivement K1, K2 et K4). Finalement on calcule 15 % et 8 % d'hématite dans les échantillons K3 et K5, respectivement.

Il faut tout de même noter que la somme des pourcentages des différentes phases calculées ne correspond pas à 100 %. Il reste entre 3 et 12 % d'une phase non déterminée. De plus, hormis pour K4, entre 1 et 9 % d'Al₂O₃ ne correspondent à aucune phase.

Les écarts de 1.9 % obtenus en SFX sur les concentrations en Al₂O₃, par rapport aux données techniques des kaolins de références, pourraient expliquer en partie cette différence. Ce surplus d'Al pourrait également provenir des erreurs liées à la méthode de calcul simpliste proposée et prenant en compte des compositions chimiques "idéales" des phases. En réalité, les compositions de la kaolinite et de la muscovite peuvent varier, par rapport à leur composition théorique. Les kaolinites naturelles comportent généralement des impuretés. La substitution de l'Al³⁺ par des ions Fe³⁺ est communément observée [135]. Le pourcentage de Fe₂O₃ pourrait être lié à des impuretés présentes dans la kaolinite plutôt qu'à la présence d'hématite, notamment pour les échantillons KGa-2, K1, K3 et K4 pour lesquels l'hématite n'a pas été détectée par DRX. La faible quantité de Fe₂O₃ (autour de 1 %) pourrait tout aussi bien expliquer l'absence de pics de diffraction en DRX, du fait de la limite de détection de cette technique. Finalement, le faible pourcentage de Fe₂O₃ détecté pour K3 (1 %) ne peut pas expliquer, à lui seul, les 9 % d'Al₂O₃ restants, non attribués. De plus, si une faible quantité de gibbsite a été détectée par ATG pour l'échantillon K2, elle ne représente que 0.6 % en masse de gibbsite, ce qui ne représente que 0.4 % d'Al₂O₃. Ces différences pourraient être également dues à une

sous-estimation du pourcentage de kaolinite par ATG par la méthode des tangentes par rapport aux estimations obtenues par intégration (voir tableau 7.3). Finalement, celles-ci pourraient être également liées à la présence d'une ou de plusieurs phases alumineuses supplémentaires non détectables ni par DRX, ni par ATG. Toutes ou une partie des ces explications pourraient expliquer le surplus d' Al_2O_3 calculé.

Dans le cadre d'un essai exploratoire, une quantification des phases présentes dans le kaolin K3, qui présente le taux d' Al_2O_3 restant le plus élevé, a été réalisée par affinement Rietveld à l'ICB (par Y. Demeusy). Le tableau 7.5 compare les quantifications obtenues par reconstitution normée (ATG + SFX) et par analyse de Rietveld (DRX). Pour l'analyse de Rietveld, réalisée sur le logiciel *Profex*, un modèle de kaolinite désordonnée a été pris en compte. Le pourcentage de kaolinite dans le kaolin K3 estimé par la méthode de Rietveld (77 %) est supérieur à celui estimé par ATG (63 %), de même que la quantité de muscovite. Par ailleurs la quantité de quartz estimée par affinement Rietveld (12 %) est inférieure à celle calculée par SFX (17 %). Ces différences pourraient suggérer l'existence d'une phase amorphe dans le kaolin K3 et qu'une part de ce qui est quantifié comme de la kaolinite désordonnée et de la muscovite, notamment sur la plage angulaire 23-33° (2θ Co), serait en réalité une phase amorphe. Par ailleurs, si on imagine une composition silico-alumineuse, le surplus d' Al_2O_3 et la surestimation de la quantité de quartz par rapport à l'analyse Rietveld pourraient être expliqués.

TABLEAU 7.5 Compositions minéralogiques du kaolin K3 obtenues avec les différentes méthodes de quantification.

	Reconstitution normée (ATG/SFX)	Rietveld
Rwp (Rietveld)	-	8.0
Kaolinite	63	77
Quartz	17	12
Hématite	1	0
Anatase	2	1
Muscovite	5	10
Rutile	-	1
Somme	88	101
Reste	12	-
$\% \text{Al}_2\text{O}_3$ restant	9	-

La présence d'une phase amorphe dans des kaolins a déjà été rapportée dans le travail de Lorentz [136]. Entre 8 et 25 % d'une phase amorphe non identifiée sont détectés par affinement Rietveld (méthode de l'étalon externe) en DRX sur un échantillonnage de dix kaolins. Cette phase a été attribuée à la présence d'allophe dans seulement un des kaolins. L'allophe est un aluminosilicate amorphe communément trouvé dans les roches argileuses naturelles, il peut être détecté à partir de la perte de masse mesurée par DTG entre 250 et 300°C. Pour les 9 autres kaolins, cette phase amorphe est attribuée à un aluminosilicate amorphe non identifié. Dans le

cadre de cette étude, la présence d'allophane n'a pas été mise en évidence dans les kaolins. Sauf pour les kaolins K2 et K4, qui contiennent de la gibbsite et dont la perte de masse a lieu autour de 300°C, aucune perte n'a été détectée pour les autres kaolins. Par ailleurs, les analyses en RMN-MAS de Si²⁹ des kaolins KGa-1b, KGa-2, K1 et K3 ne mettent pas en évidence la présence d'un pic à -78 ppm, caractéristique de la présence d'imogolite et/ou d'allophane [137]. Des observations complémentaires du kaolin K3 au Microscope Électronique en Transmission (MET) ne mettent pas non plus en évidence la présence d'une phase amorphe. Seule l'existence d'une phase amorphe finement divisée au sein de l'échantillon pourrait pouvoir expliquer l'absence de détection au MET. Des analyses complémentaires sont donc nécessaires.

7.3 Caractéristiques physiques des kaolins

La surface spécifique des kaolins a été évaluée par absorption d'azote (méthode BET décrite en 6.3.2). La distribution de taille de particules a été mesurée par granulométrie laser par voie humide (éthanol), en appliquant des ultrasons pendant 30 s afin de limiter l'agglomération des particules comme décrit en 6.3.2. Les résultats de ces mesures sont reportés dans le tableau 7.6. La surface spécifique varie pour les échantillons de kaolins étudiés. KGa-1b (avec 11,71 m²/g) et K4 (avec 15,05 m²/g) se distinguent par leur surface spécifique plus faible. Pour les autres kaolins, les valeurs varient entre 19 et 26 m²/g.

Les valeurs D10, D50 et D90 correspondent aux tailles de particules en dessous desquelles on retrouve respectivement 10, 50 et 90 % des particules de l'échantillon. Une valeur de D50 de 2,8 µm signifie que 50 % des particules de l'échantillon sont inférieures à 2,8µm. La distribution de taille des particules des différents kaolins étudiés est représentée sur la figure 7.10.

TABLEAU 7.6 Surface spécifique BET et distribution de tailles de particules des différents kaolins étudiés (les analyses sont en cours pour le kaolin K5)

	KGa-1b	KGa-2	K1	K2	K3	K4	K5
BET (m ² /g)	11,7	20,6	22,9	19,6	22,3	15,1	25,8
D10 (µm)	0,8	1,0	1,3	0,8	1,5	1,0	
D50 (µm)	2,8	4,0	7,3	5,1	11,5	16,6	
D90 (µm)	18,7	18,5	50,6	42,3	57,8	74,8	

On peut voir sur le graphique de la figure 7.10 que les kaolins de référence ont des tailles de particules plus fines que les kaolins K1 à K4. Pour les références KGa-1b et KGa-2, on observe une répartition bimodale des grains avec une population de grains dominante de diamètre centré sur 2,2-2,5 µm et une population plus faible de diamètre centré sur 12-14 µm. Pour le kaolin K1 on observe également une répartition bimodale avec une population dominante de

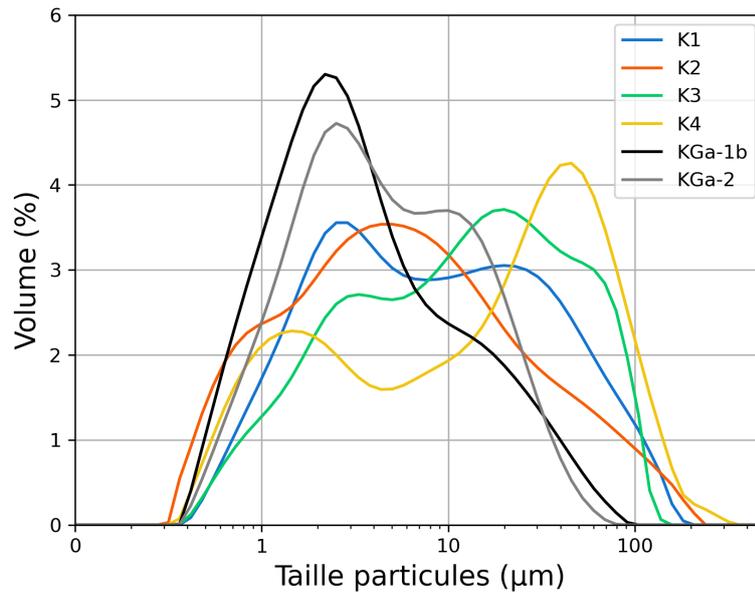


FIGURE 7.10 Distribution de tailles de particules des kaolins étudiés, obtenues par granulométrie laser.

diamètre centré sur 2,6 µm et une population légèrement plus faible de diamètre centré autour de 20 µm. Pour les kaolins K2 et K3, on observe une répartition des tailles de particules entre trois populations principales. Pour K2, on observe une population majoritaire de diamètre centré sur 4,5 µm et deux autres populations importantes, dont les diamètres sont centrés sur 0,9 et 65 µm. Pour K3, on observe une population majoritaire de diamètre centré sur 18,9 µm et deux autres populations importantes, dont les diamètres sont centrés sur 3 et 54,9 µm. Le kaolin K4 se distingue des autres échantillons par des tailles de particules plus élevées, avec une population majoritaire de diamètre centré sur 44 µm et une population minoritaire de diamètre centré sur 1,4 µm.

7.4 Bilan de l'étude des kaolins

Sept échantillons de kaolins naturels d'origine différente ont été étudiés, dont deux kaolins de référence KGa-1b et KGa-2 et 5 kaolins K1 à K5 provenant de carrières industrielles. Ces kaolins ont été broyés afin que la taille des particules soit inférieure à 200 µm, pour remplir les conditions de calcination du four flash pilote. La surface spécifique et la granularité des kaolins ont été analysées par adsorption d'azote (BET) et par granulométrie laser. La répartition des tailles de particules et la surface spécifique varient d'un échantillon à l'autre. Les kaolins de référence présentent des tailles de particules plus fines que les kaolins "industriels" K1 à K5.

La composition chimique de ces kaolins a été obtenue par spectrométrie de Fluorescence X. Les phases minéralogiques ont été identifiées par ATG et par DRX. Les kaolins K1 à K5 contiennent entre 85 et 45 % de kaolinite, selon les estimations à partir de la méthode des

tangentes par ATG. De plus, ils contiennent d'autres phases telles que le quartz (principalement dans les kaolins K2, K3 et K3), la gibbsite (K4), l'hématite (principalement dans K2), la muscovite (K3 et K5) et l'anatase, en proportions variées. L'indice de cristallinité des kaolinites a été estimé par DRX (Indice de Hinckley). Selon cet indice, la kaolinite contenue dans les kaolins K1 à K5 présente des taux de défauts moyens à élevés, ce qui peut favoriser l'activation de ces matériaux lors de la calcination (voir partie 5.2.2). Le désordre dans les kaolins peut être induit par la présence d'impuretés de Fe, détectées en spectroscopie IR-TF dans les kaolins KGa-2, K2, K3, K4 et K5.

Les mesures d'ATG des kaolins et le calcul de la perte de masse entre 400 et 800°C par la méthode des tangentes sont des méthodes fiables et largement utilisées pour quantifier le taux de kaolinite dans les kaolins [138]. Les calculs par reconstitution normée, à partir de l'analyse chimique et des pourcentages de kaolinite et de gibbsite estimés par ATG constituent une première approche semi-quantitative intéressante pour l'estimation des proportions des phases dans les kaolins. Un surplus d' Al_2O_3 attribué à aucune des phases identifiées en DRX a été calculé. Celui-ci est particulièrement important pour K2 (6 %) et K3 (9 %). Ce surplus pourrait être expliqué par les incertitudes de mesures (SFX, ATG) et/ou les incertitudes liées au calcul par reconstitution normée (formules chimiques "idéales", sans considération des possibles substitutions Fe/Al) et/ou la présence d'une phase amorphe alumino-siliceuse. L'origine de cette différence nécessite d'être approfondie par des analyses Rietveld plus poussées (méthode de l'étalon interne par exemple) et des analyses chimiques plus précises (SFX sur perle fondue, par exemple). Les quantifications obtenues par reconstitution normée doivent être interprétées avec précaution.

Finalement, en se basant simplement sur le taux de kaolinite, supérieur à 40 %, on peut considérer que les kaolins K1 à K5 constituent des sources potentielles de matériaux pouzzolaniques substituables au clinker de ciment Portland, notamment pour la fabrication de ciments de type LC3 [56]. Les différences de compositions minéralogiques, de répartition de tailles de particules et de surface spécifique seront autant de paramètres à prendre en compte dans l'étude de la calcination des kaolins. Le chapitre suivant est consacré à l'étude des kaolins calcinés en four flash et en four à moufle.

Chapitre 8

Étude des métakaolins

8.1 Effet de la calcination sur les propriétés physiques des métakaolins

Les effets de la calcination de la kaolinite se traduisent par l'évolution des caractéristiques des matériaux d'une part à l'échelle macroscopique et d'autre part à l'échelle microscopique. Pour ce qui est de l'échelle macroscopique, la taille des particules et la surface spécifique sont des critères pertinents autant sur le plan industriel que phénoménologique. L'évolution de la taille des particules et de la surface spécifique des kaolins avant et après calcination est représentée sur les figures 8.1, 8.2, 8.3 et 8.4. Tous les produits de calcination, hormis pour les échantillons K4 calcinés en four flash et en four à moufle, ont une surface spécifique plus faible et des tailles de particules plus élevées que le kaolin de départ. Entre les kaolins K1, K2, K3 et K5 et les métakaolins respectifs, une diminution de la surface spécifique de -8 à -32 % est mesurée pour les deux méthodes de calcination. Cette diminution est plus faible pour les kaolins de références : respectivement -7 et -5 % pour les métakaolins KGa-1b_L800 et KGa-2_L800 calcinés à 800°C en four à moufle.

Pour les métakaolins K4 calcinés en four flash (voir figure 8.4), la calcination a également pour effet d'augmenter la taille des particules. Toutefois, on observe une augmentation importante de la surface spécifique, qui passe de 15 m²/g pour K4 à environ 38 m²/g pour K4_F630, soit une hausse de 150 %. Pour K4_L800, une augmentation drastique de la surface spécifique (hausse de plus de 400 %) est observée, et celle-ci s'accompagne d'une diminution de la taille des particules. Ce comportement, qui diffère complètement de celui des autres kaolins, pourrait être attribué à la présence de gibbsite dans l'échantillon K4. Des analyses complémentaires, dépassant le cadre de ce travail de thèse, sont nécessaires.

Si on s'intéresse aux métakaolins calcinés en four flash, on remarque que la taille de particules et la surface spécifique évoluent en fonction de la température de calcination. Pour tous les

kaolins K1 à K5 calcinés en four flash, la taille des particules augmente avec la température de calcination. Pour ce qui est de la surface spécifique, on observe peu d'évolution pour K1 et K2 entre 630 et 750°C (voir figure 8.1 et 8.2). À plus haute température, pour K1_F800 (18,8 m²/g) et K2_F800 (15,3 m²/g), on constate une légère baisse de 8 et 11% respectivement par rapport à K1_F750 (20,6 m²/g) et K2_F750 (17,7 m²/g). Pour ces deux échantillons (K1 et K2), les métakaolins calcinés en four à moufle (K1_L800 et K2_L800) ont des surfaces spécifiques très similaires à celles des métakaolins calcinés au four flash entre 630 et 750°C. En comparaison avec les métakaolins K1_F800 et K2_F800, les tailles de particules sont également plus petites.

Pour l'échantillon K3 (voir 8.3), la surface spécifique reste à peu près constante pour toutes les températures de calcination en four flash. Le métakaolin calciné au four à moufle K3_L800 a une surface spécifique plus élevée que les métakaolins K3 calcinés au four flash (toutes températures confondues). Par ailleurs, c'est le seul échantillon calciné au four à moufle pour lequel on observe des tailles de particules plus élevées qu'avec le four flash.

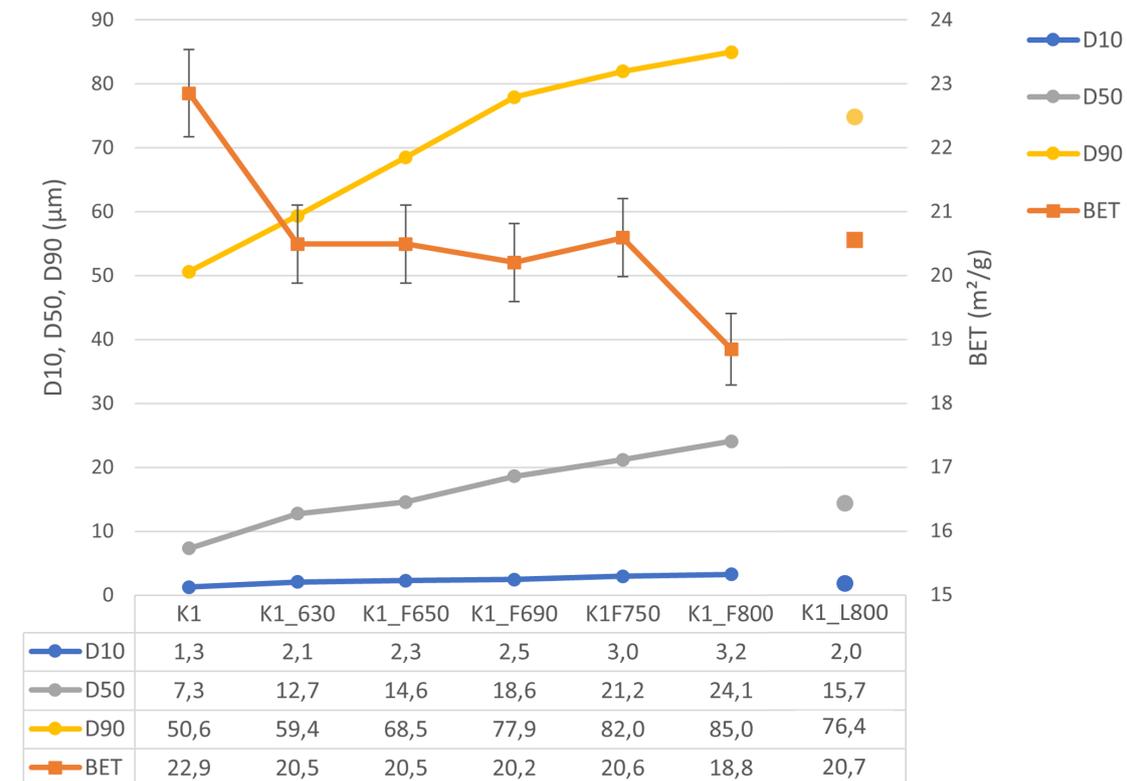


FIGURE 8.1 Évolution de la surface spécifique BET et de la répartition de tailles de particules du kaolin K1 en fonction de la température de calcination et du type de calcinateur.

Les distributions de tailles de particules des différents kaolins et métakaolins obtenus après calcination sont représentées sur les figures 8.5 et 8.6

Le tableau 8.1 résume les valeurs de surface spécifique BET et les valeurs de D10, D50 et D90 des kaolins et métakaolins.

TABLEAU 8.1 Surface spécifique BET et distribution de tailles de particules des kaolins avant et après calcination (les analyses sur le kaolin K5 sont en cours).

	Surface spécifique BET (m ² /g)	D10 (µm)	D50 (µm)	D90 (µm)
KGa-1b	11,7	0,8	2,8	18,7
KGa1b_L800	10,8	1,1	3,8	20,1
KGa-2	20,6	1,0	4,0	18,5
KGa-2_L800	19,6	1,3	6,3	21,2
K1	22,9	1,3	7,3	50,6
K1_F630	20,5	2,1	12,7	59,4
K1_F650	20,2	2,3	14,6	68,5
K1_F690	17,7	2,5	18,6	77,9
K1_F750	20,6	3,0	21,2	82,0
K1_F800	18,8	3,2	24,1	85,0
K1_L800	19,5	2,0	15,7	76,4
K2	19,6	0,8	5,1	42,3
K2_F630	16,8	1,1	8,0	59,8
K2_F650	16,6	-	-	-
K2_F690	17,5	-	-	-
K2_F750	17,1	1,3	11,0	61,6
K2_F800	15,3	2,0	13,2	68,3
K2_L800	14,9	1,2	7,3	61,6
K3	22,3	1,5	11,5	57,8
K3_F630	17,6	3,0	23,6	90,4
K3_F650	17,2	-	-	-
K3_F690	17,5	-	-	-
K3_F750	18,1	3,1	19,9	83,2
K3_F800	17,4	3,1	24,1	99,3
K3_L800	18,6	2,5	28,9	113,8
K4	15,0	1,0	16,6	74,8
K4_F630	37,6	1,7	14,3	77,7
K4_F650	23,0	-	-	-
K4_F690	20,7	-	-	-
K4_F750	29,3	2,5	24,6	82,6
K4_F800	26,8	2,9	27,1	83,9
K4_L800	73,7	1,5	25,1	89,3
K5	25,8			
K5_F630	23,7			
K5_F650	24,0			
K5_F690	23,6			
K5_F750	22,0			
K5_F800	20,9			
K5_L800	20,8			

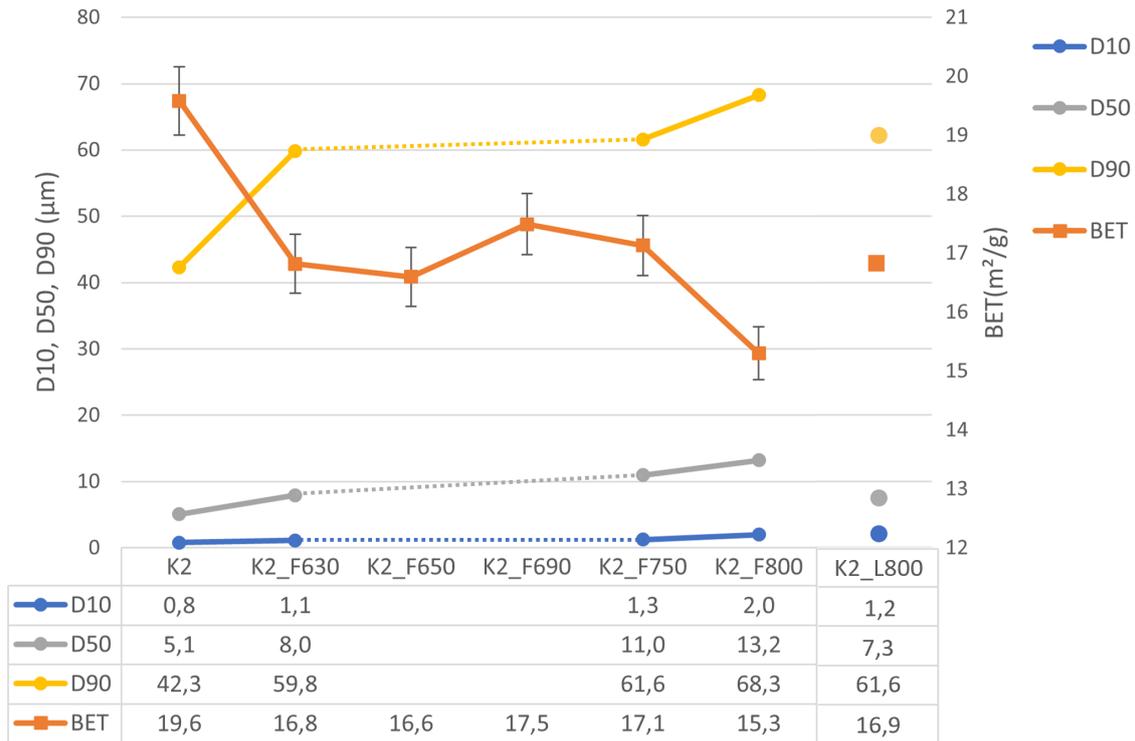


FIGURE 8.2 Évolution de la surface spécifique BET et de la répartition de tailles de particules du kaolin K2 en fonction de la température de calcination et du type de calcinateur.

Pour résumer, on observe que :

- La taille des particules augmente avec la calcination, et ce indépendamment de la nature des kaolins.
- Pour la majorité des kaolins, cette augmentation de la taille de particules s'accompagne d'une diminution de la surface spécifique.
- Le kaolin K4 se comporte de manière totalement différente. C'est le seul échantillon pour lequel la calcination a pour effet d'augmenter de manière importante la surface spécifique BET, probablement lié à la présence de gibbsite.
- Pour les kaolins K1, K2 et K5, une augmentation plus importante de la taille de particule, accompagnée d'une diminution de la surface spécifique BET, est observée pour la plus haute température de calcination au four flash. Cette diminution de la surface spécifique des particules peut s'expliquer par un phénomène de frittage des particules qui peut avoir lieu à plus haute température [94, 59]. Pour ces trois échantillons, il s'avère, en effet, que les températures atteintes dans le calcinateur flash sont supérieures à celles des autres échantillons F800 pour la même température de consigne (voir tableau 6.4). Pour K1_F800 et K2_F800, les températures moyennes de calcination sont supérieures à 800°C, respectivement égales à 810 et 821°C, contre 798, 782 et 790°C pour K3_F800, K4_F800 et K5_F800, respectivement. De plus, les températures

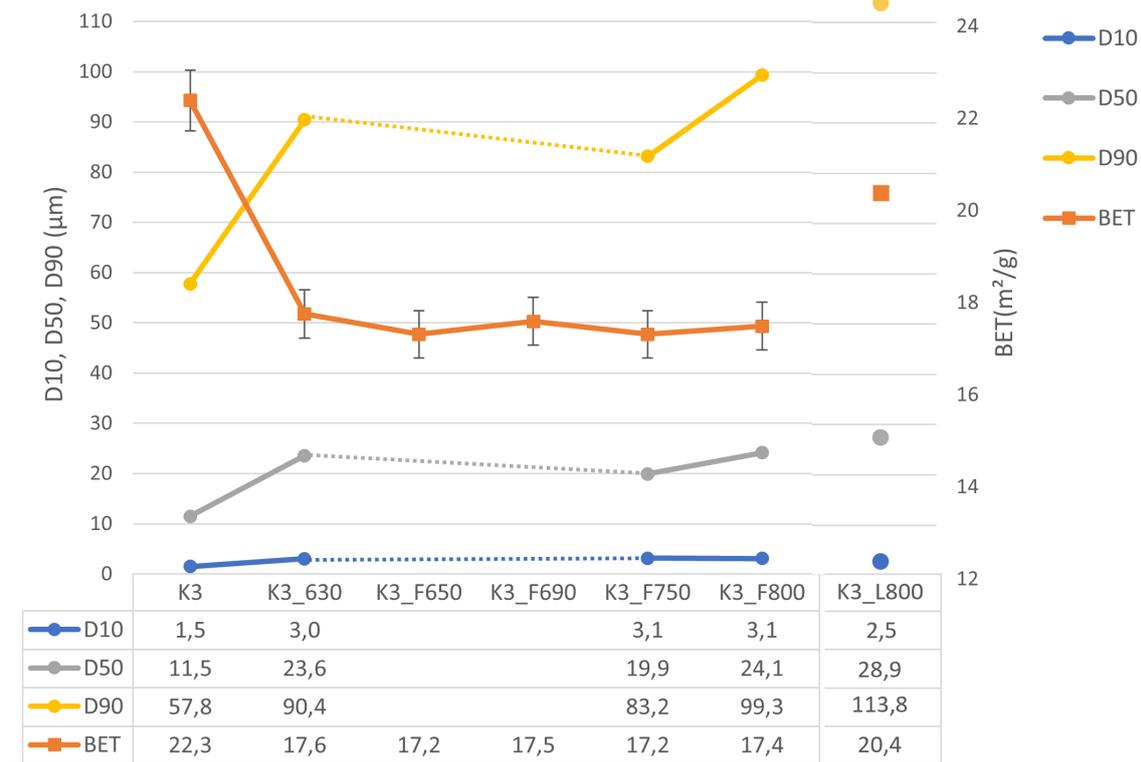


FIGURE 8.3 Évolution de la surface spécifique BET et de la répartition de tailles de particules du kaolin K3 en fonction de la température de calcination et du type de calcinateur.

maximales atteintes dans la colonne de calcination sont les plus élevées pour K1_L800, K2_L800 et K5_L800 avec 868, 889 et 859°C respectivement, contre 840°C pour K4_L800 et 848°C pour K3_L800 (voir le tableau 6.4, partie 6.2.2). On reste tout de même éloigné de la température de recristallisation en une phase de type spinelle et/ou mullite qui survient autour de 950°C.

- En fonction de la nature des échantillons, le type de calcination (four flash/ four à moufle) peut avoir un effet très différent sur les tailles de particules et la surface spécifique. Pour K1 et K2, le type de calcination ne semble pas impacter de manière significative la surface spécifique, on observe cependant des particules plus fines (notamment une valeur D50 plus faible) pour les métakaolins calcinés au four à moufle. Pour K3 et K4, le choix du type de calcination impacte de manière significative la surface spécifique des kaolins, qui est bien plus élevée au four à moufle qu'au four flash.

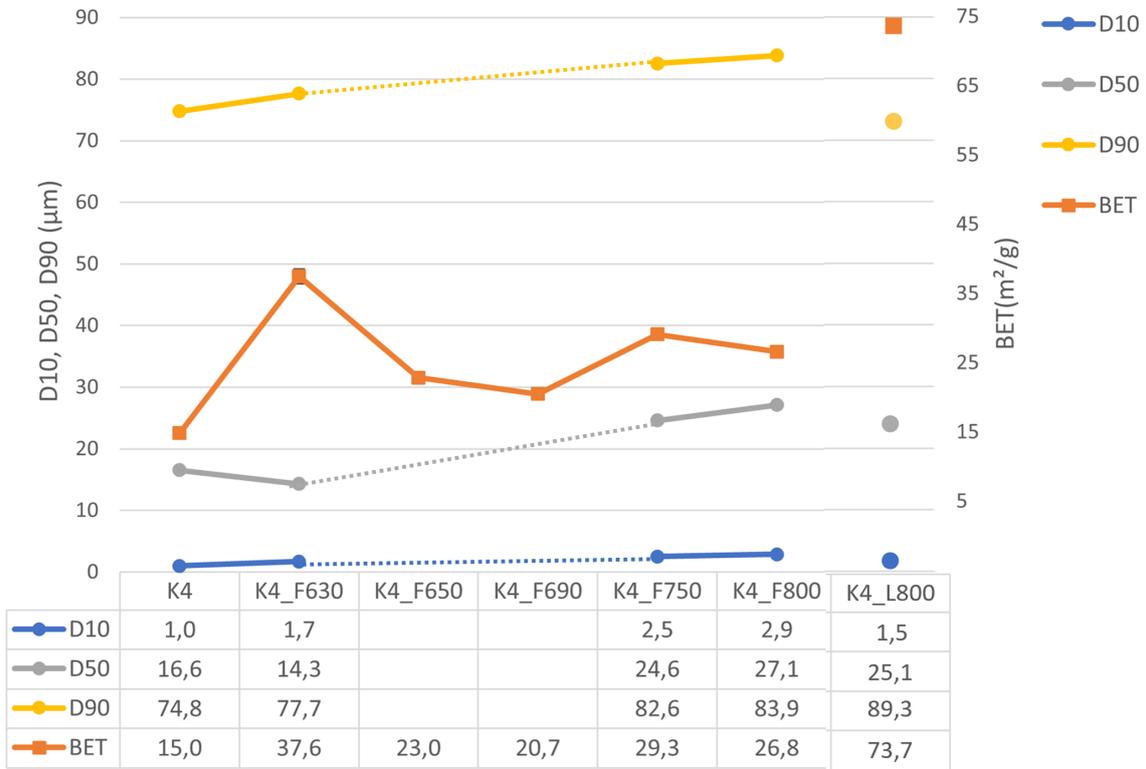


FIGURE 8.4 Évolution de la surface spécifique BET et de la répartition de tailles de particules du kaolin K4 en fonction de la température de calcination et du type de calcinateur.

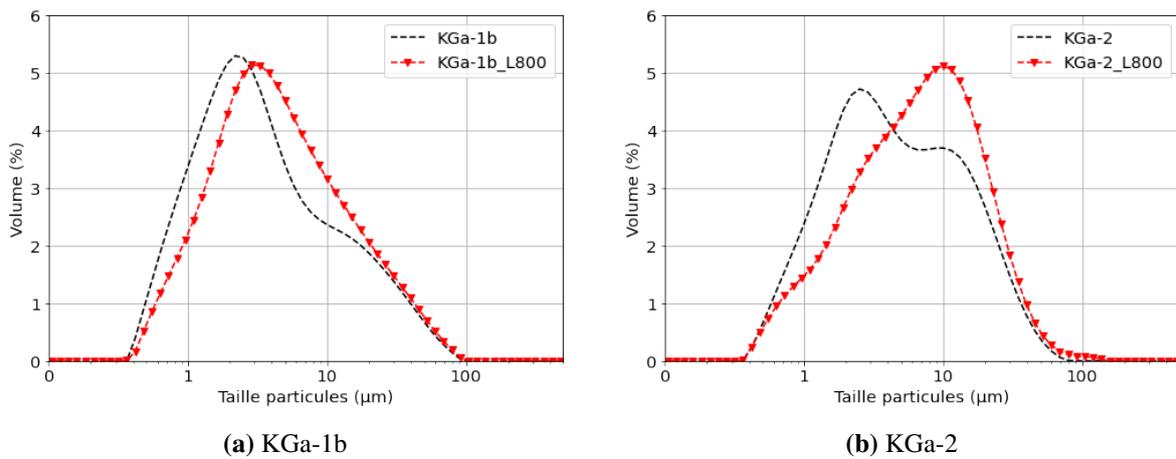


FIGURE 8.5 Distribution de tailles de particules des kaolins de référence crus et calcinés.

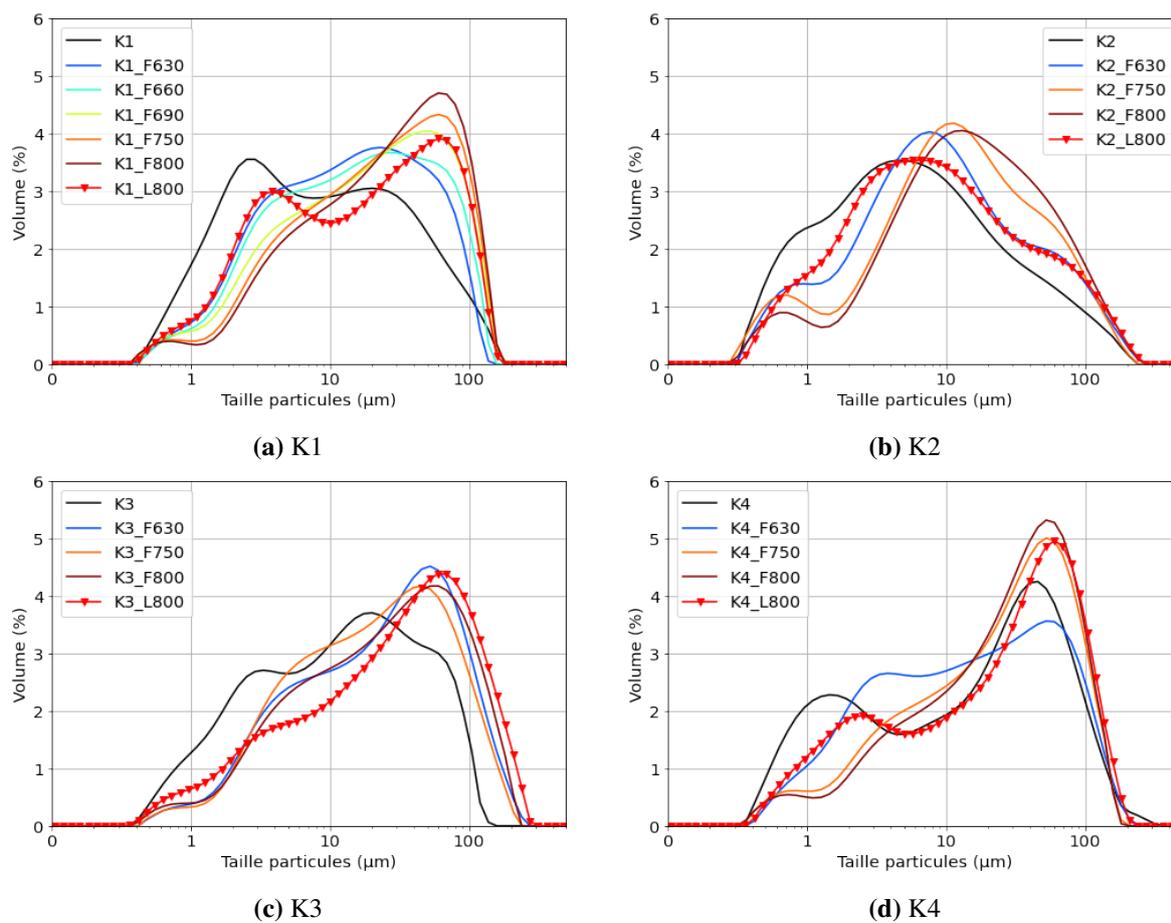


FIGURE 8.6 Distribution de tailles de particules des kaolins crus et calcinés.

8.2 Étude des transformations structurales de la kaolinite en métakaolinite par DRX

Les analyses par DRX des échantillons après calcination sont représentées sur les figures 8.7, 8.8, 8.9, 8.10, 8.11, 8.12, 8.13. Les diffractogrammes mettent en évidence la disparition progressive des pics de diffraction de la kaolinite en fonction de la température de calcination, ainsi que l'apparition d'un halo de diffusion sur la plage 20-35°, caractéristique de la formation de métakaolinite très désordonnée, qui apparaît comme une phase amorphe en DRX. L'intensité du pic principal de la kaolinite à 14.3° diminue progressivement avec la température de calcination jusqu'à une disparition quasi complète. En four flash des contributions mineures de la kaolinite peuvent être observées en DRX même aux plus hautes températures. Ainsi, à la plus haute température de calcination (entre 780 et 825°C en moyenne), une contribution mineure du pic de la kaolinite à 14.3° peut être observée, tandis que celui-ci disparaît totalement pour les échantillons calcinés en laboratoire. Pour K1 calcinés en four flash à 810°C et au four à moufle à 800°C (voir figure 8.9), on observe un épaulement à 23,1° qui pourrait être attribué à la présence de kaolinite résiduelle fortement désordonnée.

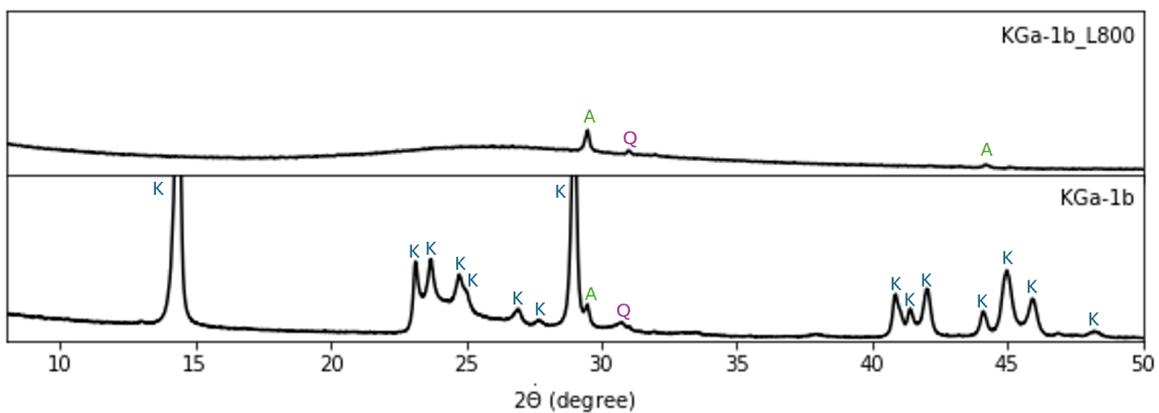


FIGURE 8.7 Diffractogrammes RX des kaolins KGa-1b cru et calciné au four à moufle à 800°C pendant 1h (K : kaolinite, Q : quartz, A : anatase).

L'absence des pics de diffraction de la boehmite $AlOOH$ pour le kaolin K4 calciné à 490°C (voir figure 8.12) semble indiquer une transformation directe de la gibbsite en $\gamma-Al_2O_3$ amorphe. Ce type de transformation a déjà été observé pour des calcinations rapides en four flash [123, 139].

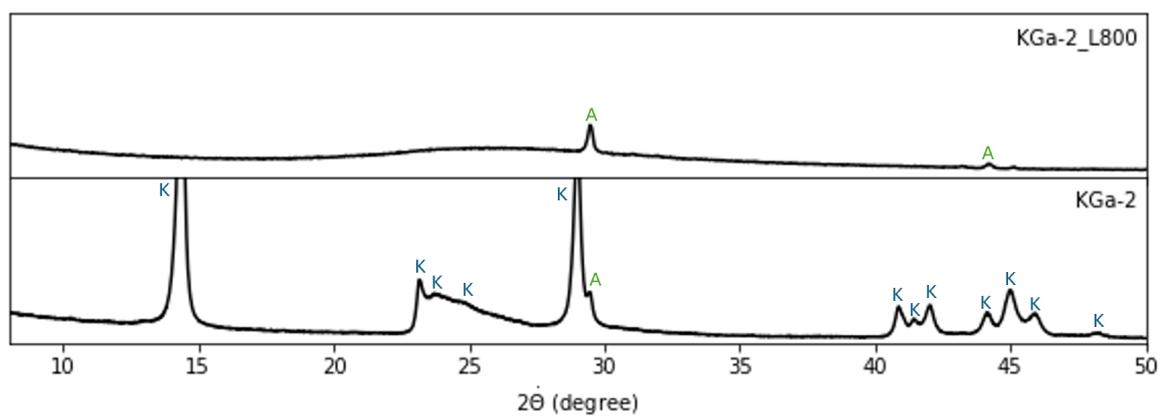


FIGURE 8.8 Diffractogrammes RX des kaolins KGa-2 cru et calciné au four à moufle à 800°C pendant 1h (K : kaolinite, A : anatase).

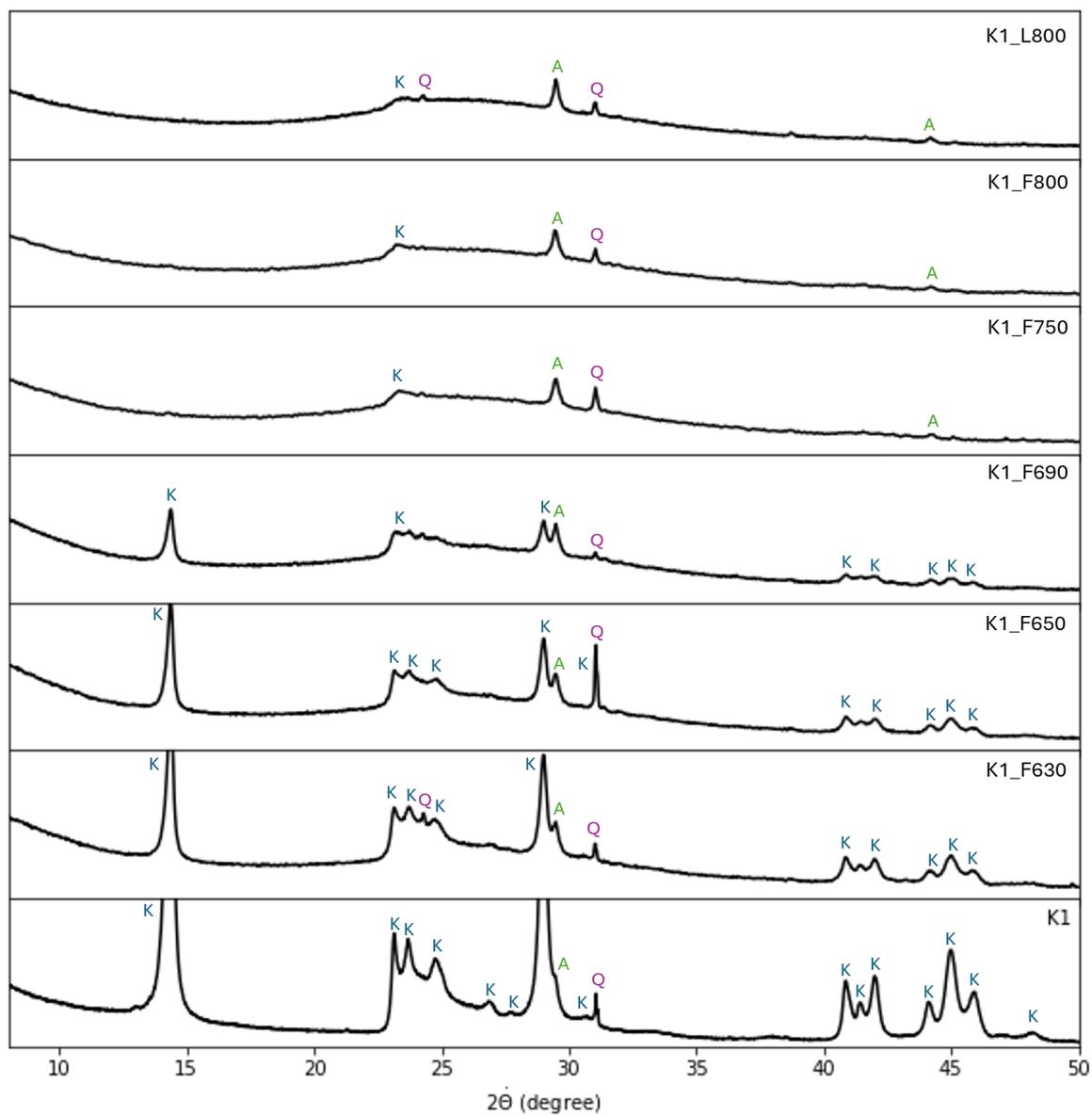


FIGURE 8.9 Diffractogrammes RX des kaolins K1 cru et calcinés (K : kaolinite, Q : quartz, A : anatase).

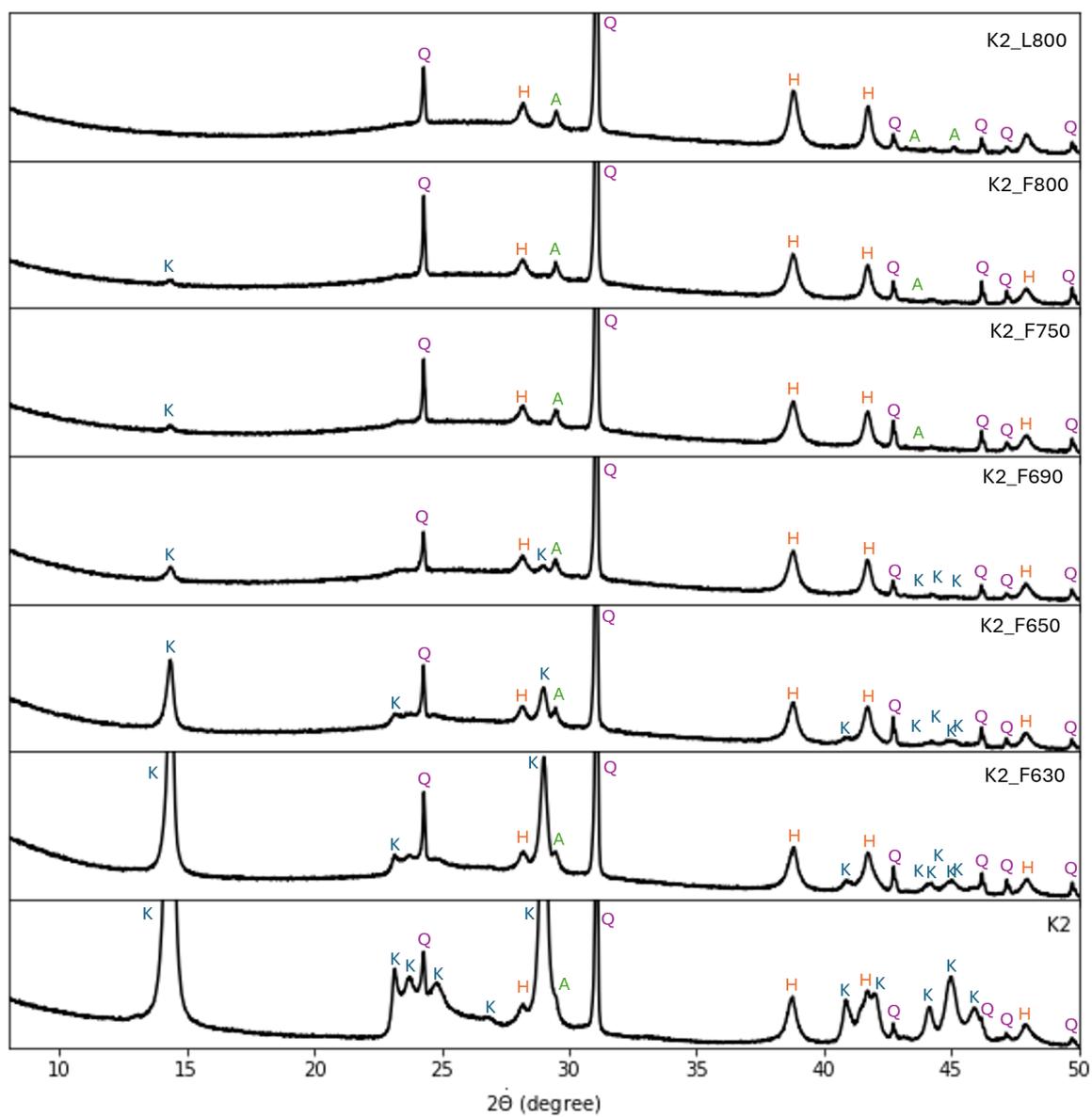


FIGURE 8.10 Diffractogrammes RX des kaolins K2 cru et calcinés (K : kaolinite, Q : quartz, H : hématite, A : anatase).

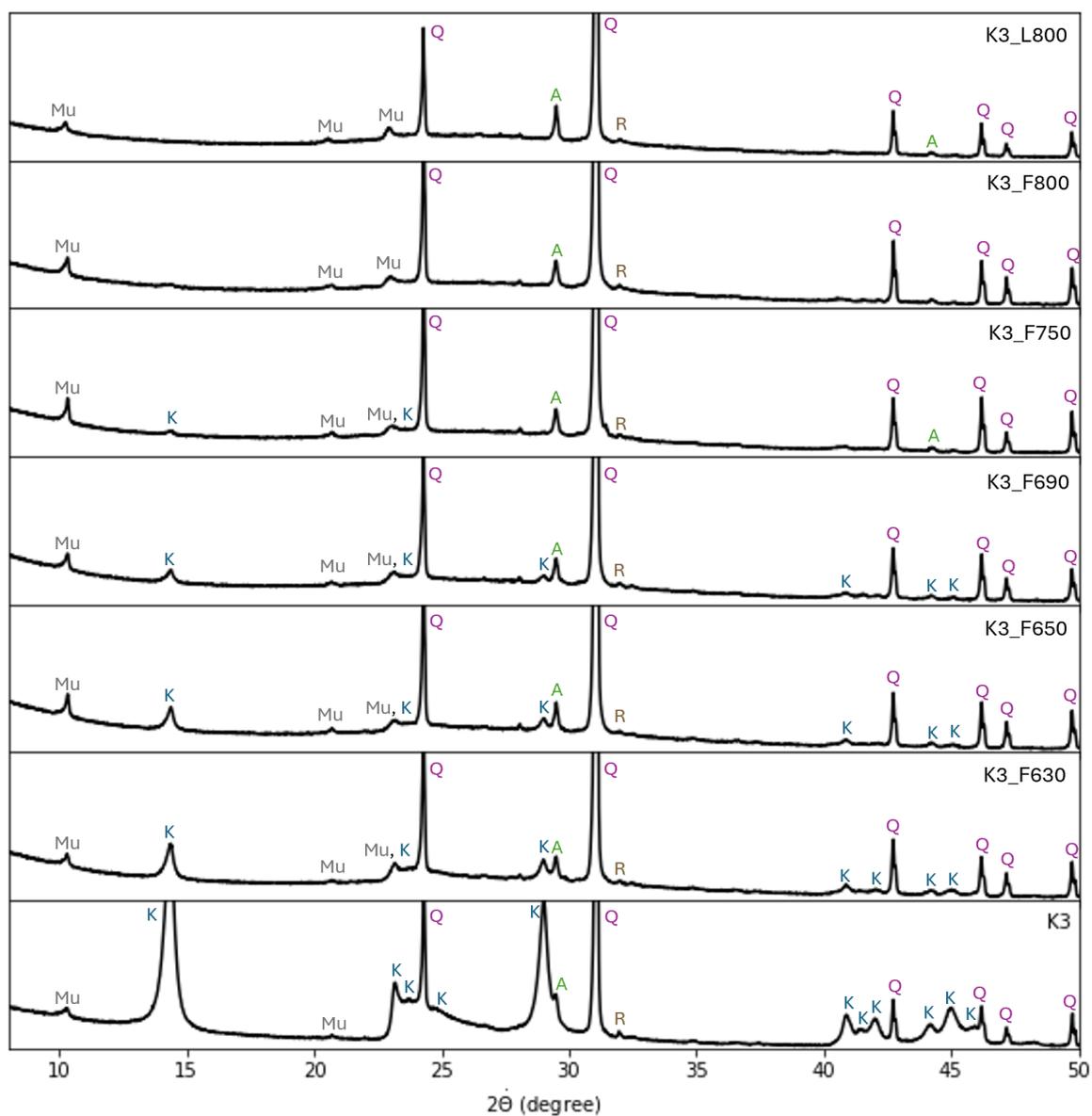


FIGURE 8.11 Diffractogrammes RX des kaolins K3 cru et calcinés (Mu : Muscovite, K : kaolinite, Q : quartz, A : anatase, R : rutile).

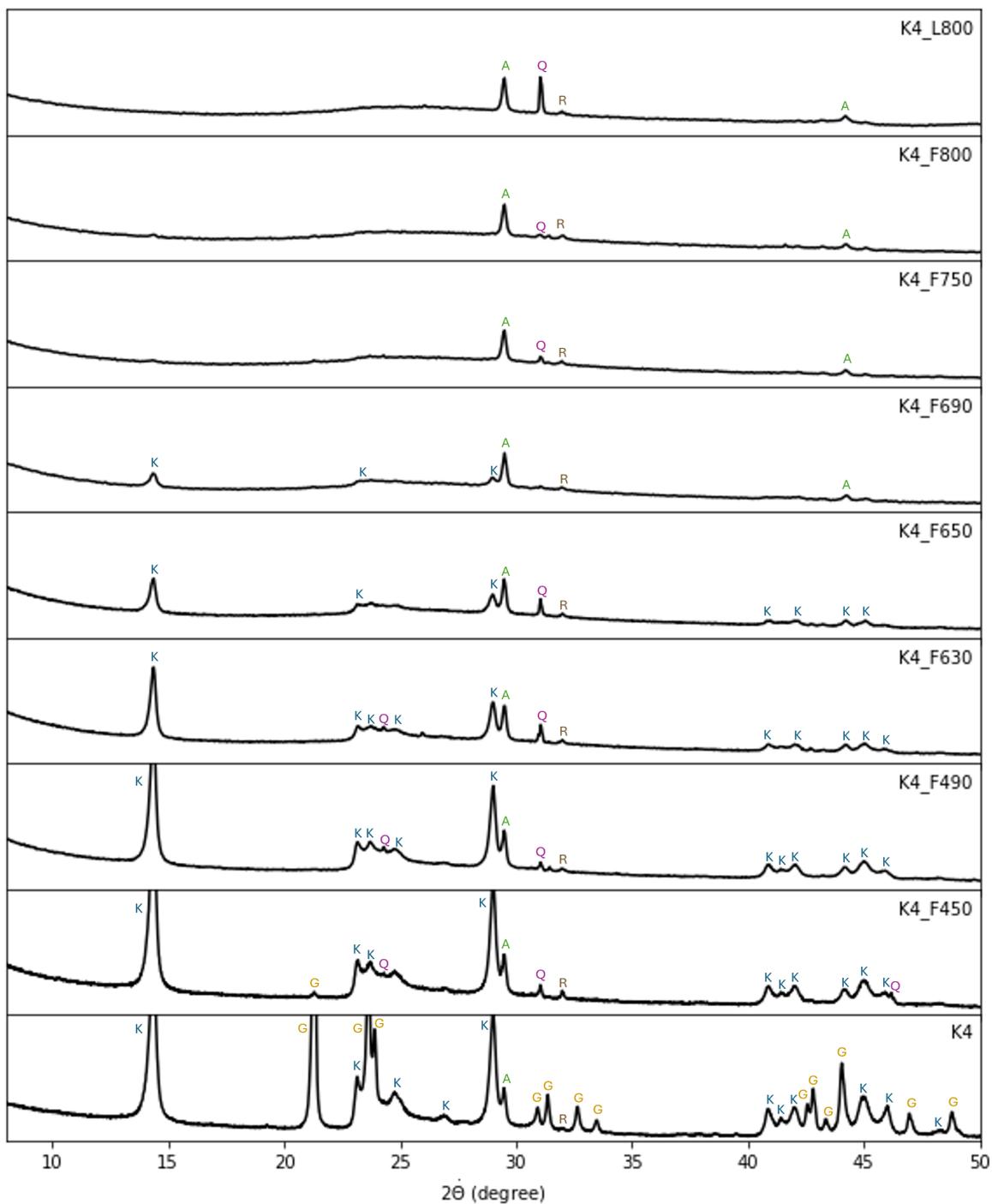


FIGURE 8.12 Diffractogrammes RX des kaolins K4 cru et calcinés (G : Gibbsite, K : kaolinite, Q : quartz, A : anatase, R : rutile).

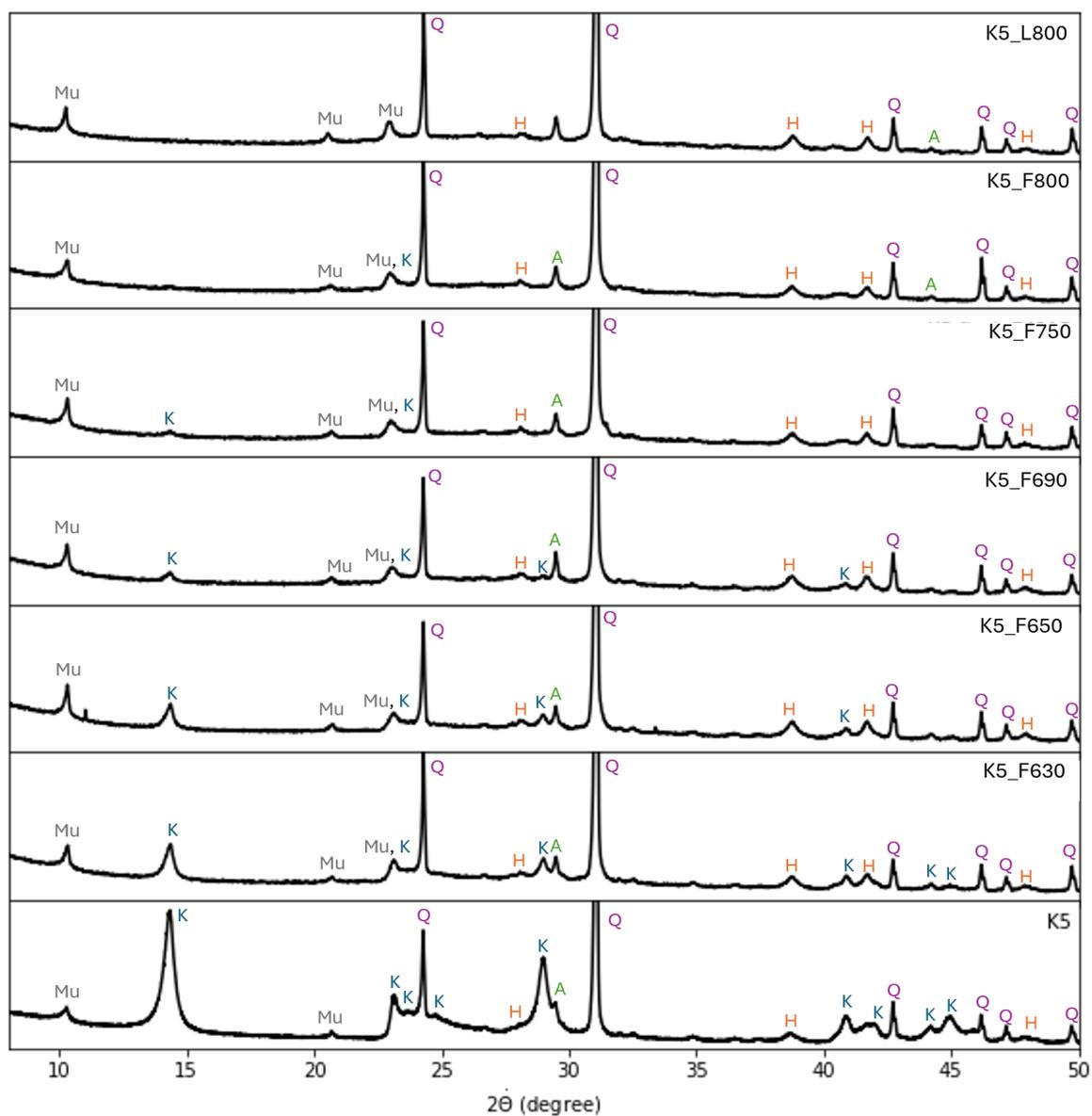


FIGURE 8.13 Diffractogrammes RX des kaolins K5 cru et calcinés (Mu : Muscovite, K : kaolinite, Q : quartz, H : hématite, A : anatase, R : rutile).

8.3 Calcul du taux de déshydroxylation par ATG

Les analyses thermogravimétriques ATG/DTG des kaolins crus et calcinés aux différentes températures sont représentées sur les figures 8.14 (KGa-1b), 8.15 (KGa-2), 8.16 (K1), 8.17 (K2), 8.18 (K3), 8.19 (K4) et 8.20 (K5). On peut observer que, pour les échantillons K1-5 calcinés en four flash, plus la température de calcination augmente, plus la perte de masse liée à la déshydroxylation de la kaolinite diminue, et donc plus la quantité de kaolinite diminue, jusqu'à la transformation totale de la kaolinite. Les échantillons calcinés au four à moufle à 800°C pendant 1 h sont complètement déshydroxylés. À partir de ces mesures, le pourcentage de kaolinite restant dans les métakaolins a été estimé par la méthode des tangentes. Le taux de déshydroxylation de la kaolinite, taux de conversion de la kaolinite en métakaolinite, a été calculé.

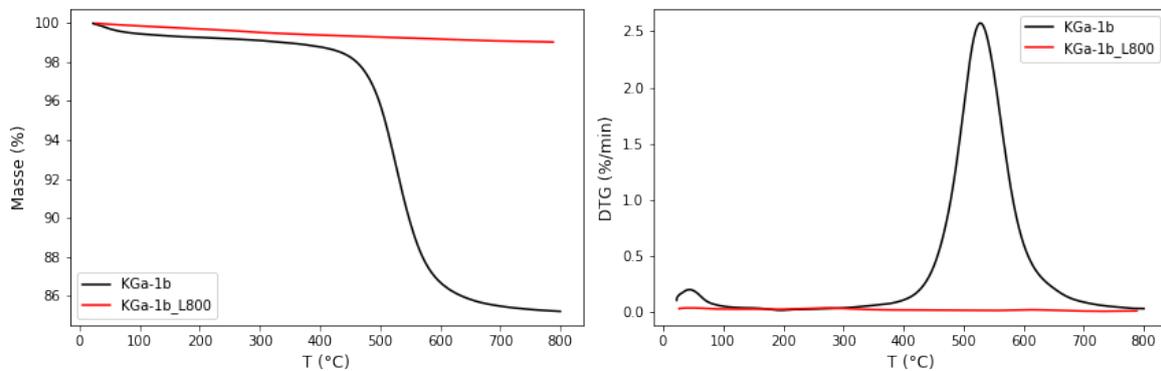


FIGURE 8.14 ATG et DTG des kaolins KGa-1b cru (noir) et calciné au four à moufle à 800°C pendant 1h (rouge).

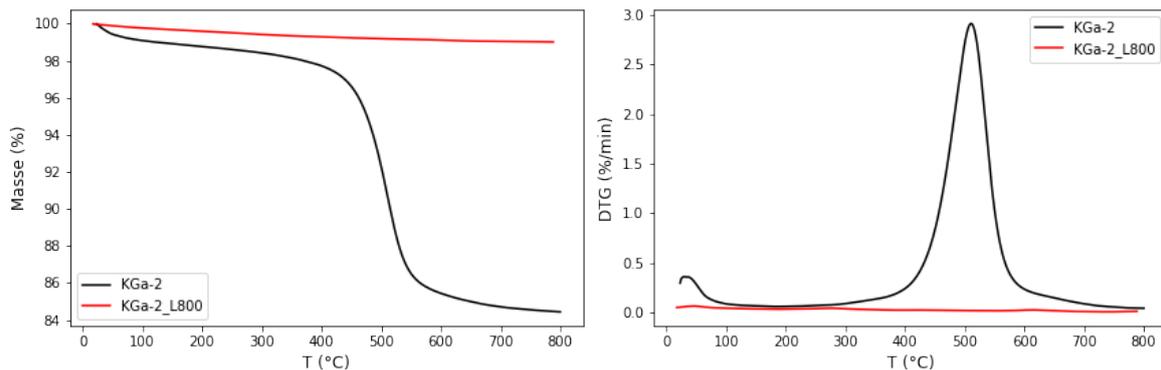


FIGURE 8.15 ATG et DTG des kaolins KGa-2 cru (noir) et calciné au four à moufle à 800°C pendant 1h (rouge).

Du fait de la déshydroxylation, la masse de l'échantillon ne reste pas constante au cours de la calcination. Afin d'estimer le taux de déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite, il est donc nécessaire d'appliquer une correction pour prendre en compte la masse d'eau

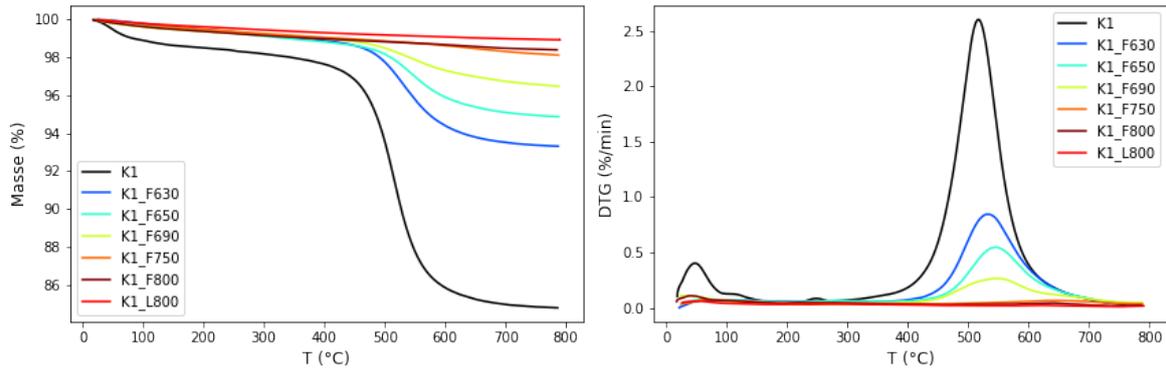


FIGURE 8.16 ATG et DTG des kaolins K1 cru (noir) et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination.

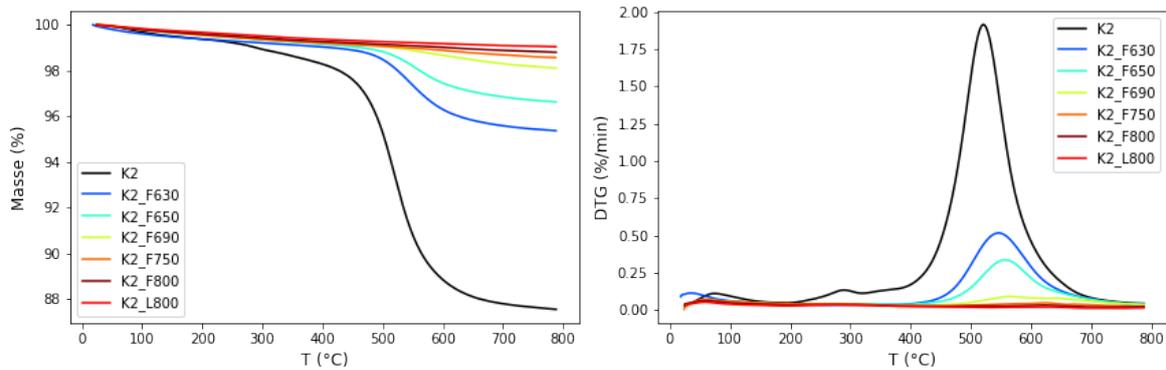


FIGURE 8.17 ATG et DTG des kaolins K2 cru (noir) et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination.

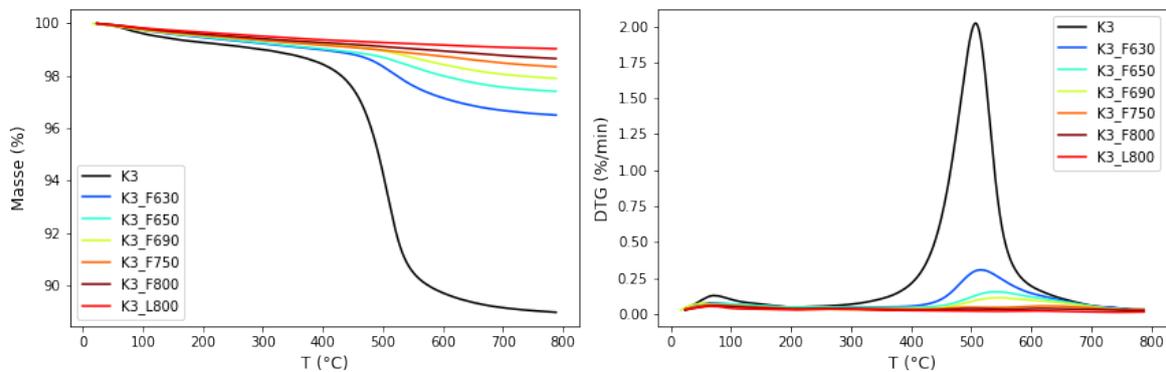


FIGURE 8.18 ATG et DTG des kaolins K3 cru (noir) et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination.

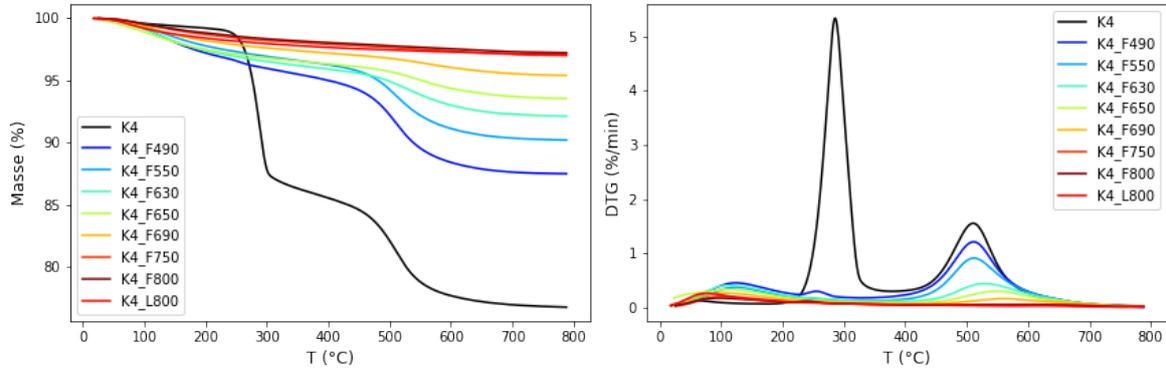


FIGURE 8.19 ATG et DTG des kaolins K4 cru (noir) et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination.

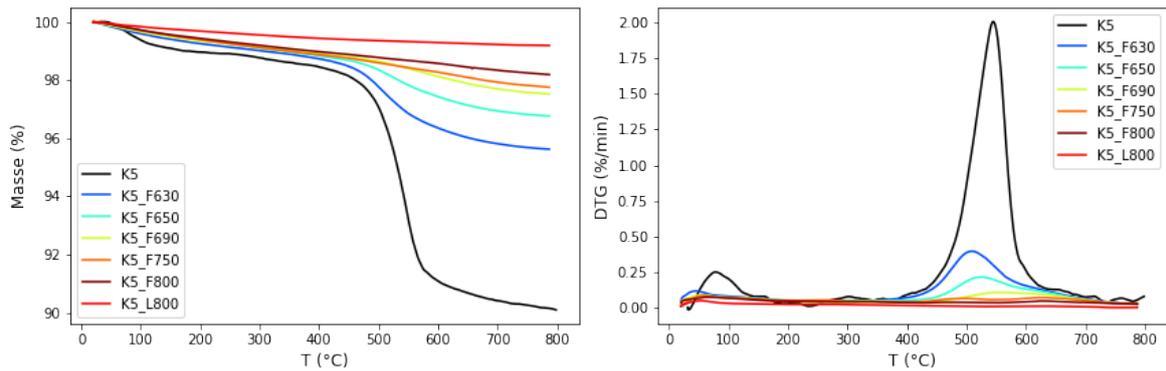


FIGURE 8.20 ATG et DTG des kaolins K5 cru (noir) et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination.

perdue au cours de la calcination. Le diagramme de la figure 8.21 illustre ce propos. Pour simplifier le calcul, on fait l'hypothèse que la masse des constituants autres que la kaolinite m_{autre} comprenant le quartz, la muscovite, l'anatase et l'hématite, reste constante au cours de la calcination. Ce n'est pas forcément le cas pour les kaolins K3 et K5 contenant de la muscovite, pour les calcinations en four flash à haute température, pour lesquelles les températures moyennes dépassent 800°C et qui pourraient s'accompagner d'une déshydroxylation de la muscovite. Cependant, du fait des faibles taux de muscovite (respectivement 5 et 11 % pour K3 et K5) la perte de masse théorique entre 800 et 900°C correspondrait à une perte de masse de 0.21 % et de 0.47 % respectivement. On peut donc faire le choix de les négliger pour le calcul du taux de déshydroxylation. Pour l'échantillon K4 contenant de la gibbsite, on considère que la masse m_{autre} est diminuée de la perte de masse liée à la déshydroxylation de la gibbsite, mesurée entre 200 et 400°C dans l'échantillon cru.

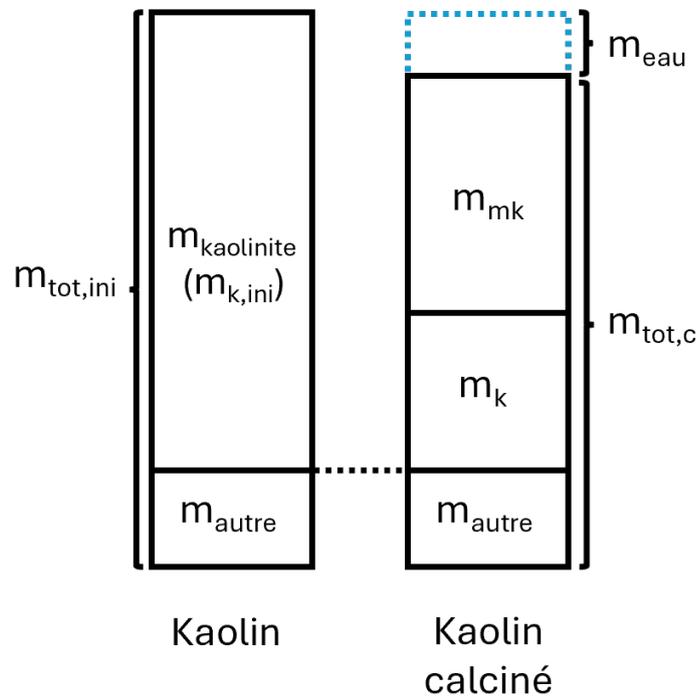


FIGURE 8.21 Schéma illustrant la perte de masse au cours de la calcination du kaolin.

À partir des données ATG, il est possible de mesurer les pourcentages de kaolinite $\%m_k$ dans l'échantillon calciné, égal à :

$$\%m_k = \frac{m_k}{m_{\text{tot},c}} \times 100 = \frac{m_k}{m_{\text{tot},ini} - m_{\text{eau}}} \times 100$$

Où m_k est la masse de kaolinite dans l'échantillon calciné, m_{eau} la masse d'eau perdue au cours de la déshydroxylation de kaolinite pendant la calcination, $m_{\text{tot},ini}$ la masse totale de l'échantillon de kaolin et $m_{\text{tot},c}$ la masse totale de l'échantillon de kaolin calciné.

Par ailleurs, la masse de kaolinite déshydroxylée $m_{k,deshydrox}$, correspondant à la kaolinite qui a été transformée en métakaolinite, est la différence entre la masse de kaolinite initialement présente dans le kaolin $m_{k,ini}$ et la masse de kaolinite restante dans l'échantillon calciné m_k :

$$m_{k,deshydrox} = m_{k,ini} - m_k = m_{k,ini} - \%m_k \frac{m_{tot,ini} - m_{eau}}{100}$$

De plus, en posant $\alpha = \frac{m_{eau}}{m_{MK}}$, on a également :

$$m_{k,deshydrox} = m_{MK} + m_{eau} = m_{eau} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)$$

Donc

$$m_{k,ini} - \%m_k \frac{m_{tot,ini} - m_{eau}}{100} = m_{eau} \left(1 + \frac{1}{\alpha}\right)$$

Le rapport α est considéré comme constant égal à 0,16. En effet, on a :

$$\alpha = \frac{m_{eau}}{m_{MK}} = \frac{m_{k,deshydrox} \frac{M_{MK}}{M_k}}{m_{k,deshydrox} \frac{2M_{eau}}{M_k}} = \frac{M_{MK}}{2M_{eau}}$$

Avec M_k la masse molaire de la kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, M_{MK} la masse molaire du métakaolin $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ égale à 222 g.mol^{-1} et M_{eau} la masse molaire de l'eau égale à 18 g.mol^{-1} .

La masse d'eau perdue est donc égale à :

$$m_{eau} = \frac{m_{k,ini} - \%m_k \times \frac{m_{tot,ini}}{100}}{1 - \frac{\%m_k}{100} + \frac{1}{\alpha}}$$

Pour 100g de kaolin, on a :

$$m_{eau} = \frac{\%m_{k,ini} - \%m_k}{1 - \frac{\%m_k}{100} + \frac{1}{\alpha}}$$

Avec $\%m_{k,ini}$ le pourcentage de kaolinite dans le kaolin non calciné estimé par ATG.

Le taux de déshydroxylation (TD) peut donc être calculé selon la formule suivante :

$$TD(\%) = \frac{m_{k,ini} - m_k}{m_{k,ini}} \times 100 = \frac{\%m_{k,ini} - \%m_k \frac{100 - m_{eau}}{100}}{\%m_{k,ini}} \times 100 = 100 - \frac{\%m_k}{\%m_{k,ini}} \times (100 - m_{eau}) \quad (8.1)$$

La figure 8.22 représente l'évolution du taux de déshydroxylation des différents kaolins en fonction de la température moyenne réelle de calcination, en four flash et en four à moufle. À partir des calculs, le pourcentage de métakaolinite dans les échantillons calcinés a été calculé et représenté sur la figure 8.23 en fonction de la température moyenne de calcination.

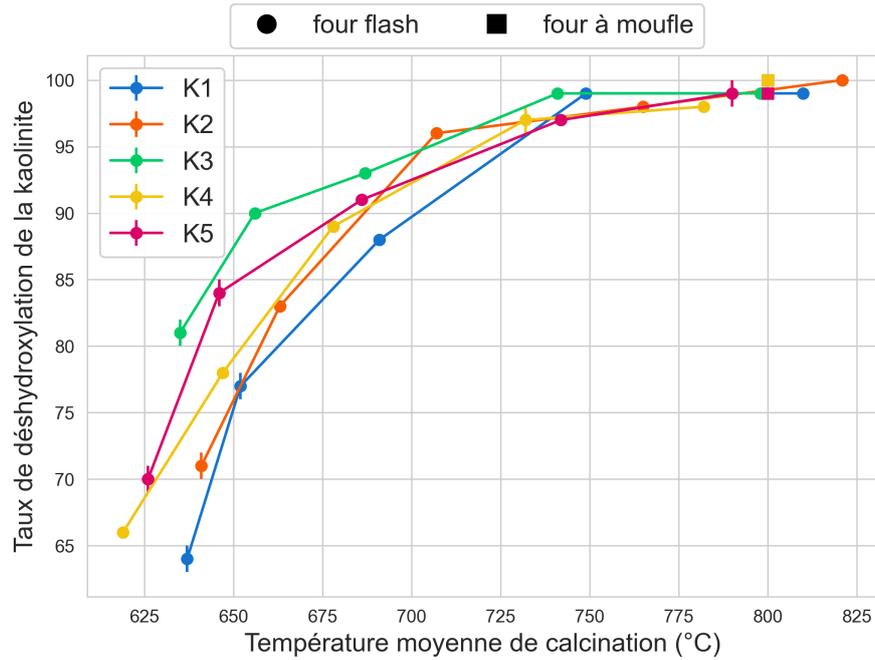


FIGURE 8.22 Évolution du taux de déshydroxylation de la kaolinite dans le matériau calciné en fonction de la température moyenne réelle de calcination au four flash et au four à moufle.

Pour tous les échantillons, le taux de déshydroxylation (TD) augmente avec la température de calcination. Celui-ci augmente de manière importante jusqu'à 725-750°C environ puis de manière plus lente aux températures plus élevées. Pour des températures moyennes supérieures à 700°C, des taux de déshydroxylation supérieurs à 95% sont atteints pour tous les kaolins. En four flash, pour la température de calcination la plus élevée (entre 780 et 825°C en moyenne), les taux de déshydroxylation sont supérieurs à 98 % pour tous les échantillons. Les échantillons calcinés en four à moufle à 800°C pendant 1h atteignent des taux de déshydroxylation supérieurs à 99 %. Les deux méthodes de calcination permettent de transformer, de manière efficace, la kaolinite en métakaolinite.

Pour les températures plus basses, le taux de déshydroxylation varie fortement en fonction des échantillons. Le kaolin K3 présente un taux de déshydroxylation de 23 % plus élevé que pour le kaolin K1 et de 10% plus élevé que K2 autour de 635°C. De même, autour de 650°C, K5 présente un TD 7 % plus élevé que K1. Cette différence semble corrélée à la densité de défauts de la kaolinite dans les échantillons, comme observé dans la littérature [40, 31]. Entre 600 et 690°C, on observe en effet une bonne corrélation entre l'indice de Hinckley (voir 7.2) des kaolinites et leur taux de déshydroxylation. Le kaolin K3 présentant la kaolinite la plus désordonnée se déshydroxyle plus "facilement" que les autres kaolins et de manière analogue, le kaolin K1 qui présente la kaolinite la plus cristallisée se déshydroxyle plus difficilement. On retrouve l'ordre du classement K1 > K2 > K4 > K5 > K3 de la kaolinite la plus désordonnée à la moins désordonnée.

A partir du calcul précédent, le pourcentage de métakaolinite dans les métakaolins peut également être estimé. La figure 8.23 représente l'évolution du pourcentage de métakaolinite en fonction de la température moyenne de calcination. Celui-ci augmente avec le pourcentage de kaolinite dans les argiles et avec la température de calcination. Le tableau 8.2 récapitule les taux de déshydroxylation (TD) et taux de métakaolinite calculés dans les métakaolins.

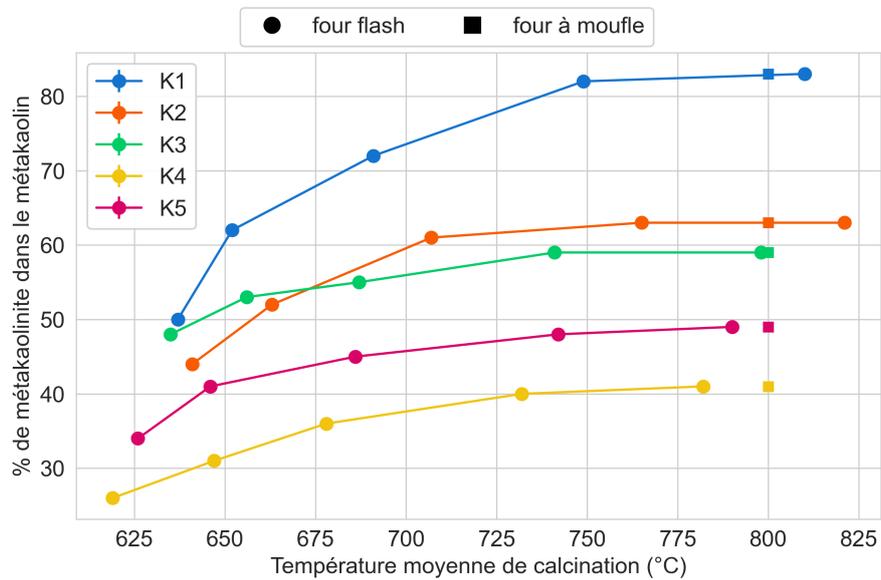


FIGURE 8.23 Évolution du pourcentage de métakaolinite dans le matériau calciné en fonction de la température moyenne de calcination au four flash et au four à moufle.

TABLEAU 8.2 Taux de déshydroxylation et pourcentages de métakaolinite calculés pour tous les métakaolins.

	% de kaolinite initial	TD (%)	Métakaolinite (%)
KGa1b_L800	93	100	92
KGa-2_L800	90	100	88
K1_F630	85	64	50
K1_F650	85	77	62
K1_F690	85	88	72
K1_F750	85	99	82
K1_F800	85	99	82
K1_L800	85	100	83
K2_F630	67	71	44
K2_F650	67	83	52
K2_F690	67	96	61
K2_F750	67	98	62
K2_F800	67	100	63
K2_L800	67	100	63
K3_F630	65	81	48
K3_F650	65	90	53
K3_F690	65	93	55
K3_F750	65	99	59
K3_F800	65	99	59
K3_L800	65	100	59
K4_F630	45	66	26
K4_F650	45	78	31
K4_F690	45	89	36
K4_F750	45	97	40
K4_F800	45	98	41
K4_L800	45	100	41
K5_F630	53	70	34
K5_F650	53	84	41
K5_F690	53	91	45
K5_F750	53	97	48
K5_F800	53	99	49
K5_L800	53	99	49

8.4 Étude des modifications structurales de la kaolinite lors de la calcination, par IR-TF

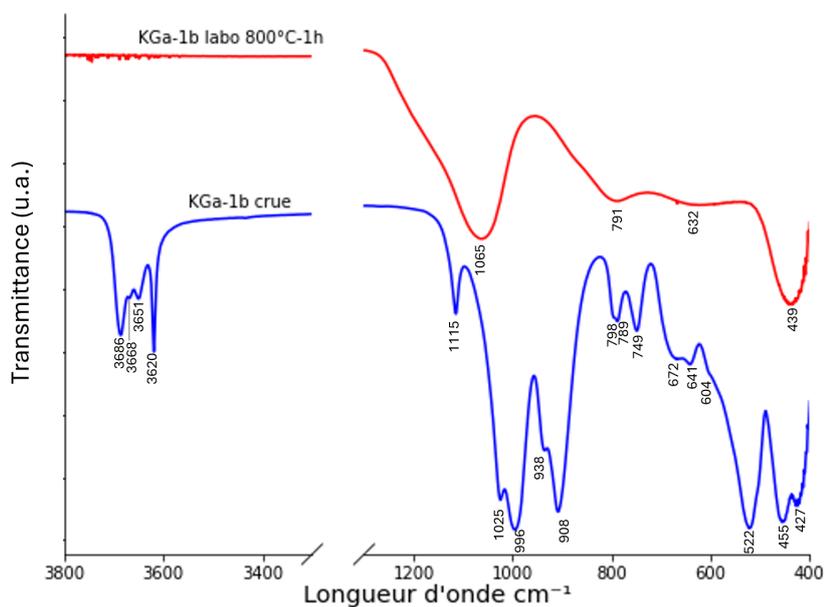
Les analyses par spectroscopie IR-TF avant et après calcination permettent de rendre compte des modifications structurales de la kaolinite au cours de la calcination et de l'amorphisation des matériaux calcinés. Les spectres IR en transmittance des différents kaolins crus et calcinés en four flash et au four à moufle, aux différentes températures de calcination, sont représentés sur les figures 8.24 (KGa-1b et KGa-2), 8.25 (K1), 8.26 (K2), 8.27 (K3), 8.28 (K4) et 8.29 (K5). On constate une modification radicale des spectres IR avant et après calcination.

Sur la plage $3400-3800\text{ cm}^{-1}$, on observe une diminution de l'intensité des bandes d'absorption liées aux liaisons hydroxyles, avec la température de calcination. Dans la zone $1200-400\text{ cm}^{-1}$, on observe une disparition progressive des deux bandes (à environ 938 et 908 cm^{-1}) attribuées aux déformations des liaisons Al-O-H, ainsi qu'un élargissement des bandes d'absorption du spectre.

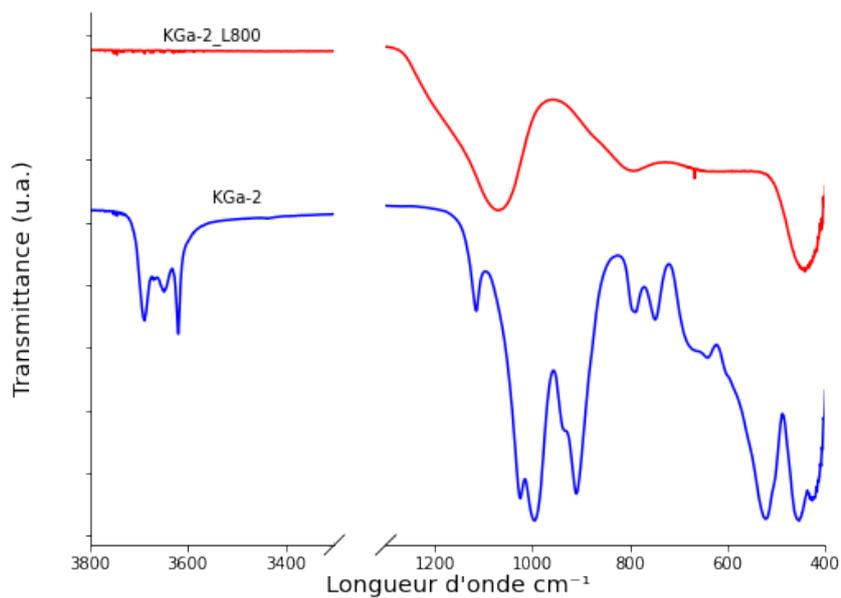
La disparition totale de toutes les bandes d'absorption liées aux groupements hydroxyles (entre 3400 et 3800 cm^{-1} , à 938 et 908 cm^{-1}) est observée pour tous les kaolins calcinés au four à moufle à 800°C pendant 1h (L800), pour les échantillons K1-5 calcinés en four flash F750 et F800. Cette disparition est en accord avec les taux de déshydroxylation (TD) calculés (voir tableau 8.2). Les métakaolins F750, F800 et L800 ont un TD supérieur ou égal à 97 %. Pour K2, on observe la disparition de ces bandes à plus basse température pour K2_F690, pour lequel le TD a déjà atteint 96 %.

Les spectres des échantillons F750, F800 et K2_F690 et L800 entièrement déshydroxylés (TD >96 %) sont représentés sur les figures 8.25b, 8.26b, 8.27b, 8.28b et 8.29b. Ils sont composés de trois larges bandes d'absorption principales, autour de $438-447$, $791-800$ et $1045-1079\text{ cm}^{-1}$ pour tous les kaolins et une bande supplémentaire autour de $545-561\text{ cm}^{-1}$ pour les kaolins K1, K2, K3, K4 et K5. Ces spectres sont caractéristiques des spectres de métakaolins, dont la largeur des bandes d'absorption traduit le caractère amorphe du matériau [84, 83]. Les bandes à $1045-1079\text{ cm}^{-1}$ sont associées à l'élongation des liaisons Si-O de la silice amorphe. Les bandes autour de $438-447\text{ cm}^{-1}$ et $791-800\text{ cm}^{-1}$ peuvent être associées aux modes de vibrations des liaisons Si-O de la silice amorphe et/ou Al-O dans les tétraèdres AlO_4 de la métakaolinite [24, 140].

Pour les kaolins K3_L800, K3_F810 et K5, des épaulements sont encore visibles dans la large bande d'absorption de la silice, à 796 et 798 cm^{-1} , ainsi qu'un faible épaulement à 594 cm^{-1} . Ils peuvent être associés au quartz SiO_2 , présent en quantité importante dans ces échantillons. La bande d'absorption supplémentaire à $545-561\text{ cm}^{-1}$ pour les kaolins K1, K2, K3 et K5 calcinés, peut également être assignée au quartz.



(a) KGa-1b



(b) KGa-2

FIGURE 8.24 Spectres IR en transmittance des kaolins de référence crus et calcinés au four à moufle. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.

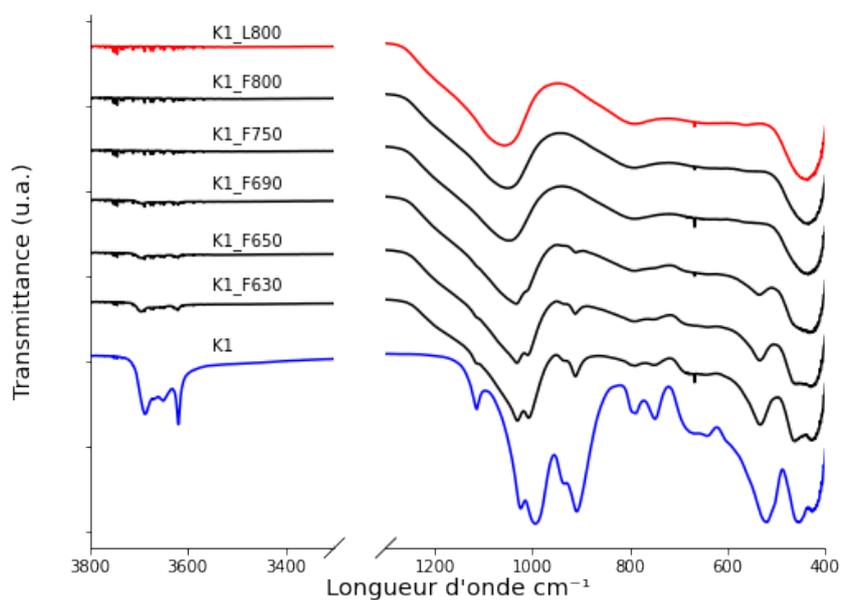
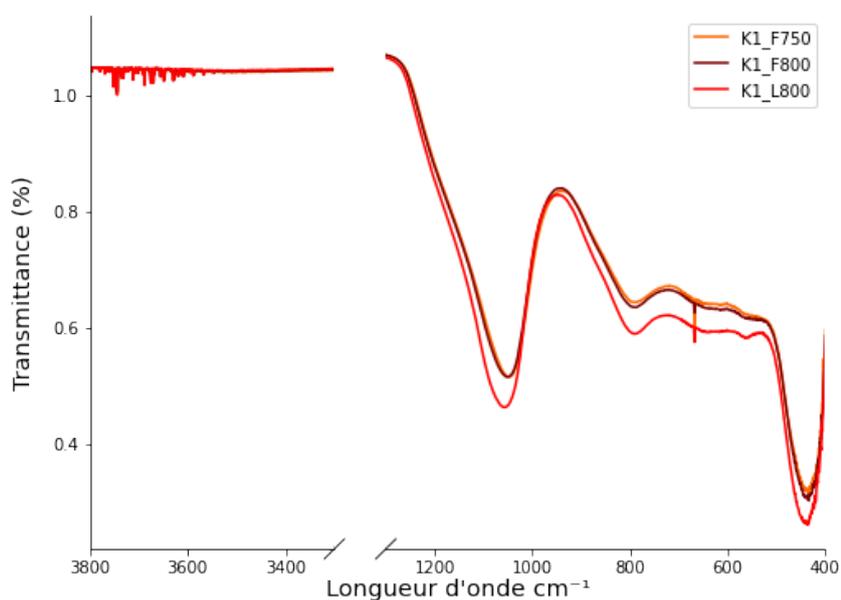
(a) Kaolins **K1** cru et calcinés(b) Kaolins **K1** calcinés

FIGURE 8.25 Spectres IR en transmittance des kaolins **K1** cru et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.

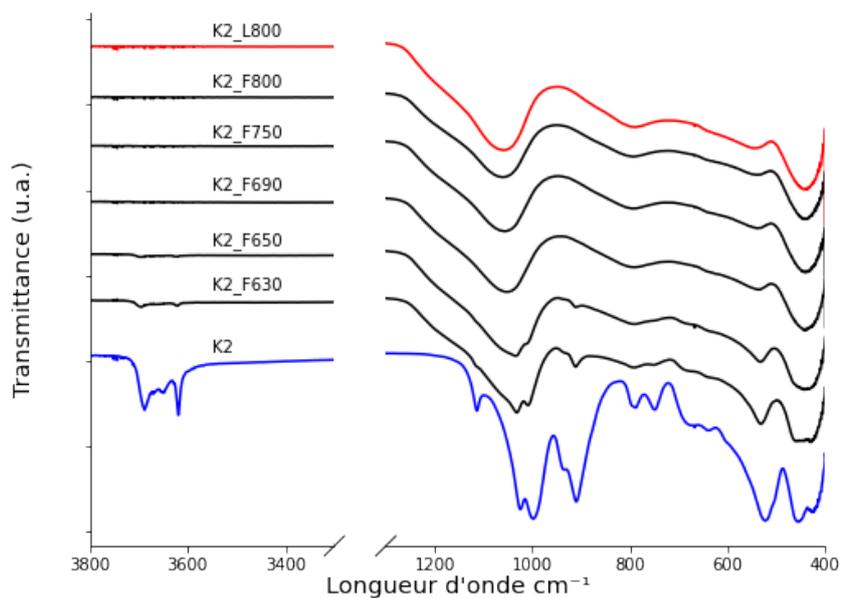
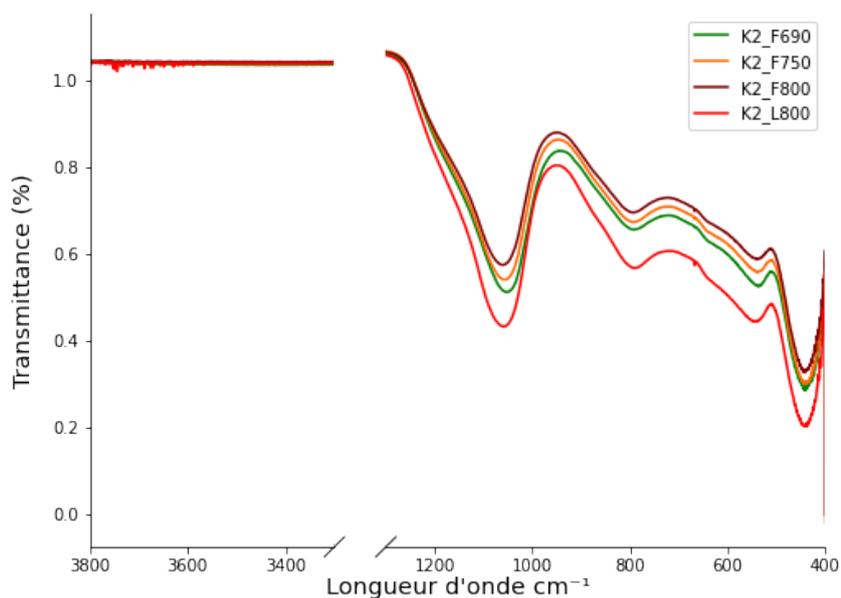
(a) Kaolins **K2** cru et calcinés(b) Kaolins **K2** calcinés

FIGURE 8.26 Spectres IR en transmittance des kaolins **K2** cru et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.

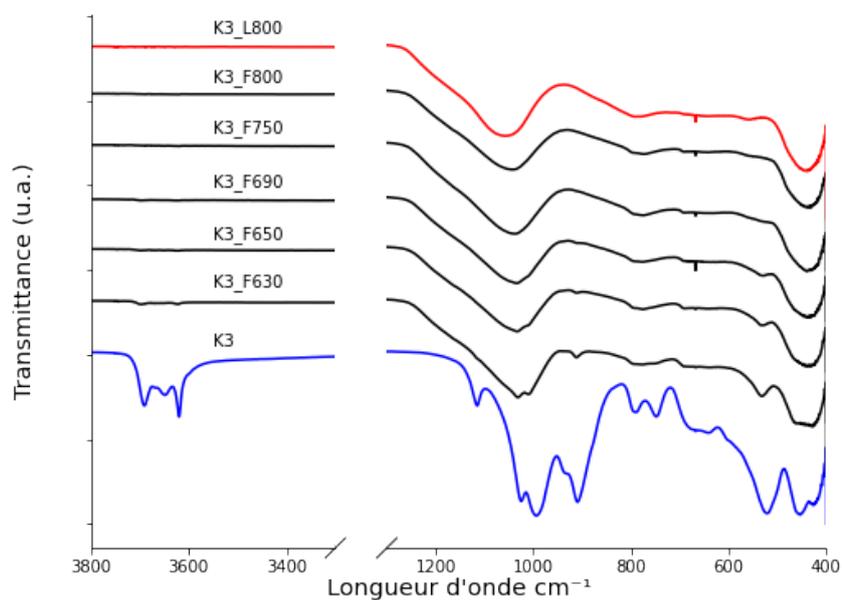
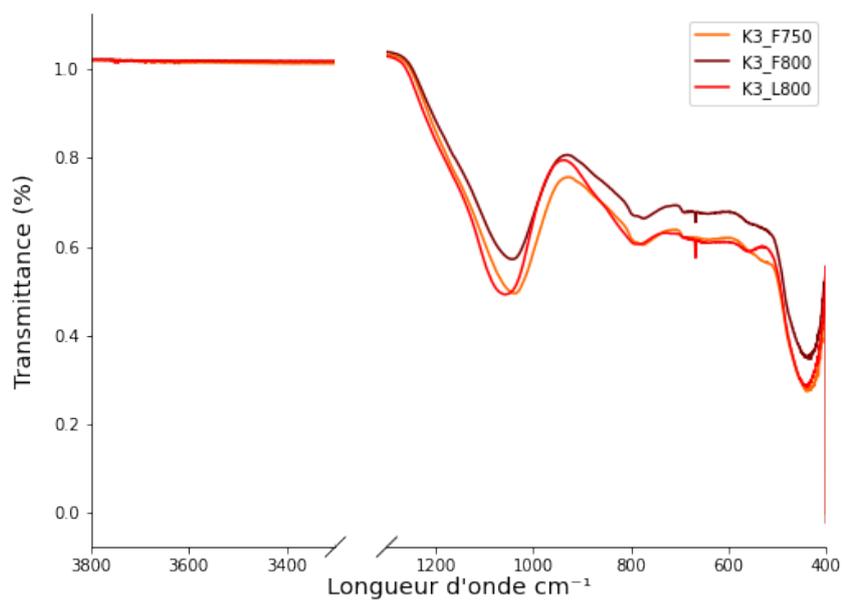
(a) Kaolins **K3** cru et calcinés(b) Kaolins **K3** calcinés

FIGURE 8.27 Spectres IR en transmittance des kaolins **K3** cru et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.

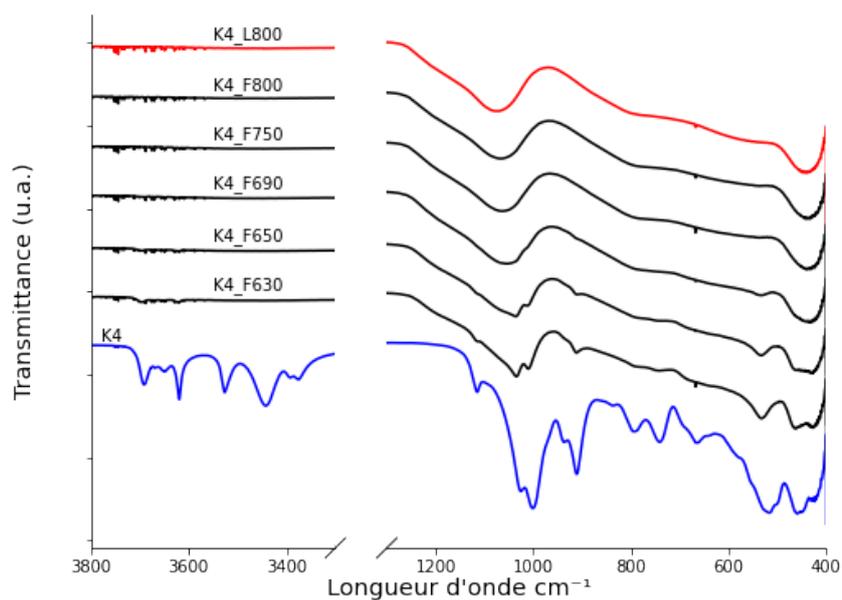
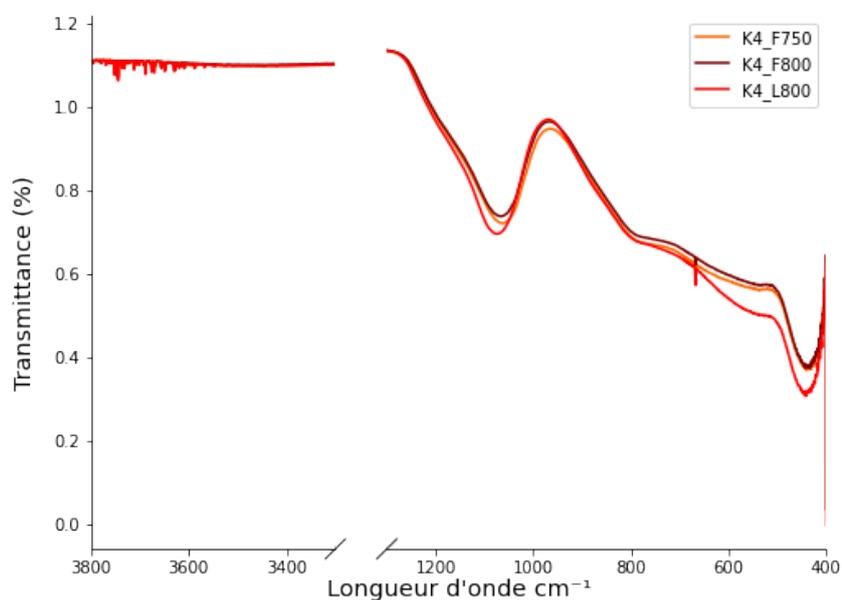
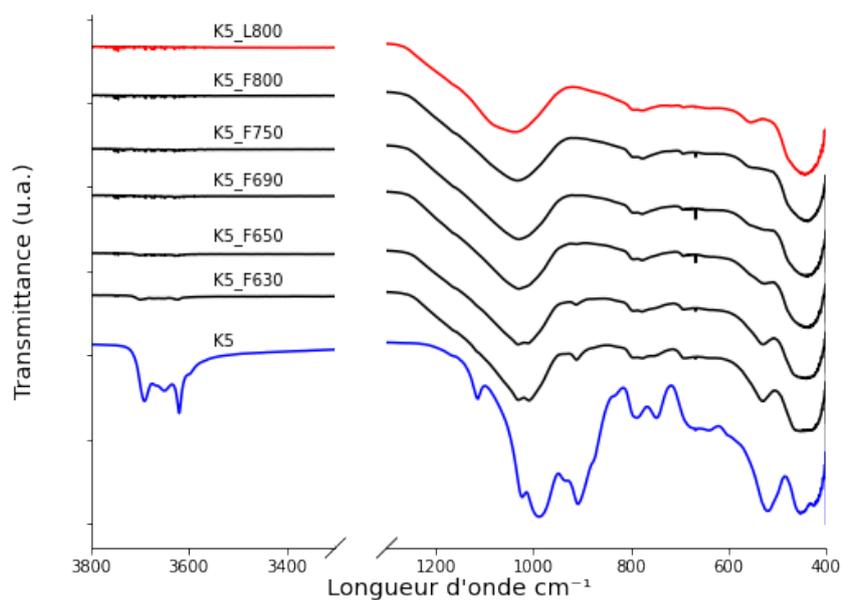
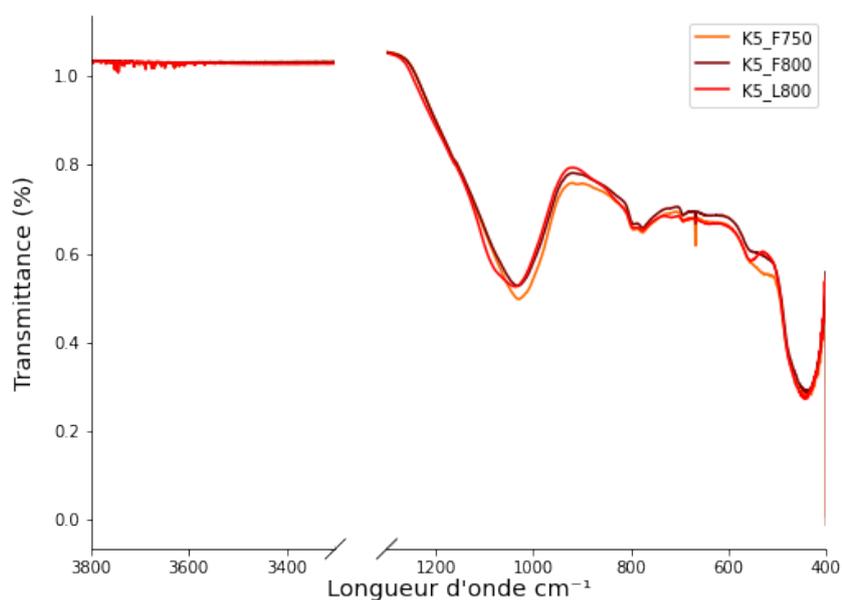
(a) Kaolins **K4** cru et calcinés(b) Kaolins **K4** calcinés

FIGURE 8.28 Spectres IR en transmittance des kaolins **K4** cru et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.



(a) Kaolins **K5** cru et calcinés



(b) Kaolins **K5** calcinés

FIGURE 8.29 Spectres IR en transmittance des kaolins **K5** cru et calcinés en four flash et en four à moufle, aux différentes températures de calcination. Les spectres ont été déplacés verticalement pour une meilleure clarté.

Les spectres des métakaolins complètement déshydroxylés (TD > 96 %) sont représentés sur les figures 8.25b (K1), 8.26b (K2), 8.27b (K3), 8.28b (K4) et 8.29b (K5). On peut noter des différences entre les spectres, qui indiquent un réarrangement structural des Al et des Si au sein des métakaolins pour des TD au-delà de 96 %. Ces différences sont mineures entre K4_F750 et K4_F800, K5_F750 et K5_F800 et les spectres IR-TF de K1_F750 et K1_F800 se superposent parfaitement (voir figure 8.25b). On peut noter une différence entre les spectres des métakaolins flash F800 et les échantillons calcinés au four à moufle L800, ce qui semble indiquer que la méthode de calcination affecte différemment la structure des métakaolins.

Bilan sur l'étude de la calcination des kaolins en métakaolins

Sept échantillons de kaolins naturels d'origines différentes, dont deux kaolins de référence KGa-1b et KGa-2 et cinq kaolins K1 à K5 provenant de carrières industrielles, ont été broyés puis calcinés en four à moufle à 800°C pendant 1 h et en four flash pilote. L'étude des kaolins avant et après calcination a permis de mettre en évidence l'impact significatif du traitement thermique sur les propriétés physiques (tailles de particules et surface spécifique) et la structure de la kaolinite.

Effet de la calcination sur les propriétés physiques des kaolins

De manière générale, la calcination entraîne une augmentation de la taille des particules et une diminution de la surface spécifique pour la plupart des métakaolins étudiés. Les particules sont affectées différemment en fonction de la température de calcination, une diminution de la surface spécifique a été observée pour les métakaolins calcinés au-delà de 850°C au four flash, qui semble correspondre à un phénomène de frittage des particules.

Des comportements divergents ont été observés avec le kaolin K4, composé à 45 % de kaolinite et à 42 % de gibbsite, pour lequel la calcination induit une augmentation notable de la surface spécifique, soulignant l'influence de la composition minéralogique sur le comportement des particules à la calcination.

Modifications structurales des kaolins avec la calcination

L'analyse par ATG, DRX et IR-TF des métakaolins a révélé la transformation progressive de la kaolinite cristallisée en phase amorphe (métakaolinite), avec la disparition progressive des signatures de la kaolinite (pics de diffraction, bandes d'absorption IR et perte de masse) en fonction de la température de calcination. Le taux de déshydroxylation (TD), indicateur de la conversion de la kaolinite en métakaolinite, augmente avec la température de calcination. Des TD supérieurs à 95 % sont atteints pour des températures moyennes supérieures à 700°C en four flash et pour les kaolins calcinés à 800°C pendant 1h en four à moufle, démontrant ainsi

l'efficacité des deux méthodes de calcination pour transformer intégralement la kaolinite en métakaolinite.

Sur la base de ces résultats, une calcination à 700°C en four flash semble suffire pour activer les kaolins. Au-delà, le rapport coût énergétique/activation ne semble pas pertinent. Une confirmation par des essais de réactivité sur les métakaolins ainsi calcinés est cependant nécessaire pour appuyer ce résultat.

La variabilité des taux de déshydroxylation entre les différents kaolins calcinés souligne l'importance de l'influence de la composition initiale et de la structure cristalline de la kaolinite sur la cinétique de transformation thermique de la kaolinite. Dans certains kaolins, la kaolinite, qui présente un taux de désordre cristallin plus élevé (par exemple, K3) a tendance à se transformer en métakaolinite à des températures plus basses par rapport à celles ayant une structure cristalline plus ordonnée (par exemple K1). Une étude plus complète est nécessaire, car l'indice de Hinckley s'avère sensible à la présence de quartz ou de muscovite [141]. D'autres méthodes de mesure des taux de défauts des kaolinites existent et sont détaillées dans la littérature [141, 119]. Celles-ci conduisent parfois à des résultats contradictoires pour un même échantillon et soulignent la complexité de l'évaluation du taux de désordre de la kaolinite.

Les modifications observées avant et après calcination par spectroscopie IR-TF et DRX confirment la formation de métakaolinite qui apparaît comme une phase amorphe. Elles indiquent des variations structurales des métakaolins en fonction de la température et du type de calcination. La structure semble continuer d'évoluer même après la déshydroxylation complète de la kaolinite, au-delà de 700°C.

Points à retenir

- **Point important 1** : La calcination des kaolins de composition minéralogique appropriée provoque une augmentation de la taille des particules et une diminution corrélée de la surface spécifique.
- **Point important 2** : Sur la base de la mesure des taux de déshydroxylation (TD) de la kaolinite, une calcination à 700°C en four flash semble suffire pour activer les kaolins. Au-delà, le rapport coût énergétique/activation ne semble pas pertinent. Cette température est suffisamment éloignée de la température de formation de spinelle et mullite pour éloigner le danger de surcuisson avec perte de performance. La variabilité des TD souligne l'importance de bien connaître la composition minéralogique réelle du matériau à traiter.
- **Point important 3** : La déshydroxylation est le processus principal menant à la formation progressive de la métakaolinite de structure amorphe, qui présente une potentielle réactivité pouzzolanique.

Références de la partie B

- [1] Adrian ALUJAS et al. “Pozzolanic Reactivity of Low Grade Kaolinitic Clays: Influence of Calcination Temperature and Impact of Calcination Products on OPC Hydration”. In : *Applied Clay Science* 108 (1^{er} mai 2015), p. 94-101. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2015.01.028 (Cité en pages 64, 79, 83, 84).
- [2] Karen L. SCRIVENER. “Options for the Future of Cement”. In : *The Indian Concrete Journal* 88.7 (juill. 2014) (Cité en page 64).
- [3] N. CHARLES et al. *Kaolin et Argiles Kaoliniques, Mémento*. Rapport final BRGM/RP-67334-FR. BRGM, fév. 2018 (Cité en page 64).
- [4] Karen SCRIVENER et al. “Calcined Clay Limestone Cements (LC3)”. In : *Cement and Concrete Research* 114 (déc. 2018), p. 49-56. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2017.08.017 (Cité en page 64).
- [5] Haydn H MURRAY et Walter D KELLEI. “KAOLINS, KAOLINS, AND KAOLINS”. In : (1993), p. 24 (Cité en page 64).
- [6] D. L. BISH et R. B. VON DREELE. “Rietveld Refinement of Non-Hydrogen Atomic Positions in Kaolinite”. In : *Clays and Clay Minerals* 37.4 (1^{er} août 1989), p. 289-296. ISSN : 1552-8367. DOI : 10.1346/CCMN.1989.0370401 (Cité en page 65).
- [7] Shani SPERINCK et al. “Dehydroxylation of Kaolinite to Metakaolin—a Molecular Dynamics Study”. In : *J. Mater. Chem.* 21.7 (2011), p. 2118-2125. DOI : 10.1039/C0JM01748E (Cité en pages 65, 67, 70, 72, 74, 75).
- [8] Jacques BEAUCHAMP. *Les Argiles*. Université de Picardie Jules Verne. 2005. URL : <https://www.u-picardie.fr/beauchamp/mst/argiles.htm> (visité le 14/08/2020) (Cité en page 66).
- [9] M. BELLOTTO et al. “Kinetic Study of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence. Part I: Kaolinite Dehydroxylation”. In : *Physics and Chemistry of Minerals* 22.4 (1^{er} juin 1995), p. 207-217. ISSN : 1432-2021. DOI : 10.1007/BF00202253 (Cité en page 66).
- [10] Nibambin Siaka SORO. “Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite”. Thèse de doctorat en Sciences. Université de Limoges, 2003 (Cité en pages 66, 68).
- [11] Murali Gopal MURALEEDHARAN et al. “Elucidating Thermally Induced Structural and Chemical Transformations in Kaolinite Using Reactive Molecular Dynamics

- Simulations and X-ray Scattering Measurements”. In : *Chemistry of Materials* 32.2 (28 jan. 2020), p. 651-662. ISSN : 0897-4756. DOI : 10.1021/acs.chemmater.9b03929 (Cité en pages 66-68).
- [12] Isam M. ALI. “Evaluation of Metakaolin for Use as Supplementary Cementitious Material”. In : *Journal of Kerbala University* 5.4 (2007) (Cité en page 67).
- [13] Petr PTÁČEK et al. “Isothermal Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Kaolinite: The Thermogravimetric Study”. In : *Thermochimica Acta* 501.1 (30 mars 2010), p. 24-29. ISSN : 0040-6031. DOI : 10.1016/j.tca.2009.12.018 (Cité en pages 67, 68).
- [14] Petr PTÁČEK et al. “The Non-Isothermal Kinetic Analysis of the Thermal Decomposition of Kaolinite by Thermogravimetric Analysis”. In : *Powder Technology* 204.2 (20 déc. 2010), p. 222-227. ISSN : 0032-5910. DOI : 10.1016/j.powtec.2010.08.004 (Cité en pages 67-69).
- [15] F. TOUSSAINT, J. J. FRIPIAT et M. C. GASTUCHE. “DEHYDROXYLATION OF KAOLINITE. I. KINETICS”. In : *The Journal of Physical Chemistry* 67.1 (1^{er} jan. 1963), p. 26-30. ISSN : 0022-3654. DOI : 10.1021/j100795a007 (Cité en pages 67, 68).
- [16] Petr PTÁČEK et al. “Kinetics and Mechanism of Three Stages of Thermal Transformation of Kaolinite to Metakaolinite”. In : *Powder Technology* 264 (1^{er} sept. 2014), p. 439-445. ISSN : 0032-5910. DOI : 10.1016/j.powtec.2014.05.047 (Cité en pages 67, 68).
- [17] Ray L. FROST et Anthony M. VASSALLO. “The Dehydroxylation of the Kaolinite Clay Minerals Using Infrared Emission Spectroscopy”. In : *Clays and Clay Minerals* 44.5 (1^{er} oct. 1996), p. 635-651. ISSN : 1552-8367. DOI : 10.1346/CCMN.1996.0440506 (Cité en pages 67, 68, 110).
- [18] R. PAMPUCH. *Infrared Study of Thermal Transformations of Kaolinite and the Structure of Metakaolin*. Prace Mineralogiczne. 1966 (Cité en pages 67, 70).
- [19] G. B. MITRA et S. BHATTACHERJEE. “X-Ray Diffraction Studies on the Transformation of Kaolinite into Metakaolin. II. Study of Layer Shift”. In : *Acta Crystallographica* 26 (1970), p. 2124-2128 (Cité en page 67).
- [20] Imane DAOU et al. “Probing the Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite by In Situ High Temperature X-ray Diffraction”. In : *Minerals* 10.5 (25 mai 2020), p. 480. ISSN : 2075-163X. DOI : 10.3390/min10050480 (Cité en pages 67, 69).
- [21] R.M TORRES SÁNCHEZ, E.I BASALDELLA et J.F MARCO. “The Effect of Thermal and Mechanical Treatments on Kaolinite: Characterization by XPS and IEP Measurements”. In : *Journal of Colloid and Interface Science* 215.2 (15 juill. 1999), p. 339-344. ISSN : 0021-9797. DOI : 10.1006/jcis.1999.6241 (Cité en page 67).
- [22] Elisa GASPARINI et al. “Thermal Dehydroxylation of Kaolinite under Isothermal Conditions”. In : *Applied Clay Science* 80–81 (1^{er} août 2013), p. 417-425. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2013.07.017 (Cité en page 67).

- [23] Dominique MASSIOT et al. “ ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR Study of Kaolinite Thermal Decomposition by Controlled Rate Thermal Analysis”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 78.11 (1995), p. 2940-2944. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1995.tb09067.x (Cité en pages 67, 75, 76).
- [24] J. F. LAMBERT, W. S. MILLMAN et J. J. FRIPIAT. “Revisiting Kaolinite Dehydroxylation: A Silicon-29 and Aluminum-27 MAS NMR Study”. In : *Journal of the American Chemical Society* 111.10 (1^{er} mai 1989), p. 3517-3522. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja00192a005 (Cité en pages 67, 72, 75, 145).
- [25] Mohammadreza IZADIFAR et al. “COMPREHENSIVE EXAMINATION OF DEHYDROXYLATION OF KAOLINITE, DISORDERED KAOLINITE, AND DICKITE: EXPERIMENTAL STUDIES AND DENSITY FUNCTIONAL THEORY”. In : *Clays and Clay Minerals* 68.4 (1^{er} août 2020), p. 319-333. ISSN : 1552-8367. DOI : 10.1007/s42860-020-00082-w (Cité en page 67).
- [26] T. WATANABE et al. “ ^{29}Si - and ^{27}Al -MAS/NMR Study of the Thermal Transformations of Kaolinite”. In : *Clay Minerals* 22.1 (1987), p. 37-48. ISSN : 0009-8558. DOI : 10.1180/claymin.1987.022.1.04 (Cité en page 67).
- [27] J. SANZ et al. “Aluminum-27 and Silicon-29 Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Kaolinite-Mullite Transformation”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 71.10 (1988), p. C418-C421. ISSN : 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1988.tb07513.x (Cité en pages 67, 70).
- [28] R. H. MEINHOLD et al. “Flash Calcination of Kaolinite Studied by DSC, TG and MAS NMR”. In : *Journal of Thermal Analysis* 38.9 (sept. 1992), p. 2053-2065. ISSN : 0368-4466, 1572-8943. DOI : 10.1007/BF01979617 (Cité en page 67).
- [29] H. P. HE et al. “ ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR Study of the Thermal Transformations of Kaolinite from North China”. In : *Clay Minerals* 38.4 (2003), p. 551-559. ISSN : 0009-8558. DOI : 10.1180/0009855033840114 (Cité en page 67).
- [30] Hongping HE et al. “The Influence of Random Defect Density on the Thermal Stability of Kaolinites”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 88.4 (2005), p. 1017-1019. ISSN : 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1551-2916.2005.00194.x (Cité en pages 67, 75, 76).
- [31] Ana Áurea Barreto MAIA et al. “Use of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR to Study Thermal Activation of Kaolinites from Brazilian Amazon Kaolin Wastes”. In : *Applied Clay Science* 87 (2014), p. 189-196. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2013.10.028 (Cité en pages 67, 68, 142).
- [32] João ROCHA et Jacek KLINOWSKI. “ ^{29}Si and ^{27}Al Magic-angle-spinning NMR Studies of the Thermal Transformation of Kaolinite”. In : *Physics and Chemistry of Minerals* 17 (1990), p. 179-186 (Cité en pages 67, 72, 83).
- [33] João ROCHA. “Single- and Triple-Quantum ^{27}Al MAS NMR Study of the Thermal Transformation of Kaolinite”. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 103.44 (nov.

- 1999), p. 9801-9804. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : 10.1021/jp991516b (Cité en page 67).
- [34] Claire E. WHITE et al. “The Use of XANES to Clarify Issues Related to Bonding Environments in Metakaolin: A Discussion of the Paper S. Sperinck et al., “Dehydroxylation of Kaolinite to Metakaolin—a Molecular Dynamics Study,” *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 2118–2125”. In : *J. Mater. Chem.* 21.19 (2011), p. 7007-7010. DOI : 10.1039/C1JM10379B (Cité en pages 67, 76, 78).
- [35] L. ANDRINI et al. “Extended and Local Structural Description of a Kaolinitic Clay, Its Fired Ceramics and Intermediates: An XRD and XANES Analysis”. In : *Applied Clay Science* 124–125 (1^{er} mai 2016), p. 39-45. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2016.01.049 (Cité en pages 67, 76).
- [36] Greeshma GADIKOTA, Fan ZHANG et Andrew ALLEN. “In Situ Angstrom-to-Micrometer Characterization of the Structural and Microstructural Changes in Kaolinite on Heating Using Ultrasmall-Angle, Small-Angle, and Wide-Angle X-ray Scattering (USAXS/SAXS/WAXS)”. In : *Industrial & Engineering Chemistry Research* 56.41 (18 oct. 2017), p. 11791-11801. ISSN : 0888-5885, 1520-5045. DOI : 10.1021/acs.iecr.7b02810 (Cité en page 67).
- [37] Claire E. WHITE et al. “Density Functional Modeling of the Local Structure of Kaolinite Subjected to Thermal Dehydroxylation”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 114.14 (15 avr. 2010), p. 4988-4996. ISSN : 1089-5639, 1520-5215. DOI : 10.1021/jp911108d (Cité en pages 67, 69, 72).
- [38] Claire E. WHITE et al. “Inelastic Neutron Scattering Analysis of the Thermal Decomposition of Kaolinite to Metakaolin”. In : *Advances and frontiers in chemical spectroscopy with neutrons* 427 (12 déc. 2013), p. 82-86. ISSN : 0301-0104. DOI : 10.1016/j.chemphys.2013.08.009 (Cité en pages 67, 68).
- [39] Claire E. WHITE et al. “Combining Density Functional Theory (DFT) and Pair Distribution Function (PDF) Analysis to Solve the Structure of Metastable Materials: The Case of Metakaolin”. In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12.13 (2010), p. 3239-3245. DOI : 10.1039/B922993K (Cité en pages 67-69, 72, 74, 75).
- [40] Hongping HE et al. “The Influence of Random Defect Density on the Thermal Stability of Kaolinites”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 88.4 (1^{er} avr. 2005), p. 1017-1019. ISSN : 0002-7820. DOI : 10.1111/j.1551-2916.2005.00194.x (Cité en pages 68, 81, 142).
- [41] O CASTELEIN et al. “The Influence of Heating Rate on the Thermal Behaviour and Mullite Formation from a Kaolin Raw Material”. In : *Ceramics International* (2001), p. 6 (Cité en page 68).
- [42] Sujeong LEE, Youn Joong KIM et Hi-Soo MOON. “Energy-Filtering Transmission Electron Microscopy (EF-TEM) Study of a Modulated Structure in Metakaolinite,

- Represented by a 14 Å Modulation”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 86.1 (2003), p. 174-176. DOI : 10.1111/j.1151-2916.2003.tb03297.x (Cité en page 68).
- [43] Andres ORTEGA, Manuel MACÃAS et Francisco J. GOTOR. “The Multistep Nature of the Kaolinite Dehydroxylation: Kinetics and Mechanism”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 93.1 (jan. 2010), p. 197-203. ISSN : 00027820, 15512916. DOI : 10.1111/j.1551-2916.2009.03328.x (Cité en page 68).
- [44] G. W. BRINDLEY et M. NAKAHIRA. “The Kaolinite-Mullite Reaction Series: II, Metakaolin”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 42.7 (1^{er} juill. 1959), p. 314-318. ISSN : 0002-7820. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1959.tb14315.x (Cité en page 70).
- [45] L TSCHESCHWILI, W BÜSSEM et W WEYL. “Über den Metakaolin? (Metakaolin)”. In : *Ber. Dtsch. Keram. Ges* 6 (1939), p. 249-276 (Cité en page 70).
- [46] K. J. D. MACKENZIE et al. “Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ²⁹Si and ²⁷Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: I, Metakaolinite”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 68.6 (juin 1985), p. 293-297. ISSN : 0002-7820, 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15228.x (Cité en page 70).
- [47] I. W. M. BROWN et al. “Outstanding Problems in the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by ²⁹Si and ²⁷Al Solid-state Nuclear Magnetic Resonance: II, High-Temperature Transformations of Metakaolinite”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 68.6 (juin 1985), p. 298-301. ISSN : 0002-7820, 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1985.tb15229.x (Cité en pages 70, 71).
- [48] Dien LI et al. “Al K-edge XANES Spectra of Aluminosilicate Minerals”. In : *American Mineralogist* 80.5-6 (1^{er} juin 1995), p. 432-440. ISSN : 0003-004X. DOI : 10.2138/am-1995-5-602 (Cité en pages 71, 76).
- [49] Geoffrey MONET et al. “Mechanisms of Structural Reordering During Thermal Transformation of Aluminogermanate Imogolite Nanotubes”. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 125.22 (10 juin 2021), p. 12414-12423. ISSN : 1932-7447, 1932-7455. DOI : 10.1021/acs.jpcc.1c02852 (Cité en page 71).
- [50] Victor POUSSARDIN. “La Palygorskite Calcinée Comme Ajout Cimentaire : Une Étude Comparative Avec Le Métakaolin”. In : *Academic Journal of Civil Engineering* 40.1 (15 mai 2022). ISSN : 2680-1000. DOI : 10.26168/ajce.40.1.87 (Cité en pages 71-73, 75, 79, 81).
- [51] Pedro J. SÁNCHEZ-SOTO et al. “²⁹-Si and ²⁷-Al Magic-Angle Spinning Nuclear Magnetic Resonance Study of the Thermal Transformations of Pyrophyllite”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 76.12 (1993), p. 3024-3028. ISSN : 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1993.tb06604.x (Cité en page 71).
- [52] D. R. NEUVILLE et al. “The Structure of Crystals, Glasses, and Melts along the CaO-Al₂O₃ Join: Results from Raman, Al L- and K-edge X-ray Absorption, and ²⁷Al

- NMR Spectroscopy”. In : *American Mineralogist* 95.10 (1^{er} oct. 2010), p. 1580-1589. ISSN : 0003-004X. DOI : 10.2138/am.2010.3465 (Cité en page 71).
- [53] Michael J. TOPLIS et al. “Fivefold-Coordinated Aluminum in Tectosilicate Glasses Observed by Triple Quantum MAS NMR”. In : *American Mineralogist* 85.10 (oct. 2000), p. 1556-1560. ISSN : 0003-004X. DOI : 10.2138/am-2000-1031 (Cité en page 71).
- [54] Charles LE LOSQ et al. “The Role of Al³⁺ on Rheology and Structural Changes in Sodium Silicate and Aluminosilicate Glasses and Melts”. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 126 (1^{er} fév. 2014), p. 495-517. DOI : 10.1016/j.gca.2013.11.010 (Cité en page 71).
- [55] B. WALKLEY et J. L. PROVIS. “Solid-State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Cements”. In : *Materials Today Advances* 1 (1^{er} mars 2019), p. 100007. ISSN : 2590-0498. DOI : 10.1016/j.mtadv.2019.100007 (Cité en page 71).
- [56] Karen SCRIVENER et al. “Impacting Factors and Properties of Limestone Calcined Clay Cements (LC3)”. In : *Green Materials* 7.1 (2019), p. 3-14. DOI : 10.1680/jgrma.18.00029 (Cité en pages 71, 80, 121).
- [57] J. DAVIDOVITS. “Geopolymers: Ceramic-Like Inorganic Polymers”. In : *J. Ceram. Sci. Technol.* 03 (2017). DOI : 10.4416/JCST2017-00038 (Cité en page 72).
- [58] João ROCHA et Jacek KLINOWSKI. “Solid-State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite”. In : *Angewandte Chemie International Edition in English* 29.5 (1990), p. 553-554. DOI : 10.1002/anie.199005531 (Cité en pages 72, 73, 75).
- [59] Franco ZUNINO et Karen SCRIVENER. “Reactivity of Kaolinitic Clays Calcined in the 650 °C–1050 °C Temperature Range: Towards a Robust Assessment of Overcalcination”. In : *Cement and Concrete Composites* 146 (fév. 2024), p. 105380. ISSN : 09589465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2023.105380 (Cité en pages 72, 73, 75, 81, 82, 87, 126).
- [60] O LIÉTARD. “Contribution à l’étude Des Propriétés Physicochimiques Cristallographiques et Morphologiques Des Kaolins”. Nancy : INPL, 1977. 345 p. (Cité en pages 76, 81).
- [61] Paul A. SCHROEDER, Robert J. PRUETT et Vernon J. HURST. “Effects of Secondary Iron Phases on Kaolinite 27Al MAS NMR Spectra”. In : *Clays and Clay Minerals* 46.4 (1^{er} août 1998), p. 429-435. ISSN : 1552-8367. DOI : 10.1346/CCMN.1998.0460407 (Cité en page 76).
- [62] P. ILDEFONSE et al. “Aluminium X-ray Absorption Near Edge Structure in Model Compounds and Earth’s Surface Minerals”. In : *Physics and Chemistry of Minerals* 25.2 (27 jan. 1998), p. 112-121. ISSN : 0342-1791, 1432-2021. DOI : 10.1007/s002690050093 (Cité en pages 76, 77).

- [63] Noel Essey N'GUESSAN et al. "Role of Cations on the Dissolution Mechanism of Kaolinite in High Alkaline Media". In : *Applied Clay Science* 205 (mai 2021), p. 106037. ISSN : 01691317. DOI : 10.1016/j.clay.2021.106037 (Cité en page 76).
- [64] Gabriele GIULI et al. "Aluminium Coordination in Tektites: A XANES Study". In : *American Mineralogist* 85.9 (1^{er} août 2000), p. 1172-1174. ISSN : 1945-3027. DOI : 10.2138/am-2000-8-908 (Cité en page 76).
- [65] Camille RIVARD et al. "Combination of Multi-Scale and Multi-Edge X-ray Spectroscopy for Investigating the Products Obtained from the Interaction between Kaolinite and Metallic Iron in Anoxic Conditions at 90 °C". In : (2013), p. 19 (Cité en page 76).
- [66] C. S. DOYLE et al. "XANES Studies at the Al K-edge of Aluminium-Rich Surface Phases in the Soil Environment". In : *Journal of Synchrotron Radiation* 6.3 (1^{er} mai 1999), p. 621-623. ISSN : 0909-0495. DOI : 10.1107/S0909049598015568 (Cité en page 76).
- [67] K. J. ROBERTS et al. "Using Soft X-ray Absorption Spectroscopy to Examine the Structural Changes Taking Place around Si and Al Atoms in Kaolinite Following Flash Calcination". In : *Japanese Journal of Applied Physics* 32.S2 (1^{er} jan. 1993), p. 652. ISSN : 0021-4922, 1347-4065. DOI : 10.7567/JJAPS.32S2.652 (Cité en page 76).
- [68] Jeroen A. van BOKHOVEN, Ad M. J. van der EERDEN et Diek C. KONINGSBERGER. "Three-Coordinate Aluminum in Zeolites Observed with In Situ X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy at the Al K-Edge: Flexibility of Aluminum Coordinations in Zeolites". In : *Journal of the American Chemical Society* 125.24 (juin 2003), p. 7435-7442. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja0292905 (Cité en page 78).
- [69] D.R. NEUVILLE et al. "Environments around Al, Si, and Ca in Aluminate and Aluminosilicate Melts by X-ray Absorption Spectroscopy at High Temperature". In : *American Mineralogist* 93.1 (1^{er} jan. 2008), p. 228-234. ISSN : 0003-004X. DOI : 10.2138/am.2008.2646 (Cité en page 78).
- [70] Delphine CABARET et al. "Full Multiple-Scattering Calculations on Silicates and Oxides at the Al K Edge". In : *Journal of Physics: Condensed Matter* 8.20 (mai 1996), p. 3691. ISSN : 0953-8984. DOI : 10.1088/0953-8984/8/20/015 (Cité en page 78).
- [71] Nsesheye S. MSINJILI et al. "Calcined Brick Clays and Mixed Clays as Supplementary Cementitious Materials: Effects on the Performance of Blended Cement Mortars". In : *Construction and Building Materials* 266 (10 jan. 2021), p. 120990. ISSN : 0950-0618. DOI : 10.1016/j.conbuildmat.2020.120990 (Cité en pages 79, 81).
- [72] Raúl FERNÁNDEZ et al. "Mineralogical and Chemical Evolution of Hydrated Phases in the Pozzolanic Reaction of Calcined Paper Sludge". In : *Cement and Concrete Composites* 32.10 (1^{er} nov. 2010), p. 775-782. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2010.08.003 (Cité en page 79).
- [73] Tobias DANNER. "Reactivity of Calcined Clays". Thèse de doctorat en Sciences. Norwegian University of Science and Technology, 2013 (Cité en page 79).

- [74] Rodrigo FERNANDEZ, Jose Fernando MARTIRENA HERNANDEZ et Karen SCRIVENER. “The Origin of the Pozzolanic Activity of Calcined Clay Minerals: A Comparison Between Kaolinite, Illite and Montmorillonite”. In : *Cement and Concrete Research* 41 (jan. 2011), p. 113-122. DOI : 10.1016/j.cemconres.2010.09.013 (Cité en pages 79-81).
- [75] Sofie HOLLANDERS et al. “Pozzolanic Reactivity of Pure Calcined Clays”. In : *Applied Clay Science* 132–133 (1^{er} nov. 2016), p. 552-560. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2016.08.003 (Cité en page 79).
- [76] Simone Elisabeth SCHULZE et Jörg RICKERT. “Suitability of Natural Calcined Clays as Supplementary Cementitious Material”. In : *Cement and Concrete Composites* 95 (2019), p. 92-97. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2018.07.006 (Cité en page 79).
- [77] A. TIRONI et al. “Thermal Treatment of Kaolin: Effect on the Pozzolanic Activity”. In : *Procedia Materials Science* 1 (2012), p. 343-350. ISSN : 22118128. DOI : 10.1016/j.mspro.2012.06.046 (Cité en pages 80, 81).
- [78] G. W. BRINDLEY. “Aspects of Order-Disorder in Clay Minerals-a Review”. In : *Clay Science* 5.2 (1977), p. 103-112. DOI : 10.11362/jcssjclayscience1960.5.103 (Cité en pages 80, 114).
- [79] F. R. NOBLE. “A Study of Disorder in Kaolinite”. In : *Clay Minerals* 9.1 (juill. 1971), p. 71-81. ISSN : 0009-8558, 1471-8030. DOI : 10.1180/claymin.1971.009.1.05 (Cité en pages 80, 114).
- [80] Toshihiro KOGURE. “Stacking Disorder in Kaolinite Revealed by Hrtem: A Review”. In : *Clay Science* 15.1 (2011), p. 3-11. DOI : 10.11362/jcssjclayscience.15.1_3 (Cité en page 80).
- [81] E. BADOGIANNIS et al. “Metakaolin as a Main Cement Constituent. Exploitation of Poor Greek Kaolins”. In : *Cement and Concrete Research in Greece* 27.2 (1^{er} fév. 2005), p. 197-203. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2004.02.007 (Cité en pages 80, 84-86).
- [82] G KAKALI et al. “Thermal Treatment of Kaolin: The Effect of Mineralogy on the Pozzolanic Activity”. In : *Applied Clay Science* 20.1 (1^{er} sept. 2001), p. 73-80. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/S0169-1317(01)00040-0 (Cité en page 80).
- [83] Michel MURAT et Alessandro BACHIORRINI. “Corrélation Entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité Du Métakaolin”. In : 1982 (Cité en pages 80, 84, 145).
- [84] Christelle BICH. “Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique”. Thèse de doctorat en Sciences. INSTITUT NATIONAL DES SCIENCES APPLIQUEES DE LYON, 2005 (Cité en pages 81, 84, 85, 87, 145).
- [85] Patricia APARICIO, Emilio GALÁN et Ray FERRELL. “A New Kaolinite Order Index Based on XRD Profile Fitting”. In : *Clay Minerals* 41 (1^{er} déc. 2006), p. 811-817. DOI : 10.1180/0009855064140220 (Cité en page 81).

- [86] D. M. WORRALL. *Clays and Ceramic Raw Materials*. Elsevier, 1986. ISBN : 978-1-85166-004-9 (Cité en page 81).
- [87] Nishant GARG et Jørgen SKIBSTED. “Dissolution Kinetics of Calcined Kaolinite and Montmorillonite in Alkaline Conditions: Evidence for Reactive Al(V) Sites”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 102.12 (1^{er} déc. 2019), p. 7720-7734. ISSN : 0002-7820. DOI : 10.1111/jace.16663 (Cité en page 81).
- [88] C. RUIZ-SANTAQUITERIA et J. SKIBSTED. “Identification of Reactive Sites in Calcined Kaolinite and Montmorillonite from a Combination of Chemical Methods and Solid-State NMR Spectroscopy”. In : *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Sous la dir. de Fernando MARTIRENA, Aurélie FAVIER et Karen SCRIVENER. T. 16. Dordrecht : Springer Netherlands, 2018, p. 404-408. ISBN : 978-94-024-1206-2 978-94-024-1207-9. DOI : 10.1007/978-94-024-1207-9_65 (Cité en page 81).
- [89] Jørgen SKIBSTED et Ruben SNELLINGS. “Reactivity of Supplementary Cementitious Materials (SCMs) in Cement Blends”. In : *Cement and Concrete Research* 124 (1^{er} oct. 2019), p. 105799. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2019.105799 (Cité en pages 81, 83).
- [90] R. WALKER et S. PAVÍA. “Physical Properties and Reactivity of Pozzolans, and Their Influence on the Properties of Lime–Pozzolan Pastes”. In : *Materials and Structures* 44 (1^{er} juill. 2011), p. 1139-1150. DOI : 10.1617/s11527-010-9689-2 (Cité en page 81).
- [91] B. SAMET, T. MNIF et M. CHAABOUNI. “Use of a Kaolinitic Clay as a Pozzolanic Material for Cements: Formulation of Blended Cement”. In : *Cement and Concrete Composites* 29.10 (2007), p. 741-749. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2007.04.012 (Cité en page 81).
- [92] Martin CYR et Gilles ESCADEILLAS. “Normalisation du métakaolin : pourquoi, comment ?” In : XXIXe Rencontres Universitaires de Génie Civil. Tlemcen, mai 2011, p. 10 (Cité en page 82).
- [93] Ruben SNELLINGS et Karen L. SCRIVENER. “Rapid Screening Tests for Supplementary Cementitious Materials: Past and Future”. In : *Materials And Structures* 49.8 (2016), p. 15. 3265-3279. DOI : 10.1617/s11527-015-0718-z (Cité en page 82).
- [94] Adrián ALUJAS et J. FERNANDO MARTIRENA. “Influence of Calcination Temperature in the Pozzolanic Reactivity of a Low Grade Kaolinitic Clay”. In : *RILEM Bookseries* (2015). Sous la dir. de Karen SCRIVENER et Aurélie FAVIER, p. 331-338 (Cité en pages 82, 126).
- [95] Rancés CASTILLO et al. “Activation of Low Grade Clays at High Temperatures”. In : 25 (2010), p. 24 (Cité en page 82).
- [96] Abraham TEKLAY, Chungeng YIN et Lasse ROSENDAHL. “Flash Calcination of Kaolinite Rich Clay and Impact of Process Conditions on the Quality of the Calcines: A Way to Reduce CO2 Footprint from Cement Industry”. In : *Applied Energy* 162

- (15 jan. 2016), p. 1218-1224. ISSN : 0306-2619. DOI : 10.1016/j.apenergy.2015.04.127 (Cité en pages 83, 87).
- [97] Axel NEISSER-DEITERS et al. “Influence of the Calcination Temperature on the Properties of a Mica Mineral as a Suitability Study for the Use as SCM”. In : *Applied Clay Science* 179 (1^{er} oct. 2019), p. 105168. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2019.105168 (Cité en page 83).
- [98] Zhuo DAI, D. HERFORT et Jørgen SKIBSTED. “Time-Temperature-Transformation Diagram for the Kaolinite-Metakaolin Conversion”. In : *Proceedings Of the International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete (CCSC 2022)*. International Conference on Calcined Clays for Sustainable Concrete (CCSC 2022). Lausanne, 2022 (Cité en pages 83, 85).
- [99] M. MURAT. “Hydration Reaction and Hardening of Calcined Clays and Related Minerals. I. Preliminary Investigation on Metakaolinite”. In : *Cement and Concrete Research* 13.2 (mars 1983), p. 259-266. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/0008-8846(83)90109-6 (Cité en page 84).
- [100] S. SALVADOR. “Pozzolanic Properties of Flash-Calcined Kaolinite: A Comparative Study with Soak-Calcined Products”. In : *Cement and Concrete Research* 25.1 (1995), p. 102-112. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/0008-8846(94)00118-I (Cité en pages 84, 87).
- [101] A SHVARZMAN et al. “The Effect of Dehydroxylation/Amorphization Degree on Pozzolanic Activity of Kaolinite”. In : *Cement and Concrete Research* 33.3 (1^{er} mars 2003), p. 405-416. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/S0008-8846(02)00975-4 (Cité en page 84).
- [102] A. CHAKCHOUK, B. SAMET et T. MNIF. “Study on the Potential Use of Tunisian Clays as Pozzolanic Material”. In : *Applied Clay Science* 33.2 (1^{er} juill. 2006), p. 79-88. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2006.03.009 (Cité en page 84).
- [103] Stefano CARA et al. “Assessment of Pozzolanic Potential in Lime–Water Systems of Raw and Calcined Kaolinic Clays from the Donnigazza Mine (Sardinia–Italy)”. In : *Applied Clay Science* 33.1 (1^{er} juin 2006), p. 66-72. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2005.12.005 (Cité en page 84).
- [104] Rodrigo FERNANDEZ LOPEZ. “Calcined Clayey Soils as a Potential Replacement for Cement in Developing Countries”. Thèse de doctorat en Sciences. Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2009 (Cité en page 84).
- [105] Biljana ILIC, Aleksandra MITROVIC et Ljiljana MILICIC. “Thermal Treatment of Kaolin Clay to Obtain Metakaolin”. In : *Hemijaska industrija* 64.4 (2010), p. 351-356. ISSN : 0367-598X. DOI : 10.2298/HEMIND100322014I (Cité en pages 84, 85).
- [106] Kasper E. RASMUSSEN et al. “Comparison of the Pozzolanic Reactivity for Flash and Soak Calcined Clays in Portland Cement Blends”. In : *RILEM Bookseries* (2015).

- Sous la dir. de Karen SCRIVENER et Aurélie FAVIER, p. 151-157 (Cité en pages 84, 87).
- [107] M. CLAVERIE et al. “Structural and Chemical Changes in Kaolinite Caused by Flash Calcination: Formation of Spherical Particles”. In : *Applied Clay Science* 114 (1^{er} sept. 2015), p. 247-255. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2015.05.031 (Cité en page 86).
- [108] Rackel SAN NICOLAS. “Approche Performentielle Des Bétons Avec Métakaolins Obtenus Par Calcination Flash”. Thèse de doctorat en Sciences. Université de Toulouse, 2011 (Cité en pages 86, 87).
- [109] Theodore HANEIN et al. “Clay Calcination Technology: State-of-the-Art Review by the RILEM TC 282-CCL”. In : *Materials and Structures* 55.1 (1^{er} jan. 2022), p. 1-29. ISSN : 1871-6873. DOI : 10.1617/s11527-021-01807-6 (Cité en page 87).
- [110] Daniela M MARTINEZ, Arpad HORVATH et Paulo J M MONTEIRO. “Comparative Environmental Assessment of Limestone Calcined Clay Cements and Typical Blended Cements”. In : *Environmental Research Communications* 5.5 (1^{er} mai 2023), p. 055002. ISSN : 2515-7620. DOI : 10.1088/2515-7620/acccd8 (Cité en page 87).
- [111] D. BRIDSON, Thomas DAVIES et D.P. HARRISON. “Properties of Flash-Calcined Kaolinite”. In : *Clays & Clay Minerals* 33 (1^{er} jan. 1985), p. 258-260. DOI : 10.1346/CCMN.1985.0330313 (Cité en page 87).
- [112] Amandine ROJO et al. “Optimisation Du Processus d’activation Thermique Par Calcination Flash – Cas de Matériaux Argileux”. In : *Academic Journal of Civil Engineering* 34.1 (juin 2016), p. 647-654. DOI : 10.26168/ajce.34.1.78 (Cité en page 87).
- [113] R. SAN NICOLAS, M. CYR et G. ESCADEILLAS. “Characteristics and Applications of Flash Metakaolins”. In : *Applied Clay Science* 83–84 (oct. 2013), p. 253-262. ISSN : 01691317. DOI : 10.1016/j.clay.2013.08.036 (Cité en page 87).
- [114] Yosra BRIKI et al. “Understanding of the Factors Slowing down Metakaolin Reaction in Limestone Calcined Clay Cement (LC3) at Late Ages”. In : *Cement and Concrete Research* 146 (1^{er} août 2021), p. 106477. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2021.106477 (Cité en page 87).
- [115] Cyrille HAMON. “Synthesis and Self Assembly of Functionalized Nanorods Applied to the Photo Catalytic Oxidation Reduction”. In : (11 oct. 2013) (Cité en page 98).
- [116] Guoping ZHANG et al. “A Simple Sample-Mounting Method for Random Powder X-ray Diffraction”. In : *Clays and Clay Minerals* 51.2 (2^{1er} avr. 2003), p. 218-225. ISSN : 1552-8367. DOI : 10.1346/CCMN.2003.0510212 (Cité en page 99).
- [117] David N. HINCKLEY. “Variability in “Crystallinity” Values among the Kaolin Deposits of the Coastal Plain of Georgia and South Carolina”. In : *Clays and Clay Minerals* 11 (1^{er} jan. 1962), p. 229-235. DOI : 10.1346/CCMN.1962.0110122 (Cité en page 99).

- [118] A. PLANÇON, R. F. GIESE et R. SNYDER. “The Hinckley Index for Kaolinites”. In : *Clay Minerals* 23.3 (sept. 1988), p. 249-260. ISSN : 0009-8558, 1471-8030. DOI : 10.1180/claymin.1988.023.3.02 (Cité en page 99).
- [119] Patricia APARICIO, Emilio GALÁN et Ray FERRELL. “A New Kaolinite Order Index Based on XRD Profile Fitting”. In : *Clay Minerals* 41 (1^{er} déc. 2006), p. 811-817. DOI : 10.1180/0009855064140220 (Cité en pages 99, 114, 154).
- [120] Association française NORMALISATION. *Méthodes d’essais Des Ciments: Norme NF EN 196-2. Analyse Chimique Des Ciments*. Catalogue AFNOR ptie. 2. AFNOR, 2006 (Cité en page 105).
- [121] Gisèle Laure LECOMTE, Jean Pierre BONNET et Philippe BLANCHART. “A Study of the Influence of Muscovite on the Thermal Transformations of Kaolinite from Room Temperature up to 1,100 °C”. In : *Journal of Materials Science* 42.20 (20 1^{er} oct. 2007), p. 8745-8752. ISSN : 1573-4803. DOI : 10.1007/s10853-006-0192-7 (Cité en page 108).
- [122] Karl WEFERS et Chanakya MISRA. *Oxides and Hydroxides of Aluminum: Alcoa Technical Paper No. 19, Revised*. Alcoa Technical Paper. Pittsburgh, PA : Aluminum Company of America, 1987. 92 p. (Cité en page 108).
- [123] B. WHITTINGTON et D. ILIEVSKI. “Determination of the Gibbsite Dehydration Reaction Pathway at Conditions Relevant to Bayer Refineries”. In : *Chemical Engineering Journal* 98 (1^{er} mars 2004), p. 89-97. DOI : 10.1016/S1385-8947(03)00207-9 (Cité en pages 108, 130).
- [124] Etienne BALAN et al. “First-Principles Modeling of the Infrared Spectrum of Kaolinite”. In : *American Mineralogist* 86.11-12 (nov. 2001), p. 1321-1330. ISSN : 0003-004X. DOI : 10.2138/am-2001-11-1201 (Cité en page 110).
- [125] Etienne BALAN et al. “First-Principles Study of the OH-stretching Modes of Gibbsite”. In : *American Mineralogist* 91.1 (jan. 2006), p. 115-119. ISSN : 0003-004X. DOI : 10.2138/am.2006.1922 (Cité en page 110).
- [126] Shan-Li WANG et Cliff T. JOHNSTON. “Assignment of the Structural OH Stretching Bands of Gibbsite”. In : *American Mineralogist* 85.5-6 (mai 2000), p. 739-744. ISSN : 0003-004X. DOI : 10.2138/am-2000-5-612 (Cité en page 110).
- [127] H. J. PERCIVAL, J. F. DUNCAN et P. K. FOSTER. “Interpretation of the Kaolinite-Mullite Reaction Sequence from Infrared Absorption Spectra”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 57.2 (fév. 1974), p. 57-61. ISSN : 0002-7820, 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1974.tb10813.x (Cité en page 110).
- [128] V. C. FARMER. “Differing Effects of Particle Size and Shape in the Infrared and Raman Spectra of Kaolinite”. In : *Clay Minerals* 33.4 (déc. 1998), p. 601-604. ISSN : 0009-8558, 1471-8030. DOI : 10.1180/000985598545921 (Cité en page 110).
- [129] *The Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1^{er} jan. 1974. ISBN : 978-0-903056-53-3. DOI : 10.1180/mono-4 (Cité en page 110).

- [130] José Eduardo FERREIRA DA COSTA GARDOLINSKI. “Interlayer Grafting and Delamination of Kaolinite”. 1^{er} jan. 2005 (Cité en page 110).
- [131] A. BERAN. “Infrared Spectroscopy of Micas”. In : *Reviews in Mineralogy and Geochemistry* 46.1 (1^{er} jan. 2002), p. 351-369. ISSN : 1529-6466. DOI : 10.2138/rmg.2002.46.07 (Cité en page 110).
- [132] Paul SCHROEDER. “Infrared Spectroscopy in Clay Science”. In : *Teaching Clay Science* 11 (1^{er} jan. 2002) (Cité en page 110).
- [133] Thierry DELINEAU. “FTIR Reflectance vs. EPR Studies of Structural Iron in Kaolinites”. In : *Clays and Clay Minerals* 42.3 (1994), p. 308-320. ISSN : 0009-8604. DOI : 10.1346/CCMN.1994.0420309 (Cité en page 114).
- [134] Etienne BALAN. “First-Principles Study of the OH-stretching Modes of Gibbsite”. In : *American Mineralogist - AMER MINERAL* 91 (1^{er} jan. 2006), p. 115-119. DOI : 10.2138/am.2006.1922 (Cité en page 115).
- [135] Jean-Pierre MULLER et Georges CALAS. “Genetic Significance of Paramagnetic Centers in Kaolinites”. In : *Kaolin Genesis and Utilization*. Sous la dir. d’Haydn H. MURRAY, Wayne M. BUNDY et Colin C. HARVEY. T. 1. Clay Minerals Society, 1^{er} jan. 1993, p. 0. DOI : 10.1346/CMS-SP-1.13 (Cité en page 117).
- [136] Brandon LORENTZ. “Low-Grade Kaolin Clay Natural Resource for Use as a Supplementary Cementitious Material in Structural Concrete Elements”. 20 fév. 2020 (Cité en page 118).
- [137] Ph. ILDEFONSE et al. “²⁷Al MAS NMR and Aluminum X-ray Absorption Near Edge Structure Study of Imogolite and Allophanes”. In : *Clays and Clay Minerals* 42.3 (1994), p. 276-287. ISSN : 0009-8604. DOI : 10.1346/CCMN.1994.0420306 (Cité en page 119).
- [138] François AVET et Karen SCRIVENER. “Simple and Reliable Quantification of Kaolinite in Clay Using an Oven and a Balance”. In : *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Sous la dir. de Shashank BISHNOI. RILEM Bookseries. Singapore : Springer, 2020, p. 147-156. ISBN : 9789811528064. DOI : 10.1007/978-981-15-2806-4_17 (Cité en page 121).
- [139] Linus PERANDER. “Evolution of Nano- and Microstructure during the Calcination of Bayer Gibbsite to Produce Alumina”. Thesis. ResearchSpace@Auckland, 2010 (Cité en page 130).
- [140] E. BURZO. “8.1.5.10 Kaolin Group and Related Silicates”. In : *Phyllosilicates*. Sous la dir. de H.P.J. WIJN. Réd. par W. MARTIENSSEN. T. 27I5b. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2009, p. 107-257. ISBN : 978-3-540-71210-7 978-3-540-71211-4. DOI : 10.1007/978-3-540-71211-4_3 (Cité en page 145).
- [141] Emilio GALÁN et al. “Influence of Associated Components of Kaolin on the Degree of Disorder of Kaolinite as Determined by XRD”. In : *Geologica Carpathica* 45 (1^{er} jan. 1994), p. 59-75 (Cité en page 154).

PARTIE C

ÉTUDE DES MODIFICATIONS STRUCTURALES DE L'ENVIRONNEMENT LOCAL DE AL LORS DE LA CALCINATION DE LA KAOLINITE EN MÉTAKAOLINITE

La partie B a permis de mettre en évidence l'impact significatif de la calcination sur la structure des kaolins. Les analyses par DRX, ATG et IR-TF ont permis d'observer la déshydroxylation progressive de la kaolinite et la formation subséquente de métakaolinite amorphe. Dans cette partie on s'intéressera plus particulièrement à l'étude de l'environnement local de l'aluminium dans les kaolins et les métakaolins en utilisant la résonance magnétique nucléaire (RMN) de Al^{27} et la spectroscopie XANES au seuil K de Al. On étudiera de manière approfondie les changements de coordinence de Al au cours de la calcination, afin de pouvoir conclure, dans la partie suivante (partie D), sur le rôle de Al dans la réactivité pouzzolanique des métakaolins. Les matériaux étudiés et les méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette étude sont d'abord introduits dans le chapitre 8. Les résultats sont ensuite présentés et discutés dans le chapitre 9.

Chapitre 9

Mise en œuvre expérimentale pour l'analyse de l'environnement local des atomes d'aluminium

9.1 Kaolins et métakaolins étudiés

Pour cette partie, on considérera les mêmes kaolins et métakaolins, introduits et étudiés dans la partie B. L'échantillon K4 présentant environ 40 % de gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$ n'a pas été considéré, le but étant de se focaliser uniquement sur l'aluminium présent dans la kaolinite et la métakaolinite. De même, l'échantillon K5 n'a pas été pris en compte, présentant près de 11 % de muscovite et également environ 8 % de Fe_2O_3 .

L'échantillon K2 a été écarté des mesures de RMN de par sa teneur élevée en Fe_2O_3 (environ 13 %), mais a été conservé pour l'étude XANES. Les échantillons KGa-1b, K1 et K3 ont été sélectionnés. Bien que présentant 5 % de muscovite, l'échantillon K3 a tout de même été considéré, car l'aluminium mobilisé dans la muscovite ne représente que 5 % de la quantité d'Al totale de l'échantillon.

Les analyses ont été réalisées sur les métakaolins calcinés en four flash préalablement broyés à une valeur D_{50} de 3 μm , comme détaillé plus loin dans la partie 12.1, afin de pouvoir comparer les résultats obtenus aux essais de réactivité réalisés sur les échantillons broyés. En raison de la faible capacité des creusets pour la calcination en four à moufle au laboratoire, les métakaolins L800 calcinés au four à moufle n'ont pas été broyés.

9.2 Méthodes expérimentales

Afin d'étudier les modifications de la structure locale autour de Al dans la kaolinite au cours de la calcination et notamment l'évolution de la coordinence des atomes d'aluminium, la spectroscopie d'absorption des rayons X (X-ray Absorption Spectroscopy (XAS)), utilisant le rayonnement synchrotron, a été utilisée, et plus particulièrement la spectroscopie XANES (X-Ray Absorption Near Edge Structure) au seuil K de Al. En complément de cette technique, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) de ^{27}Al a également été utilisée. Le XANES et la RMN sont des techniques chimiquement sélectives qui permettent d'étudier l'environnement d'un atome spécifique (ici Al) dans une matrice cristallisée (kaolinite), ou très désorganisée, voire quasi amorphe (métakaolinite). L'originalité de notre approche réside dans l'acquisition de spectres XANES *in situ* au seuil K de Al, au cours de la calcination des kaolins. Un algorithme de résolution spectrale (MCR-ALS : Multivariate Curve Resolution - Alternating Least Squares) a été utilisé pour analyser les données obtenues au cours des acquisitions *in situ*.

9.2.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La RMN-MAS (Magic Angle Spinning) du solide du ^{27}Al et du ^{29}Si a été utilisée afin d'observer les modifications structurales de l'environnement local des Al et Si liées à la calcination des kaolins et dans le but de quantifier les proportions des différentes coordinences de Al (4, 5 et 6) dans les kaolins calcinés.

Principe de fonctionnement : La RMN repose sur les propriétés magnétiques des noyaux atomiques possédant un spin nucléaire I non nul, auquel est associé un moment magnétique nucléaire μ , dépendant du rapport gyromagnétique γ , intrinsèque au noyau étudié :

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I}$$

En l'absence d'un champ magnétique externe, tous les états magnétiques du noyau correspondent à la même énergie. Il n'y a donc pas d'orientation préférentielle des spins et le moment magnétique macroscopique résultant est donc nul. En présence d'un champ magnétique statique extérieur B_0 aligné selon un axe z , les spins nucléaires subissent un mouvement de précession autour de l'axe du champ à la fréquence, dite fréquence de Larmor, $\nu_0 = \frac{\gamma B_0}{2\pi}$. De plus, les niveaux d'énergie des spins se subdivisent alors en $2I + 1$ niveaux d'énergie (effet Zeeman) correspondant à des orientations différentes des spins par rapport au champ magnétique externe B_0 . On parle de levée de dégénérescence orientationnelle des états de spin. L'énergie E des différents états m du moment cinétique de spin d'un noyau de spin I $\{-I+1, -I+2, \dots, -I+n\}$ (avec $-I \leq m \leq I$ et n un entier positif), est donné par la formule suivante, où h

est la constante de Planck :

$$E = -m \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$$

Pour un noyau de spin $\frac{1}{2}$ (cas du ^{29}Si), les deux états de spin possibles sont : $m = m_\alpha = -\frac{1}{2}$ et $m = m_\beta = \frac{1}{2}$. En présence d'un champ magnétique externe, deux niveaux d'énergie sont donc possibles. La figure 9.1 illustre la dégénérescence des niveaux d'énergie dans ce cas particulier. Dans le cas d'un spin $\frac{5}{2}$ (cas de ^{27}Al), les 6 états de spins possibles sont $m = -\frac{5}{2}; -\frac{3}{2}; -\frac{1}{2}; \frac{1}{2}; \frac{3}{2}; \frac{5}{2}$. La différence entre deux niveaux énergétiques consécutifs correspond

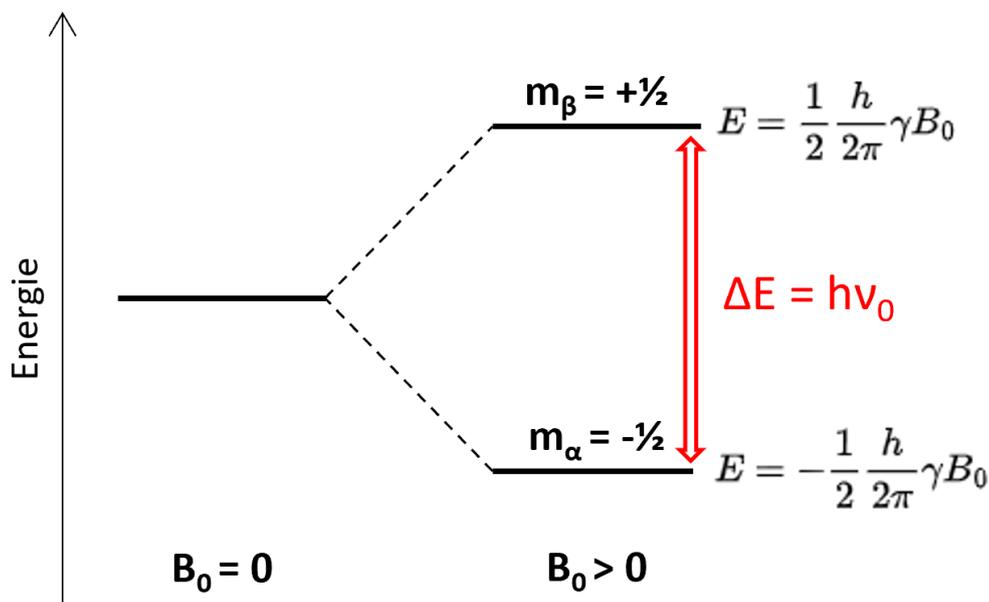


FIGURE 9.1 Levée de dégénérescence des niveaux d'énergie dans le cas d'un spin $\frac{1}{2}$

à $\Delta E = \frac{h}{2\pi} \gamma B_0 = h\nu_0$. Cette différence d'énergie correspond à une onde électromagnétique de fréquence ν_0 . Cette fréquence correspond à la fréquence de résonance du noyau, car elle correspond à l'énergie nécessaire pour exciter un spin vers un état d'énergie supérieur.

Si on revient au cas de l'échantillon, dans lequel on considère une population de spins, la répartition des spins entre les $2I+1$ niveaux d'énergies est inégale, mais uniquement faiblement du fait de l'agitation thermique. Cela conduit, à l'équilibre thermique, à un moment magnétique total faible, mais non nul, \vec{M}_0 , appelé aimantation macroscopique, aligné selon le champ magnétique externe \vec{B}_0 .

La mesure en RMN consiste à venir perturber cet équilibre en appliquant, par impulsions, un champ de radiofréquence (RF) $\vec{B}_1 \perp \vec{B}_0$, oscillant à la résonance, c'est-à-dire à une fréquence ν_1 proche de celle de Larmor, $\nu_1 \simeq \nu_0$, pendant un temps t_p . L'application de ce champ à la fré-

quence de résonance provoque une excitation des spins correspondant aux transitions entre les différents états d'énergie. L'aimantation \vec{M} bascule alors d'un angle θ , qui dans le cas où tous les niveaux de spins sont équidistants, est donné par $\theta = \gamma B_0 t_p$. On parle d'impulsion d'angle θ . Dans le référentiel tournant avec le champ radio-fréquence, on observe un changement de la composante longitudinale de l'aimantation macroscopique M_z , correspondant au changement des peuplements des différents niveaux d'énergie et l'apparition des composantes transverses de l'aimantation M_x et M_y (cohérence de phase des spins). Après l'impulsion, l'aimantation retourne à sa position d'équilibre en précessant autour de \vec{B}_0 . La composante longitudinale initiale M_0 est restaurée et les composantes transversales disparaissent progressivement. Le schéma de la figure 9.2 illustre l'évolution de la magnétisation dans le cas d'une impulsion d'angle $\frac{\pi}{2}$. Le signal RMN enregistré (signal FID : Free Induction Decay) est détecté dans le plan transverse à l'aide d'une bobine traversée par le courant induit par la magnétisation de l'échantillon. Il correspond alors à l'évolution des composantes transverses M_x et M_y au cours du temps, lorsque le système revient à l'équilibre. Une transformée de Fourier appliquée au signal RMN permet d'obtenir le spectre RMN dans le domaine des fréquences. Le champ RF appliqué couvre en réalité un intervalle de fréquence centré sur la fréquence de Larmor, dont la largeur est inversement proportionnelle à la durée d'impulsion. Cela permet donc d'exciter simultanément plusieurs familles de spins avec des fréquences de résonance différentes. L'étude du spectre RMN permet d'obtenir des informations sur l'environnement local

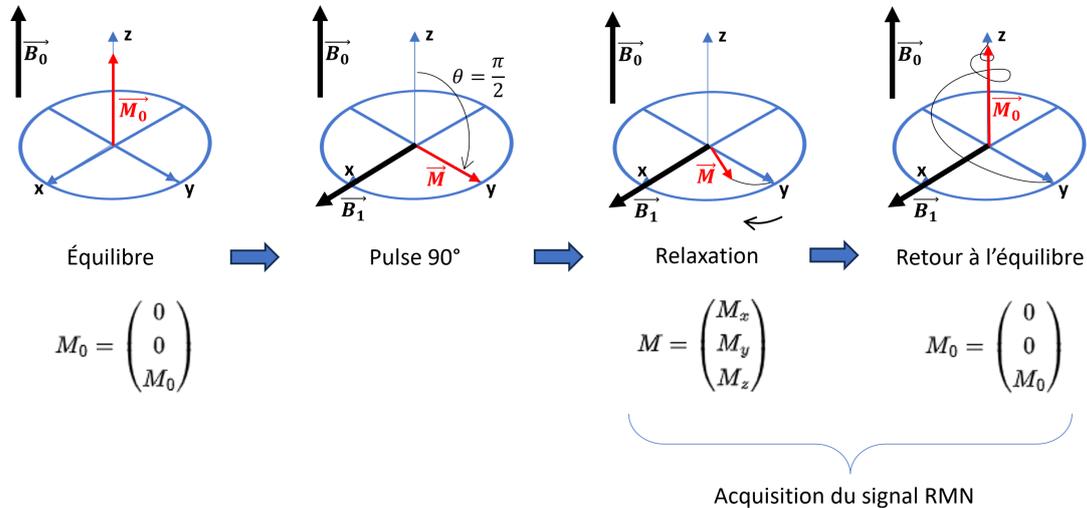


FIGURE 9.2 Évolution de la magnétisation dans le cas d'une impulsion RF d'angle $\frac{\pi}{2}$

du noyau sondé. En effet, l'environnement chimique va avoir une influence sur la fréquence de résonance due à l'apparition de champs magnétiques locaux superposés au champ magnétique externe B_0 , liés aux courants induits dans les nuages électroniques autour des noyaux. Le champ ressenti $B_{eff} = B_0(1 - \sigma)$ est donc différent du champ B_0 . La constante de blindage σ évolue en fonction de l'environnement local du noyau (présence d'autres noyaux, coordinence,

effets électroniques, etc ...). La fréquence de résonance $\nu = \frac{\gamma B_0(1-\sigma)}{2\pi}$ à appliquer pour provoquer une transition énergétique des spins est par conséquent dépendante de l'environnement chimique du noyau et varie légèrement par rapport à la fréquence de Larmor. On parle alors de déplacement chimique δ . Celui-ci est toujours normalisé par rapport à une fréquence de référence, ν_{ref} , et est exprimé en ppm (parties par million) afin de s'affranchir des valeurs absolues élevées (de l'ordre du MHz). La référence correspond au déplacement chimique nul (0 ppm). Il est calculé selon la formule suivante :

$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \times 10^6$$

En RMN du solide (utilisée ici), dans le cas d'un échantillon sous forme de poudre, les grains sont orientés dans des directions aléatoires : le milieu est anisotrope. Il en résulte un déplacement chimique différent pour chaque orientation, du fait que la distribution électronique au niveau des liaisons chimiques est anisotrope : on parle de déplacement chimique anisotrope. Le spectre obtenu consiste alors en une multitude de pics à des déplacements chimiques différents, résultant en une large bande. Les noyaux peuvent subir également d'autres interactions anisotropes, telles que les couplages dipolaires directs ou indirects (couplages scalaires) liés aux interactions magnétiques entre spins voisins, qui peuvent provoquer un éclatement des raies. Dans le cas d'un spin supérieur à $\frac{1}{2}$, comme c'est le cas pour ^{27}Al , il faut considérer, en plus du moment magnétique nucléaire, un moment quadripolaire électrique du fait de la distribution anisotrope (distribution à symétrie non sphérique) des charges électriques dans le noyau. Il en résulte un couplage du spin nucléaire avec le gradient de champ électrique autour du noyau dû à la distribution des charges environnantes (électrons et noyaux voisins). Le noyau interagit donc aussi avec le gradient de champ électrique en plus du champ externe B_0 , affectant les niveaux d'énergie des spins du noyau. On parle d'interaction quadripolaire, caractérisée par la constante de couplage quadripolaire C_Q et le paramètre d'asymétrie η . Ce phénomène peut avoir plusieurs conséquences sur le spectre RMN : telles qu'un élargissement des pics, une asymétrie et un décalage de leur centre de gravité.

La rotation à l'angle magique (RMN-MAS (Magic Angle Spinning)), correspondant à une inclinaison de l'échantillon à $54^\circ 74'$ par rapport à la direction du champ magnétique externe, permet de moyenniser les interactions anisotropes (interactions quadripolaires, déplacement chimique anisotrope, couplage dipolaire) et ainsi améliorer la résolution spectrale. Si la fréquence de rotation de l'échantillon est suffisamment élevée (supérieure ou égale à l'amplitude des interactions anisotropes), le spectre obtenu correspond à la moyenne isotrope des interactions du noyau. Le déplacement chimique ainsi moyenné est qualifié de déplacement chimique isotrope. Si la fréquence de rotation est trop faible par rapport aux interactions anisotropes, celles-ci ne seront que partiellement moyennées et on observera l'apparition d'une multitude de bandes de rotations. Les composantes des bandes de rotations apparaissent au déplacement

chimique isotrope et de part et d'autre de chaque pic, régulièrement espacées d'une valeur égale à la fréquence de rotation, comme illustré par la figure.

La RMN de ^{27}Al est une technique qui permet ainsi de distinguer les différentes coordinences de Al (4, 5, et 6) dans la kaolinite et le métakaolin. Plus le nombre de coordenance de Al est élevé, plus le déplacement chimique est important. De plus, l'aire sous les pics du spectre étant proportionnelle au nombre de noyaux impliqués dans le phénomène de résonance, il est possible de quantifier les différentes coordinences de Al présentes dans un échantillon en modélisant les différentes composantes de son spectre.

Modélisation d'un spectre RMN : L'étude du spectre RMN s'affranchit généralement des bandes de rotations et se limite à l'étude de la bande centrale. Dans le cas où il y a un chevauchement important des pics dans la bande centrale (si les interactions anisotropes sont importantes notamment) les positions des pics dans les bandes de rotations étant généralement mieux définies, celles-ci peuvent être utilisées afin de calculer le déplacement chimique isotrope des composantes de la bande centrale [1].

Pour un noyau de spin $\frac{1}{2}$, ou dans le cas d'une phase bien cristallisée ayant des sites de forte symétrie où le gradient de champ électrique est nul, aucun effet quadrupolaire n'est observé. Une simple fonction gaussienne, lorentzienne ou bien une combinaison des deux peuvent suffire à décrire le spectre mesuré. Dans le cas d'un noyau quadrupolaire et pour des phases faiblement cristallisées, ces modèles ne suffisent pas à décrire les déformations du spectre observées. Le modèle de Czjzek s'est avéré efficace pour modéliser correctement les composantes spectrales des spectres RMN-MAS dans les solides désordonnés [2]. Il est décrit par un paramètre d'asymétrie moyen constant $\langle \eta \rangle \approx 0,610$ et un paramètre σ correspondant à la largeur de la distribution des éléments du tenseur gradient de champ électrique. La moyenne quadratique du produit quadrupolaire $C_{Q\eta}$ est donnée par :

$$\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle} = \frac{2}{3} I(2I - 1) \sqrt{5} \sigma \quad (9.1)$$

La figure 9.3 illustre les différentes modélisations numériques d'un spectre RMN MAS de ^{27}Al avec (A) une composante gaussienne de déplacement chimique isotrope δ_{iso} (B) une distribution de Czjzek de même déplacement chimique avec $\sqrt{\langle C_{Q\eta}^2 \rangle} = 6.5\text{MHz}$ et (C) une combinaison des deux précédents modèles. Pour cette dernière, on observe un décalage du maximum du pic δ_{max} par rapport au déplacement chimique isotrope. La figure (D) montre le spectre RMN MAS de ^{27}Al d'un verre de $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ainsi que la décomposition spectrale obtenue pour chacune des coordinences 4, 5 et 6 de Al. Les combinaisons des deux modèles (Gaussienne + Czjzek) permettent de décrire correctement le spectre.

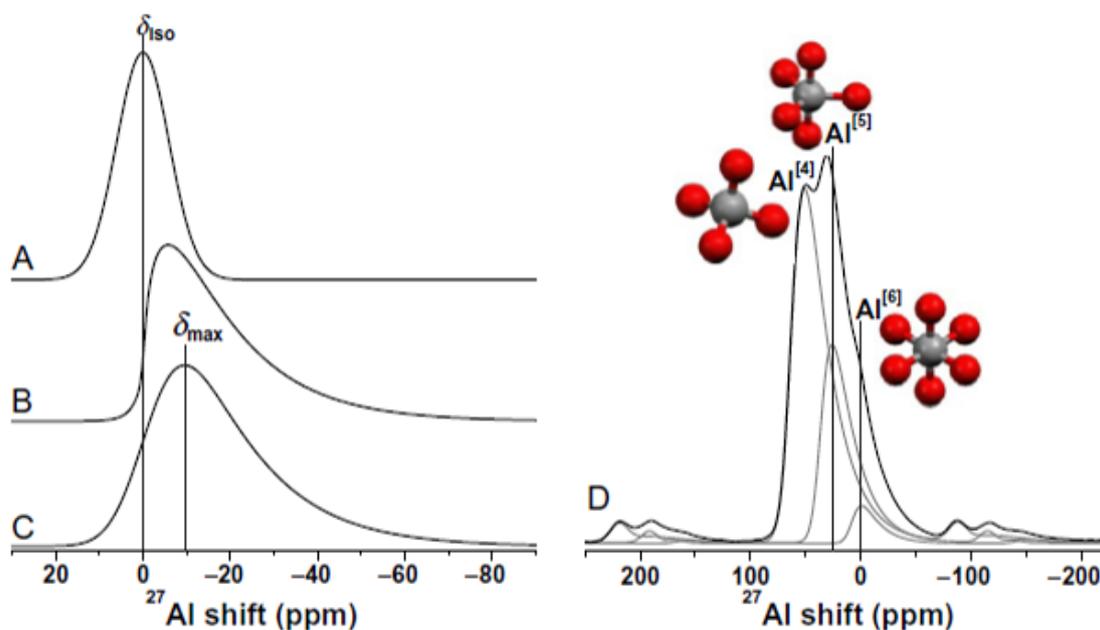


FIGURE 9.3 (A)-(C) Simulations numériques d'un spectre RMN de ^{27}Al par (A) une distribution gaussienne (B) une distribution de Czjzek et (C) une combinaison de (A) et (B). La figure D illustre la déconvolution d'un spectre expérimental RMN MAS de ^{27}Al d'un verre de $\text{Sc}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ en utilisant une modélisation de type (C).

Conditions expérimentales : Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre *Bruker Spectro Avance III* (*Bruker*[®]) à l'ESPCI (Paris), équipé d'un aimant de 11,7 T (500 MHz) et d'une sonde MAS (Magic Angle Spinning). Les spectres ont été acquis sur des échantillons de poudre placés dans des rotors en zircone de 4 mm de diamètre, tournant à l'angle magique.

Les spectres RMN-MAS de l' ^{27}Al (spin 5/2) ont été acquis par impulsion unique, avec une durée d'impulsion de 1 μs correspondant à un angle de bascule de l'aimantation de $\frac{\pi}{10}$, un temps de recyclage (ou temps de relaxation) de 10 s et une vitesse de rotation à l'angle magique de 15 kHz. Entre 300 et 400 scans ont été acquis par échantillon. Ce choix de l'angle de bascule se justifie par le fait que pour un noyau quadripolaire, de spin $I > 1/2$, le spectre RMN est quantitatif pour un angle de bascule de l'aimantation inférieur à $\frac{\pi}{2(I+1)}$. Pour le noyau d' ^{27}Al , l'angle choisi doit donc être inférieur à $\frac{\pi}{6}$. Tous les déplacements chimiques sont définis par rapport à une solution de référence à 0.1M d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ acidifié par une goutte d'acide nitrique.

Le logiciel *TopSpin* (*Bruker*[®]) et l'application additionnelle "MY Background Correction" [3] ont été utilisés pour le traitement des spectres (correction des phases, correction du fond). Tous les spectres ont été normalisés par rapport à la masse d'échantillon dans le rotor. Le logiciel *Dmfit* [4] a été utilisé pour la décomposition spectrale et la quantification des différentes coordinences de Al à partir de l'aire des différentes composantes spectrales. Dans le logiciel *Dmfit*, le modèle intégré "Czsimple" permet de prendre en compte une distribution de Czjzek et un élargissement gaussien, comme illustré dans la figure 9.3.

9.2.2 Absorption des Rayons X : XANES au seuil K de Al

La spectroscopie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) au seuil K de Al, a été utilisé afin d'étudier l'environnement des atomes d'aluminium dans les kaolins crus et calcinés, dans le but d'analyser l'effet de la calcination sur la structure locale autour de Al et de déterminer le rôle de l'aluminium dans la réactivité des métakaolins.

Principe de fonctionnement : La spectroscopie d'absorption X (XAS) permet de mesurer la variation du coefficient d'absorption μ d'un élément étudié dans une matrice cristallisée, amorphe ou liquide en fonction de l'énergie E de rayons X incidents, selon la loi de Beer-Lambert décrite par l'équation 9.2.

$$I = I_0 e^{-\mu(E)x}$$

$$\mu(E)x = -\ln \frac{I}{I_0} \quad (9.2)$$

Avec

I_0 : intensité des rayons X incidents

I : intensité des rayons X transmis

x : épaisseur de l'échantillon

μ : coefficient d'absorption

Lorsque la valeur en énergie correspond à l'énergie nécessaire (E_0) pour arracher un électron de cœur de l'atome, les spectres d'absorption se caractérisent par une intensification forte du coefficient d'absorption, c'est le « seuil d'absorption ». L'énergie du seuil d'absorption est spécifique d'un élément donné. Si le photoélectron provient du niveau 1s, on parle de seuil K. S'il provient d'un niveau 2s ou 2p, on parle de seuil L et ainsi de suite pour $n = 3, 4, \dots$ avec les seuils M, N.

Quand E , l'énergie des rayons X, est suffisante pour promouvoir la transition d'un électron de cœur, mais reste inférieure à E_0 , cette transition se produit vers des états liés. C'est la région du préseuil ou prépic. Quand E est égale à E_0 , une augmentation brutale du coefficient d'absorption se produit : c'est le seuil d'absorption (matérialisé par la composante appelée "raie blanche"). Quand E est supérieure à E_0 , l'électron transite vers les états du continuum avec une énergie cinétique égale à la différence entre E et E_0 . Juste après le seuil, l'énergie cinétique des photoélectrons émis est relativement faible. Les photoélectrons ont donc un libre parcours moyen assez grand (plusieurs dizaines d'ångströms). Ils peuvent alors être diffusés plusieurs fois par les atomes voisins ou plus éloignés de l'atome absorbeur : c'est la zone de diffusion multiple. Ces trois régions préseuil, seuil et zone de diffusion multiple constituent la partie XANES. Le spectre XANES renseigne sur la configuration électronique

et la symétrie de l'atome. L'énergie des composantes du préseuil peut donner des informations sur l'état d'oxydation. L'analyse des spectres XANES se fait souvent par comparaison des spectres avec ceux de composés de référence. Si l'énergie cinétique de l'électron émis lors de l'absorption des rayons X est supérieure à 50 eV, la durée de vie du photoélectron est bien plus faible et l'onde émise associée au photoélectron sera simplement rétrodiffusée par les atomes environnants, donnant lieu à un signal d'interférences. C'est la zone de diffusion simple qui correspond aux oscillations EXAFS. La partie EXAFS du spectre est la modulation du coefficient d'absorption des rayons X liée aux interférences mentionnées ci-dessus des ondes photoélectroniques ayant des énergies supérieures à E_0 (de 50 eV jusqu'à 1 000 eV au-dessus du seuil). Ces oscillations sont caractéristiques des atomes voisins et permettent de déterminer leur nature, leur distance à l'atome central et la coordinence de cet atome (soit le nombre de voisins autour de cet atome).

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéresserons uniquement à la partie XANES des spectres au seuil K de Al dont la plage d'énergie est située autour de 1550-1650 eV.

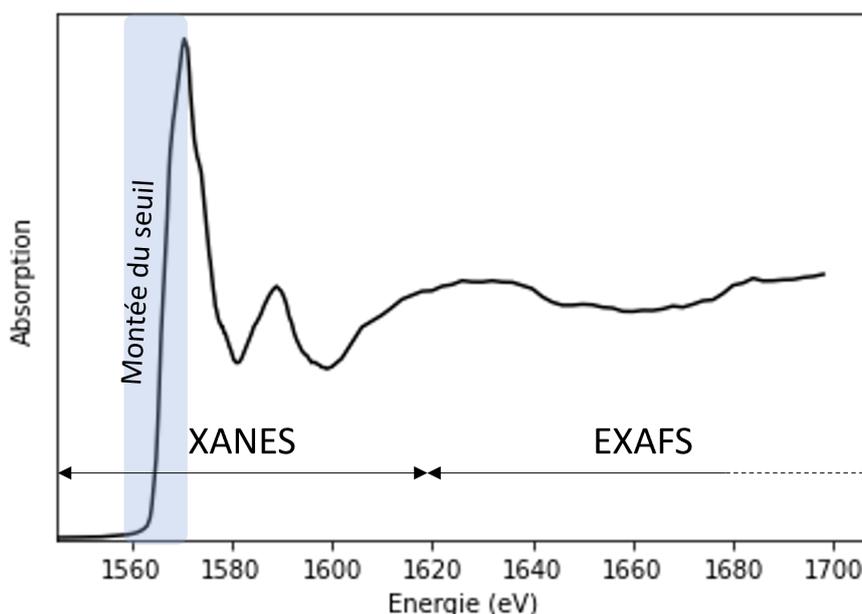


FIGURE 9.4 Spectre XAS au seuil K de Al, illustrant les régions XANES et EXAFS, ainsi que la montée du seuil correspondant aux transitions de l'atome de cœur vers les premiers niveaux inoccupés

Conditions expérimentales : Les spectres XANES ont été mesurés sur la ligne LUCIA du synchrotron SOLEIL (Saint Aubin, France), au seuil K de Al. Les données ont été acquises en mode fluorescence à l'aide d'un monochromateur KTP (cristal de titanyl phosphate de potassium (KTiOPO_4)) et un détecteur SDD (Silicon Drift Detector) avec une surface active de 60mm^2 . Le mode fluorescence correspond à la détection des photons émis par l'échantillon suite à l'excitation par le faisceau de rayons X.

Pour les mesures des kaolins crus et préalablement calcinés en four à moufle et en four flash, les échantillons de poudre sont disposés sur des adhésifs carbone collés sur une plaque en cuivre (voir 9.5). La gamme d'acquisition des spectres est comprise entre 1510 et 1700 eV, avec un pas de 4 eV pour la région du préseuil (1510 - 1558 eV), de 0.2 eV pour la montée du seuil correspondant au début du XANES (1558.2 - 1580 eV), de 0.5 eV pour la région XANES après le seuil (1580.5-1600 eV) et de 2 eV pour la région EXAFS (1602 - 1700 eV), ainsi qu'un temps par pas fixé à 4 s. Le pas de mesure est adapté de façon à obtenir une bonne résolution de signal pour les zones du préseuil et du seuil, qui seront exploitées par la suite. Un pas plus grand est choisi pour la zone de l'EXAFS, qui sera exploitée uniquement pour la normalisation des spectres, de façon à réduire le temps d'acquisition des spectres. Pour chaque échantillon, un minimum de 2 spectres a été acquis.



FIGURE 9.5 Porte-échantillons pour les mesures de spectres XANES

Dans les mêmes conditions, des mesures de spectres XANES au seuil K de Al ont été réalisées sur de nombreux échantillons de référence pour Al en coordinence 4, 5 et 6. Les échantillons sont listés sur le tableau 9.1.

TABLEAU 9.1 Échantillons contenant de l'Al dans différentes coordinences, utilisés comme références pour le XANES au seuil K de Al

Références	coordinence	Source	Composition
	Al		
Berlinite	4	D. Vantelon, SOLEIL	AlPO_4
Albite	4	D. Vantelon, SOLEIL	$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$
Andalousite	5, 6	L. Cormier, IMPMC	Al_2SiO_5
Kaolinite (KGa-1b)	6	The Clays Minerals Society (Georgia, USA)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Kaolinite (KGa-2)	6	The Clays Minerals Society (Georgia, USA)	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
Gibbsite	6	synthétique (Amag 25) [5])	$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$

Des mesures *in situ* au cours de la calcination des kaolins ont également été réalisées à l'aide d'un dispositif de chauffage adapté (voir figure 9.6). La montée en température se fait en plusieurs temps. Une montée rapide jusqu'à 400°C à 5°C/min, avant la plage de déshydroxylation de la kaolinite, puis une montée plus lente à 2°C/min jusqu'à 800 °C, correspondant à la plage de transformation de la kaolinite en métakaolinite. Les données ont été acquises en mode rapide "flyscan". Les spectres ont été acquis entre 1545 à 1670 eV avec un pas de 0,2 eV et un temps par pas de 100 ms. Ce mode rapide, permettant d'acquérir un scan en seulement 25 s, est indispensable pour les mesures *in situ*, car l'échantillon subit des transformations structurales au cours du temps et de la température. Au cours du chauffage des paliers de 60 min, incluant 20 min de stabilisation et 40 min de mesures à 400, 600, 650, 700, 750 et 800°C ont été également réalisés afin d'acquérir des mesures plus longues, en utilisant les mêmes paramètres d'acquisition que pour les mesures ex-situ, décrits précédemment. Deux spectres ont été acquis par paliers.

Pour les mesures *in situ*, on utilise une pastilleuse et une presse hydraulique pour former des pastilles de 10 mm de diamètre à partir de 70 mg de poudre, en appliquant une force de 5 T. La pastille est ensuite fixée sur la plaque chauffante, à l'aide de petites languettes métalliques, comme illustré sur la figure 9.6.

Traitement des spectres : Tout le traitement des spectres décrit dans ce paragraphe est réalisé à l'aide du logiciel *Fastosh* [6] développé par la ligne SAMBA du synchrotron SOLEIL (Saint Aubin, France). Le spectre de l'intensité absorbée est obtenu en divisant le signal brut mesuré par fluorescence (corrigé en fonction du temps mort du détecteur) par l'intensité du faisceau incident I_0 . Pour chaque échantillon, la moyenne de chacun des spectres acquis est réalisée afin de diminuer le rapport signal/bruit des mesures.

Tous les spectres sont normalisés de la même façon afin de pouvoir les comparer. La normalisation est réalisée de façon à ce que la partie du préseuil soit fixée à $y = 0$ et que le signal après le seuil oscille autour de $y = 1$.

9.2.3 Méthode "MCR-ALS" pour l'analyse des données XANES *in situ*

Pour les traitements des données XANES acquises *in situ* au cours de la calcination des kaolins, la méthode MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares) a été utilisée.

Principe de fonctionnement : L'approche MCR-ALS repose sur le principe selon lequel les données spectrales mesurées peuvent être représentées comme la somme de contributions individuelles provenant de chaque composant présent dans l'échantillon, multipliée par son profil de concentration. Mathématiquement, cette relation peut être formulée sous la forme d'un modèle non linéaire, où les spectres purs des composants et leurs profils de concentration

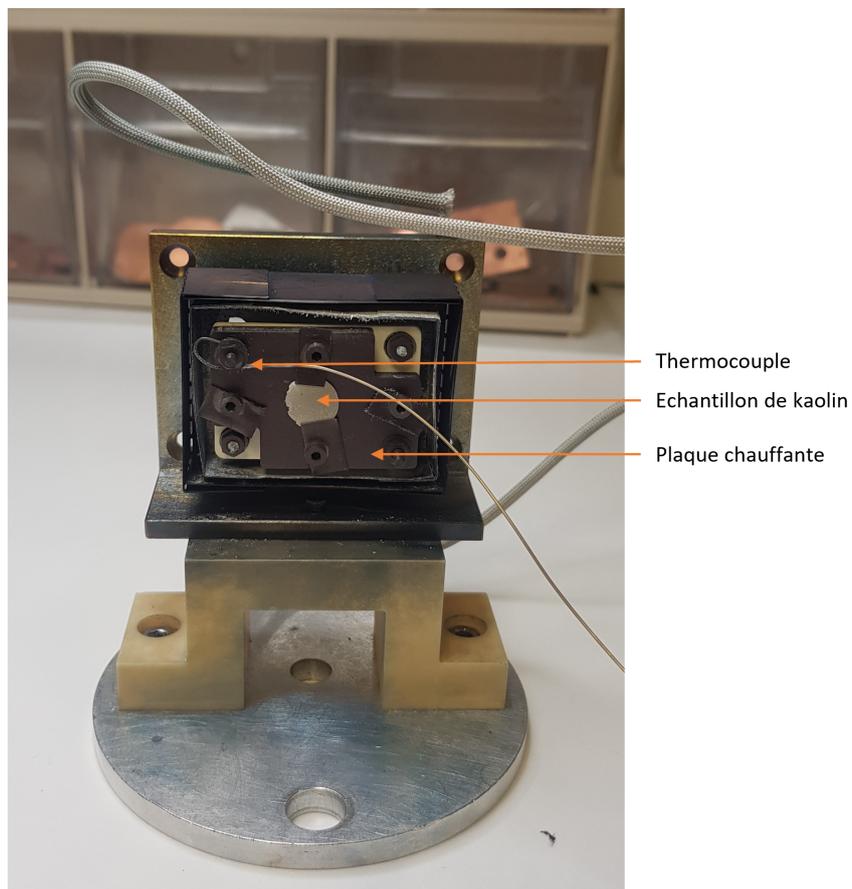


FIGURE 9.6 Dispositif de chauffage utilisé pour les mesures XANES *in situ* au cours de la calcination

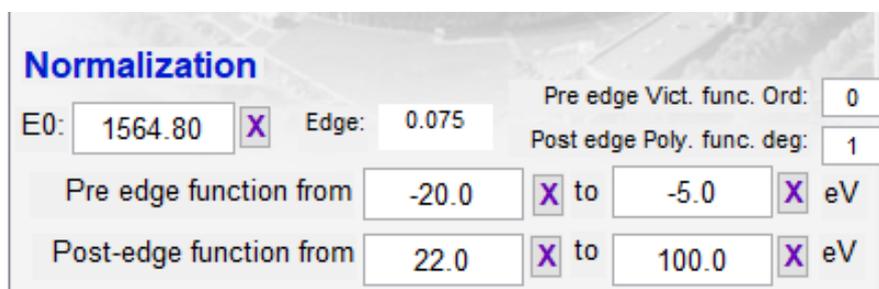


FIGURE 9.7 Paramètres de normalisation appliqués à tous les spectres XANES mesurés, à l'aide du logiciel *Fastosh*

sont des variables inconnues à estimer, de la forme [7] :

$$D = CS^T + E$$

Où D est la matrice des données mesurées (ici les spectres XANES *in situ*), C et S^T sont respectivement les matrices des profils de concentration et des spectres purs des composants, et E est la matrice des résidus non expliqués par le modèle.

Cette méthode vise à décomposer la matrice D en composants purs, en optimisant les matrices C et S^T pour qu'elles correspondent au mieux aux données expérimentales, et avec la possibilité d'appliquer diverses contraintes (non-négativité, unimodalité, etc.). Les estimations initiales pour C ou S^T peuvent être obtenues via des méthodes de calculs telles que l'Analyse Factorielle Évolutive (EFA) ou des méthodes dérivées de SIMPLISMA (Simple-to-use Interactive Self-modelling Mixture Analysis) [8]. Cette dernière identifie les spectres les plus "purs" d'un jeu de données, en se basant sur la variabilité et l'intensité moyenne des signaux, pour repérer les spectres où un composant spécifique domine largement les autres. Le processus de calcul de la méthode MCR-ALS procède de manière itérative, par un ajustement aux moindres carrés, jusqu'à ce que les différences relatives dans les écarts-types des résidus entre les données calculées et expérimentales soient inférieures à un seuil prédéfini.

La méthode MCR-ALS offre l'avantage de pouvoir extraire des informations à partir d'ensembles de données vastes et complexes, typiques des études XAS *in situ*, sans nécessiter de connaissances a priori sur les composants présents dans l'échantillon [9, 10]. Toutefois, l'interprétation des composantes extraites à partir de cette méthode n'est pas triviale et exige une analyse minutieuse des caractéristiques spectroscopiques, une connaissance approfondie des interactions chimiques et physiques dans le système, ainsi qu'une corrélation avec des données complémentaires ou des références connues pour valider les hypothèses sur la nature et l'état des composants identifiés.

Conditions expérimentales : La "toolbox" de Jaumot et al.[7], intégrée dans le logiciel *Fastosh* [6] a été utilisée pour le traitement des données *in situ* par MCR-ALS. La contrainte de non-négativité (concentrations et spectres non négatifs) et une contrainte de fermeture (somme des concentrations égales à 1) ont été imposées.

Chapitre 10

Résultats de l'étude des modifications de l'environnement local de Al dans les métakaolins par calcination

10.1 Spectroscopie RMN-MAS de ^{27}Al

Les mesures ont été réalisées selon la méthode décrite en 9.2.1. Les spectres RMN de ^{27}Al du kaolin KGa-1b de référence et de KGa-1b_L800 sont présentés sur la figure 10.1. De même, ceux des kaolins K1 et K3 crus et calcinés sont présentés sur la figure 10.2.

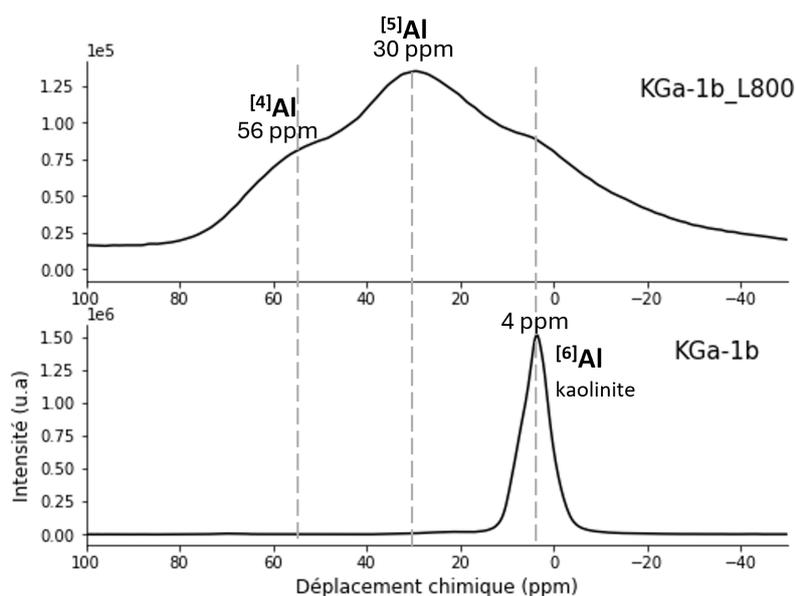


FIGURE 10.1 Spectres RMN-MAS de ^{27}Al des kaolins KGa-1b cru et calciné au four à moufle à 800°C pendant 1h (KGa-1b_L800), centrés sur la bande centrale entre 100 et -50 ppm.

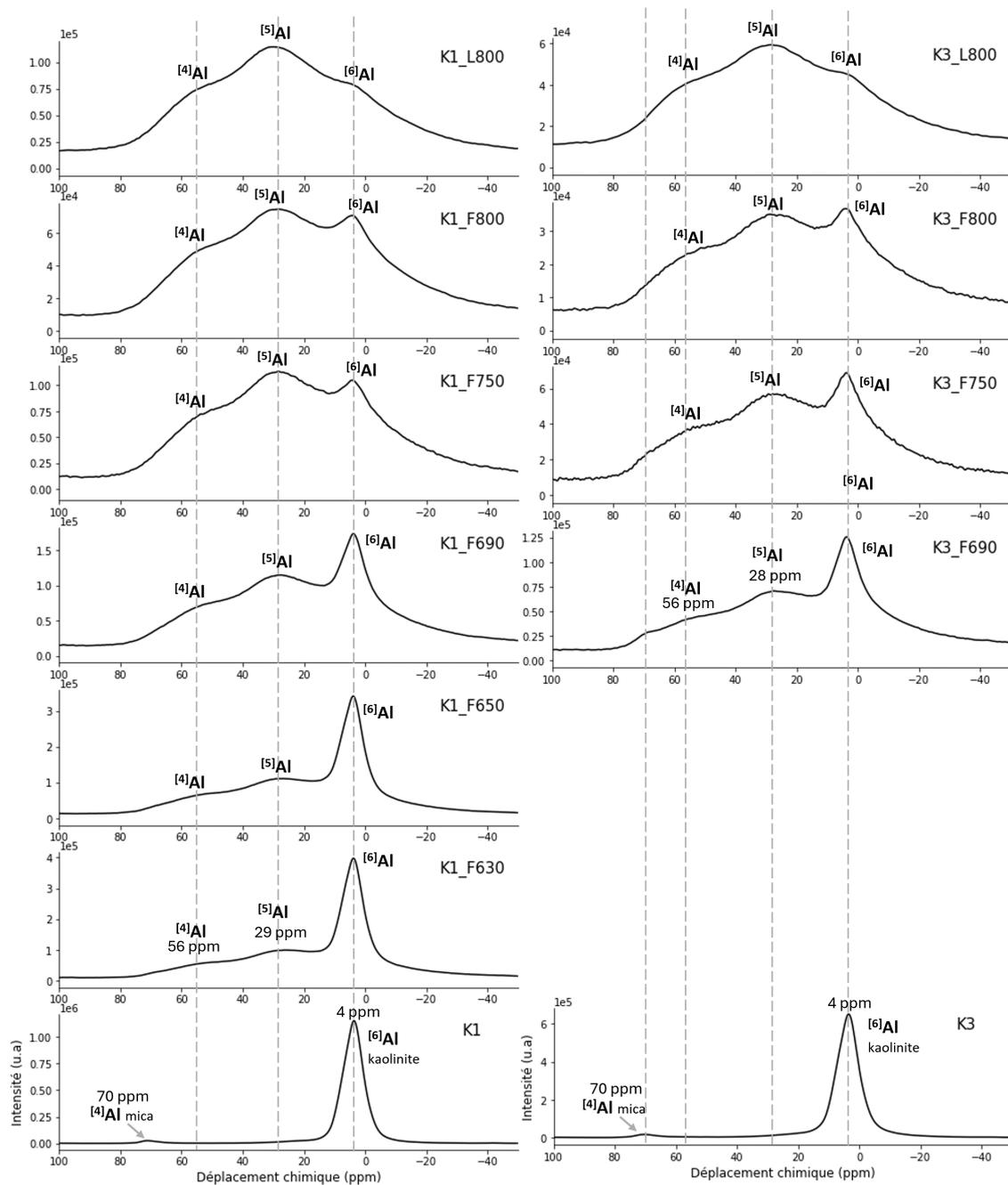


FIGURE 10.2 Spectres RMN-MAS de ^{27}Al des kaolins K1 et K3 crus et calcinés, centrés sur la bande centrale entre 100 et -50 ppm.

Sur les spectres des kaolins crus KGa-1b, K1 et K3 on observe un pic intense centré autour de 4 ppm, qui correspond à l'Al en coordinence 6 ($^{[6]}Al$) de la kaolinite, en accord avec la littérature [11]. Pour les kaolins K1 et K3, un pic de faible intensité autour de 70 ppm peut correspondre à une contribution mineure d' $^{[4]}Al$ dans des impuretés de type mica [12]. La présence de muscovite (environ 5%) dans le kaolin K3 justifie la présence de ce pic. Bien qu'elle n'ait pas été détectée en DRX, il semblerait que le kaolin K1 contienne une faible quantité de muscovite. Ce pic représente seulement 1% pour K1 et 2 % pour K3, de l'intensité totale du signal de la bande centrale. Il faut également noter que dans l'Al est également présent en coordinence 6 dans la muscovite, avec un pic autour de 5 ppm [13, 14]. Toutefois on peut considérer que sa contribution est négligeable par rapport au pic de l' $^{[6]}Al$ dans la kaolinite. Pour le kaolin K3 contenant environ 11%, on calcule que l'Al de la muscovite représente environ 5% de la quantité d'Al totale dans l'échantillon.

Après calcination, on voit apparaître deux pics supplémentaires pour tous les métakaolins, centrés autour de 56 et 29 ppm et caractéristiques des sites d' $^{[5]}Al$ (coordinence 5) et d' $^{[4]}Al$ (coordinence 4) fortement distordus de la métakaolinite [15, 16, 17]. La position des pics attribués aux sites d' $^{[5]}Al$ et d' $^{[4]}Al$ est en accord les positions moyennes des pics rapportées dans la littérature [11, 16].

10.1.1 Quantifications des Al en coordinence 4, 5 et 6 dans les métakaolins

Les proportions des différents Al en coordinence 4, 5 et 6 dans les kaolins et les métakaolins ont été estimées par décomposition des spectres RMN de ^{27}Al (voir figure 10.3 à 10.16). Ces quantifications sont résumées dans le tableau 10.1. On reviendra plus en détail sur la décomposition des spectres RMN dans la section suivante.

Ces proportions sont ensuite normalisées par rapport à la quantité totale d'Al dans les échantillons. Les quantités d' $^{[4]}Al$, d' $^{[5]}Al$ et d' $^{[6]}Al$ obtenues sont résumées dans le tableau 10.2. Après normalisation, les quantités d' $^{[4]}Al$ liées à la présence de muscovite deviennent négligeables dans les kaolins (< 0.5 %). À partir des proportions d' $^{[6]}Al$ et d' $^{[4]}Al$ (mica) dans les kaolins, et en considérant que tout l' $^{[6]}Al$ provient uniquement de la kaolinite, on peut estimer les pourcentages de kaolinite et de mica. Pour le kaolin KGa-1b on calcule 97 % de kaolinite. Pour K1, 93 % de kaolinite et 1 % d'une phase de type mica et pour K3, 82 % de kaolinite et 2 % de muscovite. À titre de comparaison, les pourcentages de kaolinite estimés dans les kaolins sont indiqués dans le tableau 10.2.

Pour les kaolins crus, les pourcentages de kaolinite estimés par RMN sont supérieurs de 4 % pour KGa-1b, de 8% pour K1 et 19 % pour K3. Par ailleurs la quantité de muscovite estimée dans K3 est inférieure de 3 % par rapport aux 4 % estimés à partir des données SFX (voir

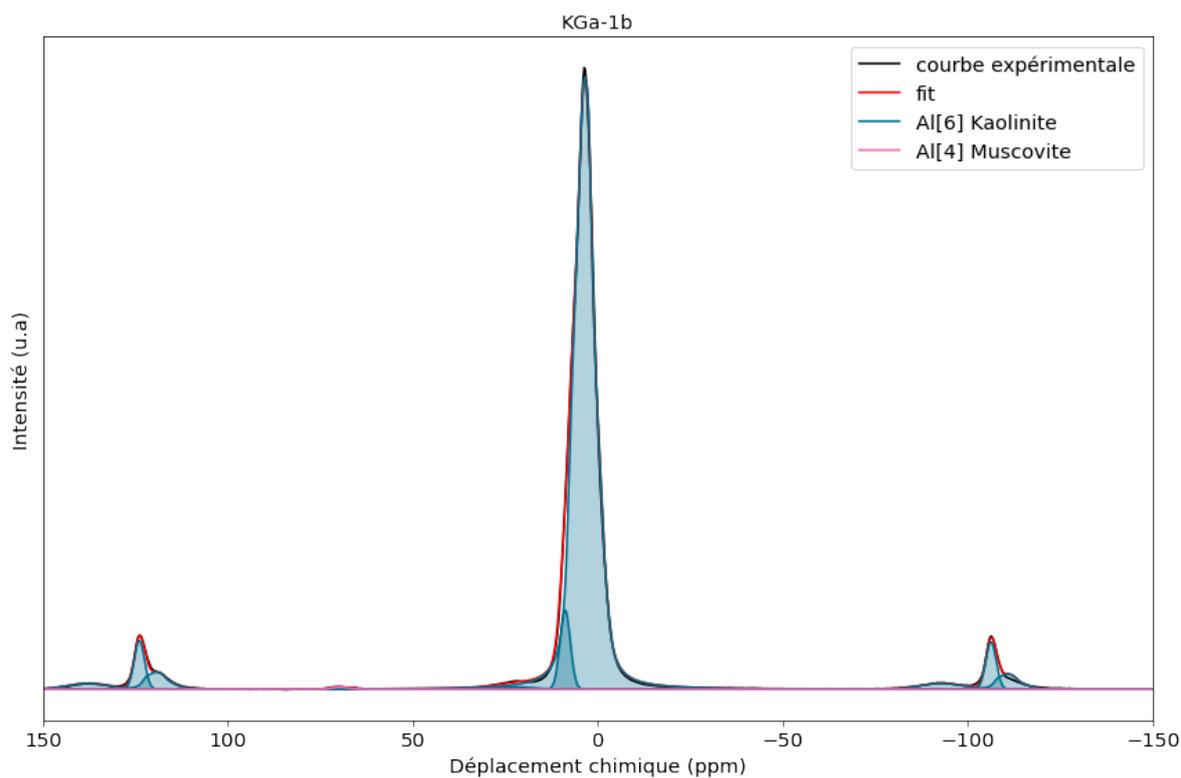


FIGURE 10.3 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de KGa-1b.

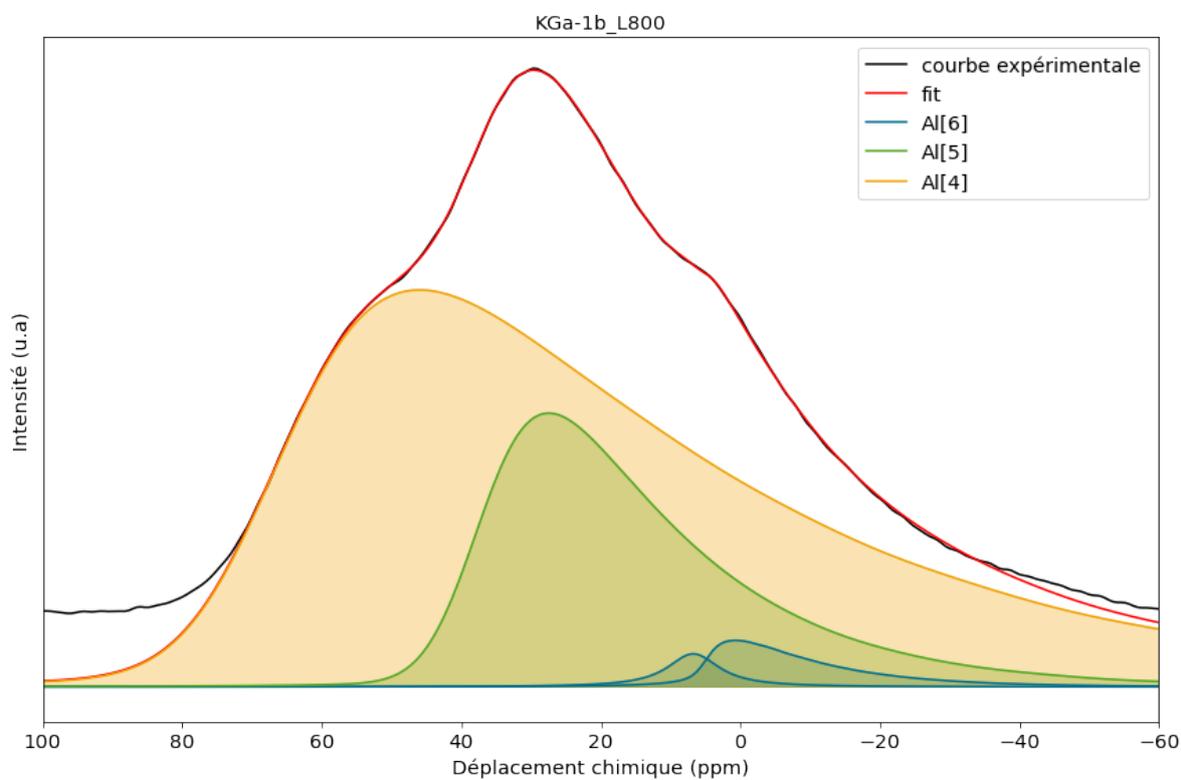


FIGURE 10.4 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de KGa-1b_L800.

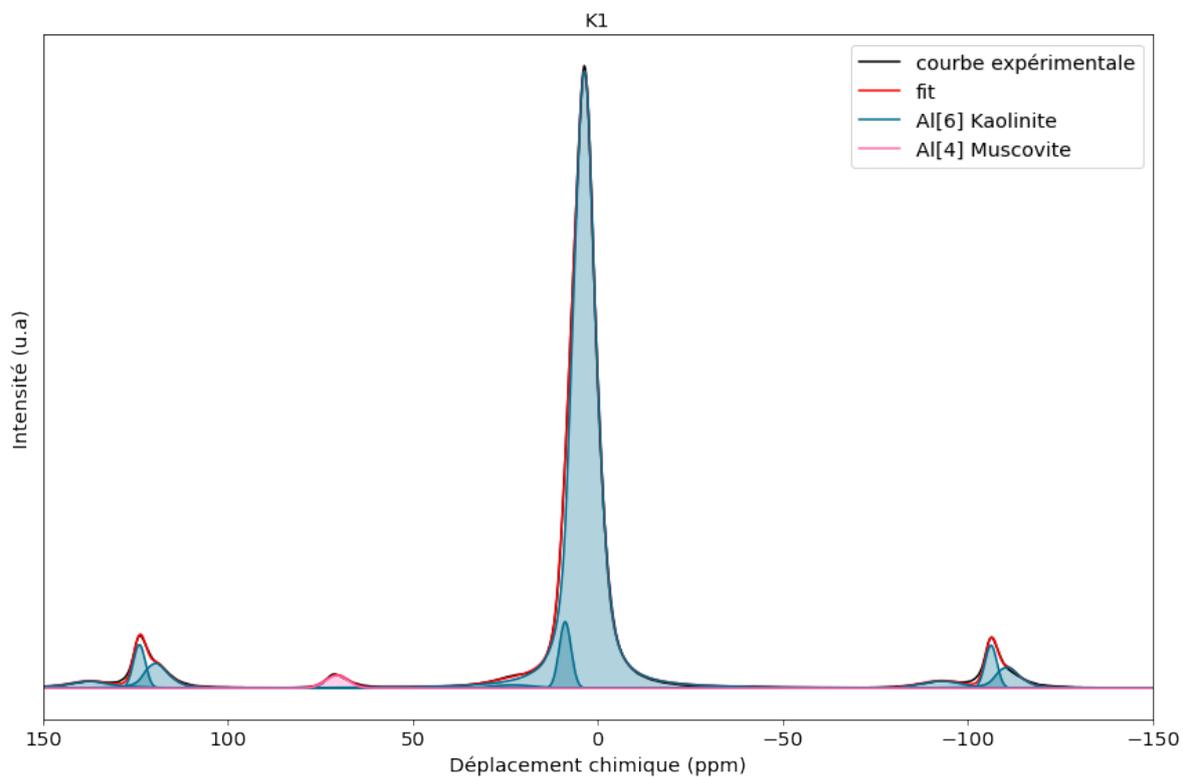


FIGURE 10.5 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1.

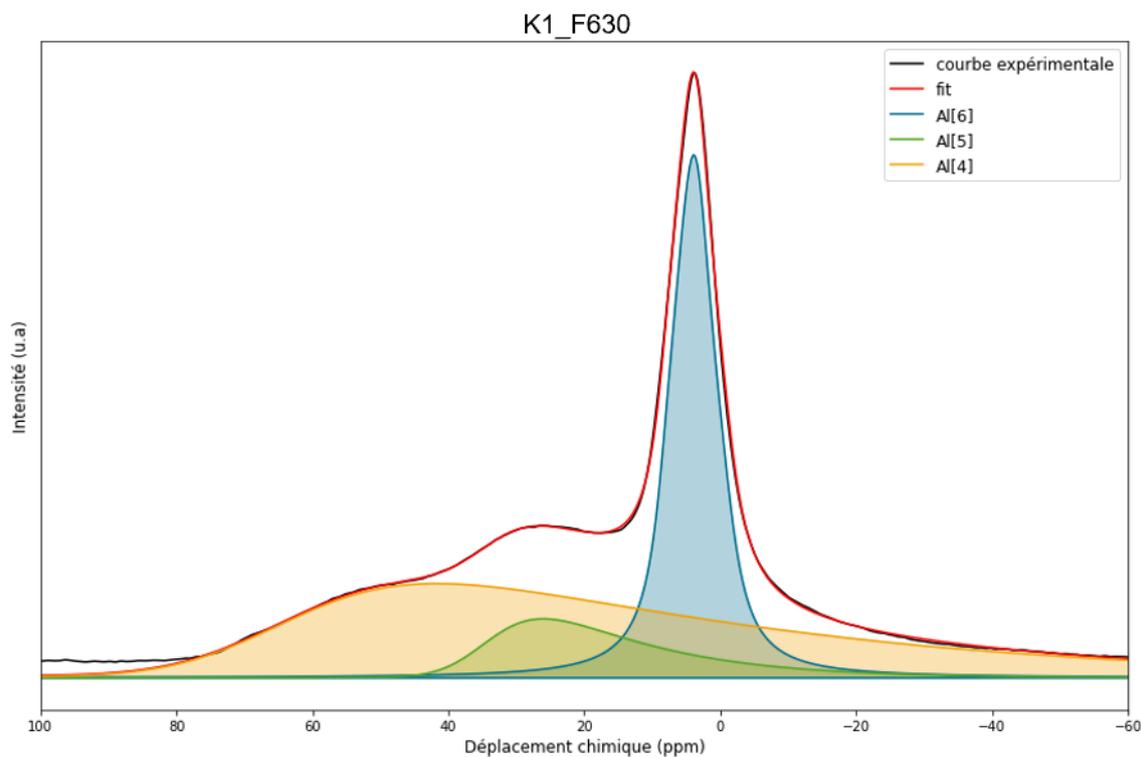


FIGURE 10.6 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_F630.

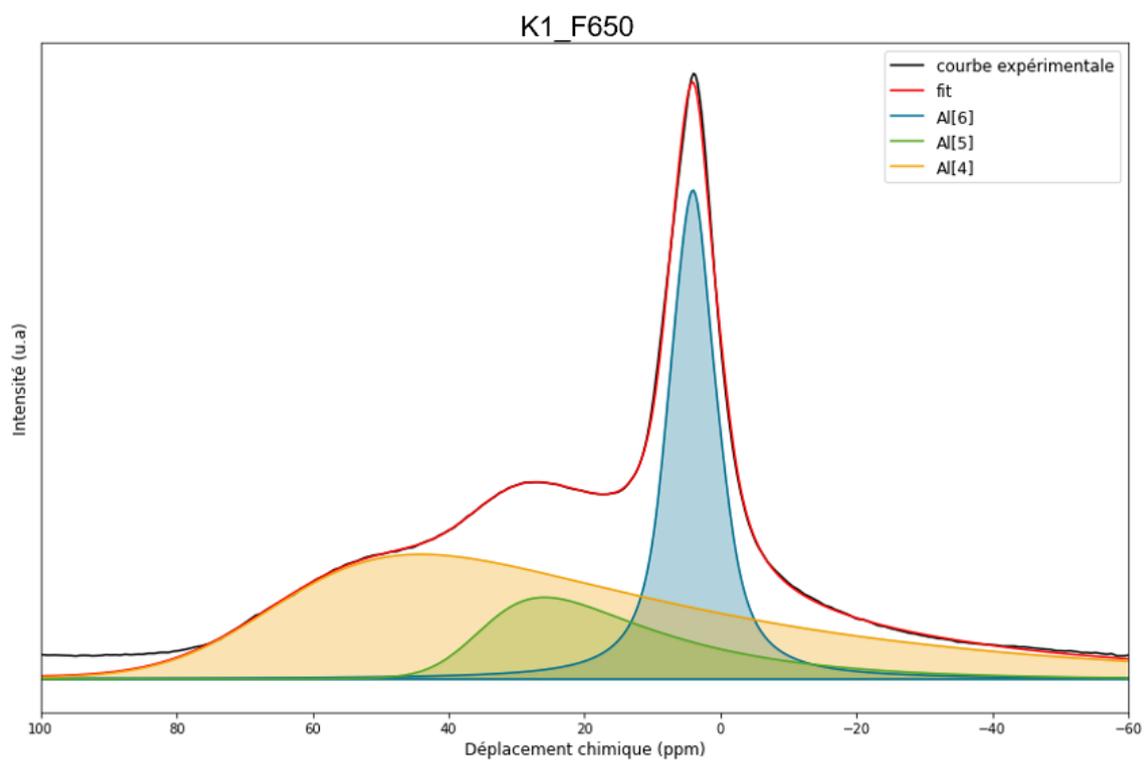


FIGURE 10.7 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_F650.

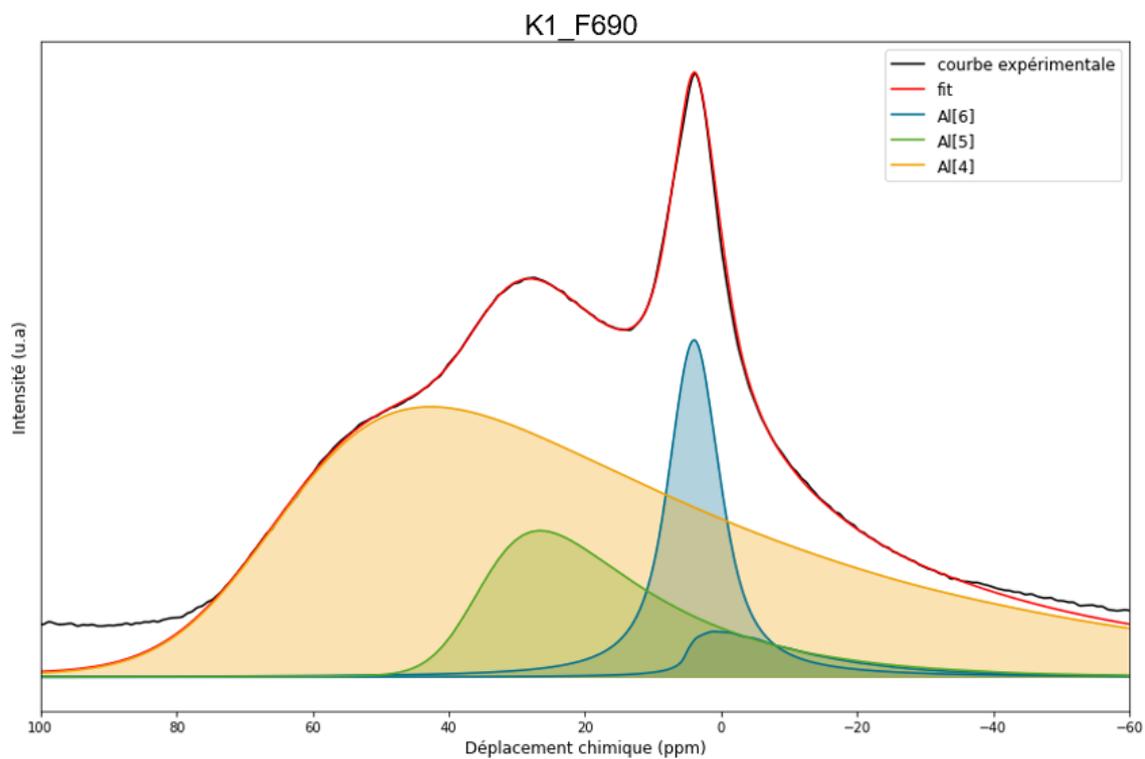


FIGURE 10.8 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_F650.

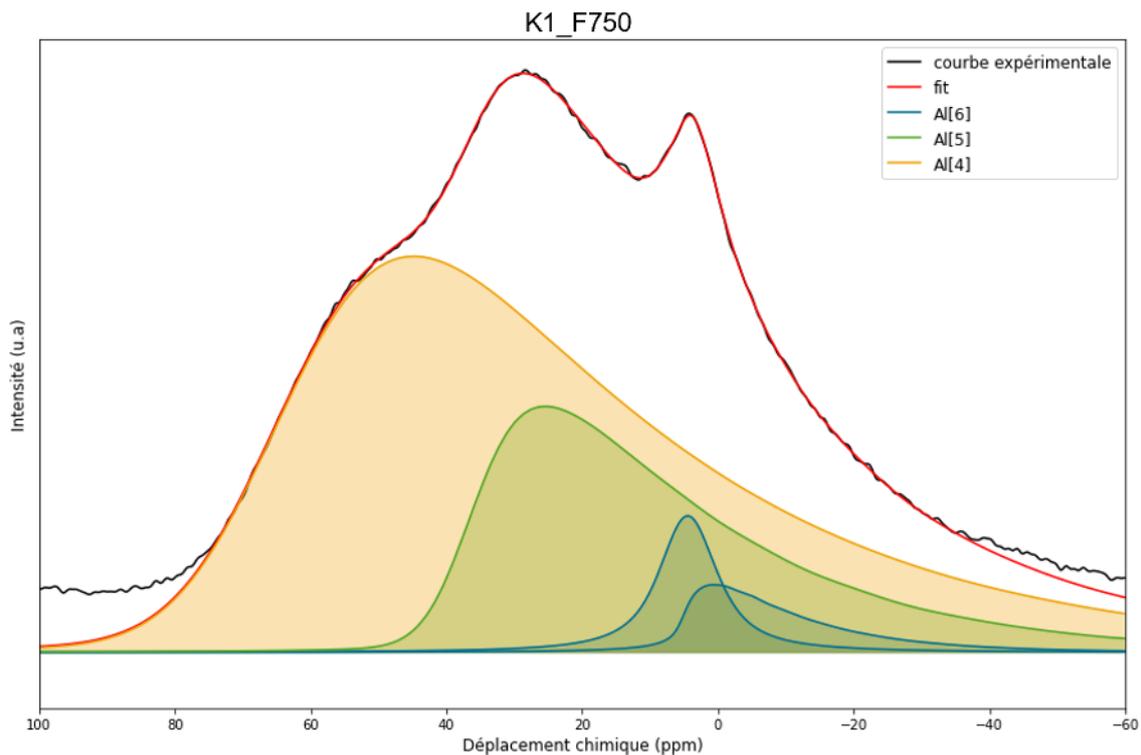


FIGURE 10.9 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_F690.

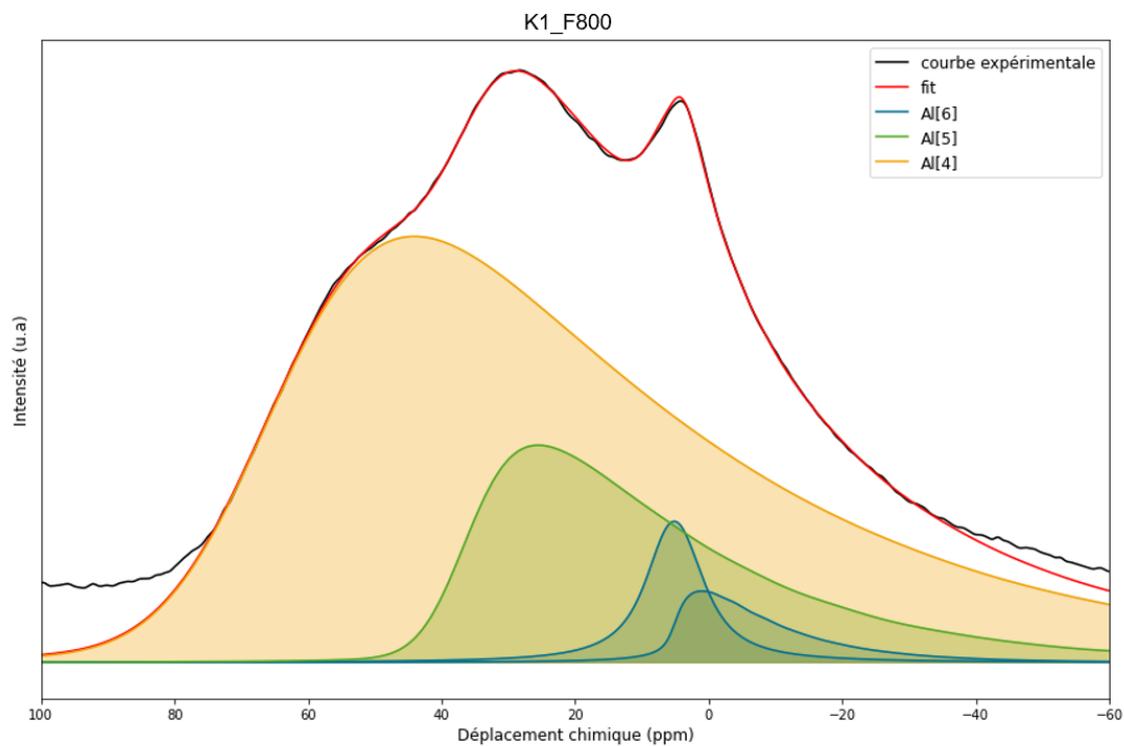


FIGURE 10.10 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_F750.

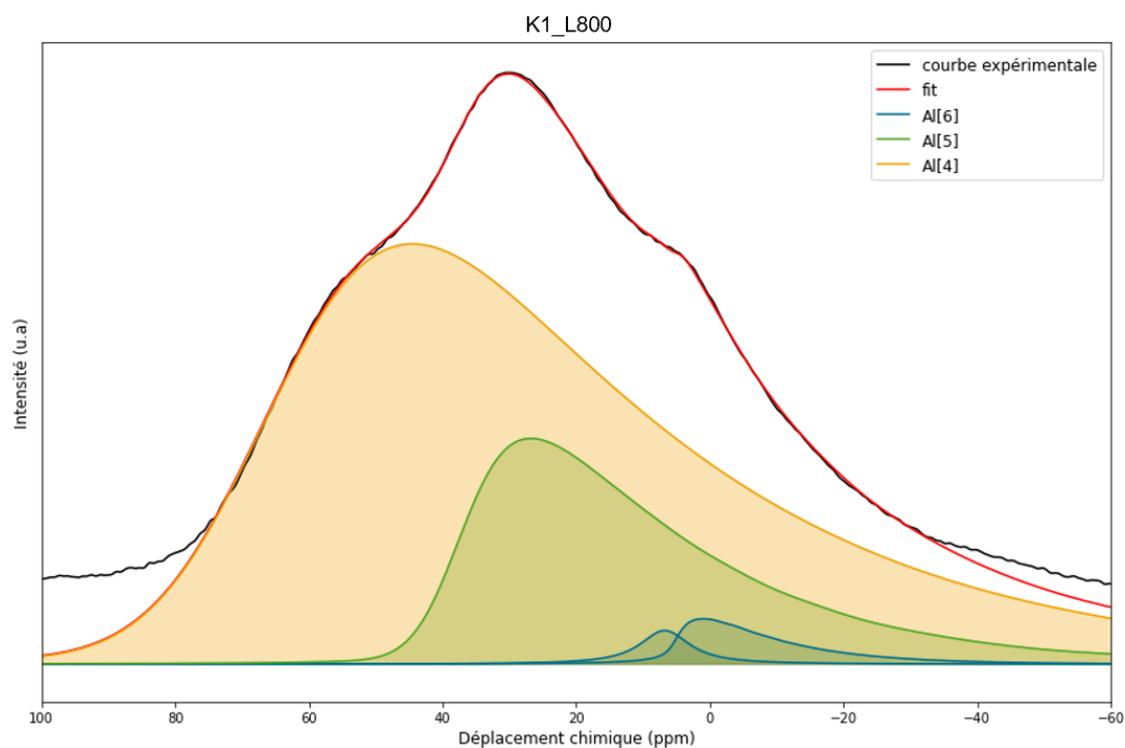


FIGURE 10.11 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K1_L800.

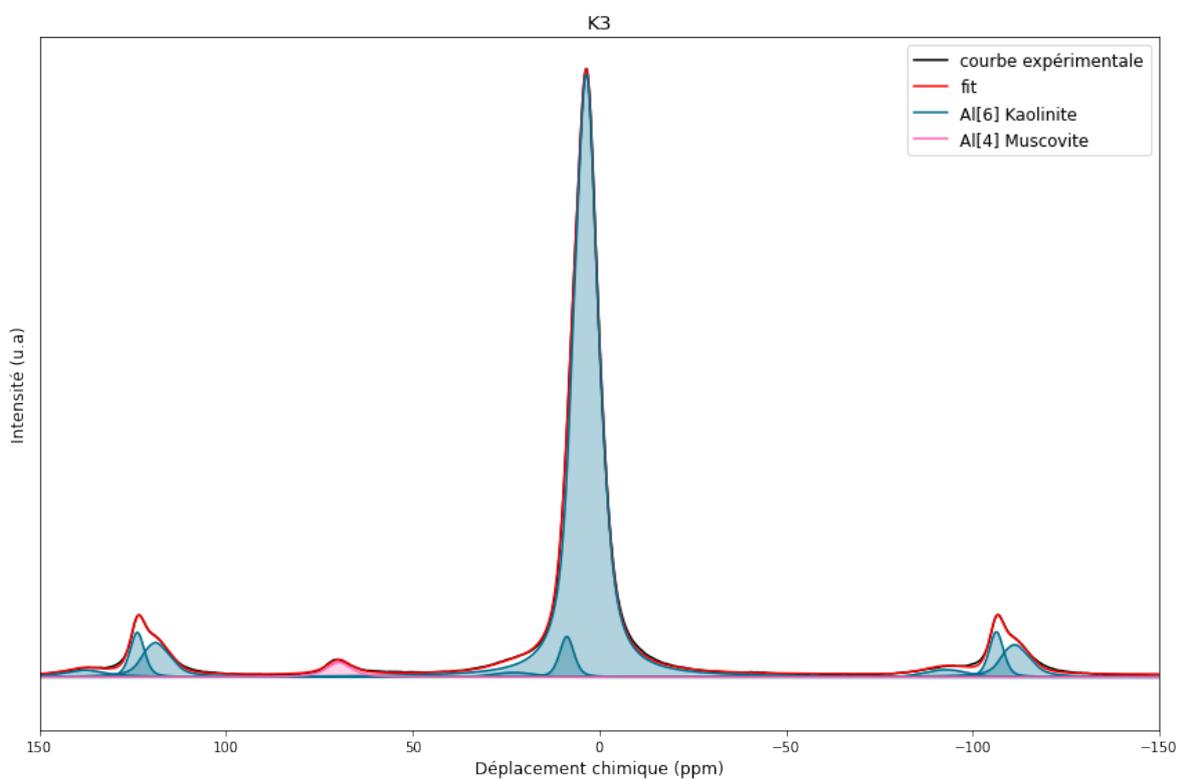


FIGURE 10.12 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K3.

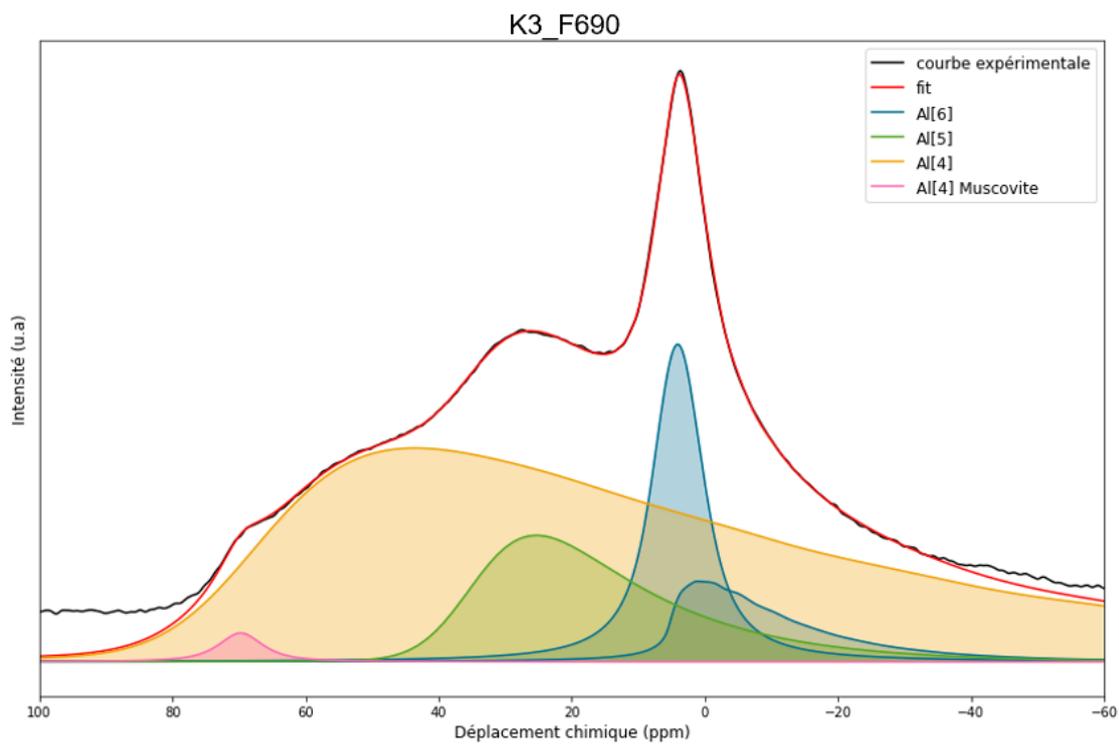


FIGURE 10.13 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K3_F690.

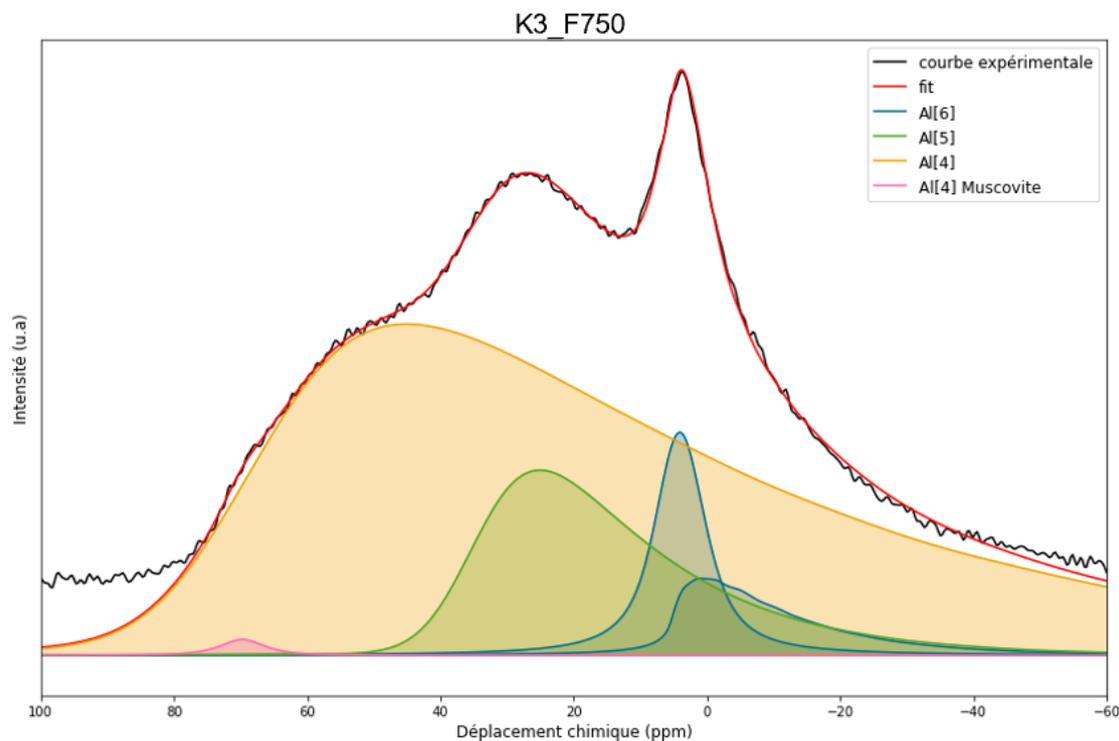


FIGURE 10.14 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K3_F750.

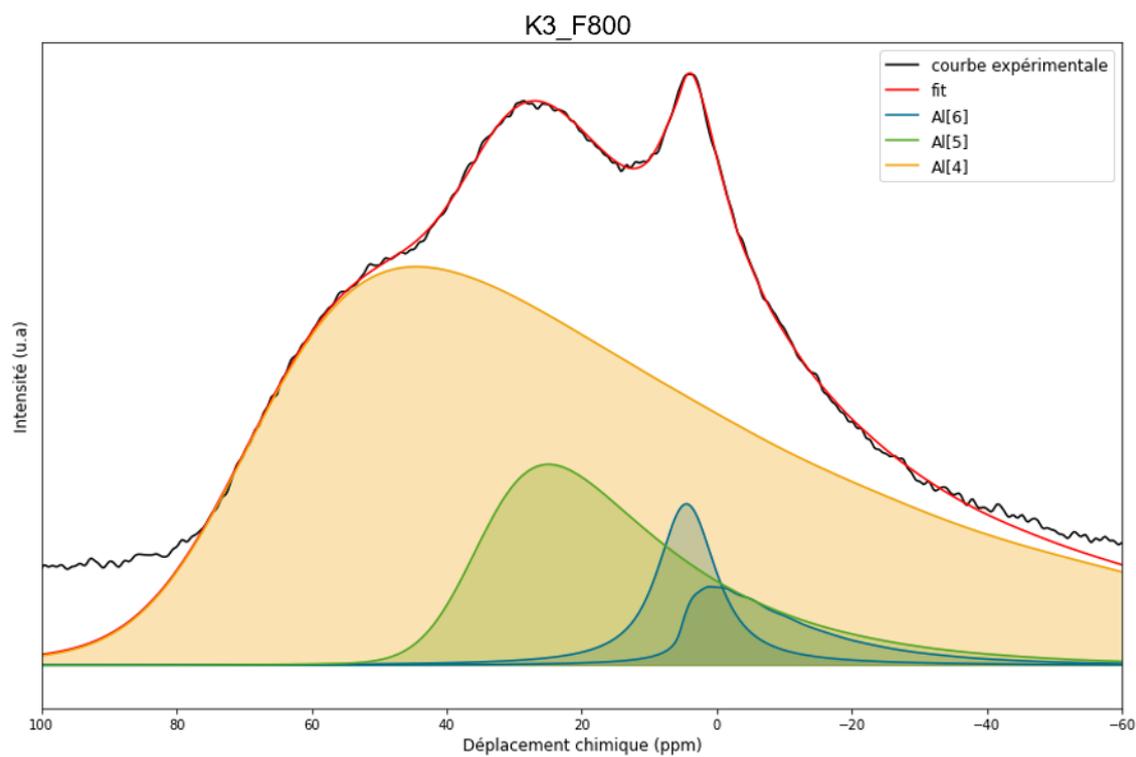


FIGURE 10.15 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K3_F800.

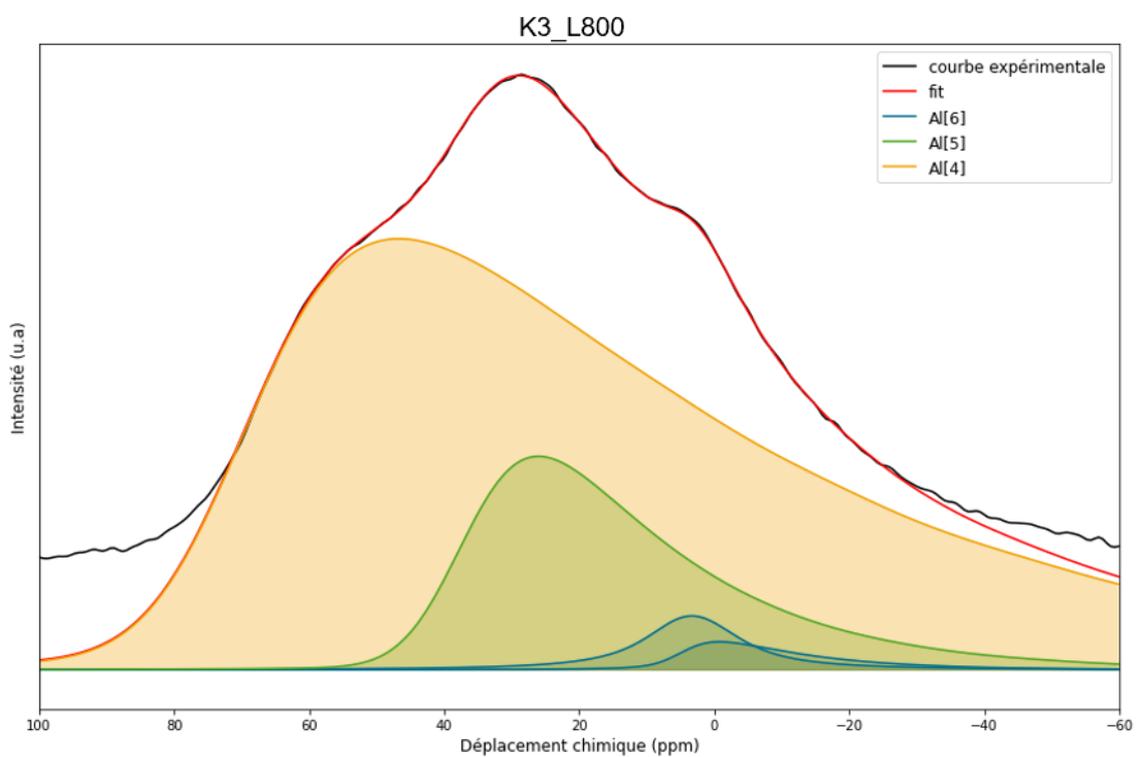


FIGURE 10.16 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de K3_I800.

TABLEAU 10.1 Proportions des Al en coordinence 4, 5 et 6 dans les kaolins et métakaolins (%), estimées à partir des décompositions des spectres RMN de ^{27}Al .

	kaolins		métakaolins				
	Al[6] kaolinite	Al[4] mica	Al[6]	Al[5]	Al[4]	Al[5+4]	Al[4] mica
KGa1b	100	0					
KGa1b_L800			4	25	72	97	
K1	99	1					
K1_F630			39	13	48	61	0
K1_F650			30	16	54	70	0
K1_F690			17	17	66	83	0
K1_F750			9	26	65	91	0
K1_F800			8	22	70	92	0
K1_L800			3	24	73	97	0
K3	98	2					
K3_F690			20	14	65	79	1
K3_F750			12	18	69	87	0
K3_F800			10	18	73	91	0
K3_L800			4	20	75	95	0

tableau 7.4), mais peut être légèrement sous-estimée, car l' ^{6}Al de la muscovite n'est pas prise en compte dans le calcul.

Après calcination, les analyses RMN mettent en évidence la présence de 1 à 9 % d' ^{6}Al dans les métakaolins. Celle-ci pourrait être liée à la présence de kaolinite non déshydroxylée. Les pourcentages de kaolinite indiqués dans le tableau 10.2 sont calculés en considérant que l' ^{6}Al est lié uniquement à la kaolinite résiduelle non déshydroxylée. Les pourcentages de kaolinite mesurés sont plus élevés que ceux obtenus par la méthode des tangentes par ATG. Des écarts entre les deux méthodes de 4 à 11 % ont été mesurés pour les valeurs des taux de kaolinite calculés dans les métakaolins. Les écarts les plus faibles (4 %) sont obtenus pour les métakaolins calcinés en four à moufle KGa-1b_L800, K1_L800 et K3_L800. D'ailleurs on peut noter que les proportions relatives d' ^{6}Al mesurées sur les échantillons calcinés en four à moufle sont bien plus faibles (inférieures de 5 et 6 %) par rapport à celles des métakaolins "flash" F750, pour des taux de déshydroxylation équivalents. Les variations constatées dans les spectres RMN de Al^{27} pour les kaolins calcinés en four flash et en four à moufle révèlent des différences structurales dans l'environnement local des atomes d'aluminium en fonction du type de four utilisé pour la calcination.

Des différences entre les estimations par RMN et par ATG étaient attendues, car on a fait ici l'hypothèse que tout l' ^{6}Al est attribué à la kaolinite. Or, les calculs précédents à partir de l'ATG et des analyses SFX (voir figure 7.4) montraient déjà que 4 % et 9 % d' Al_2O_3 n'étaient pas attribués à la kaolinite (ni à la muscovite). Les taux de kaolinite calculés dans les métakaolins à partir des spectres RMN ne concordent pas non plus avec les spectres IR-TF

des métakaolins K1_F800 et K3_F800 (voir figures 8.26 et 8.27, partie 8.4) pour lesquels la disparition totale des bandes d'absorption liées aux liaisons hydroxyles OH est observée, ni avec leurs diffractogrammes en DRX (voir 8.10 et 8.11, partie 8.2) pour lesquels les pics de diffraction de la kaolinite sont absents.

TABLEAU 10.2 Quantités d'Al en coordinence 4, 5 et 6 dans les kaolins et métakaolins, estimées à partir des décompositions des spectres RMN de ^{27}Al et normalisés par rapport à la quantité totale d'Al (%m) (/100g de métakolin).

	kaolins			métakaolins					kaolinite (%) / RMN	kaolinite (%) / ATG	Écart ATG/RMN
	%Al (%m)	Al[6]	Al[4] mica	Al[6]	Al[5]	Al[4]	Al[5+4]	Al[4] mica			
KGa1b	20,1	20	0						97	93	4
KGa1b_L800	23			0,8	5,7	16,5	22,2	0	4	0	4
K1	19,9	20	0						93	85	8
K1_F630	22			8,6	2,9	10,6	13,5	0	41	33	8
K1_F650	22			6,6	3,5	11,9	15,4	0	31	22	9
K1_F690	22			3,7	3,7	14,5	18,2	0	18	11	7
K1_F750	23			2,1	6,1	15,0	21,0	0	10	1	9
K1_F800	23			1,8	5,0	16,1	21,1	0	9	1	8
K1_L800	23			0,7	5,1	16,7	22,2	0	4	0	4
K3	18,9	18,5	0,4						88	63	25
K3_F690	21			4,2	3,0	13,6	16,6	0	20	13	7
K3_F750	21			2,5	3,9	14,5	18,3	0	12	1	11
K3_F800	21			2,1	3,7	15,3	19,0	0	10	1	9
K3_L800	21			0,8	4,3	15,8	20,1	0	4	0	4

L'évolution des quantités d' $^{[6]}\text{Al}$, d' $^{[5]}\text{Al}$, d' $^{[4]}\text{Al}$ et d' $^{[4+5]}\text{Al}$ dans les métakaolins en fonction de leur températures moyennes réelles de calcination en four flash et en four à moufle sont représentées sur la figure 10.17. On remarque que la quantité d' $^{[6]}\text{Al}$ diminue avec la température et que, de façon simultanée, la quantité d' $^{[4]}\text{Al}$ et d' $^{[5]}\text{Al}$ augmente. Cette évolution indique une transformation des $^{[6]}\text{Al}$ en $^{[4]}\text{Al}$ et $^{[5]}\text{Al}$, liée à la transformation de la kaolinite en métakaolinite et est en accord avec les précédentes études par RMN dans la littérature [12, 18].

Pour tous les métakaolins, la proportion d' $^{[4]}\text{Al}$ estimée dans les métakaolins est 3 à 4 fois plus élevées que celle d' $^{[5]}\text{Al}$. Pour les kaolins K1 et K3 calcinés en four flash, la quantité d' $^{[4]}\text{Al}$ augmente avec la température de calcination. La quantité d' $^{[5]}\text{Al}$ augmente jusqu'à environ 750°C pour les kaolins K1 et K3, avec une proportion optimale d' $^{[5]}\text{Al}$ pour K1_F750 (26 %). Au-delà, la proportion d' $^{[5]}\text{Al}$ diminue légèrement entre K1_F750 (26 %) et K1_F800 (22 %) et se stabilise entre K3_F750 et K3_F800 (18 %).

Pour tous les métakaolins calcinés en four flash, les quantités relatives d' $^{[4+5]}\text{Al}$ augmentent avec la température de calcination. Selon les résultats présentés dans le tableau 10.1), les métakaolins K1_F750, K1_F800 et K3_F800 atteignent des taux relatifs d' $^{[4+5]}\text{Al}$ similaires (avec respectivement 91, 92 et 91 %). La différence entre ces trois métakaolins réside principalement dans les proportions relatives d' $^{[4]}\text{Al}$ et d' $^{[5]}\text{Al}$ ($^{[5]}\text{Al} : ^{[4]}\text{Al}$) qui est estimée à (26 :65) pour le métakolin K1_F750, (22 :70) pour K1_F800 et (18 :73) pour K3_F800. De manière générale,

à température de calcination équivalente, que ce soit en four à moufle ou en four flash, les proportions relatives d'^[5]Al sont plus élevées et les proportions d'^[4]Al sont plus faibles dans les kaolins K1 calcinés par rapport aux kaolins K3 calcinés. Ces deux kaolins diffèrent par leur composition minéralogique, avec une quantité de quartz plus importante dans K3, et leur densité de défauts (plus élevée dans K3 que dans K1). La composition minéralogique et/ou la densité de défauts des kaolins pourraient donc avoir une influence sur les proportions des différentes coordinences de Al dans la métakaolinite.

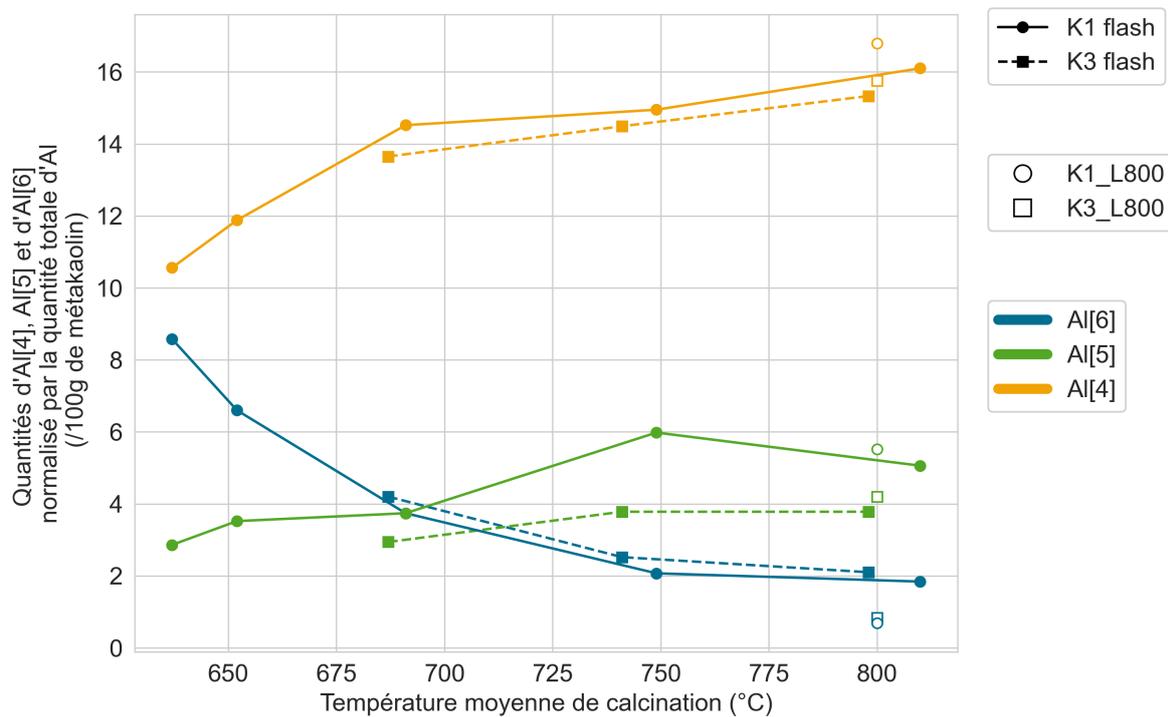
En ce qui concerne les métakaolins calcinés en four à moufle K1_L800 (3 :24 :76) et K3_L800 (4 :20 :75), ils présentent des taux d'^[6]Al inférieurs de 5 et 6 %, respectivement par rapport aux métakaolins calcinés en four flash K1_F800 et K3_F800. Cette différence se manifeste par une faible augmentation à peu près équivalente d'^[4]Al et d'^[5]Al d'environ 2-3 %. Ces observations confirment l'influence du procédé de calcination (type de four, vitesse de chauffe et temps de résidence) sur les proportions relatives d'^[4]Al, d'^[5]Al et d'^[6]Al dans les métakaolins.

Décompositions des spectres RMN de ²⁷Al

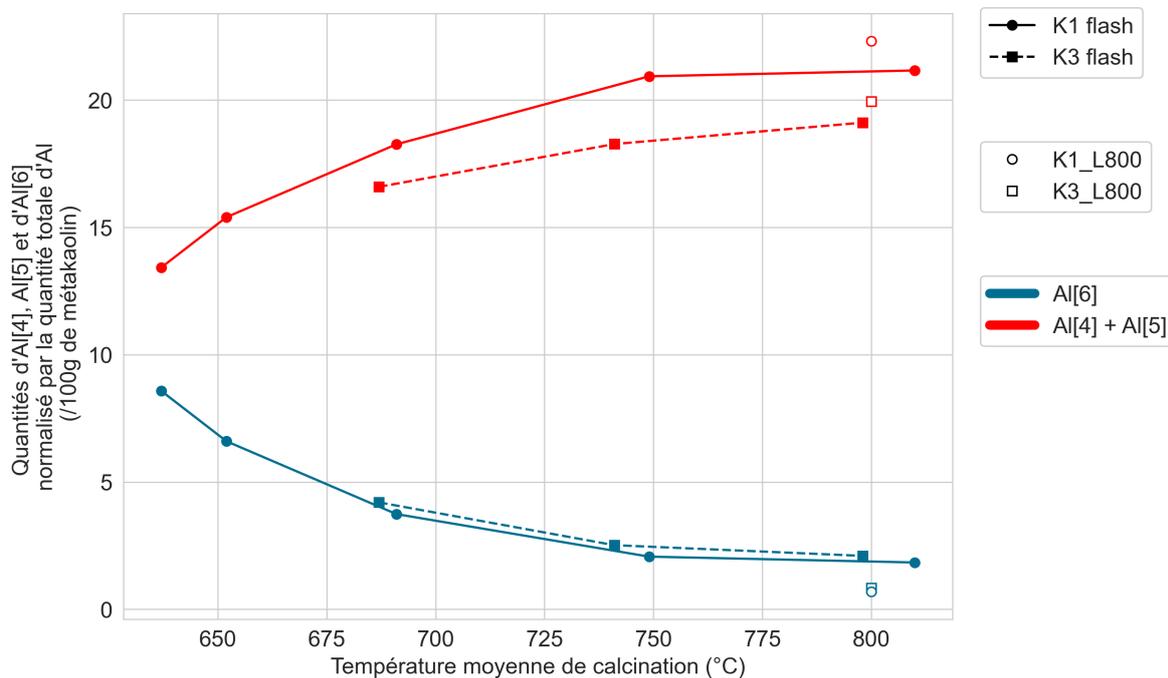
Les décompositions des spectres RMN de ²⁷Al ont été réalisées à l'aide du logiciel *Dmfit*. Le modèle *int2QUAD* intégré dans le logiciel *Dmfit* a été utilisé pour modéliser l'^[6]Al dans les échantillons crus et calcinés. Ce modèle permet de prendre en compte les interactions quadripolaires et l'anisotropie du déplacement chimique dans un matériau cristallisé. Il est particulièrement adapté pour les kaolins KGa-2, K1 et K3, pour lesquels les taux de désordre sont plus importants que dans la kaolinite de référence KGa-1b. Ce modèle permet l'ajustement de la constante de couplage quadripolaire C_Q , du paramètre d'asymétrie η_Q du tenseur de gradient de champ électrique, de la composante isotrope du déplacement chimique δ , du facteur d'élargissement statistique EM , ainsi que des paramètres d'anisotropie et d'orientation du tenseur de déplacement chimique.

Dans les kaolins, les premières bandes de rotation dues à l'anisotropie des interactions quadripolaire et de déplacement chimique (cf méthodes 9.2.1) sont visibles sur la figure 10.18, de part et d'autre de la bande centrale. Celles-ci ont été prises en compte pour la modélisation des spectres RMN de ²⁷Al des kaolins KGa-1b, K1 et K3.

Trois composantes peuvent être distinguées dans les bandes de rotation et peuvent être attribuées à la transition centrale CT (-1/2 ↔ +1/2) et aux transitions satellites ST1 (±3/2 ↔ ±1/2) et ST2 (±5/2 ↔ ±3/2) [19, 20]. Celles-ci sont détaillées sur le spectre RMN de ²⁷Al de KGa-1b sur la figure 10.18. La position des transitions satellites dans les bandes de rotations a été utilisée afin de déduire le déplacement chimique isotrope des transitions de la bande centrale, en prenant en compte la fréquence de rotation de l'échantillon (cf partie 9.2.1). En effet, les transitions satellites ne subissent pas de déplacement dû à l'interaction quadripolaire. Les différents paramètres du modèle ont ensuite été ajustés, en fixant les déplacements chimiques ainsi déterminés à partir des transitions satellites des bandes de rotation. Bien que deux sites



(a)



(b)

FIGURE 10.17 Évolution des quantités d'Al en coordination 4,5 et 6 (a) et d'Al[4+5] (b) dans les métakaolins, normalisés par rapport à la quantité totale d'Al (% massique) (/100g de métakaolin)

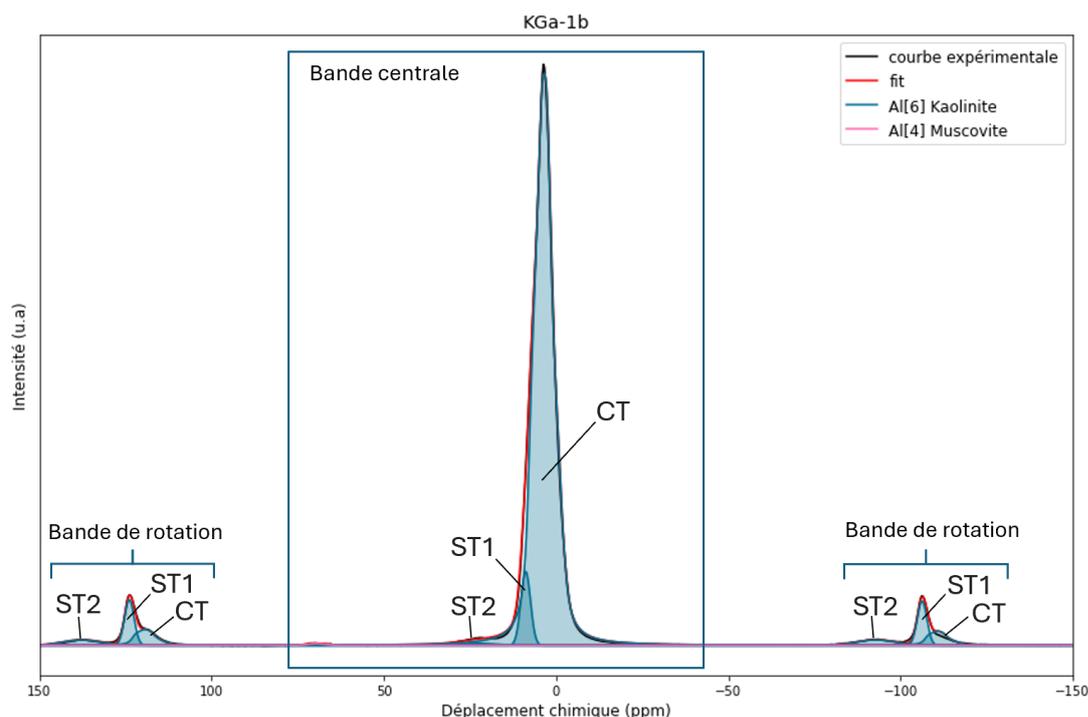


FIGURE 10.18 Décomposition du spectre RMN de ^{27}Al de KGa-1b.

cristallographiques octaédriques d' $^{[6]}\text{Al}$ aient été mis en évidence dans la kaolinite [21], une modélisation avec un site unique d' $^{[6]}\text{Al}$ a été choisie par souci de simplification. Les Al ayant un environnement très proche dans les deux sites cristallographiques, ce modèle suffit à modéliser le spectre expérimental dans le cadre de cette étude, comme montré par Paris [19]. La même démarche a été appliquée aux kaolins K1 et K3, dont les décompositions sont représentées sur les figures 10.5 (K1) et 10.12(K3).

Les paramètres obtenus pour le site d' $^{[6]}\text{Al}$ dans les kaolins KGa-1b et K1 ($\delta = 8$ ppm, $C_Q = 3.33$ Mhz, $\eta_Q = 0.64$) sont proches des valeurs rapportées dans la littérature, lorsque qu'un seul site moyen d' $^{[6]}\text{Al}$ est considéré, telles celles rapportées par Paris et al. [19] ($\delta = 8.4$ ppm, $C_Q = 3.26$ Mhz, $\eta_Q = 0.76$) et [14] ($\delta = 8.1$ ppm, $C_Q = 3.1$ Mhz, $\eta_Q = 0.95$). Les paramètres obtenus pour le site d' $^{[6]}\text{Al}$ dans le kaolin K3 sont très proches ($\delta = 8.0$ ppm, $C_Q = 3.30$ Mhz, $\eta_Q = 0.75$). On peut noter que le paramètre d'asymétrie η_Q ainsi que le facteur d'élargissement gaussien EM obtenus sont plus élevés pour le kaolin K3. La plus grande densité de défauts dans K3, estimé selon l'indice de Hinckley pourrait expliquer un environnement local plus asymétrique de l' $^{[6]}\text{Al}$ de la kaolinite.

Pour l' $^{[5]}\text{Al}$ et l' $^{[4]}\text{Al}$ du métakaolin, deux composantes ont été ajoutées avec le modèle *Czsimple*, décrit en 9.2.1, intégré dans le logiciel *Dmfit*. Ce modèle est mieux adapté pour décrire l'effet de l'interaction quadripolaire dans les solides fortement désordonnés, comme c'est le cas ici pour le métakaolin, car prenant en compte une distribution gaussienne isotrope des paramètres de charge. Pour les métakaolins, les bandes de rotations sont plus difficilement

exploitables, du fait de la complexité de la phase formée (superposition des contributions) et de l'amorphisation du matériau. Elles n'ont pas pu être utilisées pour le calcul des déplacements chimiques isotropes δ des transitions de la bande centrale. Par ailleurs, les contributions dans la bande centrale liées aux transitions satellites ont été négligées pour les décompositions des spectres des métakaolins. Pour la modélisation de l' ^{61}Al dans les kaolins calcinés, le modèle *int2QUAD*, employé pour les kaolins, a été utilisé, en ajustant les paramètres C_Q , η_Q , EM , l'amplitude et le déplacement chimique δ . Cependant, et ce pour tous les métakaolins calcinés à plus haute température (à partir de F690), il s'est avéré nécessaire d'ajouter une composante d' ^{61}Al désordonné avec le modèle *Czsimple* pour pouvoir modéliser correctement le spectre RMN de ^{27}Al , comme ce fût le cas également dans l'étude de V. Poussardin [22] sur le même échantillon KGa-1b calciné à différentes températures. La décomposition spectrale du spectre RMN de ^{27}Al de KGa-1b_L800 est présentée sur la figure 10.4. Les décompositions spectrales des métakaolins K1_F630-690-750-800, K1_L800, K3_F690-750-800 et K3_L800, sont représentées sur les figures 10.6, 10.7, 10.8, 10.9, 10.10, 10.11, 10.13, 10.14, 10.15 et 10.16. D'un échantillon à l'autre, en plus des paramètres des composantes de l' ^{61}Al mentionnés précédemment, les positions des déplacements chimiques isotropes δ , l'amplitude, le couplage quadripolaire C_Q et la largeur à mi-hauteur de la distribution gaussienne du déplacement chimique isotrope (FWHM CS) des composantes de l' ^{41}Al et de l' ^{51}Al sont ajustés. Les paramètres de décomposition utilisés pour modéliser les spectres RMN de ^{27}Al des kaolins et métakaolins figurent dans l'annexe A. Les valeurs de déplacements chimiques sont proches de celles obtenues dans la littérature, listées dans le tableau 10.3. Toutefois, on peut noter de fortes disparités dans les valeurs reportées pour C_Q pour les sites d' ^{51}Al et d' ^{41}Al . Les valeurs les plus proches sont celles de l'étude Poussardin et al. [22].

Les paramètres obtenus pour le métakaolin KGa-1b_L800, sont ($\delta = 38.7$ ppm, $C_Q = 7.47$ Mhz, FWHM CS = 13.4 ppm) pour le site d' ^{51}Al et ($\delta = 68.8$ ppm, $C_Q = 11.19$ Mhz, FWHM CS = 23.6 ppm) pour le site d' ^{41}Al . Deux sites d' ^{61}Al ont été utilisés, un à un déplacement chimique de 8.3 ppm ($C_Q = 2.04$ Mhz, $\eta_Q = 0.35$) et un à 5.3 ppm ($C_Q = 5.62$ MHz, FWHM CS = 2.5). Ces paramètres sont proches de ceux obtenus pour les sites d' ^{51}Al et d' ^{41}Al dans les kaolins K1 et K3 calcinés. Pour les sites d' ^{51}Al dans les métakaolins K1 calcinés entre 630 et 800°C, δ varie entre 35.4 et 38.8 ppm avec des valeurs de C_Q autour de 6.73-8.47 MHz. Pour les sites d' ^{41}Al , on obtient des valeurs de δ allant de 66.6 à 68.1 ppm, pour des valeurs de C_Q comprises entre 10.42 et 11.62 MHz. Les paramètres obtenus pour les kaolins K3 calcinés entre 650 et 800°C diffèrent légèrement ($\delta = 38.8$ -38.4 ppm et $C_Q = 6.93$ -7.69 MHz pour ^{51}Al , $\delta = 70.3$ -72.3 ppm et $C_Q = 12.13$ -12.77 MHz pour ^{41}Al). Les valeurs élevées de C_Q , supérieures à 5,4 MHz pour les sites d'Al en coordinence 4 et à 10,2 MHz pour les sites d'Al en coordinence 5, dans tous les métakaolins, indiquent l'existence de sites fortement distordus [12].

Les variations de la constante de couplage quadripolaire C_Q et des moments des déplacements chimiques isotropes δ sont observées en fonction de la température de calcination, du type de

calcinateur et du type de kaolin calciné. De manière générale, la valeur de C_Q du site d' $^{[5]}Al$ dans les métakaolins semble augmenter avec la température de calcination, tandis que celle du site d' $^{[4]}Al$ a tendance plutôt à diminuer. L'évolution des constantes de couplage quadrupolaire C_Q met en évidence une déformation des sites d' $^{[4]}Al$ et d' $^{[5]}Al$ en fonction de la température de calcination, qui pourrait être lié à un désordre croissant dans les métakaolins.

TABLEAU 10.3 Valeurs de déplacement chimiques isotropes δ et des constantes de couplage quadrupolaire C_Q rapportées dans la littérature [16, 23, 17, 22, 18]

	$^{[6]}Al$		$^{[5]}Al$		$^{[4]}Al$	
	δ (ppm)	C_Q (MHz)	δ (ppm)	C_Q (MHz)	δ (ppm)	C_Q (MHz)
Lambert, 1989 [16]	n.d.	n.d.	35	3.8-4.4	60	3.8
Rocha, 1999 [23]	n.d.	n.d.	37**	5.0	63	5.4
Lin, 2013 [17]	11.9	3.4	42.6	4.7	69.6	4.7
Poussardin, 2022 [22]	3.5	n.a.*	37.71	9.5	63.92	10
	5	8				
Zunino et Scrivener, 2024 [18]	8	5	31	4.7	73	13.5

* gaussienne

Positions des données replacées dans le contexte bibliographique

Les proportions d' $^{[6]}Al$, d' $^{[5]}Al$ et d' $^{[4]}Al$ ($^{[6]}Al : ^{[5]}Al : ^{[4]}Al$) des métakaolins complètement déshydroxylés (TD $\geq 99\%$) ont été estimés à (9 :26 :65) pour K1_F750, (8 :22 :70) pour K1_F800, (3 :24 :73) pour K1_L800, (10 :18 :73) pour K3_F800 et à (4 :20 :75) pour K3_L800. Les proportions d' $^{[4]}Al$, estimées à partir des spectres RMN, reportées dans la littérature, sont comprises entre 30 et 60 %, celles d' $^{[5]}Al$ sont comprises entre 30 et 50%, tandis que les proportions d' $^{[6]}Al$ varient entre 3 et 20 %. Les proportions d' $^{[6]}Al$ estimées dans cette étude, pour les métakaolins complètement déshydroxylés concordent avec les valeurs de la littérature, toutefois les quantités d' $^{[4]}Al$ sont plus élevées et par conséquent les quantités d' $^{[5]}Al$ obtenues sont plus faibles. Le graphique de la figure 10.19 reprend celui présenté dans l'état de l'art (figure 5.11 partie 5.1.4), des différentes proportions d'Al en coordinence 4, 5 et 6 dans les métakaolins rapportées dans la littérature [15, 22, 18], en fonction de la température de calcination, en ajoutant les valeurs des quantifications obtenues pour les kaolins K1 et K3 calcinés en four flash. Les valeurs obtenues pour K1 se rapprochent le plus de l'étude menée par Zunino et Scrivener [18] sur des kaolins constitués à 90% de kaolinite calcinés en four à moufle pendant 30 minutes avec une rampe de chauffe de 10°C/min. Compte tenu des écarts importants entre les différentes études dans la littérature, du peu d'études existantes sur le sujet, de la variabilité des processus de calcination (vitesse, temps de résidence), des types de calcinateur, ainsi que des propriétés minéralogiques et physiques des kaolins utilisés, la comparaison avec les autres études doit être interprétée avec précaution.

Par ailleurs, les conditions d'acquisition des spectres RMN [12](vitesse de rotation, champ magnétique), les modèles retenus pour le traitement des données et les décompositions spec-

trales peuvent être également à l'origine de ces disparités de résultats. Dans le cadre de cette étude, l'ensemble des paramètres (C_Q , δ , élargissement gaussien, intensité) ont été ajustés pour chacune des composantes et pour chaque spectre. Ce choix est, à notre sens, plus représentatif de la désorganisation progressive de la structure de la kaolinite au cours de la calcination. Ce qui nous distingue, par exemple, par rapport à l'étude de Poussardin [22], qui a fait le choix d'ajuster uniquement les intensités des différentes composantes.

Les fortes interactions quadrupolaires pour les noyaux Al^{27} de spin $\frac{5}{2}$ peuvent conduire à un élargissement spectral important et à un fort chevauchement des pics des différents sites de l'Al et complexifier la décomposition. De plus, le chevauchement des pics des sites distordus d' $^{[4]}\text{Al}$ et d' $^{[5]}\text{Al}$ avec le signal des bandes de rotations peut également induire des erreurs de quantification. L'utilisation d'un champ magnétique plus élevé et/ou l'application d'une vitesse de rotation plus élevée pourraient permettre d'améliorer la résolution des différents pics. Par ailleurs, la technique complémentaire de RMN MQMAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning), permettant de moyennner les interactions quadrupolaires de second ordre des noyaux de Al^{27} , peut permettre de déterminer, de manière plus précise, les valeurs des constantes de couplage quadripolaire C_Q et de déplacements chimiques isotropes δ des différents sites d'Al et permettre ainsi de corroborer les quantifications obtenues. Cette technique a déjà été employée dans des études par RMN de la transformation de la kaolinite en métakaolinite, précédemment citées [22, 18, 17, 23].

La présence d' $^{[6]}\text{Al}$ a été détectée dans tous les kaolins, bien que les analyses par ATG, DRX et IR-TF semblent indiquer une déshydroxylation complète de la kaolinite dans certains des échantillons calcinés. La présence d' $^{[6]}\text{Al}$ dans les métakaolins n'est pas inhabituelle dans la littérature. Toutes les études RMN sur la quantification des métakaolins rapportent entre 6 et 23 % d' $^{[6]}\text{Al}$ [16, 15, 12, 24, 22, 18] (cf tableau 5.1). Dans tous les cas l' $^{[6]}\text{Al}$ est attribué à la présence de kaolinite résiduelle, bien que les analyses ATG et DRX excluent la présence de kaolinite dans certaines études [22, 18]. Si une partie des hydroxyles est en réalité retenue dans la structure de la métakaolinite, y compris pour les kaolins calcinés en four à moufle pendant 1 h avec une rampe de chauffe de 20°C/min, cela pourrait signifier que l'ATG (réalisée à 20°C/min sans palier de température) ne permet pas de déshydroxyler complètement la kaolinite. Cette explication pourrait entraîner une sous-estimation du pourcentage de kaolinite estimé par ATG. Par la même occasion, cela pourrait expliquer les différentes quantifications obtenues entre l'ATG, la RMN ou bien la SFX. Des études supplémentaires sont nécessaires, en utilisant par exemple des conditions de mesures différentes pour l'ATG, afin de mieux comprendre l'origine de l' $^{[6]}\text{Al}$ dans les métakaolins.

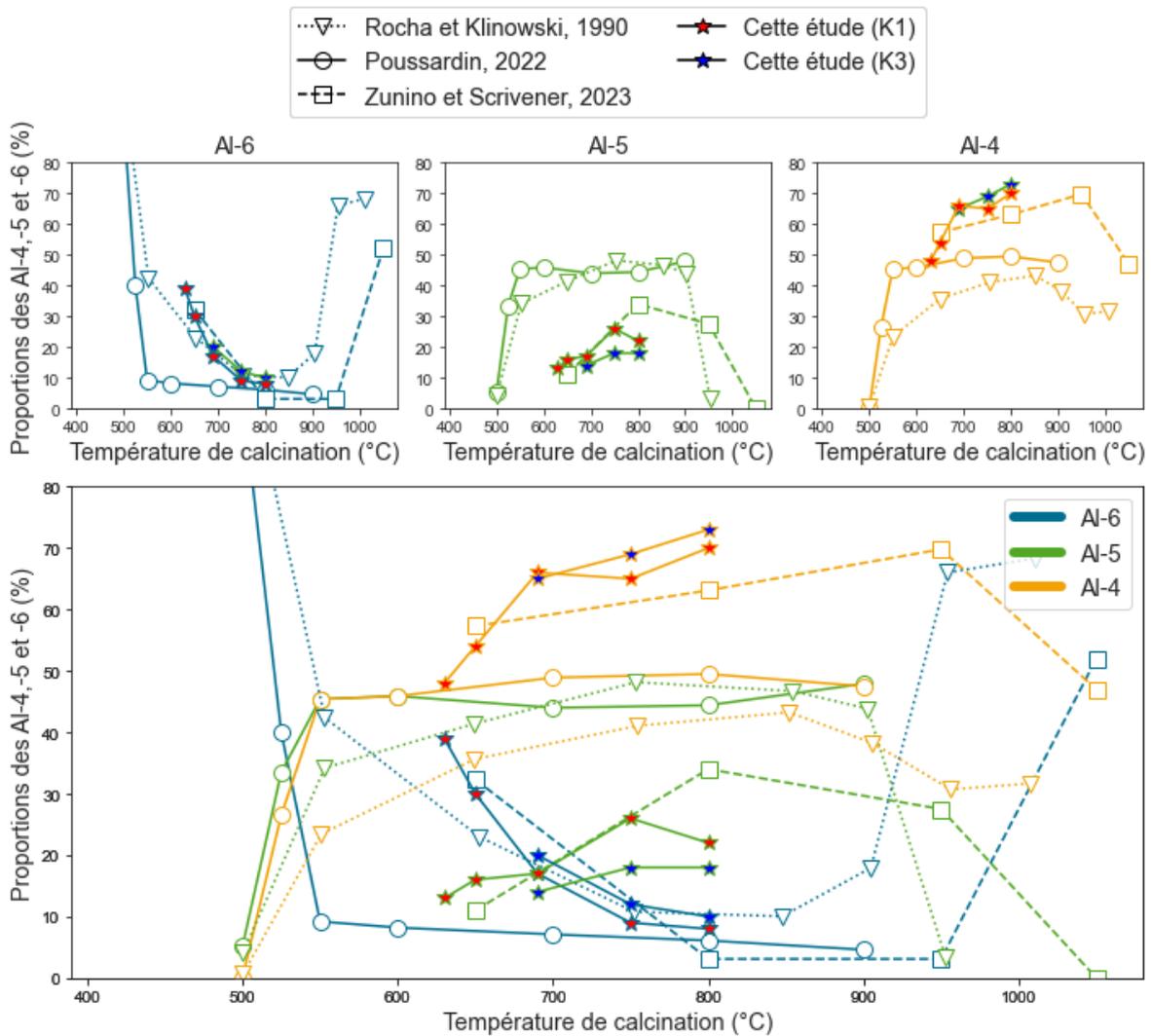


FIGURE 10.19 Comparaison de l'évolution des proportions d'Al en coordonnée 4, 5 et 6 dans des métakaolins en fonction de la température de calcination, obtenues par RMN de Al^{27} dans cette étude et dans la littérature [15, 22, 18]. Les résultats de Rocha et Klinowski [15] des concentrations en ^{4}Al , ^{5}Al et ^{6}Al ont été normalisés par rapport à la somme totale des concentrations pour la comparaison avec les autres études. Les kaolins étudiés dans la littérature sont des kaolins de haute pureté (>90% de kaolinite).

10.2 XANES au seuil K de Al

10.2.1 Étude XANES des kaolins crus et calcinés en four flash et en four à moufle

Les spectres XANES au seuil K de Al (1510 - 1700 eV) des kaolins crus et calcinés en four flash et en four à moufle ont été acquis selon la méthode présentée en 9.2.2. Les spectres obtenus pour les références KGa-1b et KGa-1_L800 sont présentés sur la figure 10.20, sur laquelle les principales composantes du spectre de la kaolinite (a, b, c, d, e, f) et de celui dû la métakaolinite (A, B, C, D) sont identifiées. Le spectre du kaolin KGa-1b possède six composantes principales. La raie blanche (c) est située à 1570.5 eV et est précédée de deux épaulements à 1566 (a) et 1568 eV (b). Trois composantes supplémentaires sont observées après le seuil, à 1573.5 (d), 1578.4 (e) et 1589 eV (f). Ces énergies caractéristiques sont en accord avec celles des spectres de kaolinite mesurés dans la littérature, avec Al en coordinence 6 [25, 26, 27].

Après calcination, le spectre XANES au seuil K de Al subit une transformation radicale. Le spectre du métakaolin KGa-1b_L800 présente 4 composantes principales, observées à 1563.5 (A), 1566.2 (B), 1571 (C) et 1583 eV (D). L'énergie de la raie blanche (B, 1566.2 eV) est décalée de 4.3 eV, vers les plus basses énergies, par rapport à celle du kaolin. Ces énergies caractéristiques sont similaires à celles des spectres XANES de Al de la métakaolinite mesurés dans la littérature, avec Al principalement en coordinence 4 et 5 [28, 29]. Le décalage de la raie blanche est bien en accord avec un changement de coordinence de l'Al, avec la présence d'^[4]Al et ^[5]Al, en plus d'^[6]Al résiduel, comme observé précédemment en RMN. Les spectres XANES au seuil K de Al des kaolins KGa-2, K1, K2, K3, K4 et K5 sont représentés sur la figure 10.21. Tous les spectres expérimentaux ont les mêmes contributions principales (a, b, c, d, e et f), aux mêmes énergies que pour la kaolinite sur le spectre du kaolin de référence KGa-1b, ce qui indique que l'environnement local des atomes d'Al est très proche dans tous les échantillons. Le spectre du kaolin K4 est intermédiaire entre le spectre de la kaolinite et le spectre de la gibbsite, avec une baisse d'intensité importante de la raie blanche (épaulement c) et une diminution de l'intensité de l'épaulement d en lien avec la forte teneur (42 %) en gibbsite dans cet échantillon. Il n'est toutefois pas radicalement différent, car les spectres XANES au seuil K de Al de la kaolinite et de la gibbsite sont proches (voir figure 5.14, partie 5.1.4).

Les spectres des kaolins KGa-2, K1, K2, K3, K4 et K5 et des métakaolins correspondants obtenus par calcination en four flash et en four à moufle sont représentés sur la figure 10.22. Pour tous les métakaolins, excepté les kaolins K4 calcinés, on retrouve les mêmes composantes de la métakaolinite : A (1563.5 eV), B (1566.2 eV), C (1571 eV) et D (1583 eV) aux mêmes énergies que pour la métakaolinite dans le métakaolin KGa-1b_L800. Les métakaolins

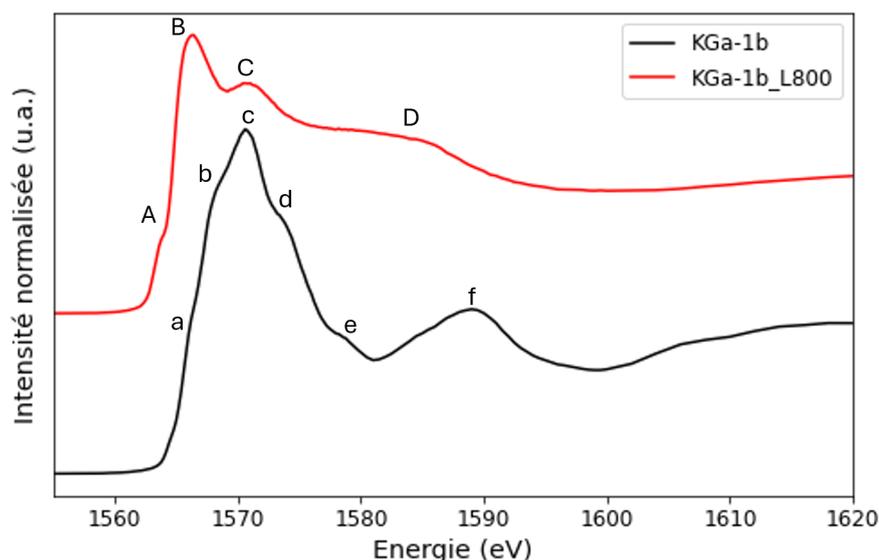


FIGURE 10.20 Spectres XANES au seuil K de Al du kaolin KGa-1b et du métakaolin KGa-1b_L800. Un décalage vertical a été appliqué pour des raisons de clarté. Les principales caractéristiques du spectre du kaolin (a, b, c, d, e, f) et de celui du métakaolin (A, B, C, D) sont identifiées.

complètement déshydroxylés (F800 et L800) ont des spectres XANES très similaires, quelle que soit la nature du kaolin, et ont donc un environnement local autour de Al très proche.

On observe que l'intensité de la composante B, communément attribuée à la présence d'^[4]Al dans la littérature [28, 29], augmente avec la température de calcination. Pour les kaolins K4 calcinés, on observe l'apparition d'une nouvelle composante entre les composantes B et C, qui pourrait être liée à la présence des produits de calcination de la gibbsite, dans lesquels l'Al est en coordinence 4 et 6 [30].

10.2.2 Étude XANES *in situ* des modifications de l'environnement local de l'aluminium dans les kaolins au cours de la calcination

Afin d'observer les modifications structurales des kaolins en métakaolins, des acquisitions *in situ* de spectres XANES au seuil K de Al, au cours de la calcination des kaolins entre 20 et 800°C, ont été réalisées. Le protocole de mesure est décrit en 9.2.2. Au cours du chauffage, des paliers d'environ 1 h à température fixée ont été réalisés à 400, 650, 700, 750 et 800°C afin d'acquérir des spectres de meilleure résolution (durée d'acquisition plus longue). L'acquisition rapide en mode "fly-scan" (voir partie 9.2.2) est arrêtée lors de ces paliers.

La vitesse de chauffe est fixée à 5°C/min jusqu'à 400°C puis à 2°C/min entre 400 et 800°C. Les échantillons sont préparés sous la forme de pastilles de poudre compactée contrairement aux mesures précédentes (*ex-situ*) pour lesquelles la poudre est simplement déposée sur un scotch carbone (voir méthode partie 9.2.2).

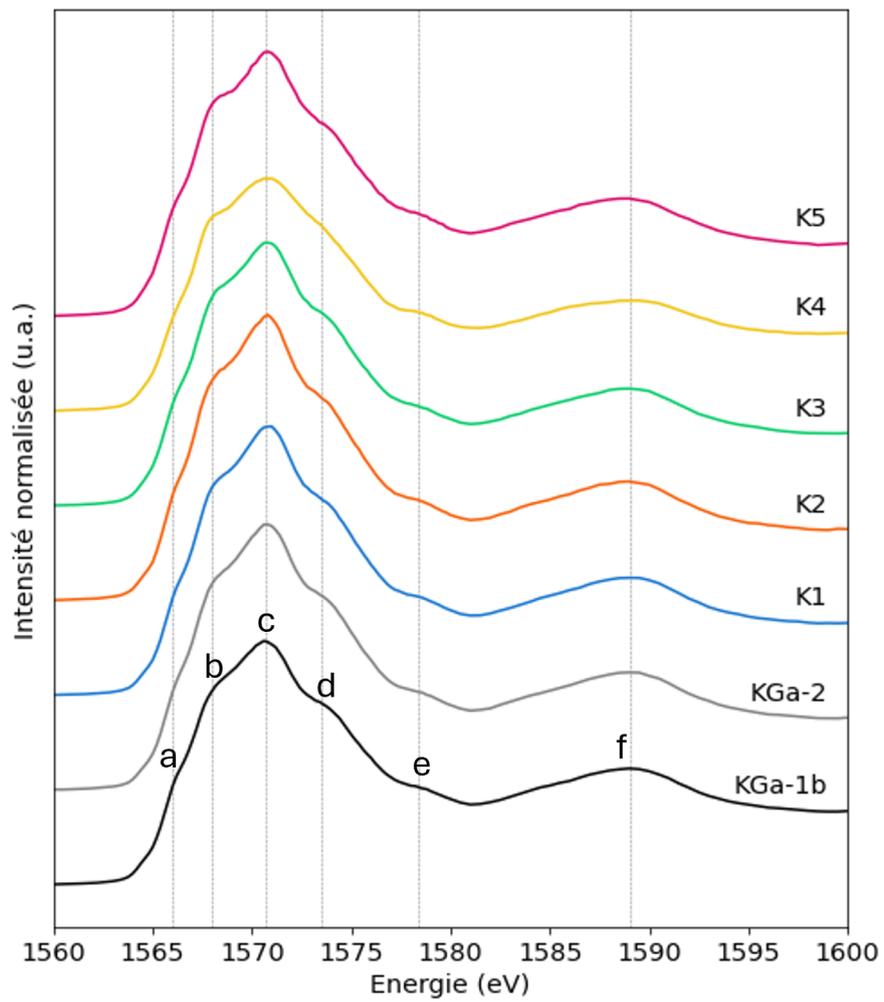


FIGURE 10.21 Spectres XANES au seuil K de Al des kaolins KGa-1b, KGa-2, K1, K2, K3, K4 et K5. Un décalage en ordonnée a été appliqué à l'ensemble des spectres de la figure (a) pour une meilleure lisibilité.

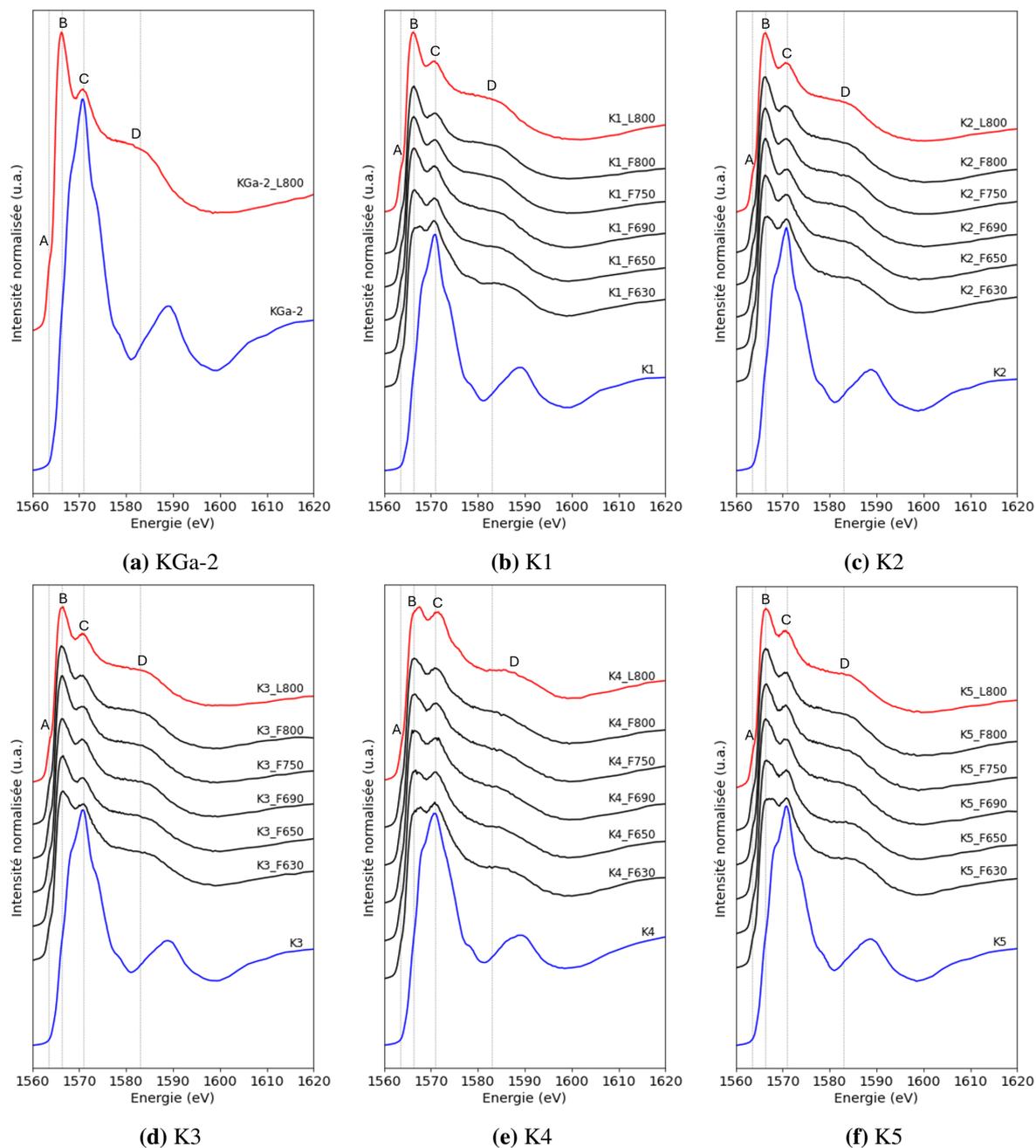


FIGURE 10.22 Spectres XANES au seuil K de Al des kaolins crus et calcinés. Un décalage vertical a été appliqué pour faciliter la lecture.

Les spectres XANES *in situ* au seuil K de Al, acquis au cours de la calcination du kaolin KGa-1b sont représentés sur la figure 10.23. On observe une évolution progressive des spectres entre 20°C à 800°C, jusqu'à atteindre un spectre semblable à celui du métakaolin KGa-1b_L800 *ex-situ*. Les changements les plus importants se produisent entre 400°C et 600°C, ce qui correspond à la plage de déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite.

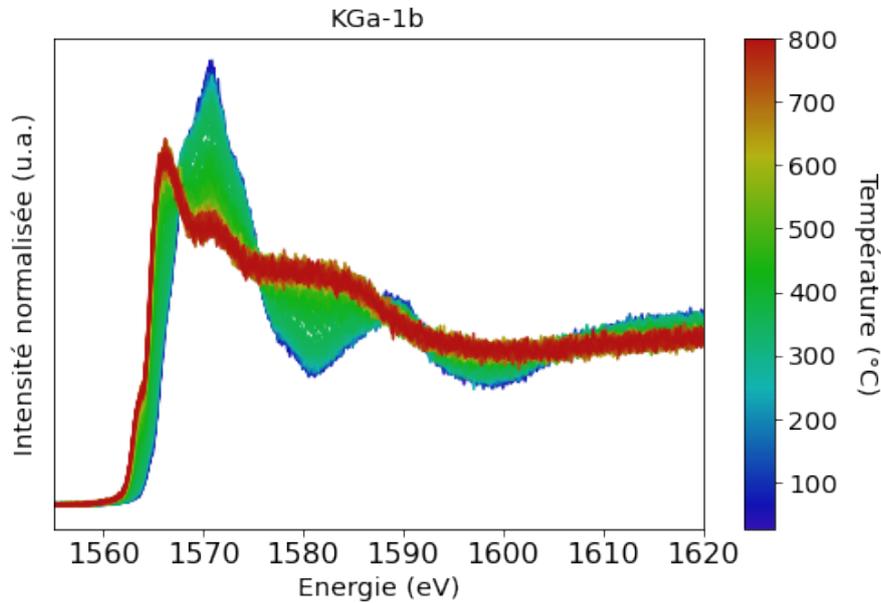


FIGURE 10.23 Spectres XANES *in situ* au seuil K de Al, au cours de la calcination du kaolin de référence KGa-1b entre 20 et 800°C.

Les spectres du métakaolin KGa-1b_L800 mesurés *ex-situ* et du métakaolin KGa-1b calciné *in situ* sont superposés sur la figure 10.24. On observe les mêmes composantes que dans le métakaolin KGa-1b_L800 à 1564.2, 1566.8, 1571.5 et 1582 eV, ce qui semble indiquer que l'environnement local des atomes d'Al est très similaire dans les deux métakaolins.

Suivi de l'avancement de la transformation de la kaolinite en métakaolinite

Afin de suivre l'évolution structurale liée à la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite, un ajustement a été réalisé sur l'ensemble des spectres y_k , par une combinaison linéaire du spectre initial y_K acquis à température ambiante et du spectre final y_{MK} acquis à 800°C. Le coefficient α a été ajusté de telle sorte que :

$$y_k = (1 - \alpha) \times y_K + \alpha \times y_{MK} \quad (10.1)$$

Le coefficient α varie entre 0 (spectre initial du kaolin) et 1 (spectre final à 800°C). Ce modèle permet un ajustement correct de l'ensemble des spectres ($R^2 > 0.98$). L'évolution du coefficient α au cours de la calcination du kaolin de référence KGa-1b est représentée sur la figure 10.25, ainsi que des exemples de spectres ajustés à certaines températures. À partir de cette

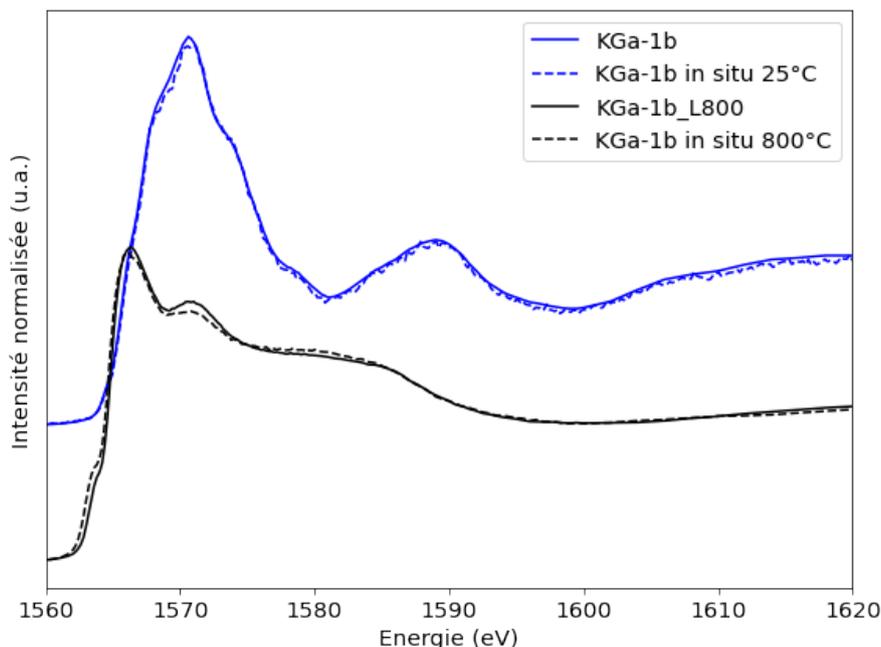


FIGURE 10.24 Spectres XANES au seuil K de Al du kaolin de référence KGa-1b et du métakaolin KGa-1b_L800 mesurés *ex* et *in situ*.

figure, on observe une transformation structurale progressive du kaolin KGa-1b au cours de sa calcination.

La même méthode a été appliquée aux spectres XANES *in situ* au seuil K de Al acquis au cours de la calcination les kaolins KGa-2, K1, K2 et K3 représentés sur la figure 10.26. Comme pour KGa-1b, ce modèle permet d'ajuster correctement l'ensemble des spectres mesurés au cours de la calcination des kaolins ($R^2 > 0.98$). L'évolution des coefficients α en fonction de la température de calcination des kaolins KGa-1b, KGa-2, K1, K2 et K3 est représentée sur la figure 10.27.

Plusieurs observations peuvent être extraites de l'étude du graphique de la dérivée de α des différents kaolins en fonction de la température (figure 10.27b). De manière analogue aux résultats obtenus par DTG dans la partie 7.2.1, les premières composantes entre 25 et 250°C, peuvent correspondre à la déshydratation et/ou à la déshydroxylation de la gibbsite (pour K2), précédemment observées par ATG (voir section 7.2.1), entraînant des variations mineures de l'environnement local autour de Al.

Au cours des paliers de températures de 1 h, aucun spectre n'est acquis en mode "fly-scan", ce qui explique les discontinuités observées pour le coefficient α (figure 10.27a) à 400, 600, 650, 700 et 750°C. Ces dernières indiquent que des modifications structurales de l'environnement local autour de Al prennent place à température constante au cours du palier. Celles-ci sont caractérisées par des pics sur la dérivée de α des différents kaolins en fonction de la température (figure 10.27b). Ces pics coïncident avec les températures des paliers.

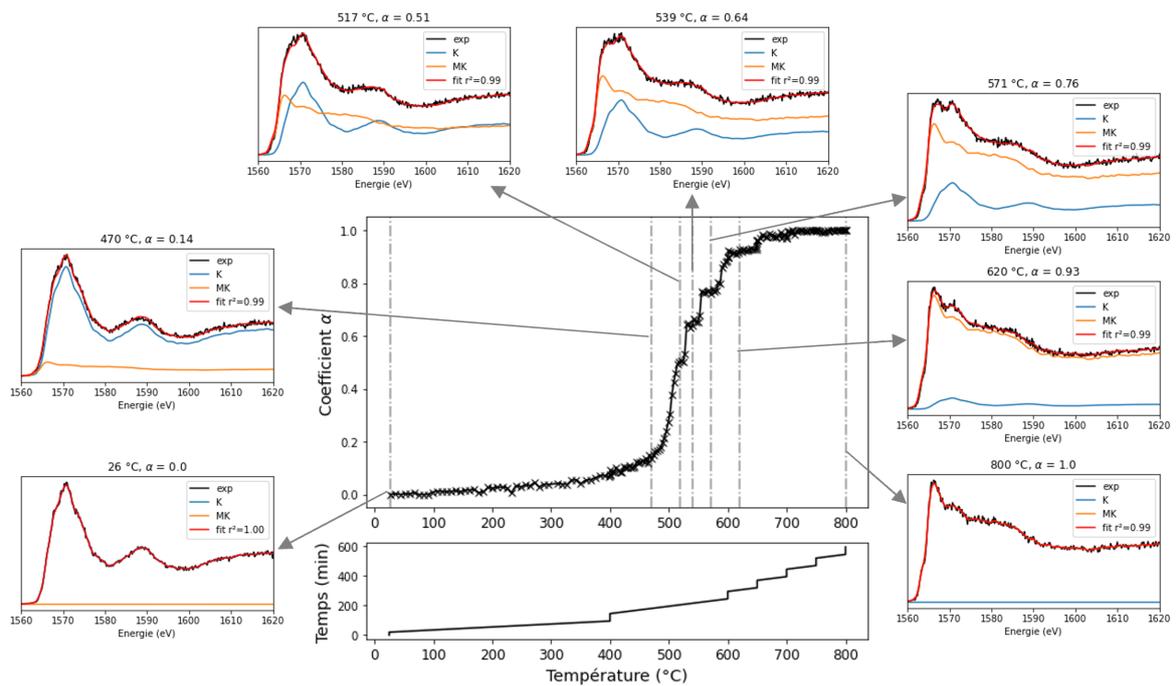


FIGURE 10.25 Évolution du coefficient d'avancement α de la transformation de la kaolinite en métakaolin, mesuré à partir des ajustements des spectres XANES *in situ* au seuil K de Al, au cours de la calcination du kaolin de référence KGa-1b entre 20 et 800°C. Les spectres sont décomposés en une somme de deux composantes. La composante K est le spectre du kaolin à 25°C pondéré par le coefficient $(1-\alpha)$ et la composante MK est le spectre du métakaolin final obtenu à 800°C pondéré par le coefficient d'avancement α .

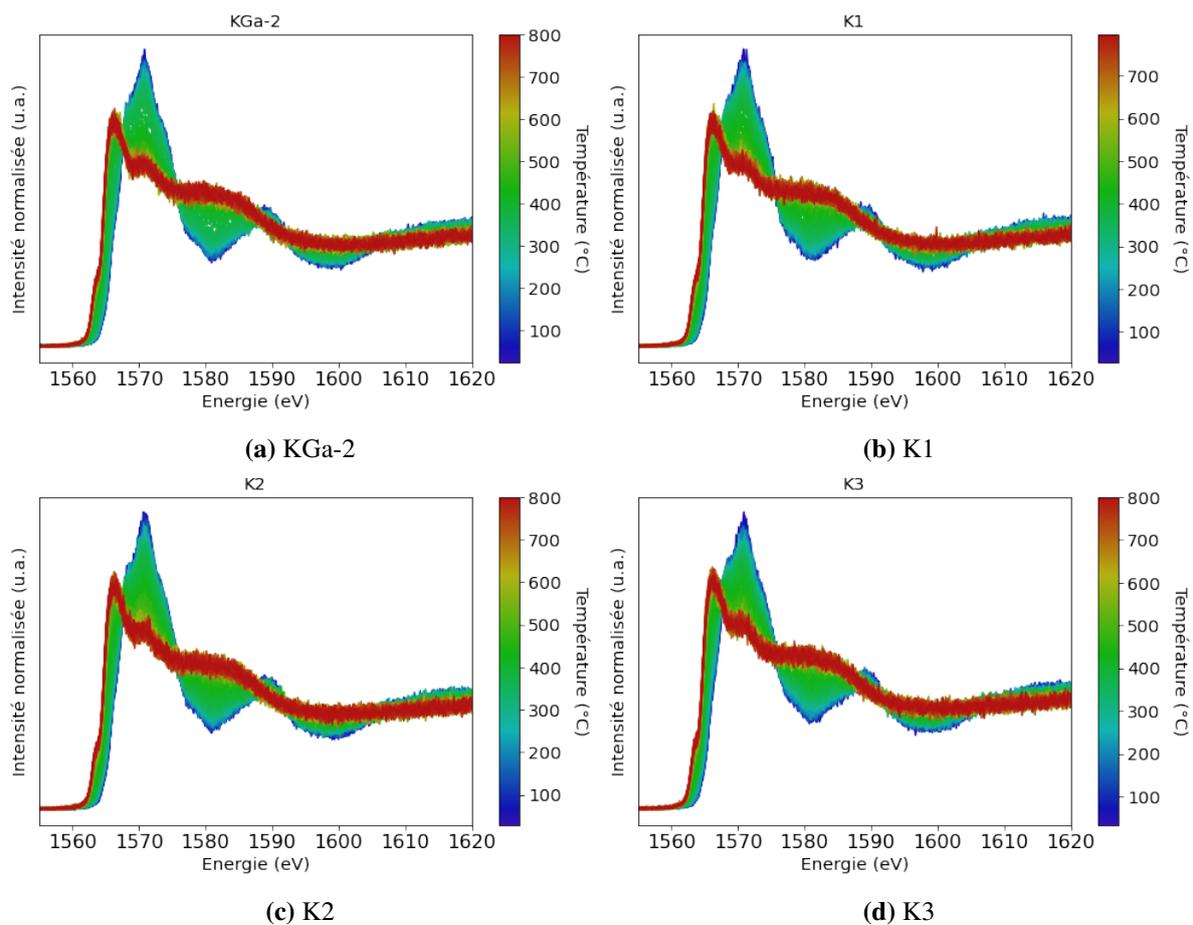
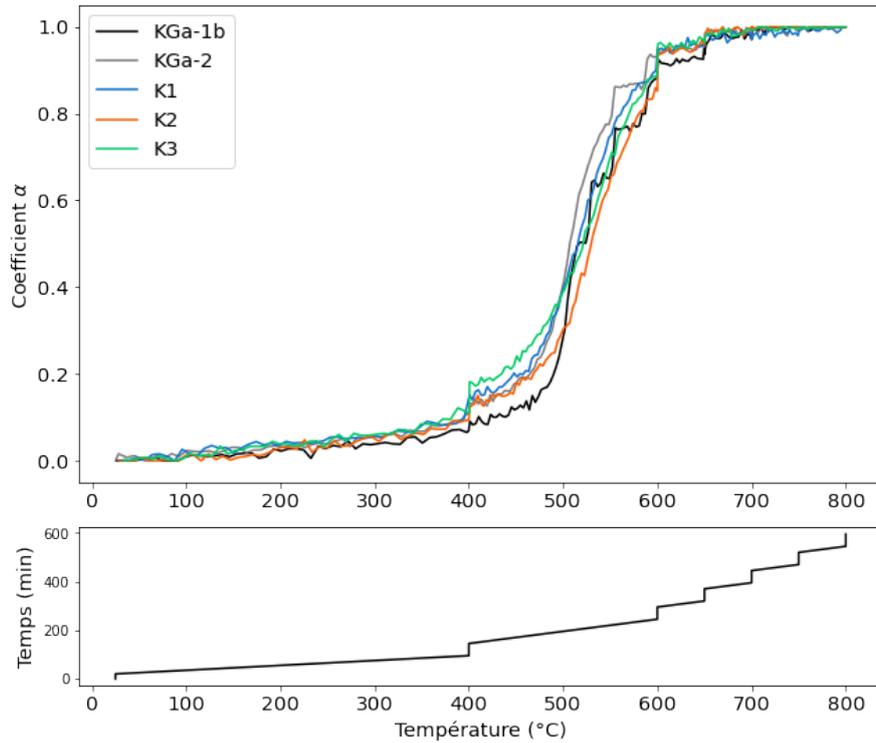
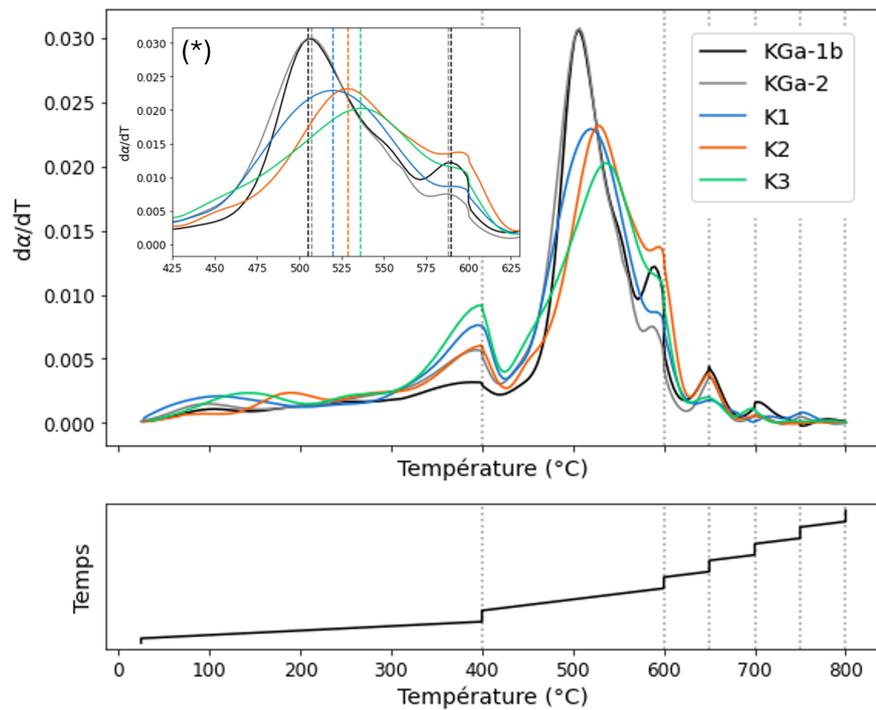


FIGURE 10.26 Spectres XANES *in situ* au seuil K de Al, au cours de la calcination des kaolins KGa-2 (a), K1 (b), K2 (c), K3 (d) entre 20 et 800°C.



(a)



(b)

FIGURE 10.27 Évolution du coefficient d'avancement de la transformation α (a) et de sa dérivée $d\alpha/dT$ (b), mesuré à partir des ajustements des spectres XANES *in situ* au seuil K de Al, au cours de la calcination des kaolins KGa-1b, KGa-2, K1, K2 et K3 entre 20 et 800°C. Les droites verticales sur la figure (b) en pointillés représentent les paliers de température. Un zoom (*) sur la plage de transformation principale est représenté en haut à gauche de la figure, sur laquelle les maximums des dérivées sont indiqués par des droites verticales.

Ce phénomène est particulièrement important à 400°C puis à 650°C. On observe que l'intensité du pic de la dérivée à 400°C varie en fonction du type de kaolin. Il est plus intense pour le kaolin K3, puis pour K1, K2 et KGa-2 et est quasi inexistant pour KGa-1b. On peut noter que le kaolin K3, qui a été identifié comme ayant une des plus fortes densités de défauts structuraux, est celui qui subit les transformations structurales les plus importantes au cours du palier à 400°C. À l'inverse, le kaolin identifié comme ayant le moins de défauts (KGa-1b) est le moins impacté par ce palier à 400°C. Ces résultats suggèrent que la présence de défauts favorise la transformation structurale de la kaolinite dès 400°C. L'intensité du pic à 400°C n'est toutefois pas corrélée au taux de défauts de tous les kaolins, estimés par l'indice de Hinckley (voir tableau 7.2). Par exemple pour KGa-2 de référence, qui présente la plus forte densité de défauts, l'intensité du pic est près de la moitié de celle du kaolin K3. Ce constat suggère que la densité de défauts n'est peut-être pas le seul facteur (présence d'autres phases minérales, taille des grains ...) à prendre en compte dans la cinétique de transformation de la kaolinite en métakaolinite dans ces kaolins.

Le palier à 650°C affecte différemment les kaolins, avec un pic plus intense pour les échantillons KGa-1b, KGa-2 et K2 et moins intense pour K3 et K1. Les kaolins ayant subi le plus de transformation à 400°C sont, à l'inverse, les moins impactés à plus haute température. Excepté pour le kaolin KGa-1b, dont l'environnement local autour de Al est affecté également par le palier à 700°C, seules des variations mineures du coefficient α sont observées pour les autres paliers et les autres kaolins. Finalement, on peut considérer que les spectres XANES des métakaolins n'évoluent quasiment plus entre 700 et 800°C et donc que l'environnement local autour de Al ne se modifie plus.

Entre 400 et 600°C, les mesures sont réalisées en continu (pas de palier de température). C'est la plage de température au cours de laquelle la majorité de la transformation a lieu. Le pic le plus intense de la dérivée $d\alpha/dT$ est atteint sur cette plage de température. Le maximum de ce pic correspond à la température pour laquelle on observe les modifications les plus importantes du spectre XANES. Cette température varie en fonction du type de kaolin, elle correspond à 505 et 507°C pour les kaolins de références KGa-1b et KGa-2 et respectivement à 520, 529 et 536°C pour les kaolins K1, K2 et K3. On peut constater que pour les deux kaolins de référence KGa-1b à faible densité de défauts et KGa-2 à forte densité de défauts, le maximum est atteint pour des températures quasi identiques. Par ailleurs, la température du pic principal semble augmenter à mesure que le taux de kaolinite diminue (85 % de kaolinite pour K1, 67% de kaolinite pour K2 et 63 % de kaolinite pour K3). Cela pourrait suggérer que la température pour laquelle le maximum du pic principal est atteint dépend également de la présence d'autres constituants que la kaolinite (quartz, hématite, muscovite ...) dans les kaolins K1, K2 et K3.

Mise en évidence d'un processus de transformation en deux étapes principales

Pour tous les échantillons, sauf le kaolin K3, un pic juste avant 600°C est également observé. Le maximum de ce pic est atteint avant le palier à 600°C, à 590°C pour KGa-1b, 588°C pour KGa-2 et autour de 596°C pour K1 et K2. Pour le kaolin K3, le maximum est confondu avec la température du palier à 600°C. L'existence de deux pics distincts sur la plage de mesure en continu semble indiquer que la transformation structurale de la kaolinite a lieu en au moins 2 étapes.

Afin de se défaire des perturbations liées aux paliers de température, un essai de mesure en continu a été réalisé sur le kaolin KGa-2. La vitesse de chauffe a été fixée à 5°C/min jusqu'à 400°C puis à 2°C/min entre 400 et 800°C. L'évolution de la dérivée du coefficient d'avancement α en fonction de la température pour la mesure de KGa-2 avec et sans palier (en continu) est représentée sur la figure 10.28. L'existence de deux pics principaux est confirmée sur la mesure en continu. On observe un pic très intense autour de 547°C et une deuxième bosse plus large avec un maximum à 600°C. Par ailleurs, la position du pic principal est fortement affectée par le palier à 400°C. Ce dernier entraîne le décalage de la transformation principale de 40°C vers les plus basses températures. L'influence du palier à 400°C est moins marquée pour le deuxième pic, situé à 577°C avec le palier et à 584°C en l'absence de palier. Le décalage des pics en fonction de la vitesse de calcination est en accord avec les précédentes études de la cinétique de la déshydroxylation de la kaolinite par ATG [31, 32]. L'observation d'une transformation structurale de la kaolinite en deux étapes principales au cours de la calcination est également en accord avec de précédentes recherches sur la cinétique de transformation de la kaolinite en métakaolinite [33, 31, 32]. Hindar et al. (1980) [33] ont proposé un processus de déshydroxylation en deux étapes, à partir de mesures simultanées de DTA/TG et de thermosonimétrie. La première étape, autour de 500°C, pourrait correspondre à la perte d'eau structurale et à la destruction de la structure en feuillets de la kaolinite. Le deuxième processus, autour de 600°C, a été attribué à la recombinaison de l'alumine et de la silice pour former la métakaolinite. L'analyse de Ptáček et al. (2014) [31] par ATG et calculs cinétiques, a mis en évidence une transformation thermique de la kaolinite en trois processus dont l'ordre dépend de la vitesse de chauffage appliquée. Pour une vitesse de chauffe de 1°C/min, ils estiment que les processus de déshydroxylation (perte des hydroxyles structuraux) et de délamination (destruction de la structure en feuillets de la kaolinite) ont lieu de manière simultanée autour de 500°C, puis que la formation de la métakaolinite a lieu dans un second temps autour de 550-600°C. Cette dernière s'accompagnerait d'une réorganisation de l'environnement local des Al et Si et d'une variation des longueurs de liaisons Al-O et Si-O. Les études par DRX *in situ* à haute température de Daou et al. [32] confirment l'existence d'une phase de délamination en observant des variations de la distance basale (somme de l'épaisseur d'un feuillet et de la distance inter-feuillets) au cours de la calcination.

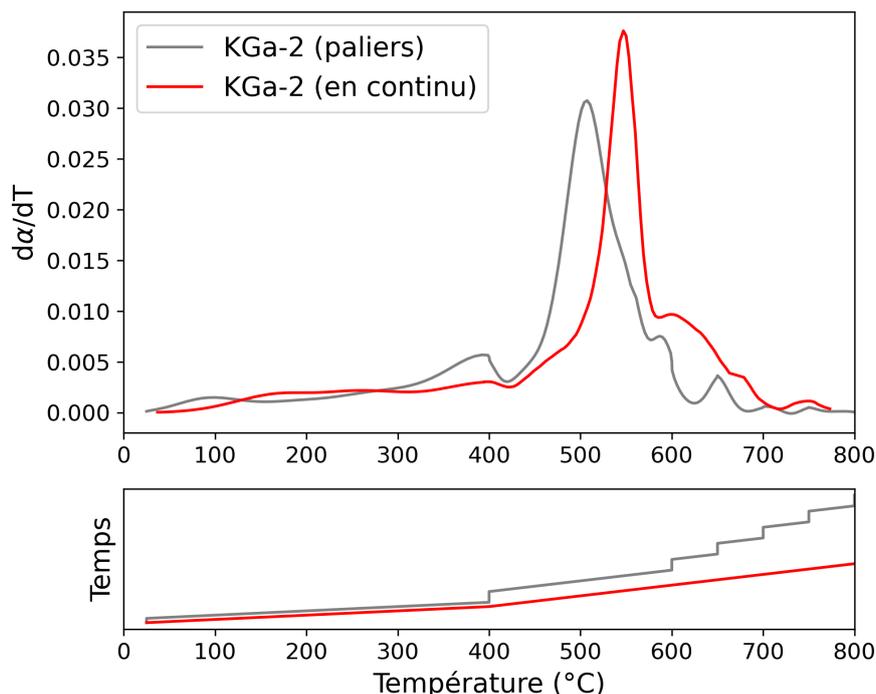


FIGURE 10.28 Évolution de la dérivée par rapport à la température du coefficient d'avancement de la transformation α au cours de la calcination du kaolin KGa-2 entre 20 et 800°C, avec et sans paliers de température.

L'approche originale par XANES *in situ* au seuil K de Al, menée dans le cadre de ce travail de thèse, fournit des preuves supplémentaires de l'existence d'une transformation en au moins deux étapes. Une étape autour de 550°C, qui pourrait correspondre à la déshydroxylation/délamination de la kaolinite et une seconde, autour de 600°C, qui pourrait correspondre à la réorganisation de l'environnement local autour de Al pour former la métakaolinite.

10.2.3 Analyse des données XANES *in situ* par MCR-ALS

La méthode de résolution par MCR-ALS (Multivariate Curve Resolution Alternating Least Squares), décrite en 9.2.3, a été appliquée sur les données *in situ* collectées lors au cours de la calcination du kaolin KGa-1b. Avec cette technique, l'ensemble des spectres XANES au seuil K de Al acquis au cours des mesures *in situ* sont décomposés en un ensemble de composantes spectrales pures associées à des profils de concentration. Le nombre de composantes pures a été fixé à 3, correspondant aux 3 coordinences de l'Al dans les métakaolins ($^{[4]}$ Al, $^{[5]}$ Al et $^{[6]}$ Al). Le spectre du kaolin cru, où Al est présent uniquement en sites de coordinence 6, a été imposé comme étant la première composante pure PC1. À partir de l'ensemble des données, les spectres des deux autres composantes PC2 et PC3 ont été extraits, ainsi que les concentrations associés à chacune des composantes PC1, PC2 et PC3.

Les trois composantes principales (PCs) récupérées par MCR-ALS pour l'ensemble des données *in situ* collectées lors de la calcination du kaolin KGa-1b entre 20 et 800°C sont

représentées sur la figure 10.29a. L'évolution, en fonction de la température, des profils de concentration associées à ces différentes composantes (PC1, PC2 et PC3) est représentée sur la figure 10.29b. Chaque spectre peut être décrit comme la somme de chaque composante pure affectée de sa valeur de concentration. Le coefficient de corrélation R^2 des ajustements obtenus est supérieur à 0,99.

La première composante PC1 a été imposée pour la résolution du calcul, elle correspond au spectre XANES au seuil K de Al dans la kaolinite du kaolin KGa-1b cru, soit Al en coordinence 6 (voir figure 10.20). La composante PC2 possède six composantes spectrales, un épaulement avant la raie blanche à 1563.5 eV, la raie blanche à 1565.8 eV, trois pics à 1751, 1755 et 1759 eV et une composante plus large située autour de 1587 eV. Sur le spectre de PC3, on distingue cinq caractéristiques : la raie blanche située à 1567 eV, quatre pics après le seuil à 1569.2, 1572.5, 1577.2 et 1583.2 eV. La concentration de la composante PC1

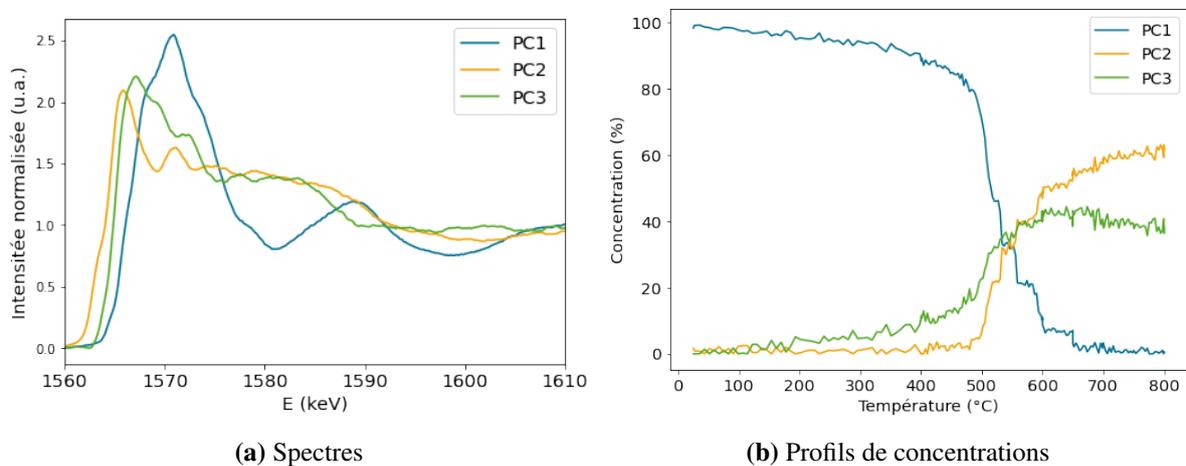


FIGURE 10.29 Spectres XANES au seuil K de Al des composantes principales (a) et des profils de concentration associés (b), récupérés par MCR-ALS pour l'ensemble des données *in situ* collectées lors de la calcination du kaolin de référence KGa-1b entre 20 et 800°C. Les spectres ont été lissés afin de supprimer le bruit.

diminue avec la température de calcination, correspondant à la transformation de la kaolinite en métakaolinite, en accord avec le coefficient α d'avancement de la réaction représenté sur la figure 10.25. De manière simultanée, on observe une augmentation progressive de la concentration de la composante PC3, qui semble atteindre un palier entre 600°C et 700°C, puis diminuer légèrement entre 700 et 800°C. La concentration de la composante PC2 est nulle jusqu'à environ 500°C puis augmente jusqu'à 800°C.

Sur la figure 10.30a la composante PC2 obtenue par MCR-ALS est comparée aux spectres XANES au seuil K de Al d'une albite $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ et d'un verre d'albite [34], où Al est présent uniquement en coordinence 4. À partir de cette figure, on peut constater de fortes similitudes entre la composante PC2 et ces références. La forme du spectre de la composante PC2 est particulièrement proche de celle du verre d'albite. La position de la raie blanche est décalée

de -0.3 eV par rapport aux deux références. Cette différence est raisonnable par rapport à la plage de variation de 2.5 eV observée pour la position de la raie blanche des références d'^[4]Al dans la littérature [35, 25, 36, 37, 38, 39, 27]. La position de la raie blanche pourrait donc être compatible avec un Al tétraédrique (^[4]Al). Pour ces raisons, la composante PC2 pourrait être attribuée à l'^[4]Al dans le métakaolin.

Sur la figure 10.30b la composante PC3 obtenue par MCR-ALS est comparée aux spectres XANES au seuil K de l'Al de deux références d'andalousite [38], composées d'un mélange d'^[5]Al et d'^[6]Al. A partir de cette figure, on observe quelques similitudes entre les spectres, notamment pour l'énergie de la raie blanche autour de 1567 eV. Par ailleurs, la position de la raie blanche de la composante PC3 (1567 eV) est située entre la position de la raie blanche de la composante PC2 (1565.8 eV) qui pourrait être attribuée à l'^[4]Al, et celle de la raie blanche du spectre de la kaolinite, où l'Al est en coordinence 6 (1570.5 eV). La position de la raie blanche pourrait donc être cohérente avec une coordinence 5 intermédiaire entre 4 et 6.

La comparaison avec des références doit être interprétée avec précaution, car l'Al n'est jamais présent uniquement en coordinence 5, mais dans un mélange d'^[6]Al et d'^[5]Al dans l'andalousite ou en présence d'^[4]Al dans des verres d'aluminosilicates de calcium [40]. La cohérence physique du spectre obtenu ne peut donc pas être entièrement vérifiée.

La méthode de MCR-ALS reste ici limitée du fait de l'incertitude sur les solutions identifiées. Bien qu'aucune incohérence majeure n'ait été détectée, l'attribution des composantes PC2 et PC3 aux composantes pures d'^[4]Al et d'^[5]Al ne peut pas être vérifiée. Les contributions d'un mélange de coordinences dans les composantes PC2 et PC3 ne peuvent pas être complètement exclues. En sachant cela, on fait l'hypothèse par la suite que la composante PC2 est attribuée à l'^[4]Al et que la composante PC3 est attribuée à l'^[5]Al.

L'évolution au cours de la température de la dérivée des concentrations des différentes composantes PC1, PC2 et PC3 en fonction du temps est représentée sur la figure 10.31. À partir de cette figure, on observe que le deuxième pic intense peu avant 600°C est attribué à l'augmentation de la concentration de la composante PC2. Ainsi, la première étape, autour de 500°C, pouvant être liée à la déshydroxylation/délamination de la kaolinite, pourrait s'accompagner d'une formation d'^[4]Al et d'^[5]Al. Tandis que la deuxième étape, pouvant être associée à la formation de métakaolinite, s'accompagnerait plutôt d'une transition des ^[6]Al vers des sites de coordinence 4. Le même travail a été réalisé sur le kaolin K1. Les 3 composantes principales (PC1', PC2', PC3') récupérées par MCR-ALS pour l'ensemble des données *in situ* collectées lors de la calcination du kaolin K1 entre 20 et 800°C sont représentées sur la figure 10.32a. Les profils de concentration associés à ces différentes composantes (PC1', PC2' et PC3') sont représentés sur la figure 10.32b. Chaque spectre peut être décrit comme la somme de chaque composante pure affectée de sa valeur de concentration. Le coefficient de corrélation R² des ajustements obtenus est supérieur à 0,99. Les composantes obtenues pour K1 et celles précédemment obtenues pour le kaolin de référence KGa-1b sont superposées

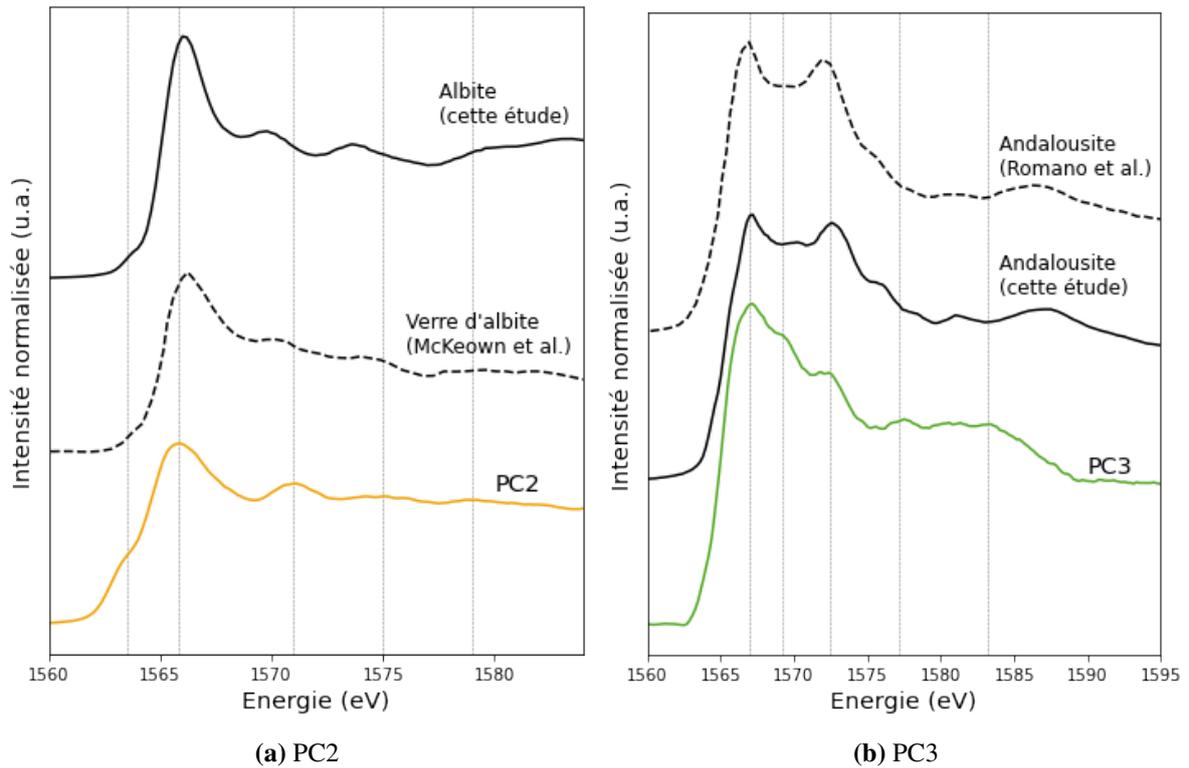


FIGURE 10.30 Comparaison des spectres XANES au seuil de K de Al des composantes principales PC2 et PC3 récupérées par MCR-ALS à partir des données *in situ* collectées lors de la calcination de KGa-1b (a) avec des spectres d'une référence d'albite et d'un verre d'albite [34], où Al est en coordination 4. (b) avec des spectres de deux andalousites [38], constituées d'un mélange d' $^{[6]}$ Al et d' $^{[5]}$ Al. Les spectres sont décalés en y pour une meilleure lisibilité.

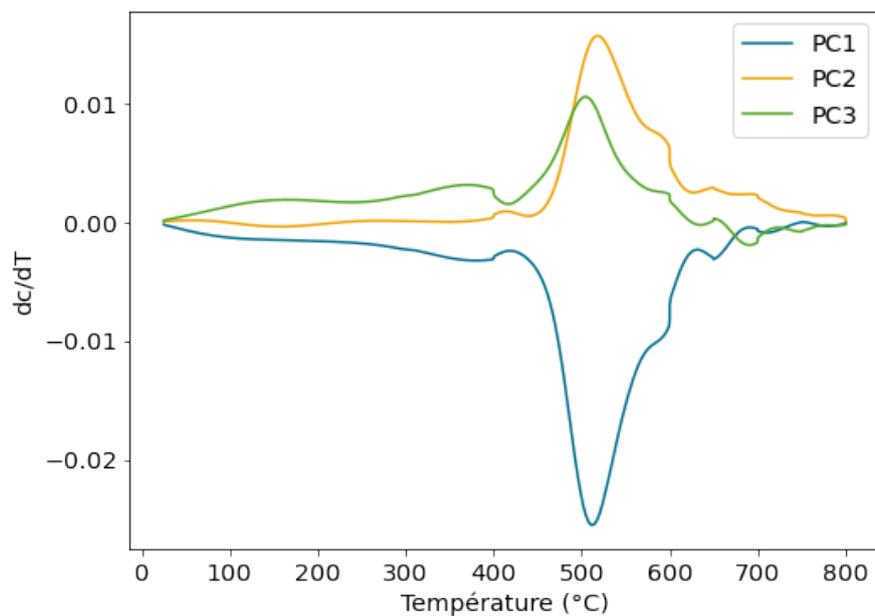


FIGURE 10.31 Dérivée de la concentration des différentes composantes PC1, PC2 et PC3 en fonction de la température de calcination.

sur la figure 10.33. Les spectres obtenus pour les deux kaolins sont très similaires. Les énergies des raies blanches et des autres pics du spectre ont la même énergie. Pour les mêmes raisons citées précédemment, on fait donc l'hypothèse par la suite que la composante PC2 est attribuée à l' $^{[4]}$ Al et que la composante PC3 est attribuée à l' $^{[5]}$ Al. Les concentrations des différentes composantes (voir figure 10.32b) suivent également la même évolution au cours de la température que pour le kaolin KGa-1b (voir figure 10.29b).

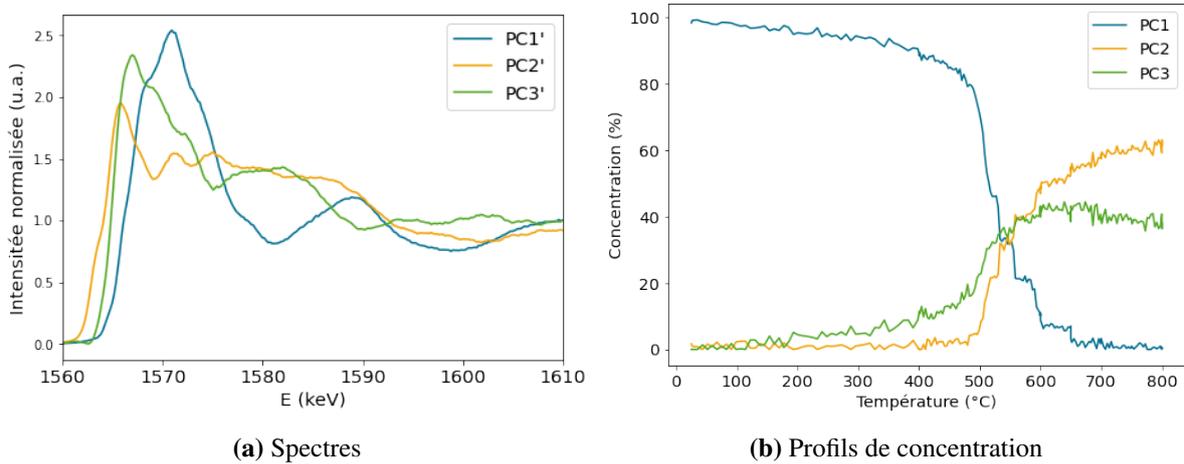


FIGURE 10.32 Spectres XANES au seuil K de Al des composantes principales (a) et évolution des profils de concentration associés (b), récupérés par MCR-ALS pour l'ensemble des données *in situ* collectées lors de la calcination du kaolin K1 entre 20 et 800°C. Les spectres ont été lissés afin de supprimer le bruit.

Les résultats obtenus ne sont pas en accord avec ceux de Lin et al. [17], qui observent uniquement de l'Al en coordinence 6 dans leur kaolin traité à 300°C, ou encore avec les résultats de Massiot et al. [12] qui font le même constat à 370°C et Hatakeyama et al. [41] à 350°C. Toutefois, il faut tout de même noter que les calcinations *in situ* dans notre étude ont été réalisées sous vide, ce qui peut considérablement affecter la cinétique de déshydroxylation de la kaolinite. Une étude précédente de Holt et al. (1962) a montré que le taux de déshydratation de la kaolinite diminuait linéairement avec la présence de vapeur d'eau, pour des températures comprises entre 380 et 440°C [42]. Toutes les études de quantifications des différentes espèces d'Al par RMN en fonction de la température de calcination de la kaolinite ont été réalisées à partir de 500°C [43, 22] ou 650°C [18]. Les études de Rocha et al. [43] et de Poussardin [22], s'accordent sur la présence prépondérante d' $^{[5]}$ Al (environ 4-5 %) par rapport à l' $^{[4]}$ Al (<1 %) à 500°C.

L'évolution des trois composantes, attribuées à l' $^{[4]}$ Al, l' $^{[5]}$ Al et l' $^{[6]}$ Al, au cours de la calcination des kaolins KGa-1b et K1 suivent toutefois des tendances similaires à celles obtenues par simulation par White et al. [44]. White et al. [44] ont modélisé une transition possible de la kaolinite vers une structure de métakaolinite par DFT (Density Functional Theory) en couplant les structures obtenues à des analyses expérimentales PDF (Pair Distribution Function) sur le

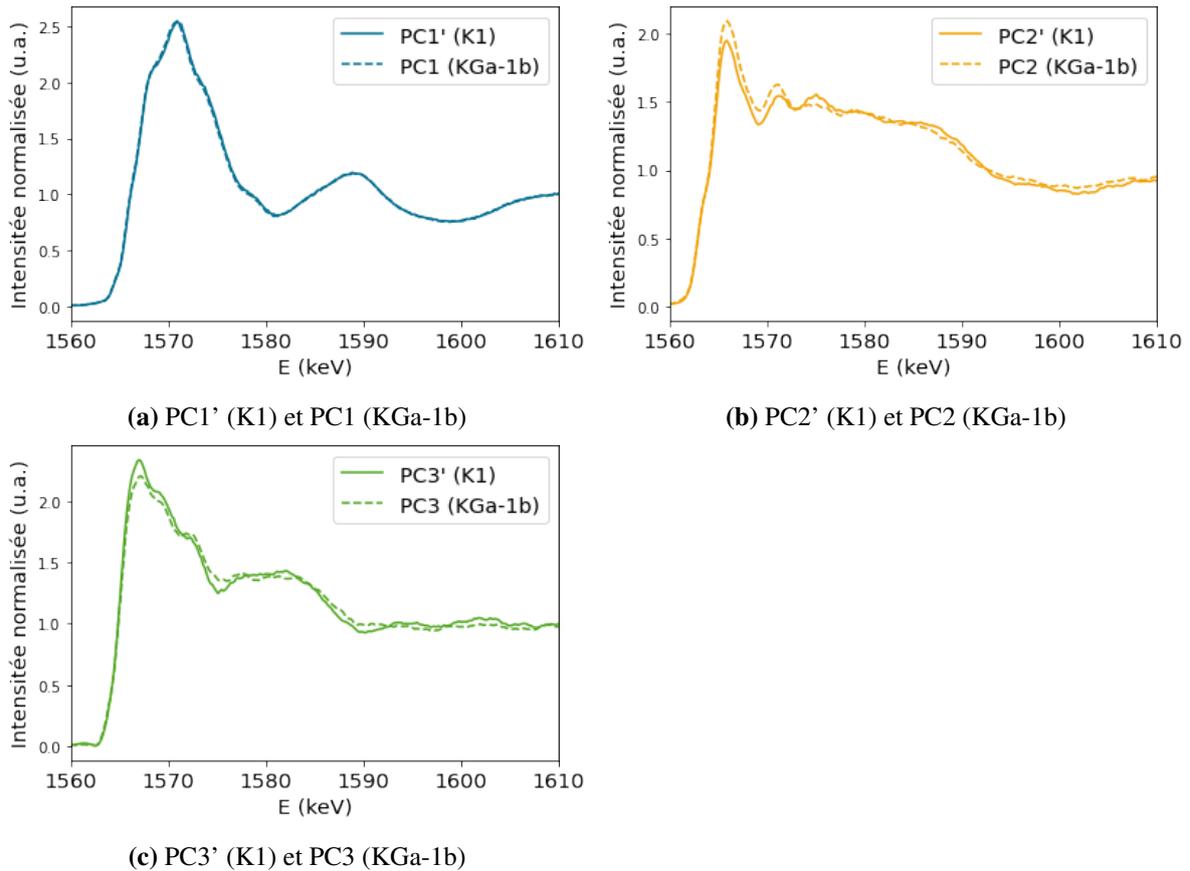


FIGURE 10.33 Comparaison des composantes principales récupérées par MCR-ALS pour l'ensemble des données *in situ* collectées lors de la calcination du kaolin KGa-1b (PC1, PC2 et PC3) et du kaolin K1 (PC1', PC2' et PC3') entre 20 et 800°C. Les spectres ont été lissés afin de supprimer le bruit.

kaolin de référence KGa-1b (voir figure 5.12, partie 5.1.4). Les premières étapes de déshydroxylation sont accompagnées d'une transformation des ^{61}Al en ^{51}Al . Les ^{41}Al apparaissent seulement dans un second temps. La quantité d' ^{41}Al continue d'augmenter à mesure que le processus de déshydroxylation se poursuit, tandis que la quantité d' ^{51}Al diminue. La même tendance est observée avec la simulation par dynamique moléculaire de Sperinck et al. [45]. Dans ces deux simulations, la baisse de la concentration d' ^{51}Al est toutefois beaucoup plus marquée que celle observée pour la composante PC3. Finalement, les proportions finales ($^{41}\text{Al} : ^{51}\text{Al} : ^{61}\text{Al}$) calculées sur la kaolinite complètement déshydroxylée sont assez proches de celles obtenues dans notre étude après calcination *in situ* (61 :38 :0) ((66 :31 :0) pour White et al. [44] et (74 :21 :3) pour Sperinck et al. [45]).

Application aux kaolins calcinés *ex-situ* en four flash et en four à moufle

Le spectre XANES au seuil K de Al du métakaolin KGa-1b_L800 (mesuré *ex-situ*) a été ajusté à partir des trois composantes obtenues par la méthode de MCR-ALS. La combinaison pondérée et linéaire des trois composantes PC1, PC2 et PC3, donne un spectre calculé (appelé le fit), que l'on compare au spectre expérimental. Ces spectres sont représentés sur la figure 10.34. À partir de cet ajustement, les concentrations relatives à chacune des composantes ont été obtenues. Celles-ci sont représentées dans le tableau 10.4,

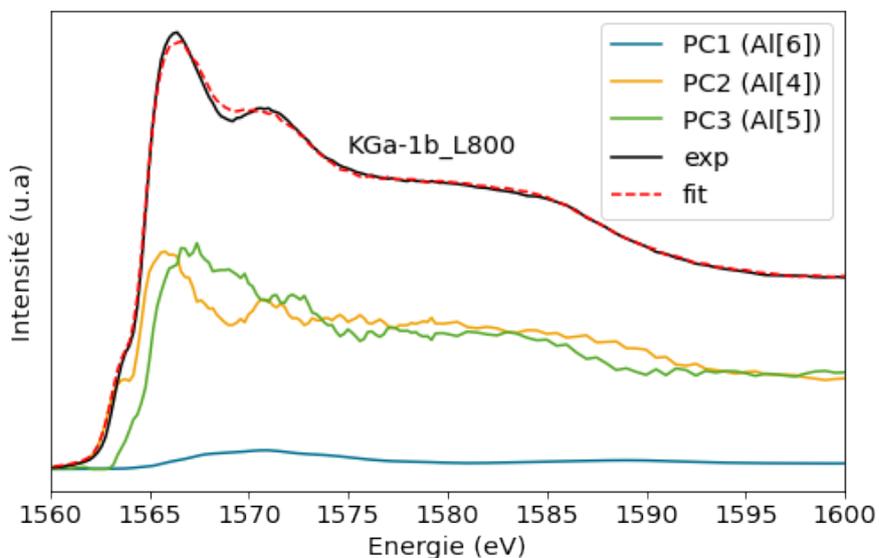


FIGURE 10.34 Ajustement du spectre XANES au seuil K de Al du métakaolin KGa-1b_L800, avec les trois composantes obtenues par MCR-ALS (PC1, PC2 et PC3). Le coefficient de corrélation R^2 de la courbe d'ajustement est égal 0,998.

Les spectres XANES au seuil K de Al des kaolins K1 calcinés en four flash (K1_F630 à K1_F800) et en four à moufle (K1_L800) (mesurés *ex-situ*) ont été ajustés de la même manière à partir des trois composantes (PC') obtenues. Les décompositions des spectres, en la somme d'une contribution de chaque composante PC1', PC2' et PC3', sont représentées sur la figure

TABLEAU 10.4 Proportions relatives d'^[4]Al, d'^[5]Al et d'^[6]Al obtenues pour les kaolins KGa-1b calcinés *ex et in situ* à partir des spectres RMN et XANES (MCR-ALS).

Échantillon	Méthode	Al[6]/PC1	Al[5]/PC3	Al[4]/PC2
KGa-1b_L800	RMN	4	25	72
KGa-1b_L800	XANES + MCR-ALS	4	47	49
KGa-1b calciné <i>in situ</i> (800°C)	XANES + MCR-ALS	0	38	61

10.35. Les concentrations relatives à chacune des composantes sont représentées dans le tableau 10.5. Une légère différence d'intensité de la raie blanche a été observée entre les spectres XANES du kaolin K1 mesuré *ex-situ* (sur la plaque de cuivre, voir figure 9.5, section 9.2.2) et celui mesuré *in situ* (installé sur le dispositif chauffant, voir figure 9.5 de la section 9.2.2).

Cette différence peut provenir du changement de configuration instrumentale (installation du four, changement d'échantillon) qui peut induire des différences au niveau de l'angle de rotation par rapport au détecteur. En fluorescence, quand un échantillon est épais et/ou très concentré en l'élément absorbeur, celui-ci peut être sujet à un phénomène d'auto-absorption, lié à la réabsorption des photons émis (fluorescence) par l'atome absorbeur. Ce phénomène a pour conséquence de baisser artificiellement l'intensité de la raie blanche et varie en fonction de l'angle de rotation de l'échantillon par rapport au détecteur. Pour pallier ce problème, une correction d'auto-absorption a été appliquée avec le logiciel *Athena* [46], en faisant varier les valeurs de l'angle, de façon à faire coïncider les deux spectres des kaolins crus K1. Les paramètres correctifs obtenus pour la mesure *ex-situ* ont ensuite été appliqués aux spectres des kaolins K1 calcinés, tandis que ceux obtenus pour la mesure *in situ* ont été appliqués aux composantes PC1', PC2' et PC3'.

On observe que les quantifications obtenues par MCR-ALS diffèrent des quantifications obtenues par RMN. Excepté pour les plus hautes températures de calcination (F750, F800 et L800), les proportions d'^[6]Al sont plus élevées par RMN (+4 à 13 %). Toutes températures confondues, les proportions d'^[4]Al obtenues par RMN sont plus élevées (+4 à 23 %) par rapport aux valeurs obtenues par MCR-ALS, tandis que la proportion d'^[5]Al est plus faible (-6 à -22 %).

La figure 10.36 représente les proportions d'^[4]Al, d'^[5]Al et d'^[6]Al estimés par RMN et par MCR-ALS pour les kaolins K1 calcinés en four flash (F630 à F800) et en four à moufle (L800), en faisant l'hypothèse que les composantes PC1', PC2' et PC3' obtenues par MCR-ALS correspondent respectivement à l'^[6]Al, l'^[4]Al et l'^[5]Al. Toutefois, on peut observer que l'évolution des proportions d'Al en coordonnée 4, 5 et 6 suit la même tendance pour les échantillons calcinés en four flash, qui est :

- une diminution de la proportion d'^[6]Al avec la température de calcination

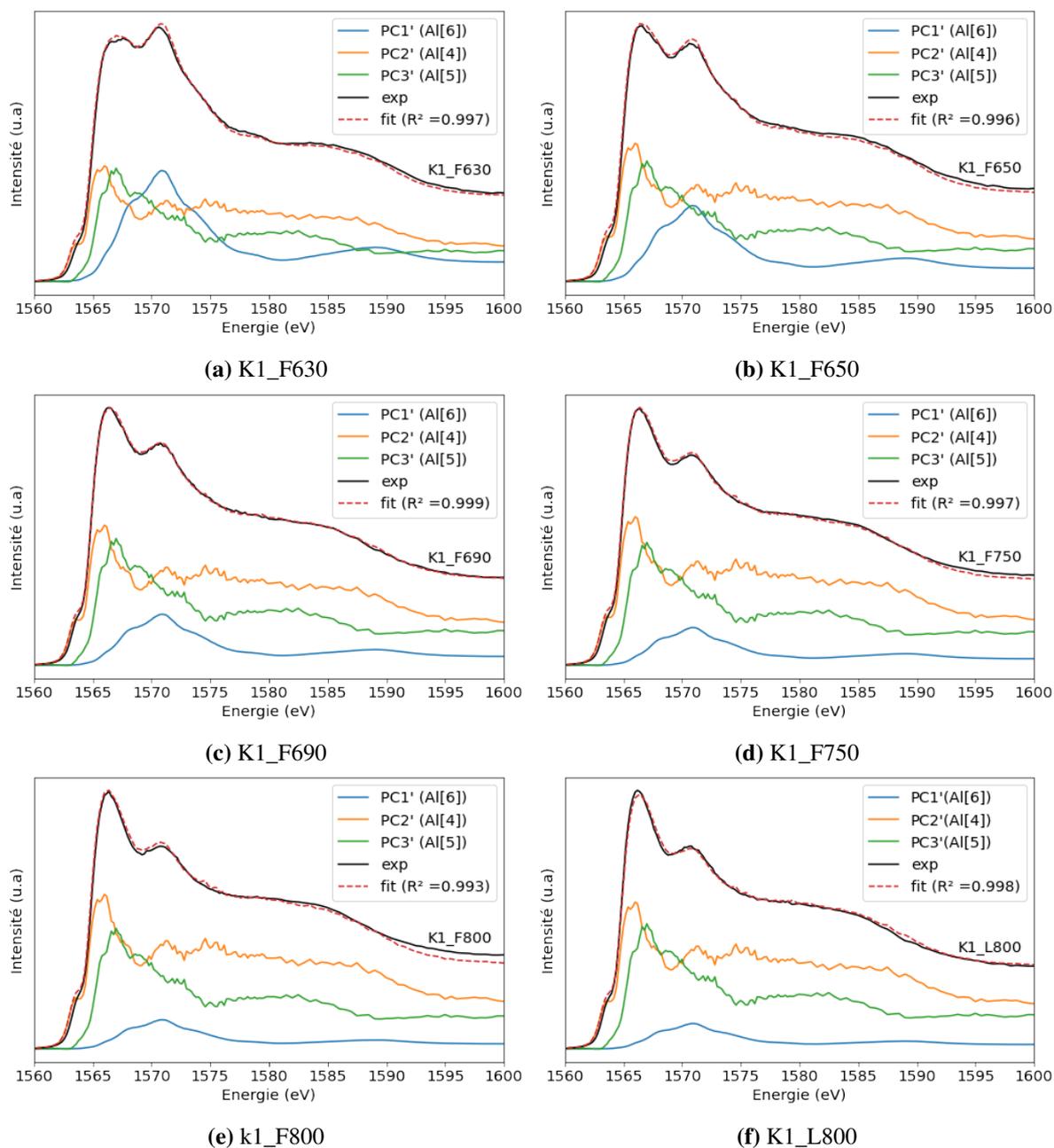


FIGURE 10.35 Ajustement des spectres XANES au seuil K de Al des kaolins K1 calcinés, avec les 3 composantes obtenues par MCR-ALS (PC1', PC2' et PC3').

TABLEAU 10.5 Proportions relatives d'^[4]Al, d'^[5]Al et d'^[6]Al obtenues pour les kaolins K1 calcinés *ex et in situ* à partir des spectres RMN et XANES (MCR-ALS).

Échantillon	Méthode	Al[6]/PC1	Al[5]/PC3	Al[4]/PC2
K1_F630	RMN	39	13	48
K1_F630	XANES + MCR-ALS	27	30	43
K1_F650	RMN	30	16	54
K1_F650	XANES + MCR-ALS	19	31	51
K1_F690	RMN	17	17	66
K1_F690	XANES + MCR-ALS	13	34	53
K1_F750	RMN	9	26	65
K1_F750	XANES + MCR-ALS	9	33	57
K1_F800	RMN	8	22	70
K1_F800	XANES + MCR-ALS	7	33	60
K1_L800	RMN	3	24	73
K1_L800	XANES + MCR-ALS	7	35	58
K1 calciné <i>in situ</i> (800°C)	XANES + MCR-ALS	1	41	58

- une augmentation de la proportion d'Al en coordinence 4 avec la température de calcination
- pas d'augmentation de la proportion d'Al en coordinence 5 entre 750 et 800°C. Toutefois, l'optimum d'^[5]Al obtenu pour K1_F750 n'est pas retrouvé par MCR-ALS. On constate plutôt un palier atteint dès 690°C.

Comparé à la RMN, les taux d'^[6]Al estimés par MCR-ALS pour K1_F630, K1_F650 et K1_F690 concordent mieux avec les taux de kaolinite restants dans les métakaolins estimés par ATG. En convertissant le taux d'^[6]Al (comme en 10.1.1) en pourcentage de kaolinite, en prenant en compte la quantité d'Al totale dans les échantillons, on obtient 28, 20 et 14 % de kaolinite dans les métakaolins K1_F630, K1_F650 et K1_F690. Ces valeurs sont proches de celles obtenues par ATG, respectivement égales à 33, 22 et 11%. Comme pour la RMN, une persistance d'^[6]Al (à hauteur de 4 à 9 %) est observée, y compris pour les métakaolins complètement déshydroxylés K1_F750, K1_F800 et K1_L800.

On constate également des différences, pour la même méthode de quantification (MCR-ALS) entre les métakaolins calcinés au four à moufle à 800°C (L800) et les métakaolins calcinés *in situ*. Ces différences sont plus importantes pour le kaolin KGa-1b (écart maximal de 12 %) que pour K1 (écart maximal de 6 %). Elles pourraient provenir de l'influence des paramètres de calcination, tels que la vitesse de chauffe, le chauffage par paliers ou en continu, ou encore la pression d'air résiduelle (sous vide ou non), sur les changements de coordinence de Al lors de la transformation de la kaolinite en métakaolinite. Mais elles pourraient également être liées à des perturbations du signal lié aux mesures en température, qui pourraient avoir

pour effet de diminuer l'intensité de la raie blanche. On peut également se demander si la correction appliquée aux spectres des kaolins K1 calcinés et aux composantes PC1', PC2' et PC3' n'aurait pas pour conséquence d'introduire un biais dans la quantification.

Du fait du caractère trop incertain des spectres résolus à partir de la MCR-ALS, seules les quantifications obtenues en RMN seront utilisées par la suite.

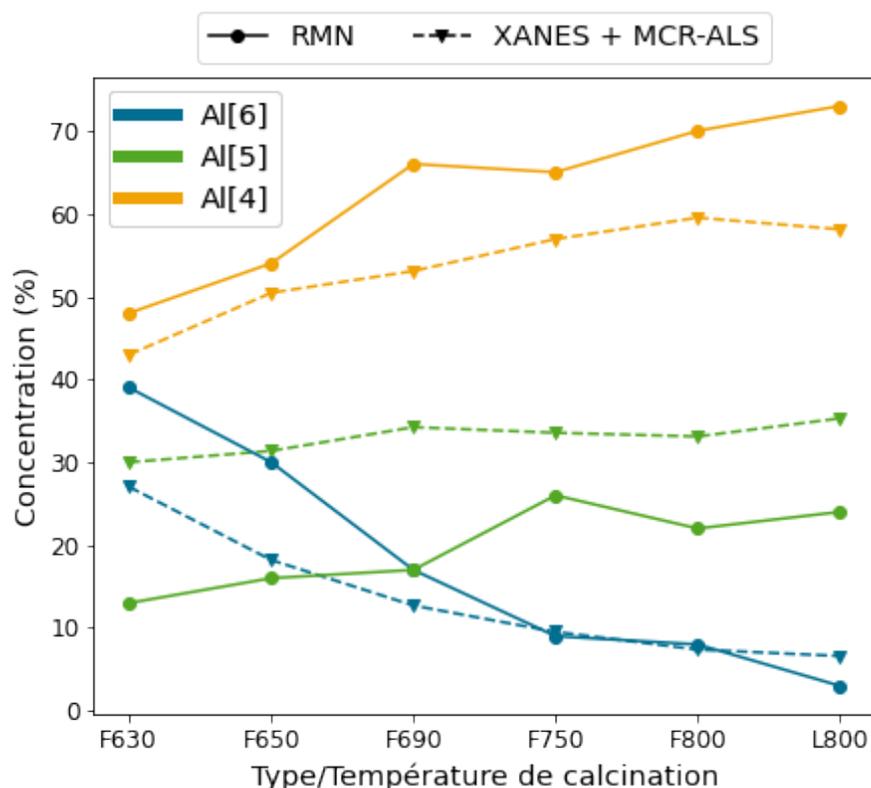


FIGURE 10.36 Comparaison des quantifications obtenues par RMN et par MCR-ALS pour les kaolins K1 calcinés en four flash (F630 à F800) et en four à moufle (L800), en faisant l'hypothèse que les composantes PC1', PC2' et PC3' obtenues par MCR-ALS correspondent respectivement à $1^{[6]}Al$, $1^{[4]}Al$ et $1^{[5]}Al$.

Bilan sur l'étude de l'environnement local de Al dans les kaolins au cours de la calcination

La RMN de Al^{27} et la spectroscopie XANES au seuil K de Al ont permis d'observer les modifications de l'environnement local autour de Al liées à la calcination et à la transformation de la kaolinite en métakaolinite.

Les spectres RMN des métakaolins indiquent la présence d' $^{[4]}Al$ et d' $^{[5]}Al$, en plus des $^{[6]}Al$ présents initialement dans les kaolins et qui perdurent dans les métakaolins. Un travail de décomposition spectrale a été réalisé afin de quantifier les proportions des différentes coordinences de Al dans les métakaolins. La présence d'Al dans des sites de coordinence 4 et 5 fortement distordus a été mise en évidence ($C_Q > 5.4$ MHz), avec une proportion d' $^{[4]}Al$ deux à trois fois plus élevée que celle d' $^{[5]}Al$. La proportion d' $^{[4]}Al$ augmente avec la température de calcination en four flash et la proportion d' $^{[5]}Al$ semble atteindre un optimum (pour K1) ou se stabiliser (pour K3) à 700°C. Finalement, les proportions d' $^{[4]}Al$, d' $^{[5]}Al$ et d' $^{[6]}Al$ semblent dépendre du type de kaolin (présence de phases autre que la kaolinite et/ou cristallinité) et du procédé de calcination (flash / four à moufle). Par ailleurs, une quantité mineure (3 à 10 %) d' $^{[6]}Al$ est détectée dans les métakaolins, bien que l'absence de kaolinite ait été constatée par DRX, ATG et IR-TF. Cette quantité d' $^{[6]}Al$ résiduelle est plus importante pour les métakaolins calcinés en four flash. Cette persistance d' $^{[6]}Al$ soulève de nouvelles questions quant à l'origine des phases porteuses de ces sites.

Pour la première fois, le suivi *in situ* de la transformation de la kaolinite en métakaolinite a été réalisé par spectroscopie XANES au seuil K de Al, sur une gamme de kaolins aux compositions minéralogiques variées. Des méthodes ont été développées afin de traiter et d'analyser les données XANES acquises *in situ* et une approche par une méthode de résolution spectrale MCR-ALS a été proposée.

Le suivi de l'avancement de la transformation de l'environnement local autour de Al a été calculé à partir des variations des spectres XANES acquis au cours de la calcination des kaolins entre 20 et 800°C. Cette étude a permis de fournir des preuves solides quant à l'existence

d'une transformation de la kaolinite en métakaolinite en au moins deux étapes distinctes. La première étape, identifiée autour de 550°C, pourrait être associée à la déshydroxylation et à la délamination de la kaolinite. La seconde, observée aux environs de 600°C, pourrait être interprétée comme la réorganisation de l'environnement local de l'aluminium liée à la formation de la métakaolinite. Ces observations sont en accord avec des modèles proposés dans la littérature [31, 32, 33]. Ils confirment le rôle clé de la température, de la vitesse de calcination, ainsi que du mode de chauffage (par paliers ou en continu) dans le processus de transformation structurale de la kaolinite en métakaolinite. Une fois de plus, l'impact du type de kaolin (présence de défauts cristallins et/ou de phases autre que la kaolinite) sur la cinétique de transformation a été clairement mis en évidence.

Finalement, la méthode MCR-ALS a permis de décomposer les spectres XANES des kaolins KGa-1b et K1 en trois composantes principales, dont les caractéristiques (pics, position de la raie blanche) pourraient suggérer une identification aux sites d'^[4]Al et d'^[5]Al dans le métakaolin. Des calculs de structure supplémentaires sont nécessaires afin de s'assurer de la cohérence physique et chimique des solutions obtenues. Bien que certaines limites aient été identifiées dans l'interprétation des résultats, cette nouvelle approche, encore jamais appliquée au cas de la kaolinite, offre une nouvelle perspective pour l'étude du mécanisme de transformation de la kaolinite en métakaolinite et de l'environnement local de l'Al au sein des métakaolins.

Points à retenir

- **Point important 1** : La métakaolinite présente une structure très désordonnée avec l'aluminium dans des sites distordus de coordinences 4 et 5. L'aluminium présente également dans le métakaolin une coordinence 6 que l'on peut penser résiduelle. Les proportions relatives de ces coordinences de l'Al dépendent de la composition minéralogique du matériau de départ (phases mineures et degré de cristallinité de la kaolinite) ainsi que du type de calcination.
- **Point important 2** : Le réarrangement structural de Al lors de la transformation de la kaolinite en métakaolinite semble s'effectuer en deux étapes distinctes à deux températures proches mais distinctes, vers 550°C déshydroxylation / délamination de la kaolinite, puis vers 600°C réarrangement structural et formation de la métakaolinite (amorphisation).
- **Point important 3** : Une question reste en suspens : la présence de la coordinence 6. Est-elle résiduelle et quelle en est son interprétation ?

Références de la partie C

- [1] Mattias EDÉN. “Update on ²⁷Al NMR Studies of Aluminosilicate Glasses”. In : *Annual Reports on NMR Spectroscopy*. T. 101. Elsevier, 2020, p. 285-410. ISBN : 978-0-12-820974-5. DOI : 10.1016/bs.arnmr.2020.07.002 (Cité en page 178).
- [2] Jean-Baptiste d’Espinose DE LACAILLERIE, Christian FRETIGNY et Dominique MASSIOT. “MAS NMR Spectra of Quadrupolar Nuclei in Disordered Solids: The Czjzek Model”. In : *Journal of Magnetic Resonance* 192.2 (juin 2008), p. 244-251. ISSN : 10907807. DOI : 10.1016/j.jmr.2008.03.001 (Cité en page 178).
- [3] Maxime YON et al. “Iterative Baseline Correction Algorithm for Dead Time Truncated One-Dimensional Solid-State MAS NMR Spectra”. In : *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 110 (déc. 2020), p. 101699. ISSN : 1527-3326. DOI : 10.1016/j.ssnmr.2020.101699. pmid : 33190062 (Cité en page 179).
- [4] Dominique MASSIOT et al. “Modelling One- and Two-Dimensional Solid-State NMR Spectra”. In : *Magnetic Resonance in Chemistry* 40.1 (2002), p. 70-76. ISSN : 1097-458X. DOI : 10.1002/mrc.984 (Cité en page 179).
- [5] Etienne BALAN. “First-Principles Study of the OH-stretching Modes of Gibbsite”. In : *American Mineralogist - AMER MINERAL* 91 (1^{er} jan. 2006), p. 115-119. DOI : 10.2138/am.2006.1922 (Cité en page 182).
- [6] G LANDROT. “FASTOSH: A Software to Process XAFS Data for Geochemical & Environmental Applications”. In : *Goldschmidt Abstracts* 1402 (2018) (Cité en pages 183, 185).
- [7] Joaquim JAUMOT et al. “A Graphical User-Friendly Interface for MCR-ALS: A New Tool for Multivariate Curve Resolution in MATLAB”. In : *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 76.1 (28 mars 2005), p. 101-110. ISSN : 0169-7439. DOI : 10.1016/j.chemolab.2004.12.007 (Cité en page 185).
- [8] Willem. WINDIG et Jean. GUILMENT. “Interactive Self-Modeling Mixture Analysis”. In : *Analytical Chemistry* 63.14 (15 juill. 1991), p. 1425-1432. ISSN : 0003-2700. DOI : 10.1021/ac00014a016 (Cité en page 185).
- [9] Andrea MARTINI et Elisa BORFECCHIA. “Spectral Decomposition of X-ray Absorption Spectroscopy Datasets: Methods and Applications”. In : *Crystals* 10.8 (8 août 2020), p. 664. ISSN : 2073-4352. DOI : 10.3390/cryst10080664 (Cité en page 185).

- [10] Alexey VORONOV et al. “Multivariate Curve Resolution Applied to in Situ X-ray Absorption Spectroscopy Data: An Efficient Tool for Data Processing and Analysis”. In : *Analytica Chimica Acta* 840 (20 août 2014), p. 20-27. ISSN : 0003-2670. DOI : 10.1016/j.aca.2014.06.050 (Cité en page 185).
- [11] Jacob (Theo) KLOPROGGE. “The Kaolin Group: Octahedral and Tetrahedral Sheets”. In : *Spectroscopic Methods in the Study of Kaolin Minerals and Their Modifications*. Sous la dir. de Jacob (Theo) KLOPROGGE. Springer Mineralogy. Cham : Springer International Publishing, 2019, p. 97-159. ISBN : 978-3-030-02373-7. DOI : 10.1007/978-3-030-02373-7_4 (Cité en page 189).
- [12] Dominique MASSIOT et al. “²⁷Al and ²⁹Si MAS NMR Study of Kaolinite Thermal Decomposition by Controlled Rate Thermal Analysis”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 78.11 (1995), p. 2940-2944. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1995.tb09067.x (Cité en pages 189, 198, 202-204, 221).
- [13] E. LIPPMAN, A. SAMOSON et M. MAGI. “High-Resolution Aluminum-27 NMR of Aluminosilicates”. In : *Journal of the American Chemical Society* 108.8 (avr. 1986), p. 1730-1735. ISSN : 0002-7863, 1520-5126. DOI : 10.1021/ja00268a002 (Cité en page 189).
- [14] Sung Keun LEE et al. “¹⁷O and ²⁷Al MAS and ³QMAS NMR Study of Synthetic and Natural Layer Silicates”. In : *Chemistry of Materials* 15.13 (1^{er} juill. 2003), p. 2605-2613. ISSN : 0897-4756. DOI : 10.1021/cm030165h (Cité en pages 189, 201).
- [15] João ROCHA et Jacek KLINOWSKI. “Solid-State NMR Studies of the Structure and Reactivity of Metakaolinite”. In : *Angewandte Chemie International Edition in English* 29.5 (1990), p. 553-554. DOI : 10.1002/anie.199005531 (Cité en pages 189, 203-205).
- [16] J. F. LAMBERT, W. S. MILLMAN et J. J. FRIPIAT. “Revisiting Kaolinite Dehydroxylation: A Silicon-29 and Aluminum-27 MAS NMR Study”. In : *Journal of the American Chemical Society* 111.10 (1^{er} mai 1989), p. 3517-3522. ISSN : 0002-7863. DOI : 10.1021/ja00192a005 (Cité en pages 189, 203, 204).
- [17] Xiongchao LIN et al. “MAS, STMAS and DQMAS NMR Studies of the Thermal Transformation of Kaolinite”. In : *Applied Magnetic Resonance* 44.9 (1^{er} sept. 2013), p. 1081-1094. ISSN : 1613-7507. DOI : 10.1007/s00723-013-0466-6 (Cité en pages 189, 203, 204, 221).
- [18] Franco ZUNINO et Karen SCRIVENER. “Reactivity of Kaolinitic Clays Calcined in the 650 °C–1050 °C Temperature Range: Towards a Robust Assessment of Overcalcination”. In : *Cement and Concrete Composites* 146 (fév. 2024), p. 105380. ISSN : 09589465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2023.105380 (Cité en pages 198, 203-205, 221).
- [19] M. PARIS. “The Two Aluminum Sites in the ²⁷Al MAS NMR Spectrum of Kaolinite: Accurate Determination of Isotropic Chemical Shifts and Quadrupolar Interaction

- Parameters”. In : *American Mineralogist* 99.2-3 (1^{er} fév. 2014), p. 393-400. ISSN : 0003-004X. DOI : 10.2138/am.2014.4607 (Cité en pages 199, 201).
- [20] Jonathan FAFARD, Vasiliy TERSKIKH et Christian DETELLIER. “Solid-State ¹H and ²⁷Al NMR Studies of DMSO-kaolinite Intercalates”. In : *Clays and Clay Minerals* 65 (1^{er} juin 2017), p. 206-219. DOI : 10.1346/CCMN.2017.064060 (Cité en page 199).
- [21] David L. BISH. “Rietveld Refinement of the Kaolinite Structure at 1.5 K”. In : *Clays and Clay Minerals* 41.6 (déc. 1993), p. 738-744. ISSN : 0009-8604, 1552-8367. DOI : 10.1346/CCMN.1993.0410613 (Cité en page 201).
- [22] Victor POUSSARDIN. “La Palygorskite Calcinée Comme Ajout Cimentaire : Une Étude Comparative Avec Le Métakaolin”. In : *Academic Journal of Civil Engineering* 40.1 (15 mai 2022). ISSN : 2680-1000. DOI : 10.26168/ajce.40.1.87 (Cité en pages 202-205, 221).
- [23] João ROCHA. “Single- and Triple-Quantum ²⁷Al MAS NMR Study of the Thermal Transformation of Kaolinite”. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 103.44 (nov. 1999), p. 9801-9804. ISSN : 1520-6106, 1520-5207. DOI : 10.1021/jp991516b (Cité en pages 203, 204).
- [24] Hongping HE et al. “The Influence of Random Defect Density on the Thermal Stability of Kaolinites”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 88.4 (2005), p. 1017-1019. ISSN : 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1551-2916.2005.00194.x (Cité en page 204).
- [25] P. ILDEFONSE et al. “Aluminium X-ray Absorption Near Edge Structure in Model Compounds and Earth’s Surface Minerals”. In : *Physics and Chemistry of Minerals* 25.2 (27 jan. 1998), p. 112-121. ISSN : 0342-1791, 1432-2021. DOI : 10.1007/s002690050093 (Cité en pages 206, 219).
- [26] Noel Essey N’GUESSAN et al. “Role of Cations on the Dissolution Mechanism of Kaolinite in High Alkaline Media”. In : *Applied Clay Science* 205 (mai 2021), p. 106037. ISSN : 01691317. DOI : 10.1016/j.clay.2021.106037 (Cité en page 206).
- [27] Camille RIVARD et al. “Combination of Multi-Scale and Multi-Edge X-ray Spectroscopy for Investigating the Products Obtained from the Interaction between Kaolinite and Metallic Iron in Anoxic Conditions at 90 °C”. In : (2013), p. 19 (Cité en pages 206, 219).
- [28] Claire E. WHITE et al. “The Use of XANES to Clarify Issues Related to Bonding Environments in Metakaolin: A Discussion of the Paper S. Sperinck et al., “Dehydroxylation of Kaolinite to Metakaolin—a Molecular Dynamics Study,” *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 2118–2125”. In : *J. Mater. Chem.* 21.19 (2011), p. 7007-7010. DOI : 10.1039/C1JM10379B (Cité en pages 206, 207).
- [29] L. ANDRINI et al. “Extended and Local Structural Description of a Kaolinitic Clay, Its Fired Ceramics and Intermediates: An XRD and XANES Analysis”. In : *Applied Clay Science* 124–125 (1^{er} mai 2016), p. 39-45. ISSN : 0169-1317. DOI : 10.1016/j.clay.2016.01.049 (Cité en pages 206, 207).

- [30] “Calcination Products of Gibbsite Studied by X-ray Diffraction, XPS and Solid-State NMR”. In : *Journal of Solid State Chemistry* 215 (1^{er} juill. 2014), p. 8-15. ISSN : 0022-4596. DOI : 10.1016/j.jssc.2014.03.019 (Cité en page 207).
- [31] Petr PTÁČEK et al. “Kinetics and Mechanism of Three Stages of Thermal Transformation of Kaolinite to Metakaolinite”. In : *Powder Technology* 264 (1^{er} sept. 2014), p. 439-445. ISSN : 0032-5910. DOI : 10.1016/j.powtec.2014.05.047 (Cité en pages 216, 230).
- [32] Imane DAOU et al. “Probing the Dehydroxylation of Kaolinite and Halloysite by In Situ High Temperature X-ray Diffraction”. In : *Minerals* 10.5 (25 mai 2020), p. 480. ISSN : 2075-163X. DOI : 10.3390/min10050480 (Cité en pages 216, 230).
- [33] J. HINDAR et al. “Investigation of Some Kaolines by Simultaneous DTA/TG and Thermosonimetry”. In : *Thermal Analysis: Vol. 2 Inorganic Chemistry/Metallurgy Earth Sciences Organic Chemistry/Polymers Biological Sciences/Medicine/Pharmacy*. Sous la dir. de W. HEMMINGER. Basel : Birkhäuser, 1980, p. 313-318. ISBN : 978-3-0348-6736-8. DOI : 10.1007/978-3-0348-6736-8_49 (Cité en pages 216, 230).
- [34] D. A. MCKEOWN, G. A. WAYCHUNAS et G. E. BROWN. “EXAFS Study of the Coordination Environment of Aluminum in a Series of Silica-Rich Glasses and Selected Minerals within the Na₂OAl₂O₃SiO₂ System”. In : *Journal of Non-Crystalline Solids* 74.2 (1^{er} nov. 1985), p. 349-371. ISSN : 0022-3093. DOI : 10.1016/0022-3093(85)90079-1 (Cité en pages 218, 220).
- [35] Dien LI et al. “Al K-edge XANES Spectra of Aluminosilicate Minerals”. In : *American Mineralogist* 80.5-6 (1^{er} juin 1995), p. 432-440. ISSN : 0003-004X. DOI : 10.2138/am-1995-5-602 (Cité en page 219).
- [36] C. S. DOYLE et al. “XANES Studies at the Al K-edge of Aluminium-Rich Surface Phases in the Soil Environment”. In : *Journal of Synchrotron Radiation* 6.3 (1^{er} mai 1999), p. 621-623. ISSN : 0909-0495. DOI : 10.1107/S0909049598015568 (Cité en page 219).
- [37] Gabriele GIULI et al. “Aluminium Coordination in Tektites: A XANES Study”. In : *American Mineralogist* 85.9 (1^{er} août 2000), p. 1172-1174. ISSN : 1945-3027. DOI : 10.2138/am-2000-8-908 (Cité en page 219).
- [38] Claudia ROMANO et al. “Effect of Aluminum on Ti-coordination in Silicate Glasses: A XANES Study”. In : *American Mineralogist* 85.1 (jan. 2000), p. 108-117. ISSN : 0003-004X. DOI : 10.2138/am-2000-0112 (Cité en pages 219, 220).
- [39] M. GEHLEN et al. “Unraveling the Atomic Structure of Biogenic Silica: Evidence of the Structural Association of Al and Si in Diatom Frustules”. In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 66.9 (1^{er} mai 2002), p. 1601-1609. ISSN : 0016-7037. DOI : 10.1016/S0016-7037(01)00877-8 (Cité en page 219).
- [40] D.R. NEUVILLE et al. “Environments around Al, Si, and Ca in Aluminate and Aluminosilicate Melts by X-ray Absorption Spectroscopy at High Temperature”. In :

- American Mineralogist* 93.1 (1^{er} jan. 2008), p. 228-234. ISSN : 0003-004X. DOI : 10.2138/am.2008.2646 (Cité en page 219).
- [41] Moriaki HATAKEYAMA et al. “Characterization of Heat-Treated Synthetic Imogolite by 27 AlMAS and 27 AlMQMAS Solid-State NMR”. In : *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 84 (13 oct. 2010), p. 656-659. DOI : 10.1246/bcsj.20100291 (Cité en page 221).
- [42] J. Birch HOLT, Ivan B. CUTLER et Milton E. WADSWORTH. “Rate of Thermal Dehydration of Kaolinite in Vacuum”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 45.3 (mars 1962), p. 133-136. ISSN : 0002-7820, 1551-2916. DOI : 10.1111/j.1151-2916.1962.tb11101.x (Cité en page 221).
- [43] João ROCHA et Jacek KLINOWSKI. “²⁹Si and ²⁷Al Magic-angle-spinning NMR Studies of the Thermal Transformation of Kaolinite”. In : *Physics and Chemistry of Minerals* 17 (1990), p. 179-186 (Cité en page 221).
- [44] Claire E. WHITE et al. “Density Functional Modeling of the Local Structure of Kaolinite Subjected to Thermal Dehydroxylation”. In : *The Journal of Physical Chemistry A* 114.14 (15 avr. 2010), p. 4988-4996. ISSN : 1089-5639, 1520-5215. DOI : 10.1021/jp911108d (Cité en pages 221, 223).
- [45] Shani SPERINCK et al. “Dehydroxylation of Kaolinite to Metakaolin—a Molecular Dynamics Study”. In : *J. Mater. Chem.* 21.7 (2011), p. 2118-2125. DOI : 10.1039/C0JM01748E (Cité en page 223).
- [46] B. RAVEL et M. NEWVILLE. “ATHENA, ARTEMIS, HEPHAESTUS: Data Analysis for X-ray Absorption Spectroscopy Using IFEFFIT”. In : *Journal of Synchrotron Radiation* 12.4 (1^{er} juill. 2005), p. 537-541. ISSN : 0909-0495. DOI : 10.1107/S0909049505012719 (Cité en page 224).

PARTIE D

ÉTUDE DE LA RÉACTIVITÉ POUZZOLANIQUE DES MÉTAKAOLINS

Cette partie est consacrée à l'étude de la réactivité pouzzolanique des métakaolins (précédemment étudiés dans les parties B et C) à travers deux types d'essais. Les essais R3 de calorimétrie isotherme et les essais de résistance mécanique en compression sur mortiers. Le premier chapitre (chapitre 10) introduit les essais R3 précédemment cités et présente un bref état de l'art sur l'évaluation de la réactivité pouzzolanique des MHP. Le chapitre 11 présente les matériaux et les méthodes utilisées pour la mise en œuvre expérimentale de cette étude. À l'issue de cette partie, dans le chapitre 12, il s'agira de faire le lien entre les propriétés des métakaolins (composition minéralogique, surface spécifique, environnement local autour de Al) et leur réactivité pouzzolanique, en se concentrant pour finir sur l'identification du rôle de l'aluminium dans cette réactivité.

Chapitre 11

L'évaluation de la réactivité pouzzolanique : focus sur la méthode R3

De nombreuses méthodes existent pour estimer la réactivité d'un matériau à hydraulicité potentielle (MHP), et donc son aptitude à être utilisé en tant que constituant principal autre que le clinker dans les ciments, se manifestant par sa capacité à réagir avec les éléments présents dans l'environnement réactionnel du ciment pour former des hydrates liants via la réaction pouzzolanique. Cette réactivité pouzzolanique se mesure généralement à 28 jours.

Or, comme abordés précédemment, beaucoup de mécanismes interviennent dans la réaction pouzzolanique : parmi eux, la dissolution des phases réactives et la formation des hydrates. Ces mécanismes dépendent des propriétés physiques et chimiques des matériaux utilisés et peuvent avoir une influence sur les propriétés finales du matériau hydraté. Ainsi, plusieurs paramètres peuvent être corrélés au degré d'avancement de la réaction. En prenant en compte tous ces aspects, de très nombreuses méthodes peuvent permettre d'estimer de manière plus ou moins précise la réactivité pouzzolanique des MHP.

Estimer la réactivité pouzzolanique d'un matériau revient à mesurer le degré de la réaction pouzzolanique dans le système ciment-MHP. Plusieurs études ont répertorié les différentes méthodes de mesures de l'avancement de la réaction, ainsi que leurs avantages, limites et inconvénients [1, 2, 3, 4]. Les méthodes sont plus ou moins adaptées en fonction du matériau étudié. Elles sont généralement classées en deux groupes selon qu'elles soient directes ou indirectes.

Les méthodes directes permettent de mesurer directement le degré d'avancement de la réaction pouzzolanique. Il existe plusieurs sortes de méthodes directes : celles qui permettent de quantifier directement la proportion de matériau n'ayant pas réagi dans le système (et par conséquent, de quantifier les phases ayant réagi) (dissolution sélective, DRX, MEB, ...) et celles qui permettent de calculer la quantité de portlandite Ca(OH)_2 consommée par la réaction

pouzzolanique (Essai Chapelle [5], test de Frattini [6] . . .). Les méthodes indirectes peuvent être basées sur la mesure d'une propriété du matériau responsable de l'activité pouzzolanique (quantité de silice réactive par exemple) ou sur les mesures de propriétés physiques indicatrices d'une activité pouzzolanique (résistance mécanique, calorimétrie . . .). Seules les techniques utilisées dans le cadre de cette étude seront explicitées par la suite.

11.1 Mesure de la résistance mécanique en compression sur mortiers

La mesure de la réactivité d'un ciment pouzzolanique ou de type LC3 peut être indirectement évaluée au travers de la résistance à la compression d'un mortier (ciment + sable + eau) formulé à partir de ce ciment, sur des éprouvettes normalisées (selon la norme européenne EN 196-1 [7]). C'est la mesure la plus souvent réalisée dans les études de réactivité, car la résistance mécanique est un critère fondamental pour l'utilisation de ces matériaux. L'indice d'activité pouzzolanique est défini comme étant le rapport entre la résistance mécanique à la compression d'un mortier avec un certain pourcentage d'ajout de MHP et la résistance mécanique à la compression au même âge d'un mortier de référence contenant uniquement du ciment Portland. La mesure de référence utilisée pour la caractérisation des ciments Portland est la résistance normale à 7 ou 28 jours. Pour le cas des ciments pouzzolaniques, des mesures jusqu'à 28 ou 90 jours sont souvent nécessaires, car la réaction pouzzolanique est plus lente et a tendance à avoir un effet plus tardif sur le développement des résistances mécaniques du ciment. Les mesures sont donc parfois très longues, ce qui est un inconvénient majeur de ces méthodes. Face à l'utilisation croissante des MHP, il est nécessaire de développer des techniques de caractérisation plus rapides, permettant de prédire quantitativement et avec certitude les propriétés mécaniques des ciments formulés à partir de ces matériaux.

11.2 La méthode R3

Les essais R3 (Rapid, Relevant, Reliable), récemment développés par les travaux de F. Avet [8], sont des méthodes de mesures indirectes de la réactivité. Il existe deux types d'essais R3 : la méthode R3 par mesure de l'eau liée et la méthode R3 mesure de la chaleur dégagée par calorimétrie isotherme. Seule cette dernière méthode sera développée et utilisée dans cette étude, dans la partie suivante. Elle consiste à mesurer la réactivité d'un MHP à partir de la mesure de la chaleur dégagée par une pâte modèle, placée à 40°C pendant 7 jours.

Ces essais reposent sur l'utilisation d'un système modèle simplifié, reproduisant le milieu réactionnel d'un ciment, et visant à isoler la réaction pouzzolanique du MHP de celle de l'hydratation du clinker. Le système est composé du MHP à tester, de portlandite Ca(OH)_2 , ainsi que de calcaire CaCO_3 dans le cas où l'on souhaiterait reproduire l'environnement

réactionnel d'un ciment de type LC3 (calcaire-clinker-MHP). À ce mélange de poudre s'ajoute une solution d'hydroxyde de potassium KOH et de sulfate de potassium K_2SO_4 . Les ajouts d'alcalins et sulfates ont pour but de se rapprocher du pH de la solution interstitielle du ciment afin d'accélérer la réaction pouzzolanique du MHP, ainsi que de favoriser la formation d'hydrates similaires à ceux obtenus avec un ciment LC3 (C-A-S-H, ettringite, phases AFm) [8]. Dans le cas des essais R3 appliqués aux métakaolins pour la formulation de ciments de type LC3, les proportions de métakaolin et de calcaire sont fixées à 2 : 1, les mêmes que celles utilisées dans les ciments de type LC3-50 (50 % de ciment CEM I, 30 % de métakaolin et 15 % de calcaire). Le rapport massique eau/solide de 1.2 est utilisé afin de favoriser la réaction d'hydratation de la pâte et de permettre une consistance fluide et homogène du mélange. La quantité de portlandite a été définie de façon à ce que celle-ci soit en excès afin de ne pas limiter la réaction pouzzolanique du métakaolin [9].

De nombreuses phases d'essais inter-laboratoires ont été conduites par la RILEM (Réunion Internationale des Laboratoires et Experts des Matériaux), afin de mettre en place, d'optimiser et valider les essais R3 [10, 11, 12].

Les essais R3 se veulent de répondre aux critères suivants :

- **Rapidité** : ce sont des essais relativement rapides, dont les premiers résultats peuvent déjà être corrélés aux résistances mécaniques d'un ciment de type PPC30 (70 % de CEMI/30 % de métakaolin) jusqu'à 90 jours, en seulement un jour [8]. Dans les normes internationales [13] et européennes, ces essais sont conduits entre 7 et 8 jours.
- **Pertinence** : ces méthodes sont applicables à tous les matériaux à hydraulité potentielle (matériaux à hydraulité latente et matériaux pouzzolaniques). Une des plus grosses difficultés dans le développement d'une méthode efficace réside dans le fait que les MHP sont de natures très différentes et que leurs propriétés et compositions varient fortement. Certaines méthodes ont permis de mesurer des valeurs de réactivité en corrélation avec les performances mécaniques, lorsque celles-ci sont appliquées à un même type de matériau. Mais les méthodes traditionnelles (telles que le test de Frattini [6] ou l'essai Chapelle modifié [14]) échouent lorsqu'il s'agit de comparer une large variété de matériaux pouzzolaniques et surtout lorsqu'il s'agit de comparer les matériaux pouzzolaniques aux matériaux à hydraulité latente, de natures très différentes [10, 15]. Ce propos est parfaitement illustré sur la figure 11.1, où l'on peut voir l'évolution des coefficients de corrélation de ces méthodes (par rapport à la résistance en compression des ciments à 28 jours) en fonction de la prise en compte ou non de l'ensemble des MHP (avec ou sans laitiers).
- Les nouvelles méthodes R3 semblent répondre à cette problématique. Ces essais sont également reproductibles et faciles à mettre en place [10].
- **Fiabilité** : Ces essais permettent de prédire avec précision les résistances mécaniques développées par le matériau, comme illustré sur la figure 11.1.

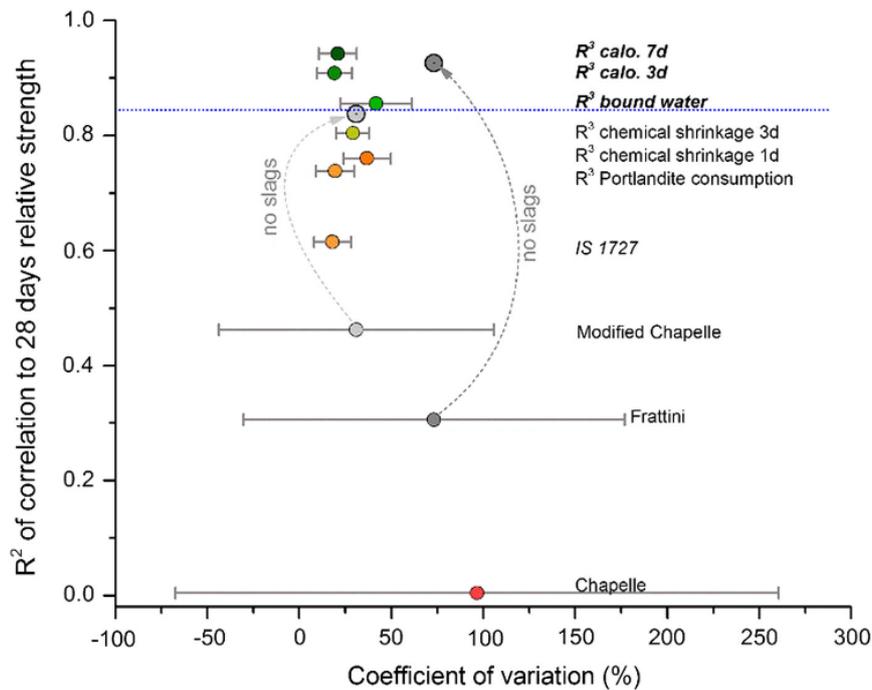


FIGURE 11.1 Corrélation avec la résistance mécanique à 28 jours des différentes méthodes de mesure de la réactivité des MHP. Les flèches grises en pointillés indiquent l'amélioration de la corrélation pour les tests de Frattini et Chapelle modifié en excluant les laitiers. [16]

Les résultats des essais R3 par calorimétrie isotherme appliqués à une large gamme de matériaux à hydraulicité potentielle sont illustrés sur la figure 11.2. Les résistances mécaniques relatives des ciments PPC30 (30 % de MHP et 70 % de CEMI) à 28 jours sont fortement corrélées aux résultats des dégagements de chaleur à 7 jours obtenus par calorimétrie isotherme à 40°C. Il faut noter toutefois que les mékaolins semblent se comporter différemment par rapport aux autres MHP, avec des valeurs de chaleur cumulée plus élevées pour des résistances mécaniques équivalentes. Cette corrélation s'applique également aux ciments de type LC3-50 [8], qui seront étudiés dans le cadre de cette étude.

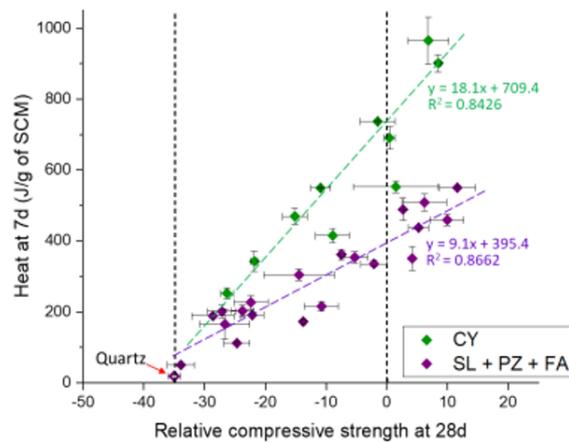


FIGURE 11.2 Corrélation entre les essais R3 de calorimétrie isotherme sur différents MHP (CY : kaolins calcinés, SL : laitiers de haut fourneau, PZ : Pouzzolanes naturelles, FA : cendres volantes) et les mesures de résistances mécaniques relatives en compression à 28j des ciments PPC30 par rapport à un ciment CEM I 42.5 N/R [12]

Chapitre 12

Approche méthodologique pour l'étude de la réactivité des métakaolins

Dans le cadre de l'étude de la réactivité des métakaolins, la méthode R3 par calorimétrie isotherme à 40°C a été utilisée, et des essais mécaniques en compression sur des mortiers LC3-55 (55 % de CEMI, 30 % de métakaolin et 15 % de calcaire) ont été réalisés. Avant les essais, les métakaolins calcinés en four flash ont été broyés de façon à ce que la taille des particules soit uniforme au sein de l'échantillon. La figure 12.1 résume le protocole expérimental mis en place pour cette étude.

12.1 Préparation des métakaolins : broyage post-calcination

Le broyage a été réalisé par un prestataire industriel à l'aide d'un broyeur à jets d'air opposés. Un contrôle de la granularité a été déterminé par granulométrie laser en voie sèche par le prestataire, afin de viser une granularité identique pour l'ensemble des kaolins calcinés en four flash. Une valeur de D50 d'environ 3 µm a été visée, ce qui correspond à la valeur D50 de l'échantillon le plus fin. Pour les échantillons calcinés en four flash, dont la valeur de D50 était déjà proche de la valeur cible, aucun broyage n'a été réalisé. C'est le cas des métakaolins K2_F630, K2_F690 et K2_F750. La répartition des tailles de particules et la surface spécifique (BET) des échantillons étudiés dans le cadre des essais de réactivité sont résumées dans le tableau 12.1. Il faut noter que les analyses par granulométrie laser en voie sèche réalisées par le prestataire industriel sur les échantillons non broyés diffèrent fortement des analyses réalisées par voie humide dans la section 7.3 (voir tableau 7.6). Pour les métakaolins K2_F630 et K2_F750, des valeurs de D50 respectivement égales à 8.0 et 11.0 µm ont été mesurées par *SD Tech* en voie humide, contre 2.9 et 3.5 µm en voie sèche à l'*ICB*. Il apparaît nécessaire d'organiser des essais croisés entre les laboratoires et les techniques expérimentales utilisées afin de déterminer l'origine de ces différences.

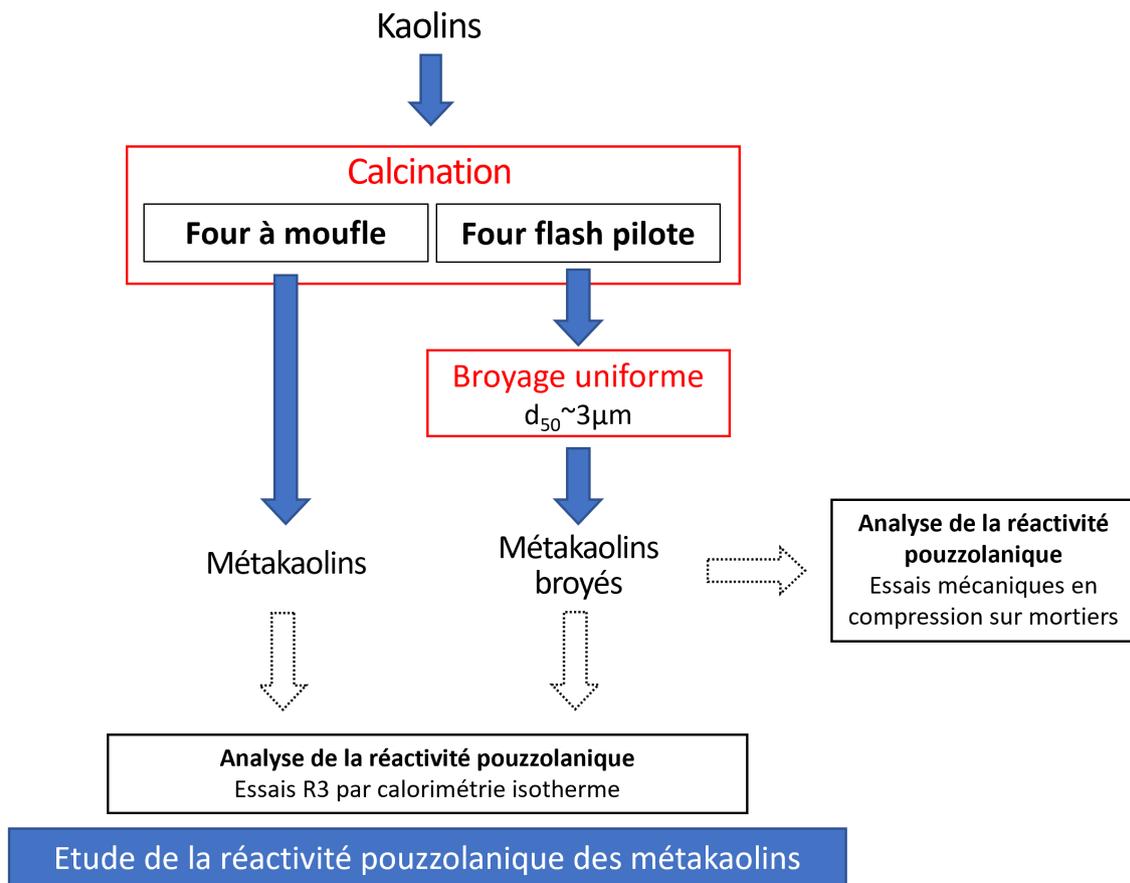


FIGURE 12.1 Schéma du protocole expérimental mis en place pour l'étude de la réactivité pozzolanique des métakaolins.

TABLEAU 12.1 Surface spécifique BET et distribution de tailles de particules des métakaolins étudiés dans le cadre des essais de réactivité. L'analyse du kaolin K5 est en cours.

	Broyage post-calcination	Surface spécifique BET (m²/g)	D10 (μm)	D50 (μm)	D90 (μm)
KGa1b_L800	non	10,8	1,1	3,8	20,1
KGa-2_L800	non	19,6	1,3	6,3	21,2
K1_F630	oui	21,8	0,8	2,5	6,8
K1_F650	oui	22,3	0,8	2,8	7,7
K1_F690	oui	22,4	0,8	3,2	11,2
K1_F750	oui	22	0,8	2,7	8,5
K1_F800	oui	20,4	0,9	3,0	10,2
K1_L800	non	19,5	2,0	15,7	76,4
K2_F630	non	16,8	0,8	2,9	8,4
K2_F650	non	16,6	0,8	3,1	8,7
K2_F690	non	17,5	0,8	3,1	9,6
K2_F750	non	17,1	0,8	3,5	12,4
K2_F800	oui	17,4	0,7	2,8	7,3
K2_L800	non	14,9	1,2	7,3	61,6
K3_F630	oui	20,1	0,8	3,2	9,8
K3_F650	oui	20,0	0,8	3,3	9,4
K3_F690	oui	21,6	0,7	3,0	8,4
K3_F750	oui	19,8	0,7	3,0	8,3
K3_F800	oui	21,2	0,7	3,2	9,5
K3_L800	non	18,6	2,5	28,9	113,8
K4_F630	oui	26,8	0,7	2,9	9,3
K4_F650	oui	25,0	0,7	2,8	8,9
K4_F690	oui	24,1	0,7	2,8	8,3
K4_F750	oui	24,5	0,7	3,1	12,5
K4_F800	oui	22,4	0,7	3,1	9,1
K4_L800	non	73,7	1,5	25,1	89,3
K5_F630	oui	25,9	0,9	3,1	7,5
K5_F650	oui	25,2	0,8	2,8	6,9
K5_F690	oui	26,6	0,9	2,9	6,7
K5_F750	oui	25,9	0,9	3,0	6,9
K5_F800	oui	23,3	0,7	2,7	6,4
K5_L800	non	20,8			

Après l'étape de broyage post-calcination, les échantillons étudiés ont tous des tailles de particules très similaires. Sur tout l'échantillonnage des métakaolins "flash" étudiés, on mesure des valeurs de D_{50} de $3.0 \pm 0.2 \mu\text{m}$, des valeurs de D_{10} de $0.8 \pm 0.1 \mu\text{m}$ et des valeurs de D_{90} de $8.8 \pm 1.7 \mu\text{m}$. Les figures 12.3 indiquent une répartition unimodale de la taille des particules centrées autour de $3 \mu\text{m}$. On peut donc considérer que la taille de particules est homogène au sein de l'échantillon des métakaolins "flash" après l'étape de broyage.

Pour tous les kaolins calcinés, hormis K4, le broyage a pour effet d'augmenter la surface spécifique BET, comme représenté sur la figure 12.2. Pour K4_F630, K4_F750 et K4_F800 on constate une diminution de la surface spécifique après broyage, qui pourrait être lié à la faible reproductibilité des mesures de BET pour cet échantillon, comme le montre les barres d'erreurs de la figure 12.2 et au fait qu'une seule valeur de surface spécifique BET ait été calculée pour les métakaolins non broyés. Pour les échantillons broyés après calcination, l'écart-type a été calculé à partir de deux mesures différentes de BET par échantillon. Pour les échantillons non broyés, une seule mesure a été réalisée et l'erreur affichée sur les graphiques correspond à l'incertitude de mesure de 3 % en écart relatif déterminée sur un échantillon étalon de surface spécifique comparable. Hormis pour l'échantillon K4, les mesures de surface spécifique des métakaolins broyés sont reproductibles. Les valeurs de surface spécifique des échantillons sont indiquées dans le tableau 12.1. Après l'étape de broyage, la surface spécifique de l'ensemble des métakaolins flash varie autour de $22.1 \mu\text{m}$ avec un écart-type standard de $3.4 \mu\text{m}$, indiquant une légère dispersion des valeurs de BET au sein de l'échantillon. Pour les échantillons K1_F800, K2_F800, K4_F800 et K5_L800, pour lesquels un phénomène de frittage, accompagné d'une diminution de la surface spécifique, a été observé (voir section 7.3), on constate toujours, après broyage, une diminution de la surface spécifique entre 750 et 800°C. En raison de la faible capacité du four à moufle de laboratoire et donc du peu de quantité de métakaolin produit avec ce four, les échantillons calcinés au four à moufle n'ont pas été broyés. En raison de leur surface spécifique très élevée par rapport aux autres échantillons, le métakaolin K4_L800 a été écarté de l'étude. Les échantillons K1, K2, K3 et K5 calcinés au laboratoire, présentent une surface spécifique plus faible que les échantillons calcinés en four flash et broyés, ainsi que des tailles de particules plus élevées ($D_{10} = 1.8 \pm 0.6 \mu\text{m}$, $D_{50} = 19.2 \pm 9.7 \mu\text{m}$ et $D_{90} = 85.3 \pm 22.1 \mu\text{m}$). Les différences de granulométrie entre les métakaolins et les métakaolins "flash" devront être prises en compte dans l'interprétation des résultats obtenus. Les distributions de tailles de particules des métakaolins pris en compte dans l'étude de la réactivité sont représentées sur la figure 12.3.

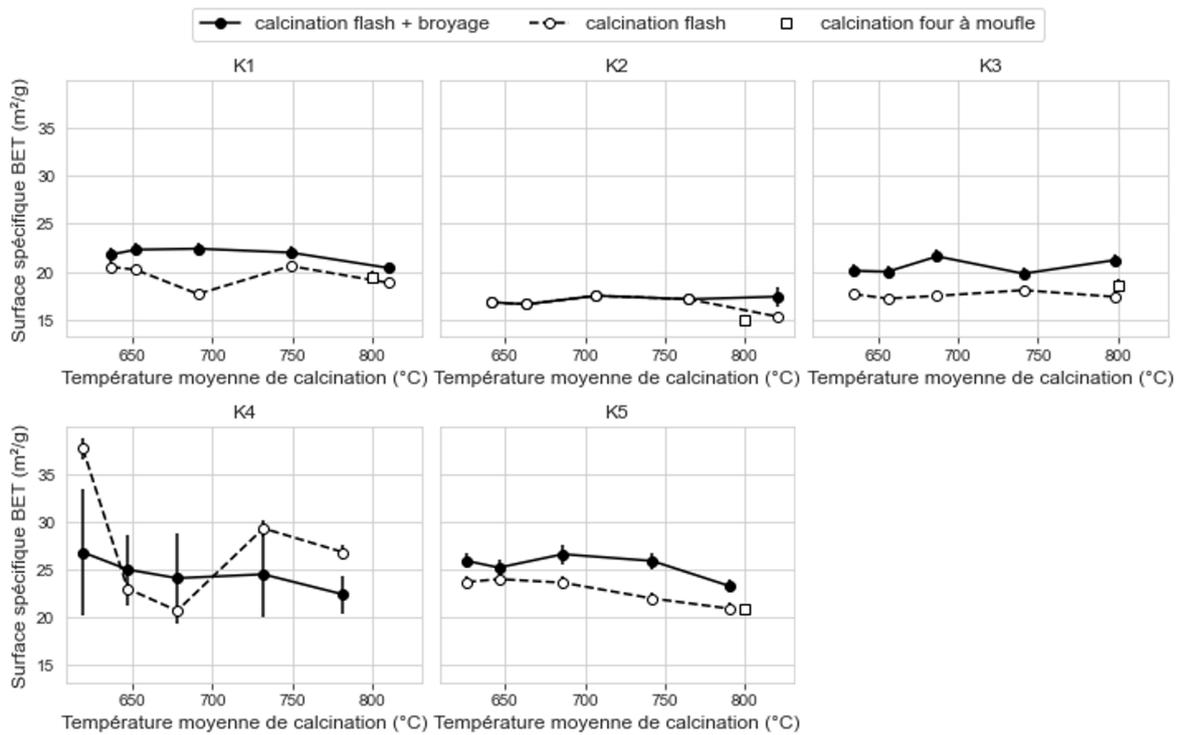


FIGURE 12.2 Surface spécifique BET des métakaolins avec et sans broyage post-calcination.

12.2 Méthodes d'analyse de la réactivité pouzzolanique

12.2.1 Essais R3 par calorimétrie isotherme

Principe de fonctionnement du calorimètre isotherme

Un calorimètre isotherme est un dispositif utilisé pour mesurer la quantité de chaleur dégagée par un échantillon lors d'une réaction chimique tout en maintenant la température constante. La chaleur absorbée (dans le cas d'une réaction endothermique) ou dégagée par le système étudié (dans le cas d'une réaction exothermique) est évacuée par un dissipateur thermique placé dans l'enceinte adiabatique du calorimètre, permettant ainsi de capter les dégagements ou les pertes de chaleur. La variation du flux de chaleur (exprimée en Joules par seconde (J/s) ou en Watts (W)) est calculée par rapport à une référence inerte, placée dans le calorimètre, ayant une capacité calorifique similaire à l'échantillon mesuré. Dans le cas des pâtes R3, c'est la réaction pouzzolanique, exothermique, qui provoque un dégagement de chaleur. La figure 12.4 illustre de manière simplifiée le principe de fonctionnement du calorimètre isotherme.

Les références utilisées pour les mesures sont généralement des échantillons d'eau déionisée. Dans le cas des essais R3, la masse d'eau m_{eau} utilisée pour les cellules de référence est calculée de façon à ce que l'échantillon de pâte R3 mesuré et l'échantillon de référence aient la même capacité thermique. En considérant un échantillon de pâte de masse $m_{p\hat{a}te}$ de capacité thermique massique $C_{p,p\hat{a}te}$, constitué d'un mélange de poudre (métakaolin, portlandite,

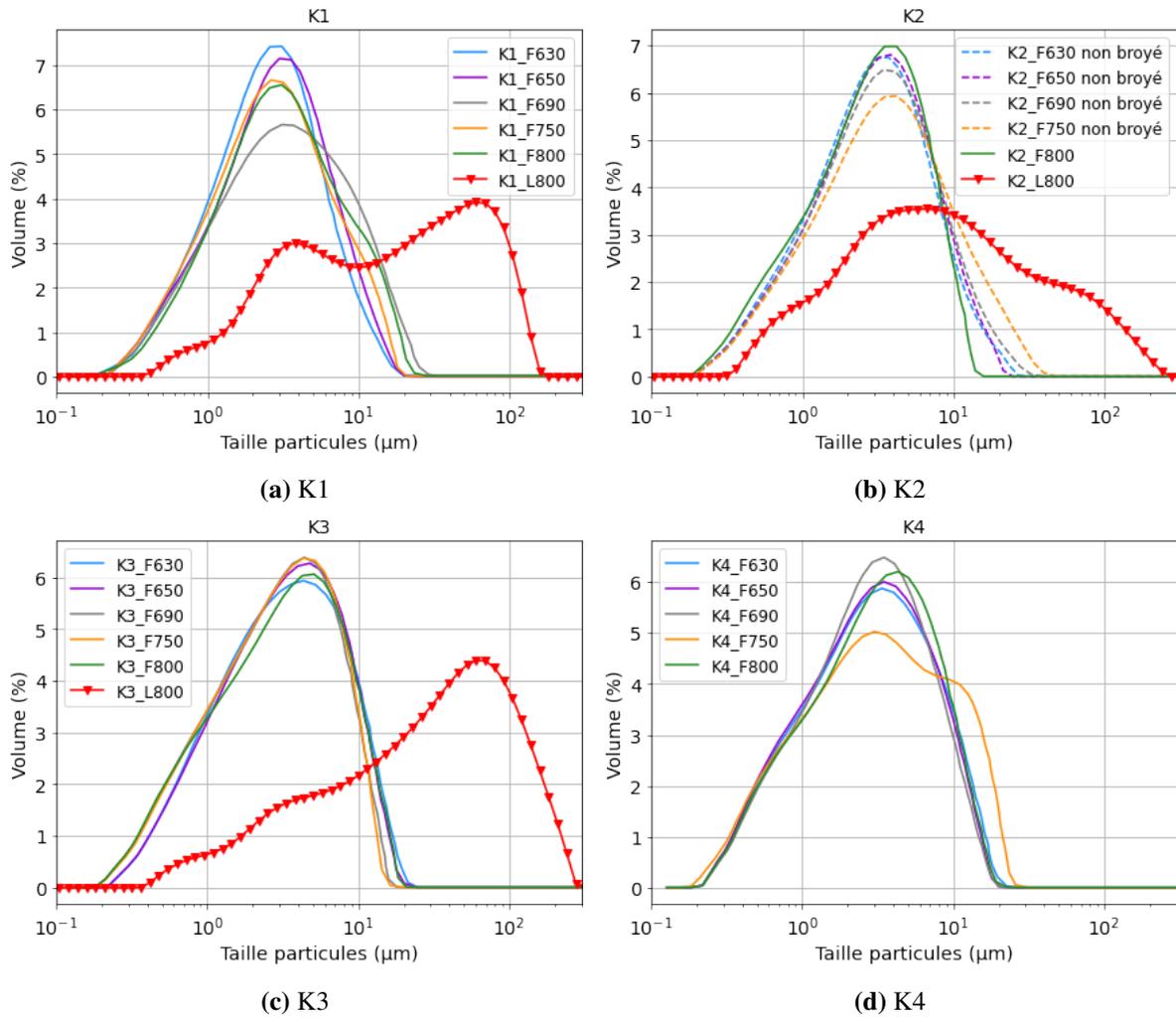


FIGURE 12.3 Distribution de tailles de particules des métakaolins étudiés dans le cadre des essais de réactivité pouzzolanique, après homogénéisation de la taille des particules des métakaolins flash par broyage.

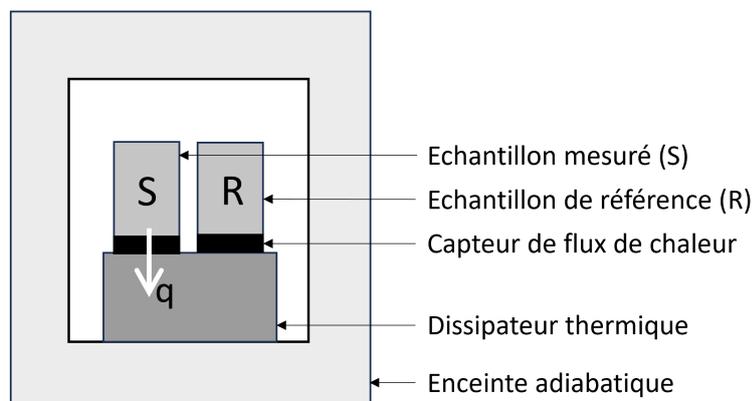


FIGURE 12.4 Schéma simplifié d'un calorimètre isotherme. La chaleur dégagée (q) par l'échantillon mesuré (S) est représentée par une flèche blanche. Modifié d'après [17].

calcaire) de masse m_{poudre} de capacité thermique massique $C_{p,poudre}$, et d'une solution de masse m_{sol} de capacité thermique massique $C_{p,sol}$, la masse m_{eau} des échantillons de référence peut être calculée à partir de l'équation 12.1 :

$$C_{p,p\hat{a}te} \times m_{p\hat{a}te} = C_{p,eau} \times m_{eau} \quad (12.1)$$

avec

$$C_{p,p\hat{a}te} \times m_{p\hat{a}te} = C_{p,sol} \times m_{sol} + C_{p,poudre} \times m_{poudre} \quad (12.2)$$

On considère alors que la capacité thermique massique de la poudre $C_{p,poudre}$ est environ égale à celle du ciment anhydre, soit $0.8 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$, et que la capacité thermique massique de la solution $C_{p,sol}$ est égale à celle de l'eau, soit $4.18 \text{ Jkg}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

Dans le cadre de l'étude, des échantillons de pâtes R3 vieilles, de masse environ égale à la masse des échantillons testés $m_{p\hat{a}te}$, ont également été utilisés comme références inertes. On considère que ces échantillons sont inertes, leur chaleur dégagée aux vieux âges étant négligeable par rapport à celle dégagée aux jeunes âges.

Mise en place expérimentale

Préparation du calorimètre Le calorimètre utilisé est un calorimètre *TAM air* (TA Instruments®), équipé de 8 canaux calorimétriques (voir Figure 12.5), permettant de réaliser 8 mesures de calorimétrie simultanément. Quelques jours avant les essais, le calorimètre est réglé à 40°C , afin que la température soit stable dans l'enceinte thermostatée. Au moins 6 heures avant les mesures, les échantillons de référence (eau ou pâtes R3 vieilles) sont préalablement placés dans toutes les cellules (cellules de référence et cellules de mesure) afin d'obtenir les lignes de base des différents canaux.

Préparation des pâtes R3 Les essais R3 de calorimétrie ont été réalisés sur des pâtes hydratées modèles, selon les indications décrites dans la norme ASTM [13] et les essais croisés inter-laboratoires de la RILEM [10, 11, 12]. La composition des pâtes est décrite dans le Tableau 12.2. Pour la préparation de la solution de potassium, l'hydroxyde de potassium

TABLEAU 12.2 Composition des mélanges R3 pour la réalisation des pâtes hydratées pour les essais de calorimétrie isotherme

	Métakaolin	Portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Calcaire CaCO_3	Solution de Potassium
Masse (g)	2	6	1	10,80

KOH est préalablement séché à l'étuve à 105°C pendant au moins 8 h. 20 g de sulfate de potassium K_2SO_4 et 4 g de KOH sont ensuite dissous dans 1000 mL d'eau déionisée. La solution est stockée jusqu'à son utilisation dans un récipient hermétique, dans une étuve à 40°C .

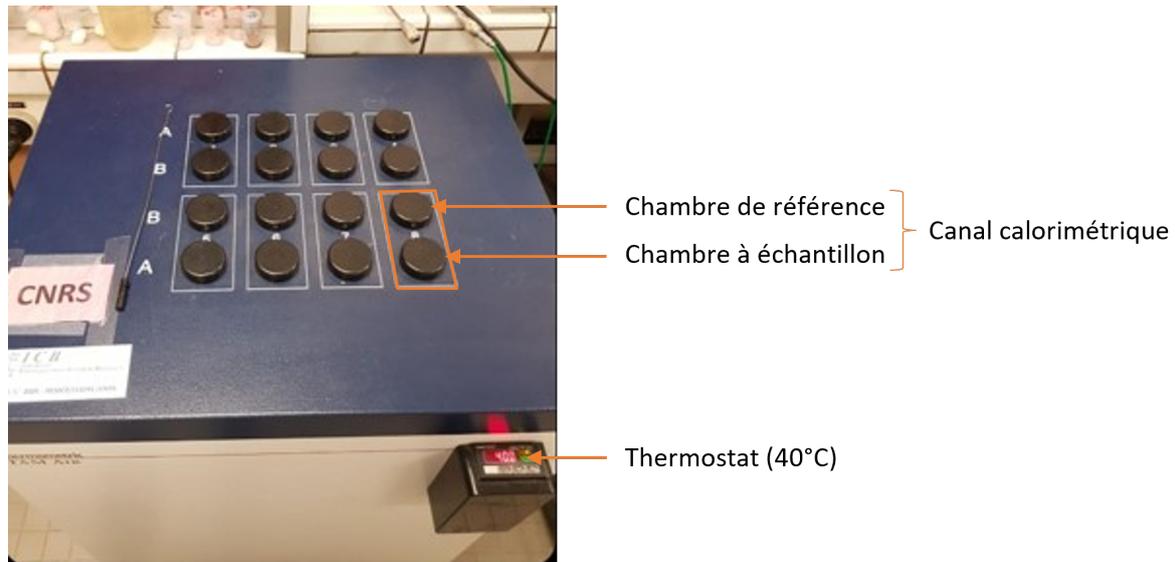


FIGURE 12.5 Photo du calorimètre TAM air utilisé

Le calcaire CaCO_3 est préalablement séché au four à 200°C pendant au moins 8 h. Le calcaire et la portlandite sont mélangés à l'aide d'un turbula, dans les proportions définies dans le Tableau 12.2, afin d'obtenir une préparation homogène. Le mélange est stocké dans un récipient hermétique, dans une étuve à 40°C , jusqu'à son utilisation.

Pour l'élaboration des pâtes R3, les métakaolins à tester sont ajoutés au mélange de poudre calcaire-portlandite dans des bêchers en verre, dans les proportions définies dans le tableau 12.2. Le récipient est ensuite recouvert de parafilm et secoué jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Les bêchers ainsi préparés sont placés à l'étuve à 40°C pendant au minimum 2 h, afin que les poudres soient à la bonne température pour les essais de calorimétrie. Pour chaque mélange calcaire-portlandite-métakaolin, la solution de potassium est ajoutée avec un rapport massique l/s de 1,2. Le temps t_0 correspondant à l'ajout de liquide et donc au début de l'hydratation est relevé. La pâte est homogénéisée à l'aide d'un agitateur électrique à 1000 rpm pendant 2,5 minutes (voir Figure 12.6).

Mesure du flux de chaleur On place ensuite la pâte (généralement 10g) dans un contenant hermétique que l'on introduit dans une des cellules du calorimètre à la place de l'un des deux échantillons de référence utilisés pour la ligne de base. La masse de pâte m_{pate} ainsi que l'heure à laquelle l'échantillon est introduit dans le calorimètre $t_{insertion}$ sont relevées. Le calorimètre pouvant mesurer jusqu'à 8 échantillons simultanément, le même processus est répété sur sept autres pâtes. Un délai maximal de 1h entre la première et la dernière insertion est respecté afin de limiter les perturbations du signal liées à l'ouverture du calorimètre. Au bout de 7 jours d'hydratation, la mesure est arrêtée et les échantillons sont retirés du calorimètre.

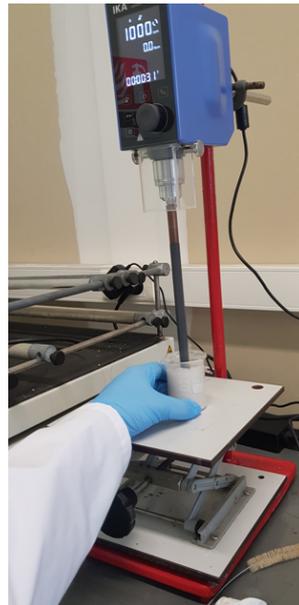


FIGURE 12.6 Photo de l'agitateur électrique utilisé pour l'élaboration des pâtes R3

Traitement des données Un programme python a été créé afin de traiter les données expérimentales acquises lors des essais de calorimétrie isotherme. Dans un premier temps, la ligne de base est soustraite au signal mesuré. Pour certains échantillons, au bout de quelques jours, le flux de chaleur devient inférieur à la ligne de base mesurée avec les références, avant insertion de l'échantillon. Pour corriger ce phénomène, probablement lié à la courte fenêtre de mesure de la ligne de base (d'au moins 6h), le palier de flux de chaleur final entre 5,2 et 7 jours est utilisé comme ligne de base pour tous les échantillons. Les parties du signal dues à l'ouverture du calorimètre lors de l'insertion des échantillons ont été tronquées.

Pour chaque échantillon, le flux de chaleur cumulé H au cours du temps est obtenu par intégration du flux de chaleur mesuré entre 75 minutes et 7 jours après le début du mélange. Le flux de chaleur cumulée (en J/g de métakaolin) H_{AC} est calculé à partir de l'équation 12.3, où $m_{p\grave{a}te}$ est la masse de pâte placée dans le calorimètre et 0.101 est la fraction massique de métakaolin dans la pâte.

$$H_{AC} = \frac{H}{m_{p\grave{a}te} \times 0.101} \quad (12.3)$$

Des exemples de courbes typiquement obtenues à l'issue de l'essai R3 par calorimétrie isotherme, puis après traitement du signal (intégration et normalisation par la masse de métakaolin) sont représentés sur la figure 12.7. La valeur du flux de chaleur cumulé (ou chaleur cumulée d'hydratation) à 7 jours est utilisée comme valeur de référence pour la mesure de la réactivité pouzzolanique.

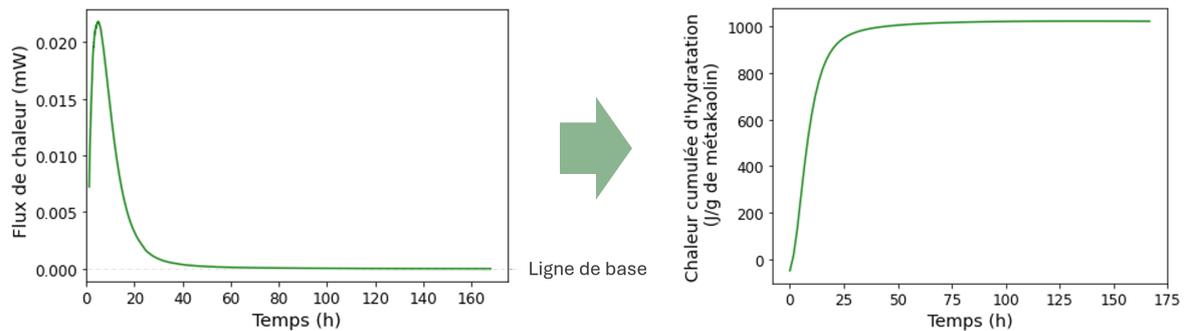


FIGURE 12.7 Exemples de courbes obtenues lors des essais R3 par calorimétrie isotherme à 40°C : flux de chaleur mesuré en mW (gauche) et flux de chaleur calculé par intégration du flux de chaleur en J/g de métakaolin (droite).

12.2.2 Essais mécaniques en compression sur mortiers

Afin d'évaluer la réactivité pouzzolanique des kaolins calcinés en four flash, des mesures de résistance en compression sur mortiers ont été réalisées en substituant une partie du ciment par du métakaolin ou un mélange calcaire-métakaolin. Ces essais ont été réalisés uniquement sur les kaolins calcinés en four flash car les quantités calcinées en four classique de laboratoire ne sont pas suffisantes.

Matériaux utilisés et composition des mortiers

Les mortiers et les essais mécaniques ont été réalisés à *Eqiom Le L.A.B.*, à Lesquin, selon la norme européenne EN 196-1 [7]. Plusieurs mortiers ont été testés :

- Un mortier de référence **PC** (Portland Cement) à partir d'un ciment CEM I.
- Des mortiers de type **LC3-55**, pour lesquels 45 % du ciment CEM I ont été remplacés par un mélange calcaire et métakaolin, avec un rapport métakaolin :calcaire de 2 :1 (55 % de CEM I, 30 % de métakaolin et 15 % de calcaire).

Afin d'isoler l'effet du métakaolin, des mortiers **LC3-55_Q** ont été réalisés, pour lesquels le métakaolin est remplacé par un filler siliceux inerte (Quartz). Les compositions des systèmes étudiés sont résumées dans le Tableau 12.3.

TABLEAU 12.3 Composition des ciments étudiés (en %)

	CEM I 52.5N	Métakaolin	Calcaire	Quartz
PC	100	0	0	0
LC3-55	55	30	15	0
LC3-55_Q	55	0	15	30

Un ciment Portland CEM I 52.5N de la cimenterie de Lumbres d'*Eqiom* a été utilisé. L'analyse chimique de ce ciment a été réalisée par *Eqiom Le L.A.B.*. La concentration en sulfates SO₃ a

été mesurée par spectroscopie infrarouge. La perte au feu a été déterminée par calcination à 950°C pendant 1h, selon le protocole de la norme EN 196-2 et les concentrations des autres oxydes ont été déterminées par SFX. La composition chimique du ciment est présentée dans le tableau 12.4 et sa composition minéralogique est présentée dans le tableau 12.5.

TABLEAU 12.4 Composition chimique du ciment CEM I 52.5N utilisé (en % massique) obtenue par SFX.

CEM I 52.5N	
Perte au feu 950°C	1,66
SiO ₂	20,6
Al ₂ O ₃	4,85
Fe ₂ O ₃	2,94
CaO	63,32
Na ₂ O	0,28
K ₂ O	0,80
MgO	0,90
Mn ₂ O ₃	0,10
TiO ₂	0,34
P ₂ O ₅	0,26
SO ₃	3,56
Total	99,61

TABLEAU 12.5 Composition minéralogique du ciment CEM I 52.5N utilisé (en % massique), obtenue par DRX (méthode de Rietveld)

	Formule chimique	CEM I 52.5N
<i>C₃S</i> Alite	Ca ₃ SiO ₅	56.7
<i>C₂S</i> Belite	Ca ₂ SiO ₄	17.4
<i>C₃A</i>	Ca ₃ Al ₂ O ₆	7.1
<i>C₄AF</i>	Ca ₄ Al ₂ Fe ₂ O ₁₀	8.1
Anhydrite	CaSO ₄	2.9
Bassanite	CaSO ₄ .0,5H ₂ O	0.7
Gypse	CaSO ₄ .2H ₂ O	2.7
Calcite	CaCO ₃	2.1
Total sulfates de calcium		5.5
Total		97.7

Pour les systèmes LC3-55, un calcaire fin et de haute pureté *Betocarb UF-SL (Omya SAS)* a été utilisé. Il est constitué à 98.4 % en masse de CaCO₃ et a une surface spécifique BET de 5 m²/g. Pour le LC3-55_Q, un quartz fin de *Sibelco*, constitué à 99,6 % en masse de SiO₂, a été utilisé comme filler inerte. Un sable normalisé CEN conforme à la norme EN 196-1, a été utilisé pour la réalisation des mortiers. Le tableau 12.3 résume les formulations des différents types de mortiers réalisés. Afin d'éviter la prise flash liée à une quantité insuffisante de sulfates de calcium dans le ciment, des essais de calorimétrie ont été réalisés sur les pâtes de ciments. Ces essais sont décrits dans l'annexe B. À partir de ces essais, nous avons opté pour ne pas

ajouter de gypse à la formulation. Le non-ajout de phase supplémentaire permet par ailleurs d'améliorer la comparaison des résultats par une meilleure reproductibilité.

TABLEAU 12.6 Formulation des mortiers réalisés pour les essais en compression (en g)

	Ciment				Sable	Eau	Superplastifiant
	CEM I 52.5N	Metakaolin	Calcaire	Quartz			
PC	450	0	0	0	1350	225	2,4
LC3-55	247,5	135	67,5	0	1350	225	5,4-8,7
LC3-55_Q	247,5	135	67,5	135	1350	225	2

Le rapport massique eau/ciment de 0.5 est fixe pour toutes les formulations. En revanche, du fait du fort pouvoir d'absorption du métakaolin, et afin de faciliter la mise en place des mortiers, un superplastifiant polyvalent à base de carboxylates a été ajouté à l'eau de gâchage. La quantité d'adjuvant a été ajustée pour chaque formulation, afin de garantir une consistance homogène du mortier frais au sein de l'échantillon.

Afin de connaître le dosage d'adjuvant à ajouter pour chaque formulation, des essais d'étalement sur table ont été préalablement réalisés pour chaque mortier (voir photo figure 12.8). Pour cela, le superplastifiant est ajouté petit à petit au mortier jusqu'à ce que la galette d'étalement obtenue ait un diamètre égal à 250 ± 20 mm. Des barrettes de mortiers de dimension 40 mm x



FIGURE 12.8 Essai d'étalement sur table : mesure du diamètre de la galette d'étalement

40 mm x 160 mm ont été réalisées selon la norme EN196-1. Une fois le mortier gâché, il est coulé dans le moule (figure 12.9) et placé dans une armoire humide. Il est ensuite démoulé après 24 h (figure 12.10) et placé dans un bac d'eau à 20°C jusqu'à l'échéance souhaitée.

Les essais de résistance en compression sont ensuite réalisés sur des demi-barrettes (afin de doubler les mesures), au bout de 2, 7, 28 et 90 jours, à l'aide d'une machine d'essais de compression (voir figure 12.11).



FIGURE 12.9 Mise en place du mortier dans les moules après gâchage



FIGURE 12.10 Photo des barrettes de mortier après démoulage, 24 h après le gâchage



FIGURE 12.11 Essai mécanique en compression sur une demi-barrette de mortier

Chapitre 13

Résultats sur l'étude de la réactivité pouzzolanique des métakaolins

13.1 Essais R3 par calorimétrie isotherme

Les essais R3 par calorimétrie isotherme à 40°C ont été réalisés selon la méthode décrite en 12.2.1. Les courbes de flux de chaleur cumulé obtenues à partir des différents métakaolins sont représentées sur les figures 13.1, 13.2, 13.3, 13.5 et 13.4. Hormis pour les échantillons K4_F630 et K4_F800, les mesures ont été répétées au moins deux fois. Le trait plein représente les valeurs moyennes mesurées et l'enveloppe des courbes représente l'écart-type standard entre les mesures. Les valeurs des flux de chaleur cumulé à 7 jours, l'écart type standard sur la mesure de cette valeur et le nombre de mesures réalisées par échantillon sont reportés dans le tableau 13.1.

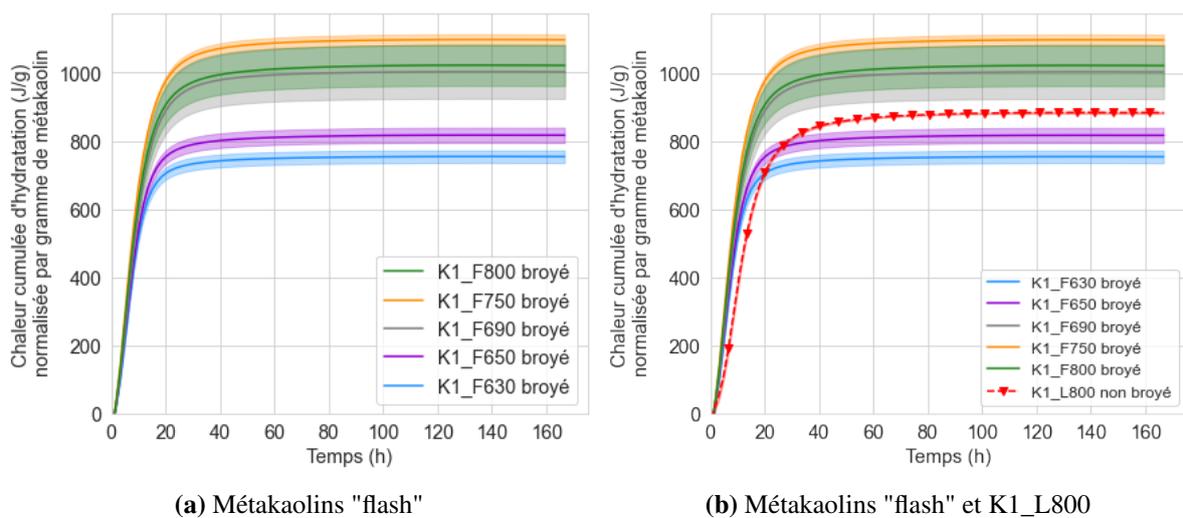


FIGURE 13.1 flux de chaleur cumulé mesurés pour les métakaolins K1 calcinés en four flash et au four à moufle

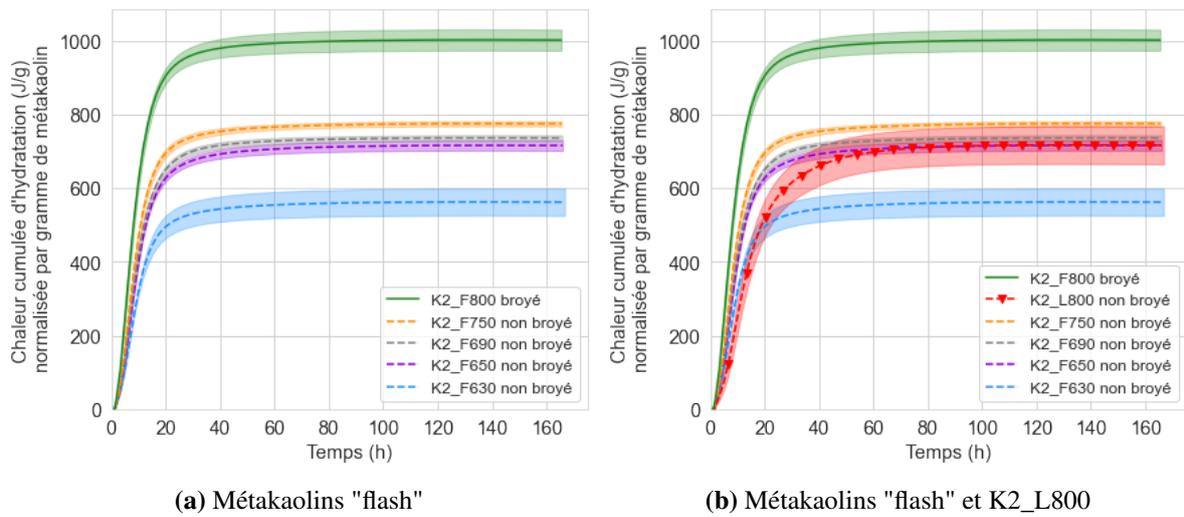


FIGURE 13.2 flux de chaleur cumulé mesurés pour les métakaolins K2 calcinés en four flash et au four à moufle

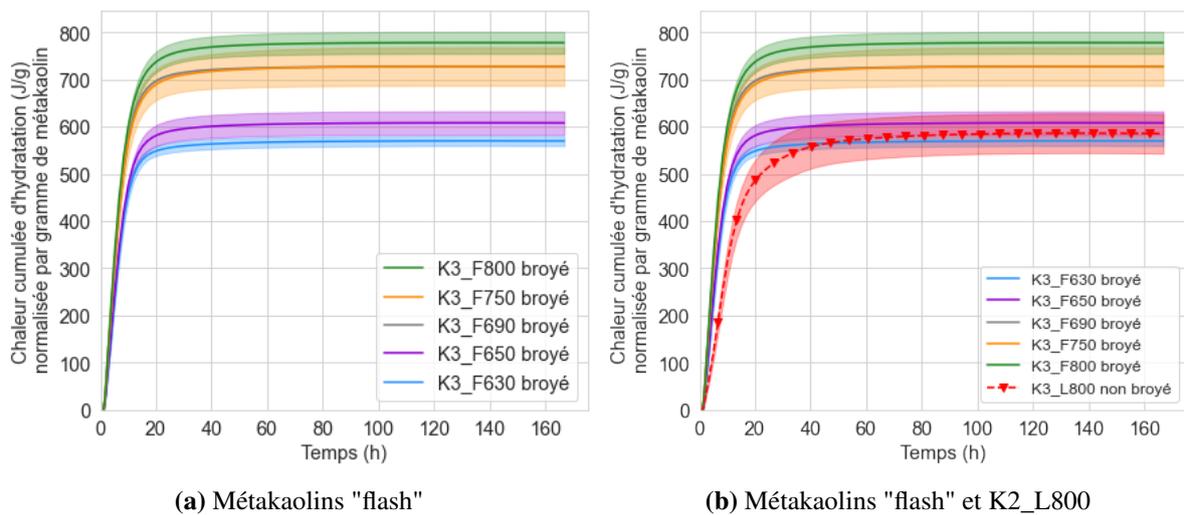


FIGURE 13.3 flux de chaleur cumulé mesurés pour les métakaolins K3 calcinés en four flash et au four à moufle

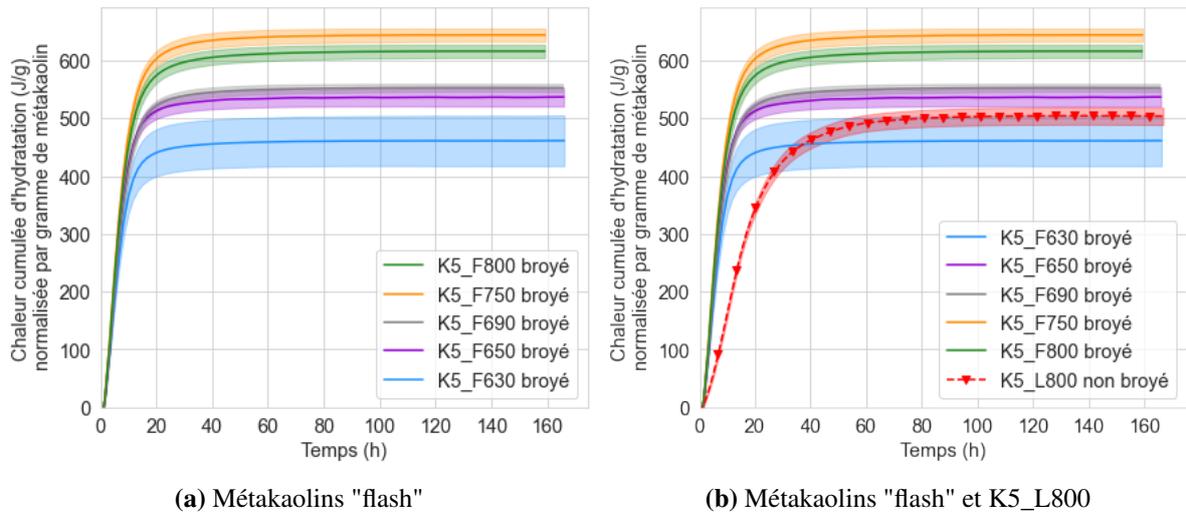


FIGURE 13.4 flux de chaleur cumulé mesurés pour les métakaolins K5 calcinés en four flash et au four à moufle

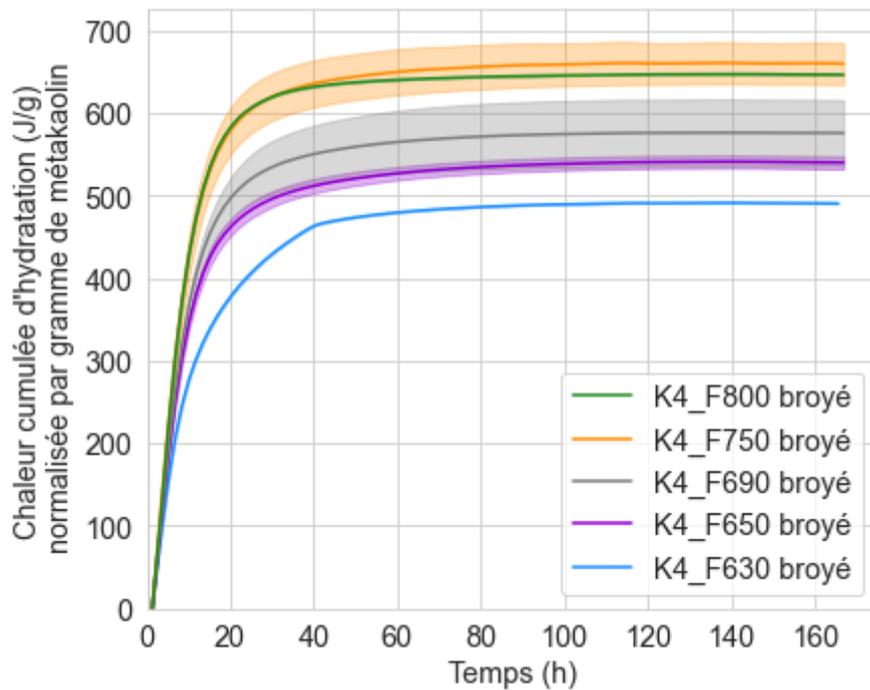


FIGURE 13.5 flux de chaleur cumulé mesurés pour les métakaolins K4 calcinés en four flash

TABLEAU 13.1 flux de chaleur cumulé à 7 jours (J/g de métakaolin) obtenus lors des essais R3 par calorimétrie isotherme sur les métakaolins broyés post-calcination. σ est l'écart-type standard du N mesures.

Échantillon	Broyage	Chaleur cumulée à 7 j (J/g de métakaolin)	σ (J/g de métakaolin)	Écart relatif (%)	N
KGa-1b_L800	non	1006	62	6.2	2
KGa-2_L800	non	1014	4	0.4	2
K1_F630	oui	754	18	2.4	2
K1_F650	oui	817	22	2.7	2
K1_F690	oui	1002	79	0.8	3
K1_F750	oui	1097	16	1.5	4
K1_F800	oui	1020	61	6.0	12
K1_L800	non	876	9	1.0	3
K2_F630	non	557	34	6.1	2
K2_F650	non	714	13	1.8	2
K2_F690	non	735	8	1.1	2
K2_F750	non	774	7	0.9	2
K2_F800	oui	1001	29	2.9	2
K2_L800	non	716	51	7.1	3
K3_F630	oui	570	10	1.8	3
K3_F650	oui	608	25	4.1	2
K3_F690	oui	728	1	0.1	2
K3_F750	oui	727	41	5.6	2
K3_F800	oui	778	23	3.0	2
K3_L800	non	585	42	7.2	2
K4_F630	oui	487	-	-	1
K4_F650	oui	539	8	1.5	2
K4_F690	oui	575	40	7.0	2
K4_F750	oui	659	25	3.8	2
K4_F800	oui	646	-	-	1
K5_F630	oui	460	45	9.8	2
K5_F650	oui	537	16	3.0	2
K5_F690	oui	552	7	1.3	2
K5_F750	oui	644	11	1.7	2
K5_F800	oui	616	11	1.8	2
K5_L800	non	503	15	3.0	2

L'évolution du flux de chaleur cumulé à 7 jours en fonction de la température moyenne réelle de calcination (voir section 6.2) pour les différents métakaolins est représentée sur la figure 13.6b. Pour faciliter la lecture, celle-ci est également représentée en fonction des notations générales F630, F650, F690, F750, F800 et L800 sur la figure 13.6a. Pour les métakaolins calcinés en four flash jusqu'à 750°C, la chaleur cumulée d'hydratation à 7 jours augmente avec la température moyenne de calcination quelque soit l'échantillon. Par ailleurs, on peut également observer que les flux cumulés à 7 j des métakaolins K1 calcinés au-delà de 650°C sont largement supérieurs à ceux des autres métakaolins K2-K5 toutes températures confondues, sauf pour K2_F800. Ce dernier montre une réactivité largement supérieure par rapport aux métakaolins K2 calcinés à plus basse température. Le plus grand écart de flux cumulé à 7 j entre deux températures de calcination en four flash successives est mesuré pour K2 entre K2_F750 et K2_F800. Il correspond à une augmentation importante de 227 J/g de métakaolin.

On constate que pour les kaolins K1, K4 et K5 calcinés en four flash, un optimum de flux cumulé à 7 jours est atteint pour les métakaolins F750, puis le flux de chaleur cumulé moyen diminue à plus haute température. En raison des forts écarts-types de mesures, il faut tout de même rester prudent dans l'interprétation de ces faibles variations. Pour les autres échantillons K2 et K3, le maximum de flux cumulé est atteint à plus haute température pour les métakaolins F800.

Le métakaolin K1_F750 atteint la valeur moyenne de chaleur cumulée à 7j la plus élevée, avec une valeur de 1097 J/g de métakaolin, suivi de près par K2_F800 avec 1001 J/g de métakaolin. L'écart se creuse ensuite avec la valeur maximale de 778 J/g de métakaolin atteinte par K3_F800. Finalement, K4_F750 et K5_F750 atteignent des valeurs maximales très proches, respectivement égales à 659 et 644 J/g de métakaolin. Pour les métakaolins calcinés au four à moufle à 800°C pendant 1h, les valeurs de flux cumulé à 7 jours sont inférieures à celles atteintes par les métakaolins flash F750 et F800. Pour tous les kaolins (excepté K4 pour lequel K4_L800 a été mis de côté pour cette étude), la chaleur cumulée à 7 j des métakaolins L800, calcinés au four à moufle à 800°C, se rapproche le plus des valeurs atteintes par les métakaolins F650 calcinés au four flash autour de 650°C. La réactivité la plus élevée est obtenue pour les kaolins de références KGa-1b_L800 et KGa-2_L800 avec des valeurs très proches de 1006 et 1014 J/g de métakaolin. Puis K1_L800 avec une valeur de flux cumulé à 7 j de 876 J/g de métakaolin, suivi par K2_L800, K3_L800 et K5_L800 avec respectivement 716, 585 et 503 J/g de métakaolin. Ce classement est en corrélation avec le taux de kaolinite initialement présent dans les kaolins, estimé à 93 % et 90 % pour KGa-1b et KGa-2, 85 % pour K1, 67 % pour K2, 65 % pour K3 et 53 % pour K5. Finalement, le classement des kaolins par ordre croissant de chaleur cumulée à 7 j, entre les valeurs maximales obtenues pour les métakaolins flash et celles obtenues avec les métakaolins calcinés au four à moufle, suit la même tendance : $K1 > K2 > K3 > K5$.

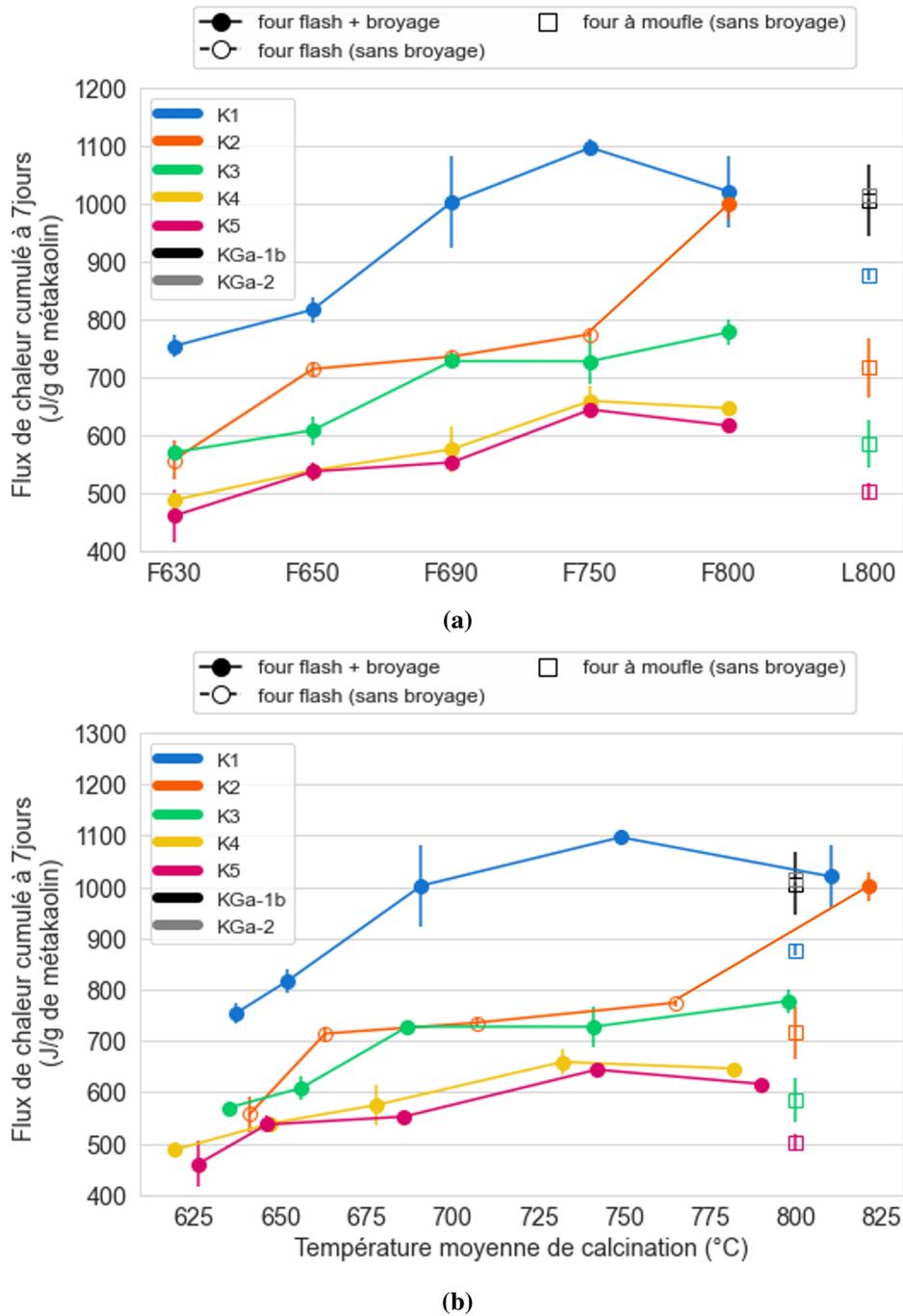


FIGURE 13.6 Évolution du flux de chaleur cumulé à 7 j en fonction des notations F630, F650, F690, F750 F800 utilisées (a) et de la température moyenne réelle de calcination (b) des métakaolins calcinés en four flash et au four à moufle. Les barres verticales représentent l'écart type sur les mesures de flux cumulé à 7 j.

De fortes dispersions des mesures peuvent être observées pour un même métakaolin. C'est le cas notamment de KGa-1b_L800, K1_F800, K2_F630, K2_L800, K3_L800, K4_F690 et K5_F630 pour lesquels des écarts relatifs de 6.0 à 9.8 % ont été mesurés (voir tableau 13.1). Ces écarts sont supérieurs à ceux obtenus lors d'un essai inter-laboratoires coordonné par la RILEM TC 267-TRM "Tests for Reactivity of Supplementary Cementitious Materials" [11]. En effet, la précision de la mesure sur entre 3 et 5 essais individuels effectués sur le même matériau par un seul opérateur utilisant le même appareil dans le même laboratoire et sur une période relativement courte a été estimée à 2.3 %. Pour quatre échantillons (K2_L800, K3_L800, K4_F690 et K5_F630), ces différences sont même supérieures à la différence maximale admissible (d2s) entre deux essais réalisés par un même opérateur sur le même échantillon, estimée statistiquement à 6.5 % [11]. L'indice (d2s) correspond à la différence entre deux résultats d'essais individuels, qui serait égalée ou dépassée dans seulement 1 cas sur 20 dans le cadre d'un fonctionnement normal et correct de la méthode.

Les influences de nombreux paramètres sur la réactivité de K1_F750, mesurée via les essais R3 de calorimétrie isotherme, ont été explorés, tels que :

- la durée de stockage du métakaolin
- la durée de contact avec l'air du métakaolin
- la quantité de pâte mélangée
- le temps de stockage du mélange de poudre $\{Ca(OH)_2 + CaCO_3\}$
- le temps de stockage de la solution de potassium
- le canal de mesure
- le type de référence choisi pour le calcul de la ligne de base (eau ou pâte vieillie)

Après de nombreux essais, aucune corrélation n'a été trouvée entre les éléments listés ci-dessus et la valeur de flux cumulé à 7 jours. Les différences de réactivité observées semblent plutôt provenir d'une hétérogénéité des matériaux calcinés.

13.2 Analyse des pâtes R3

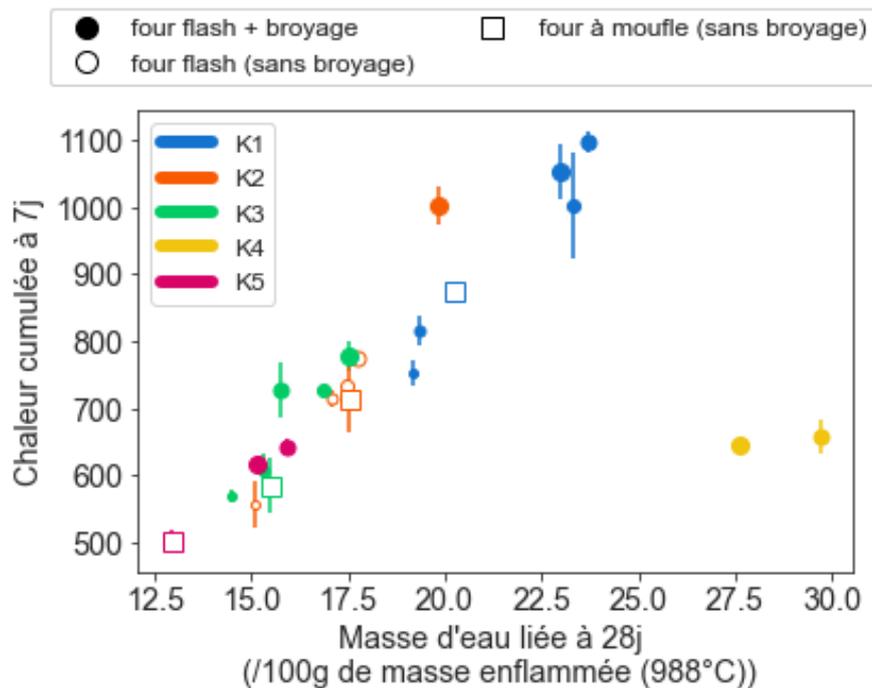
Des mélanges "R3" ont été réalisés dans les mêmes conditions que pour les essais R3, selon la méthode décrite en 12.2.1, puis placés, après mélange, dans un contenant scellé à l'étuve à 40°C pendant 2, 7, 28 et 90 jours. À l'issue de ces durées, les pâtes ont été désagrégées mécaniquement à l'aide d'une spatule puis plongées entièrement dans l'isopropanol pendant 1 h pour arrêter l'hydratation. Après filtration, les échantillons ont été placés à l'étuve à 40°C pendant au moins 24 h, pour permettre l'évaporation de l'isopropanol. Les échantillons sont ensuite stockés dans des contenants fermés dans un dessiccateur en attendant d'être analysés. L'analyse des pâtes par diffraction des rayons (DRX) permet d'analyser les différents produits d'hydratation formés dans les pâtes R3. L'analyse par ATG a été utilisée afin de quantifier l'eau liée dans les pâtes R3, du fait de la formation de ces hydrates.

13.2.1 Mesure de l'eau liée par ATG

L'eau liée dans le mélange R3 est l'eau de constitution des hydrates formés par la réaction pouzzolanique, entre le métakaolin et la portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ainsi que par l'interaction entre le calcaire CaCO_3 et le métakaolin pour former des carboaluminates. Cette mesure permet ainsi de suivre la quantité d'hydrates formés dans les pâtes, qui peut être un indicateur de la réactivité pouzzolanique des métakaolins.

Pour les analyses thermogravimétriques (ATG), les échantillons sont préalablement broyés au mortier en agate. Environ 20 mg d'échantillon sont placés dans un creuset en platine. Les analyses sont réalisées sous azote jusqu'à 1000°C avec une rampe de $20^\circ\text{C}/\text{min}$. La quantité d'eau liée dans l'échantillon a été estimée à partir de la perte de masse mesurée entre 105°C et 988°C . Pour les kaolins K4 et K5, seuls les métakaolins F750 et F800 calcinés en four flash ont été testés.

La chaleur cumulée à 7 j mesurée via les essais R3 de calorimétrie isotherme en fonction de la masse d'eau liée des pâtes R3 mesurée par ATG est représentée sur la figure 13.7. À partir de



par la réhydratation de la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$. Cette hypothèse pourrait être confirmée par des mesures en DRX complémentaires.

L'ATG est généralement utilisée pour quantifier également la quantité de portlandite $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans les pâtes, en mesurant la perte de masse par la méthode des tangentes entre 410 et 480°C, liée à la décomposition de la portlandite [18, 17]. Cette méthode permet d'obtenir un suivi du taux de portlandite consommée par la réaction pouzzolanique. De nombreuses inconsistances ont été obtenues à l'issue de ces analyses L'ATG a révélé des problèmes liés à la carbonatation de la portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$) dans les mélanges R3, attribués à un stockage inapproprié du matériau. Le broyage des pâtes avant l'arrêt d'hydratation, l'arrêt d'hydratation à l'isopropanol et le séchage à l'étuve ventilée après l'arrêt sont probablement également à l'origine d'une carbonatation de la portlandite, comme reporté par Kim et Olek et Weise et al. [19, 18]. De plus, pour des raisons logistiques, de grandes quantités de poudre (portlandite + calcite) ont été préparées en avance pour les essais R3 et stockées dans un contenant hermétique à l'étuve à 40°C. Une même préparation a pu être utilisée pour différentes pâtes, gâchées à une à trois semaines d'intervalle. L'ouverture répétée des contenants au cours des essais a pu entraîner la carbonatation de la portlandite et faire ainsi varier la quantité initiale de portlandite réellement introduite dans les différentes pâtes R3 réalisées. Pour toutes ces raisons, de fortes incertitudes sont introduites dans le calcul de la quantification de la portlandite consommée et la comparaison entre les échantillons n'est pas valide. Les résultats n'ont donc pas été pris en compte dans cette étude. Comme la portlandite et la calcite sont présent en excès dans les pâtes R3 hydratées, on considère que les problèmes de carbonatation de la portlandite n'ont pas d'influence sur la réactivité R3 des métakaolins testés ni sur la quantité d'hydrates formés.

13.2.2 Analyse des hydrates formés dans les pâtes R3

Pour analyser les différentes phases formées dans les pâtes R3 hydratées, des analyses par DRX des pâtes R3 à 28 j ont été réalisées pour les métakaolins K1_F650, K1_F750 et K1_F800, selon la méthode décrite en 12.2.1. Les diffractogrammes sont représentés sur la figure 13.8, sur laquelle les pics principaux sont indexés. La présence de carboaluminates (monocarboaluminates (Mc) et hemicarboaluminates (Hc) ont été observées. Ceux-ci sont liés à la réaction du calcaire avec le métakaolin et la portlandite (voir section). La présence de Portlandite ($\text{CH} : \text{Ca}(\text{OH})_2$) et de calcaire CaCO_3 (bien que ne figurant pas sur le diffractogramme), présents en excès dans le mélange, a également été observée, ainsi qu'une faible présence d'ettringite/monosulfate, liée à la présence de sulfates. Ces observations sont en accord avec les résultats de Parashar et al. sur l'analyse de pâtes de type R3 hydratées [20]. À partir des interprétations purement qualitatives entre ces trois diffractogrammes, on observe une quantité maximale de mono- et hemi-carboaluminates pour l'échantillon K1_F750 (voir zoom figure 13.8), conjointement à une quantité minimale de portlandite. La quantité la plus importante de portlandite et la plus faible de carboaluminates sont observées pour le métakaolin K1_F630

calciné à plus basse température. À partir de ce constat, la valeur maximale de flux cumulé 7 jours observée sur les essais R3 de calorimétrie avec le métakaolin K1_F700 pourrait en effet s'expliquer par la quantité plus importante de carboaluminates formés. Une quantification plus précise, telle que la méthode de Rietveld, et élargie à l'ensemble des échantillons, est nécessaire afin de confirmer ces observations.

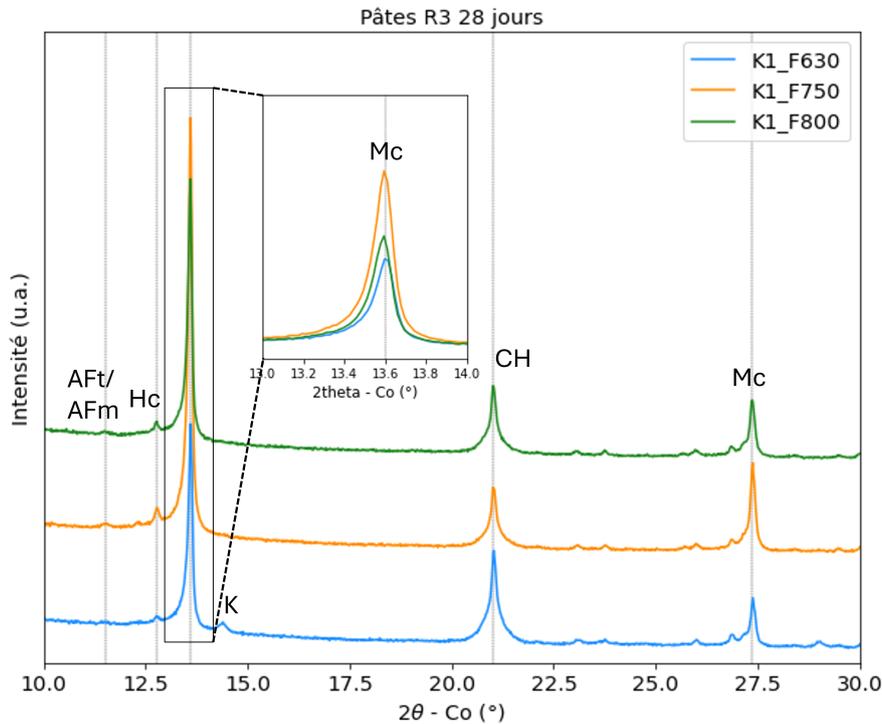


FIGURE 13.8 Diffractogrammes des pâtes R3 formées à partir des métakaolins K1_F630, K1_F750 et K1_F800, après arrêt d'hydratation à 28 jours (AFt/AFm : ettringite/monosulfate, CH : Portlandite, Hc : hemicarboaluminate, K : kaolinite, Mc : monocarboaluminate)

13.3 Essais de résistance en compression sur mortiers

Des essais de résistance en compression sur mortiers pour des ciments LC3-55 (55 % de CEM I, 30 % de métakaolin et 15 % de calcaire) ont été réalisés selon la méthode décrite en 12.2.2. Des essais ont également été réalisés sur un ciment à 100 % de ciment de référence CEM I 52.5N (PC) et sur des ciments LC3-55 en remplaçant le métakaolin par un filler de quartz inerte (LC3-55_Q).

Les résultats des essais à 2, 7, 28 et 90 jours pour les ciments LC3-55 sont représentés sur le diagramme en barres de la figure 13.9. Les valeurs détaillées sont indiquées dans l'annexe C. Ne disposant pas d'assez de matière calcinée au four à moufle, seuls les métakaolins flash ont été testés. Les échéances à 2 et 90 jours ont été testées uniquement pour les kaolins K1, K2 et K3. Rappelons que pour ces essais, seuls les métakaolins flash K2_F630, K2_F650, K2_F700 et K2_F750 n'ont pas été broyés post-calcination. L'indice d'activité (IA) est défini comme le

rapport entre la résistance mécanique du ciment LC3-55 et celle du mortier de référence PC. Les indices d'activité des différents échantillons à 2, 7, 28 et 90 jours sont résumés dans le tableau 13.2.

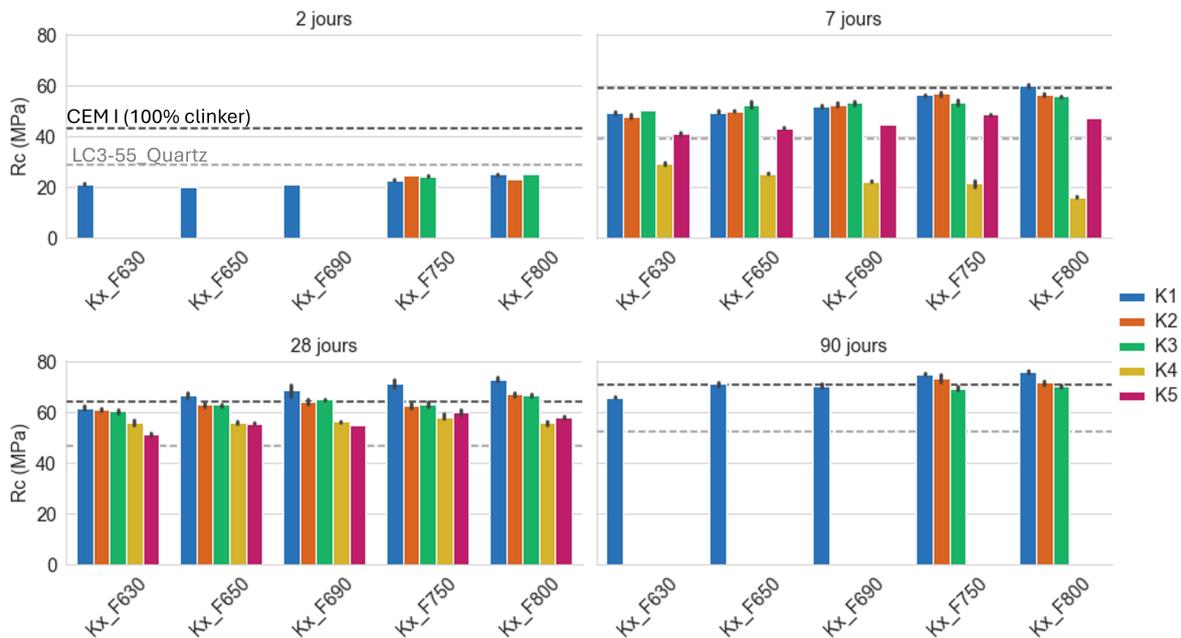


FIGURE 13.9 Résultats des essais de résistance en compression des ciments LC3-55 formulés à partir de différents métakaolins étudiés. La notation Kx correspond à K1 à K5 ($x = 1, 2, 3, 4, 5$). Les barres verticales correspondent aux écarts-types sur les mesures réalisées sur 2 ou 4 éprouvettes. Les lignes horizontales correspondent aux résistances mécaniques du ciment CEM I de référence (noir) et du LC3-55_Q (55 % CEM I, 30 % métakaolin et 15 % calcaire) (en gris).

À 2 jours, pour les métakolins K1_F630, K1_F650 et K1_F690, on obtient des résistances équivalentes au mortier LC3-55_Q formulé avec le filler de quartz inerte. Ces métakaolins se comportent donc comme des fillers inertes et aucune réactivité pouzzolanique n'est détectée. Les kaolins K1, K2 et K3 calcinés à plus haute température Kx_F750 et Kx_F800 montrent une faible activité pouzzolanique dès 2 jours. Les résistances mécaniques pour les ciments LC3-55 sont bien inférieures à 2 jours à celles obtenues pour le ciment CEM I de référence. Les indices d'activité à cette échéance sont compris entre 0.47 et 0.59 (voir tableau 13.2).

À 7 jours, tous les kaolins calcinés sauf K4 montrent une certaine réactivité pouzzolanique, car les résistances mécaniques obtenues avec les métakaolins sont supérieures à celle du ciment LC3-55_Q formulé avec le quartz. Les résistances mécaniques sont proches de celle du ciment CEM I de référence à 7 j. La valeur de référence est même dépassée pour le ciment LC3-55 formulé à partir du métakaolin K1_F800.

Excepté pour K4, la résistance mécanique des LC3-55 à 7 jours a tendance à augmenter avec la température de calcination. À l'inverse, les valeurs de Rc diminuent avec la température de calcination pour le kaolin K4 calciné. À 7 jours, les kaolins K4_F650, K4_F690, K4_F750 et

K4_F800 ont même un effet négatif sur la résistance mécanique des mortiers, car les valeurs de R_c atteintes (entre 16.2 et 25.3 MPa) sont inférieures à celles obtenues avec le filler de quartz (29.3 MPa). La forte concentration d'Al dans le kaolin K4, liée à la quantité importante de gibbsite, pourrait être à l'origine de cette plus faible réactivité à 7 jours. Ce pourrait être lié à l'effet inhibiteur des Al^{3+} en solution [21, 22] ou à une accélération de la formation d'ettringite qui peut être favorisée par la concentration en Al plus élevée (voir chapitre 3.2).

À 28 jours, tous les métakaolins montrent une réactivité pouzzolanique, avec des valeurs de R_c supérieures à celle obtenue avec le ciment LC3-55_Q formulé avec le quartz inerte. Pour les kaolins K1, K2 et K3, calcinés à partir de 650°C (F650, F690, F700, F750 et F800), les résistances mécaniques à 28 jours obtenues à partir des ciments LC3-55 sont très proches, voire supérieures à celle obtenue à partir du ciment CEM I de référence, et atteignent un indice d'activité supérieur à 0,98. À 90 jours, le même constat est observé pour tous les métakaolins testés, sauf K1_F630 (0,93).

De manière générale, on observe une augmentation de la résistance mécanique à 2, 7, 28 et 90 j, des ciments LC3-55 en fonction de la température de calcination, mais la température optimale, pour laquelle la valeur maximale est atteinte, varie en fonction des différents kaolins calcinés. Pour les kaolins K1, K2 et K3 calcinés, la valeur maximale de l'indice d'activité à 28 jours est atteinte pour la plus haute température de calcination à 800°C (1.14 pour K1, 1.05 pour K2 et 1.04 pour K3). Si une calcination à plus basse température dès 650°C suffit pour atteindre des performances mécaniques à 28 jours équivalentes à celles du ciment CEM I de référence (indice d'activité $\geq 0,98$), une calcination au-delà semble bénéfique pour améliorer les performances à 7 jours. Pour les kaolins K4 et K5, il semblerait qu'un optimum de réactivité est obtenu à 750°C avec des indices d'activité de, respectivement, 0,91 et 0,93. Compte tenu des incertitudes de mesures, il faut tout de même rester prudent quant à l'interprétation des faibles variations.

13.4 Corrélation des essais R3 avec les essais de résistance mécanique sur mortiers

L'évolution de la chaleur cumulée 7 j obtenue via les essais R3 de calorimétrie isotherme en fonction de la résistance en compression relative à 28 j des ciments LC3-55 pour les différents métakaolins testés est représentée sur la figure 13.10.

La résistance relative $R_{c,rel}$ est calculée à partir de l'équation 13.1, où $R_{c,CEMI}$ est la résistance en compression du mortier formulé à partir du ciment de référence CEM I 52,5N et $R_{c,LC3-55}$ est la résistance en compression du mortier formulé à partir du ciment LC3-55.

$$R_{c,rel} = \frac{R_{c,CEMI} - R_{c,LC3-55}}{R_{c,CEMI}} \quad (13.1)$$

TABLEAU 13.2 Indice d'activité des ciments LC3-55 à 2, 7, 28 et 90 jours. σ représente l'écart-type standard.

Échantillon	Broyage post-calcination	LC3-55							
		2 j	σ	7 j	σ	28 j	σ	90 j	σ
CEM I	-	1.00	-	1.00	-	1.00	-	1.00	-
Quartz	-	0.47	0.02	0.50	0.00	0.57	0.02	0.59	0.01
K1_F630	oui	0.50	0.02	0.84	0.02	0.96	0.03	0.93	0.02
K1_F650	oui	0.47	0.01	0.84	0.02	1.04	0.04	1.00	0.03
K1_F690	oui	0.49	0.01	0.88	0.01	1.07	0.06	1.00	0.03
K1_F750	oui	0.53	0.02	0.96	0.01	1.11	0.05	1.06	0.01
K1_F800	oui	0.58	0.02	1.02	0.02	1.14	0.03	1.07	0.02
K2_F630	non	-	-	0.81	0.03	0.95	0.02	-	-
K2_F650	non	-	-	0.85	0.01	0.98	0.03	-	-
K2_F690	non	-	-	0.89	0.02	1.00	0.03	-	-
K2_F750	non	0.57	0.02	0.96	0.03	0.95	0.04	1.04	0.04
K2_F800	oui	0.54	0.02	0.96	0.02	1.05	0.03	1.01	0.02
K3_F630	oui	-	-	0.86	0.01	0.94	0.03	-	-
K3_F650	oui	-	-	0.89	0.04	0.98	0.02	-	-
K3_F690	oui	-	-	0.90	0.02	1.01	0.02	-	-
K3_F750	oui	0.57	0.02	0.90	0.03	0.99	0.03	0.98	0.03
K3_F800	oui	0.59	0.02	0.95	0.01	1.04	0.02	0.99	0.02
K4_F630	oui	-	-	0.50	0.01	0.87	0.03	-	-
K4_F650	oui	-	-	0.43	0.01	0.87	0.02	-	-
K4_F690	oui	-	-	0.38	0.01	0.88	0.02	-	-
K4_F750	oui	-	-	0.36	0.03	0.91	0.04	-	-
K4_F800	oui	-	-	0.28	0.01	0.87	0.03	-	-
K5_F630	oui	-	-	0.69	0.02	0.80	0.02	-	-
K5_F650	oui	-	-	0.74	0.01	0.87	0.02	-	-
K5_F690	oui	-	-	0.76	0.01	0.86	0.02	-	-
K5_F750	oui	-	-	0.82	0.01	0.93	0.03	-	-
K5_F800	oui	-	-	0.80	0.01	0.91	0.02	-	-

La courbe de régression linéaire obtenue, avec un coefficient R^2 égal à 0,91, indique une forte

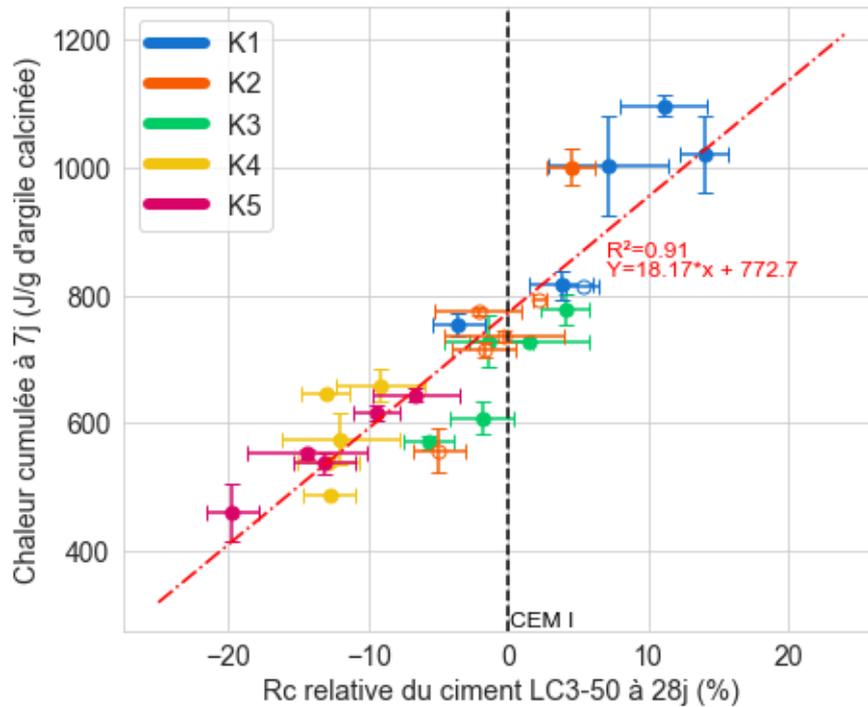


FIGURE 13.10 Chaleur cumulée à 7 jours obtenue via les essais R3 de calorimétrie isotherme en fonction de la résistance relative en compression des ciments LC3 par rapport à un CEM I 52,5N à 100 % de clinker. La courbe de régression linéaire est représentée en rouge sur le graphique. Les barres verticales représentent l'écart-type sur les mesures de flux cumulé à 7 j et les barres horizontales représentent l'écart-type sur les mesures de la résistance relative en compression des ciments LC3-55 à 28 j.

corrélation entre la chaleur cumulée à 7 j obtenue via les essais R3 de calorimétrie isotherme à 40°C et la résistance en compression des ciments LC3-55.

Ces résultats sont en accord avec les essais de Londono-Zuluaga et al. [12] réalisés sur un échantillon de dix kaolins calcinés, aux compositions variées, pour lesquels une droite de régression linéaire $y = 18.1x + 709.4$ ($R^2 = 0.84$) a été trouvée. La déviation maximale des valeurs par rapport à la courbe de régression linéaire est de 21% (147 J/g de métakaolin) et la déviation moyenne est de 8 % (55 J/g de métakaolin).

Chapitre 14

Corrélation entre les propriétés des métakaolins et leur réactivité pouzzolanique

14.1 Influence du taux de métakaolinite sur la réactivité des métakaolins

L'évolution du flux cumulé à 7 jours obtenu via les essais R3 de calorimétrie isotherme, en fonction du pourcentage de métakaolinite dans les métakaolins testés, est représentée sur le graphique de la figure 14.1. Celle-ci indique une forte corrélation entre le taux de métakaolinite et la chaleur cumulée à 7 jours.

Les valeurs mesurées pour les kaolins de références calcinés au four à moufle KGa-1b_L800 et KGa-2_L800 ont été reportées sur cette figure. Ces deux kaolins de référence atteignent des valeurs moyennes de flux cumulé à 7 jours très similaires, respectivement égales à 1006 et 1014 J/g de métakaolin. Quatre métakaolins atteignent des valeurs de chaleur cumulée à 7 jours équivalentes, voire supérieures, aux références : les métakaolins K2_F800, K1_F650, K1_F800 et K1_F750 avec respectivement 1001, 1002, 1020 et 1097 J/g de métakaolin. Bien que corrélées au pourcentage de métakaolinite, les valeurs de flux cumulé à 7 j obtenues pour les métakaolins calcinés au four à moufle suivent une tendance différente des métakaolins calcinés au four flash, avec des valeurs inférieures, comme indiqué sur la figure 14.1. On constate qu'à taux de métakaolinite égaux, on retrouve des écarts importants de flux de chaleur cumulé à 7 j, comme mentionné précédemment, entre K2_F750 et K2_F800 avec 63 % de métakaolinite, ou encore K1_F750 et K1_L800 avec respectivement 82 et 83 % de métakaolinite. Ces différences indiquent que le pourcentage de métakaolinite à lui seul ne

peut pas expliquer les différences de réactivité observées à partir des essais R3 de calorimétrie isotherme.

La différence majeure entre l'échantillon K2_F750 et K2_L800 réside dans le processus de broyage. En effet, l'échantillon K2_F800 est le seul des kaolins K2 calcinés à avoir été broyé après calcination. De la même manière, les échantillons calcinés au four à moufle n'ont pas subi de broyage après calcination. On peut alors se demander si les valeurs plus élevées obtenues pour les échantillons flash broyés sont liées au processus de broyage ou si ces différences sont plutôt liées au type de calcinateur utilisé.

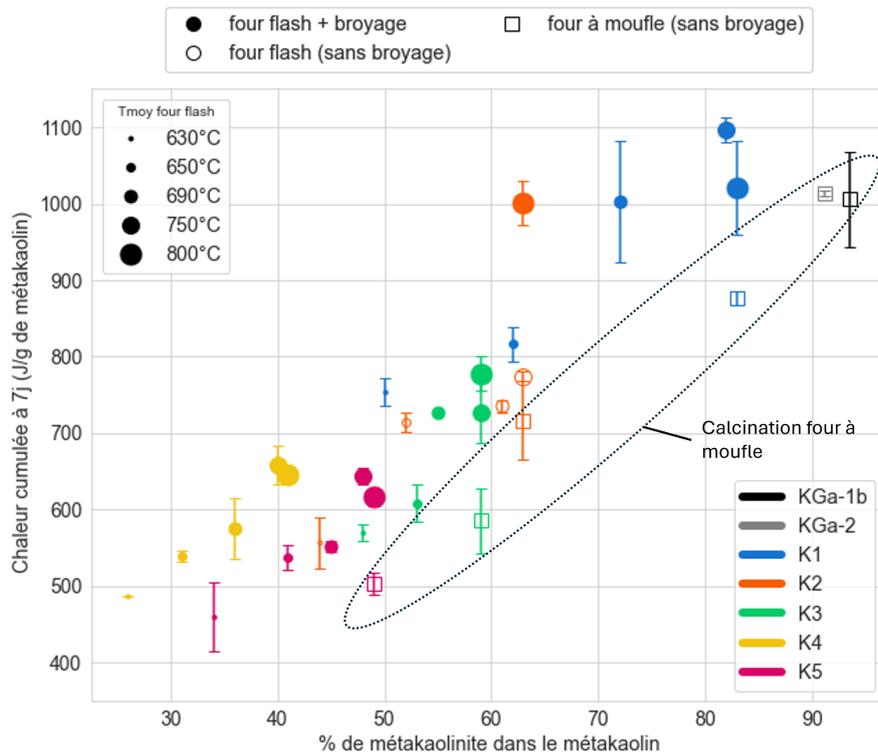


FIGURE 14.1 Flux cumulé à 7 j obtenus via les essais R3 de calorimétrie isotherme en fonction du pourcentage de métakaolinite dans les métakaolins testés. Les barres verticales représentent l'écart-type sur les mesures de flux cumulé à 7 j.

14.2 Effet du broyage : Influence de la surface spécifique BET des métakaolins

Afin d'étudier l'influence du processus de broyage sur la réactivité des métakaolins, des essais supplémentaires ont été réalisés sur deux métakaolins flash non broyés post-calcination (K1_F750 et K2_F800) et sur le métakaolin K5_L800 calciné au four à moufle et broyé manuellement au mortier en agate. Des mesures supplémentaires de surface spécifiques ont

été réalisées sur ces trois échantillons. L'effet du broyage sur la chaleur cumulée à 7 j et la surface spécifique BET des métakaolins est représenté sur la figure 14.2.

On peut remarquer que dans les trois cas, le broyage a pour effet d'augmenter la surface spécifique de 1.4 m²/g pour K1_F750, de 2.1 m²/g pour K2_F800 et de 2.5 m²/g pour K5_L800. Le broyage a également pour effet d'augmenter la chaleur cumulée à 7 jours obtenue via les essais R3 de calorimétrie isotherme. En effet, après broyage, on constate une hausse de 284, 207 et 118 J/g de métakaolin pour respectivement K1_F750, K2_F800 et K5_L800. Les valeurs de surface spécifique BET et de flux cumulé à 7 j avant et après broyage sont résumées dans le tableau 14.1.

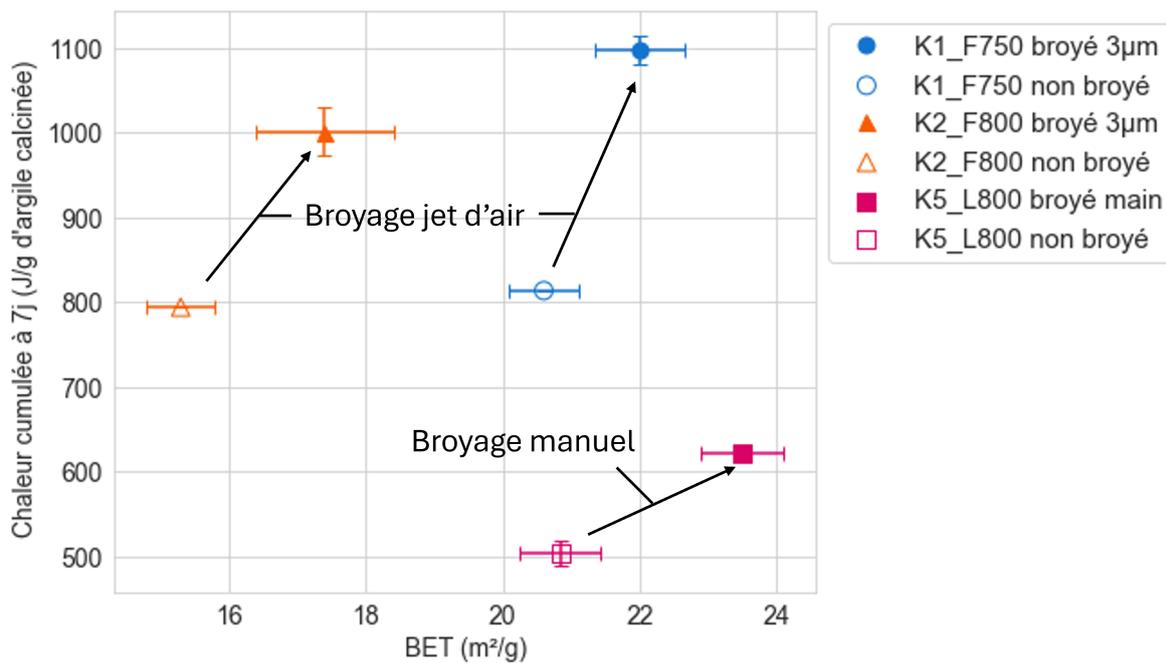


FIGURE 14.2 Effet du broyage sur la chaleur cumulée à 7 jours obtenue via les essais R3 de calorimétrie isotherme et la surface spécifique BET des métakaolins K1_F700, K2_F750 et K5_L800. Les barres verticales représentent l'écart-type sur les mesures de flux cumulé à 7 j et les barres horizontales représentent l'écart-type sur les mesures de surface spécifique BET.

Ces nouvelles valeurs obtenues ont été représentées avec l'ensemble des mesures de flux de chaleur cumulé à 7 jours et de BET sur la figure 14.3b.

L'augmentation importante de flux de chaleur cumulé à 7 jours entre le métakaolin K2_F750 non broyé et K2_F800 broyé est bien liée au broyage de l'échantillon. Le flux de chaleur cumulé à 7 j du métakaolin K2_F800 non broyé (794 J/g de métakaolin) se rapproche de celui du métakaolin K2_F750 non broyé (774 J/g de métakaolin). De manière analogue, la valeur de flux cumulé à 7 j du métakaolin K5_L800 broyé manuellement (621 J/g de métakaolin) rejoint celle des métakaolins flash K5_F750 (644 J/g de métakaolin) et K5_F800 (616 J/g de métakaolin). On remarque même que la valeur du flux cumulé à 7 j mesurée pour le métakaolin flash K1_F700 non broyé (813 J/g de métakaolin) est inférieure à celle du métakaolin K1_L800

TABLEAU 14.1 Flux de chaleur cumulé à 7 jours (J/g de métakaolin) et surface spécifique BET obtenus lors des essais R3 par calorimétrie isotherme sur les métakaolins avant et après broyage. σ représente l'écart-type standard sur N mesures.

Échantillon	Broyage	BET (m ² /g)	Chaleur cumulée à 7j (J/g de métakaolin)	σ	N
K1_F750	non	20.6	813	-	1
K1_F750	oui	22.0	1097	16	4
K2_F800	non	15.3	794	-	1
K2_F800	oui	17.4	1001	29	2
K5_L800	non	21.0	503	15	2
K5_L800	oui	23.5	621	-	1

non broyé et calciné au four à moufle (876 J/g de métakaolin). Il semblerait donc que les différences de réactivité observées entre les échantillons flash et ceux calcinés au four à moufle soient liées à la différence de surface spécifique due au procédé de broyage plutôt qu'à un effet inhérent au type de calcination.

L'effet de l'influence de la surface spécifique, lié au frittage des particules à plus haute température, peut également être observé. Si on regarde l'évolution de la surface spécifique BET des métakaolins étudiés, en fonction de la température moyenne de calcination, représentée sur la figure 14.3b, on peut constater que la baisse de surface spécifique entre 750 et 800°C pour K1_F800, K4_F_800 et K5_F800, s'accompagne d'une baisse de chaleur cumulée à 7 j, comme indiqué sur la figure 14.3a. De manière contradictoire, aucune baisse de chaleur cumulée n'est observée entre les métakaolins K2_F750 (774 J/g de métakaolin) et K2_F800 (794 J/g de métakaolin) non broyés bien qu'une baisse de surface spécifique soit détectée entre ces deux échantillons. Il faut tout de même noter qu'une seule mesure a été réalisée pour le métakaolin K2_F800 non broyé, il est donc difficile de tirer une conclusion sur cette seule mesure. Mais il semblerait que la baisse de surface spécifique attribuée au phénomène de frittage du métakaolin ait également un effet sur la réactivité des métakaolins estimée à partir des essais R3 de calorimétrie isotherme.

Il semblerait, par ailleurs, que la surface spécifique est fortement corrélée à la chaleur cumulée à 7 j quand il s'agit de comparer deux mêmes métakaolins calcinés à la même température de calcination (tous paramètres égaux par ailleurs). Néanmoins, il n'existe pas toujours de corrélation lorsque l'on compare deux mêmes kaolins calcinés à deux températures de calcination différentes et encore moins lorsque l'on compare deux kaolins différents calcinés à la même température. L'exemple des références est le plus frappant : KGa-1b_L800 et KGa-2_L800 atteignent des valeurs similaires de flux cumulé à 7 j avec respectivement 1006 et 1014 J/g de métakaolin. Or, un écart important de surface spécifique BET de 10.1 m²/g est observé entre les deux échantillons. Il apparaît donc que le pourcentage de métakaolinite (quasiment identique pour les deux kaolins de référence calcinés) joue un rôle prépondérant.

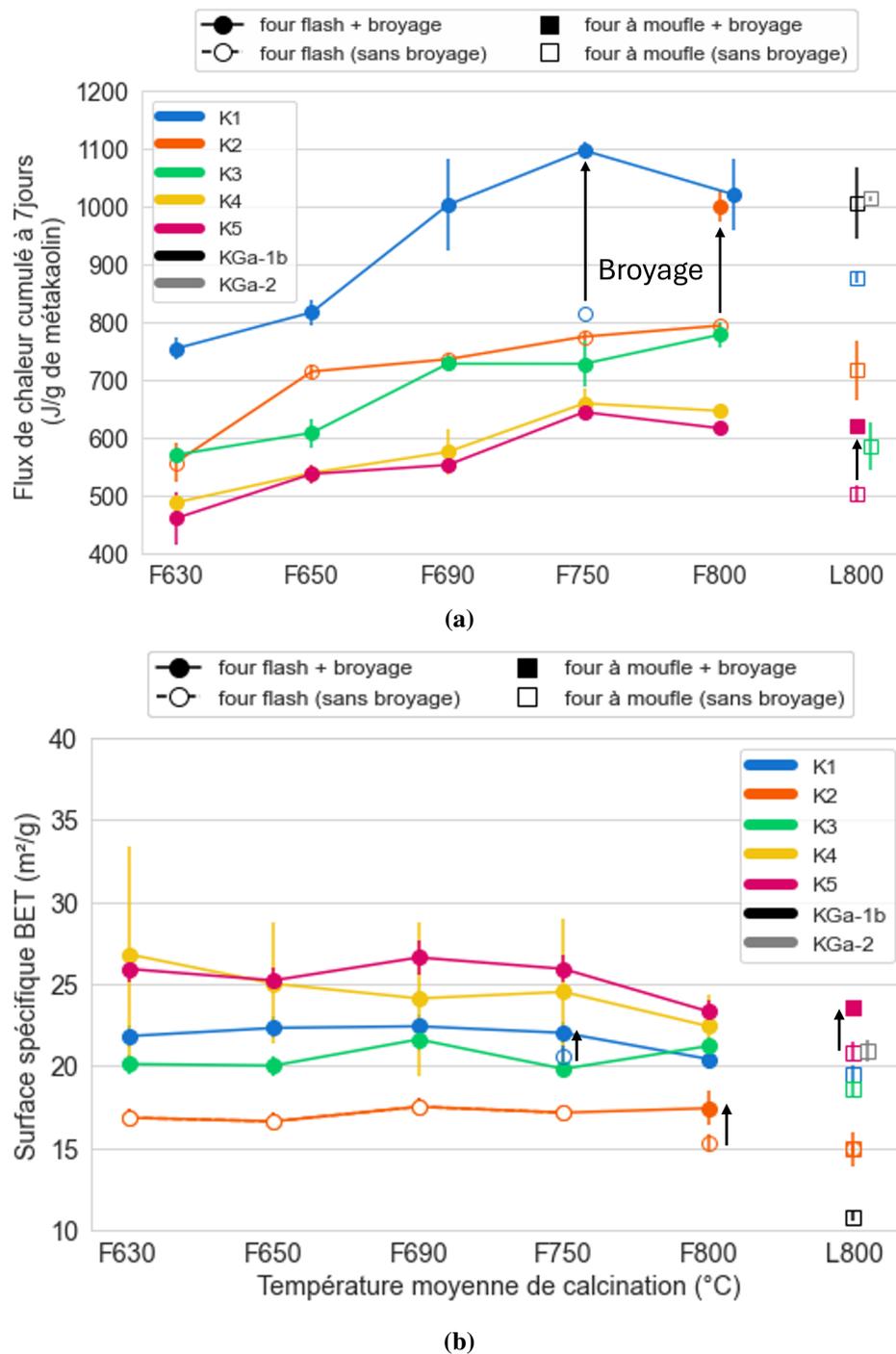


FIGURE 14.3 Influence du broyage sur le flux de chaleur cumulé à 7 jours obtenu via les essais R3 de calorimétrie isotherme (a) et sur la surface spécifique BET (b). Les flèches noires indiquent l'effet du broyage.

Des essais de résistances en compressions supplémentaires sur les ciments LC3-55 ont également été réalisés à partir de métakaolins flash non broyés après calcination. Les métakaolins K1_F750, K1_F800, K2_F800 et K3_F800 non broyés ont été testés. Les résultats de ces essais en compressions sont représentés sur les diagrammes de la figure 14.4. Les valeurs de R_c avant et après broyage sont détaillées dans le tableau 14.2.

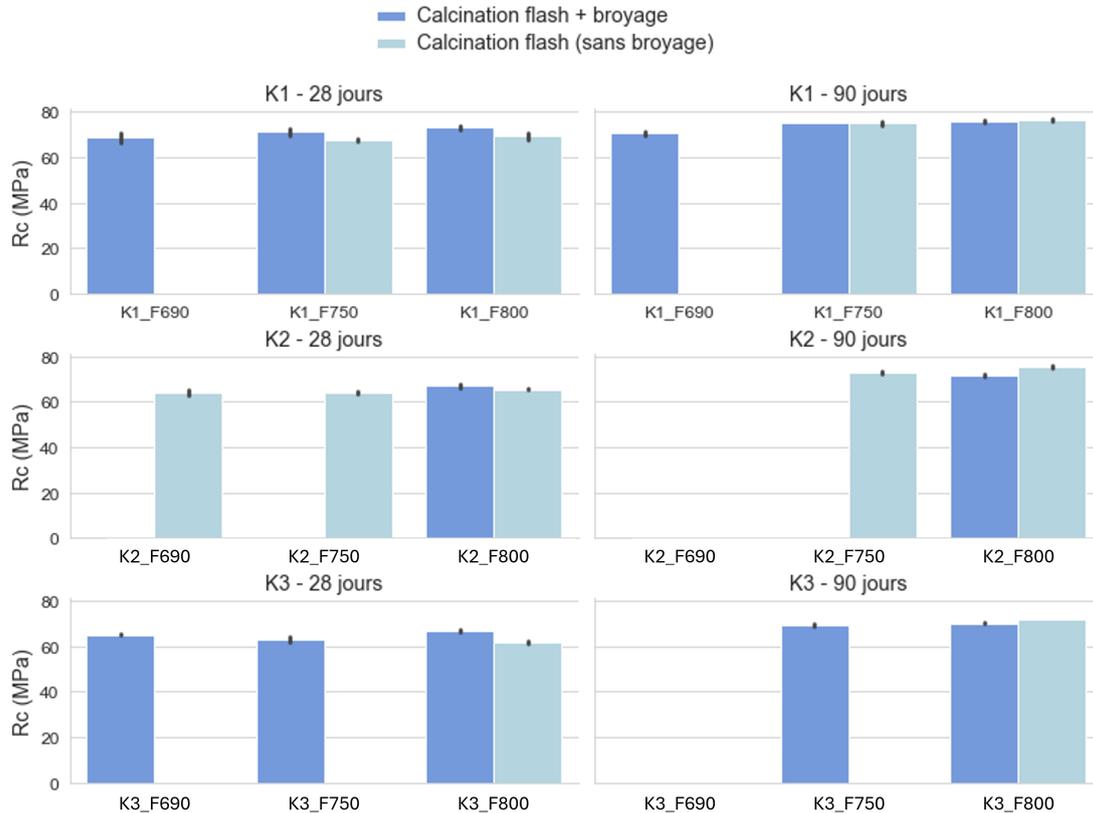


FIGURE 14.4 Influence du broyage des métakaolins sur les essais en compression à 28 et 90 jours réalisés sur les ciments LC3-55. Les barres verticales représentent l'écart-type des mesures de résistance en compression réalisées sur plusieurs éprouvettes.

À 28 jours, les valeurs de résistances en compression des ciments LC3-55 formulés avec les métakaolins broyés sont légèrement supérieures à celles obtenues avec les métakaolins non broyés. On observe une hausse de R_c de 5-6 % pour les métakaolins K1_F750 et K1_F800 avant et après broyage (voir tableau 14.2). Pour K3_F800, cette hausse s'élève à 7,8 %. L'effet est négligeable pour K2_F800 pour lequel une hausse de seulement 2,4 % est observée. À 90 jours, on peut considérer que le broyage des métakaolins n'a pas d'effet sur les valeurs de R_c des ciments LC3-55 formulés à partir des métakaolins K1_F750, K1_F800 et K3_F800. Une légère baisse de 5,3 % est observée après broyage pour le métakaolin K2_F800.

De manière générale, on peut considérer que le broyage des métakaolins a un impact minime sur la résistance en compressions des ciments LC3-55, en comparaison à l'effet observé sur

TABLEAU 14.2 Résistances mécaniques en compression sur mortiers (R_c) à 2, 7, 28 et 90 jours des ciments LC3-55 et LC3-55_Q. Les valeurs de R_c sont les valeurs moyennes obtenues à partir des mesures réalisées sur N éprouvettes. Les écarts-types standard σ sur ces mesures ont été calculés. L'écart relatif correspond à l'écart entre la valeur de R_c sans et avec broyage du métakaolin.

Échantillon	Broyage post-calcination	R_c 28 j (MPa)	σ (MPa)	N	Écart relatif (%)	R_c 90 j (MPa)	σ (MPa)	N	Écart relatif (%)
K1_F750	non	67.8	0.7	6	-	74.9	0.9	6	-
K1_F750	oui	71.2	2.0	4	5.0	75.1	0.1	2	0
K1_F800	non	69.3	1.9	6	-	76.7	0.9	6	-
K1_F800	oui	73.1	1.1	4	5.5	75.9	0.9	2	-1
K2_F800	non	65.4	0.4	6	-	75.7	0.9	6	-
K2_F800	oui	67.0	0.9	4	2.4	71.7	1.0	2	-5.3
K3_F800	non	61.9	0.7	6	-	71.9	0.4	6	-
K3_F800	oui	66.7	0.6	4	7.8	70.2	0.7	2	-2.4

les valeurs de flux cumulé à 7 j obtenues via les essais R3 et compte tenu des écarts-types de mesure. Il apparaît que la proportion de métakaolinite dans le métakaolin, qui dépend à la fois du pourcentage initial de kaolinite dans le kaolin et de la température de calcination, est le facteur prédominant dans la réactivité pouzzolanique des métakaolins.

Le broyage ne semble pas affecter de manière significative la réactivité des métakaolins, mesurée via les essais en compression sur mortiers. Toutefois, les métakaolins testés (K1, K2 et K3 calcinés à haute température en four flash) étaient déjà très réactifs avant broyage. Des différences pourraient être observées pour des métakaolins moins réactifs (tels que les kaolins K4 et K5 calcinés). On peut se demander si un broyage supplémentaire post-calcination pourrait amener ces métakaolins à atteindre les performances du ciment CEM I de référence.

Contrairement aux essais de résistance mécanique sur mortier, les essais R3 par calorimétrie isotherme montrent une sensibilité très importante vis-à-vis de la surface spécifique des métakaolins. Lorsqu'il s'agit de comparer deux métakaolins très réactifs, comme c'est le cas pour K1_F750 et K1_F800 ou K2_F800 avec ou sans broyage, les résultats des essais R3 ne sont plus corrélés aux résultats des essais en compression. Il convient donc de rester prudent lors de l'interprétation des résultats des essais R3 de calorimétrie isotherme. Des valeurs de flux cumulé à 7 j plus élevées ne se traduisent pas toujours par une réactivité pouzzolanique supérieure dans les ciments de type LC3-55. L'utilisation des essais R3 de calorimétrie isotherme est une méthode très efficace lorsqu'il s'agit de différencier un métakaolin peu réactif d'un métakaolin très réactif (pour lequel on obtient des résistances mécaniques à 28 j très proches ou supérieures à celle d'un ciment CEM I). Néanmoins, lorsqu'il s'agit de comparer des métakaolins très réactifs, les essais R3 par calorimétrie isotherme ne permettent pas une discrimination assez fine, probablement lié à leur sensibilité accrue à la surface spécifique des métakaolins.

14.3 Influence de l'environnement local autour de Al dans les métakaolins

De manière intéressante, la quantité maximale d' $^{[5]}Al$ a été quantifiée, par RMN dans le métakaolin K1_F750 et correspond au maximum de flux cumulé observé à 7 j par les essais R3 de calorimétrie (voir tableau 13.6a). La seule autre étude où les essais R3 par calorimétrie ont été combinés à des quantifications de l' $^{[5]}Al$ dans les métakaolins, menée par Zunino et Scrivener [23], permet d'observer également que l'optimum de réactivité "R3", obtenu pour un kaolin pur calciné à 800°C, concorde avec un taux maximal d' $^{[5]}Al$. De manière très similaire à notre étude, une baisse de réactivité R3 est observée entre 800 et 900°C. Comme observée entre les métakaolins K1_F750 et K1_F800, celle-ci s'accompagne d'une diminution de la quantité d' $^{[5]}Al$ et d'une augmentation de la quantité d' $^{[4]}Al$. On peut alors se demander si la quantité plus importante d' $^{[5]}Al$ favorise la réaction du métakaolin avec le calcaire et la portlandite pour former des carboaluminates, qui pourrait s'exprimer en une réactivité "R3" plus importante des métakaolins. Il faut tout de même noter que dans cette étude, comme pour la nôtre, cette baisse de réactivité "R3" s'accompagne également d'une baisse de surface spécifique BET. Avec les éléments en notre possession, il est donc difficile de conclure quant au rôle de l' $^{[5]}Al$ dans la réactivité R3 des métakaolins.

Les figures 14.5a et 14.5b illustrent la relation entre la réactivité des métakaolins dans les ciments LC3-55, la température de calcination flash, et la proportion d' $^{[4]}Al$ et d' $^{[5]}Al$ estimés par RMN, pour les métakaolins K1 et K3 calcinés en four flash. De façon inversée par rapport aux essais R3, la baisse d' $^{[5]}Al$ entre K1_F750 et K1_F800, ne s'accompagne pas d'une baisse de résistance mécanique des ciments LC3-55 à 28 j. On observe que, pour K1, le pourcentage d' $^{[4]}Al$ et la résistance mécanique des ciments LC3-55 à 28 j augmentent avec la température de calcination. Le même constat est moins évident pour K3, car pour le métakaolin K3_F750 la résistance mécanique à 28 j du ciment LC3-55 semble anormalement basse. Cette valeur pourrait provenir d'un problème de mesure. Toutefois, entre 690 et 800°C, on observe une hausse du taux d' $^{[4]}Al$, du taux d' $^{[5]}Al$ et de la résistance mécanique.

Ces observations semblent plutôt indiquer une corrélation positive entre le taux d' $^{[4]}Al$ dans les métakaolins et leur réactivité dans les ciments LC3-55. Le rôle de l' $^{[5]}Al$ ne peut tout de même pas être négligé, car les deux coordinences (4 et 5) de Al coexistent toujours dans les métakaolins. De plus, si on compare les kaolins K1 et K3 calcinés, on constate des écarts importants de réactivité bien que leurs taux d' Al en coordinence 4 soient proches. On peut se demander si ce ne sont pas les différents taux d' $^{[5]}Al$ (dont les écarts sont plus marqués entre les deux kaolins calcinés) qui seraient à l'origine des différences de réactivité observées. Face à l'incertitude importante concernant la composition minéralogique des kaolins K3, il faut tout de même rester prudent quant à l'interprétation de ces résultats. Une part d' $^{[4]}Al$ peut

provenir de la muscovite et pourrait également provenir d'une potentielle phase amorphe non identifiée.

Un point à noter toutefois est la variabilité des mesures de résistances en compression sur mortiers et surtout des résultats des essais R3 par calorimétrie isotherme. La comparaison avec une seule mesure en RMN semble donc fragile, notamment si on fait face à des problèmes d'inhomogénéité dans les kaolins calcinés. Des valeurs répétées en RMN pourraient d'ailleurs permettre de lever le doute sur des inhomogénéités au sein des échantillons de métakaolins.

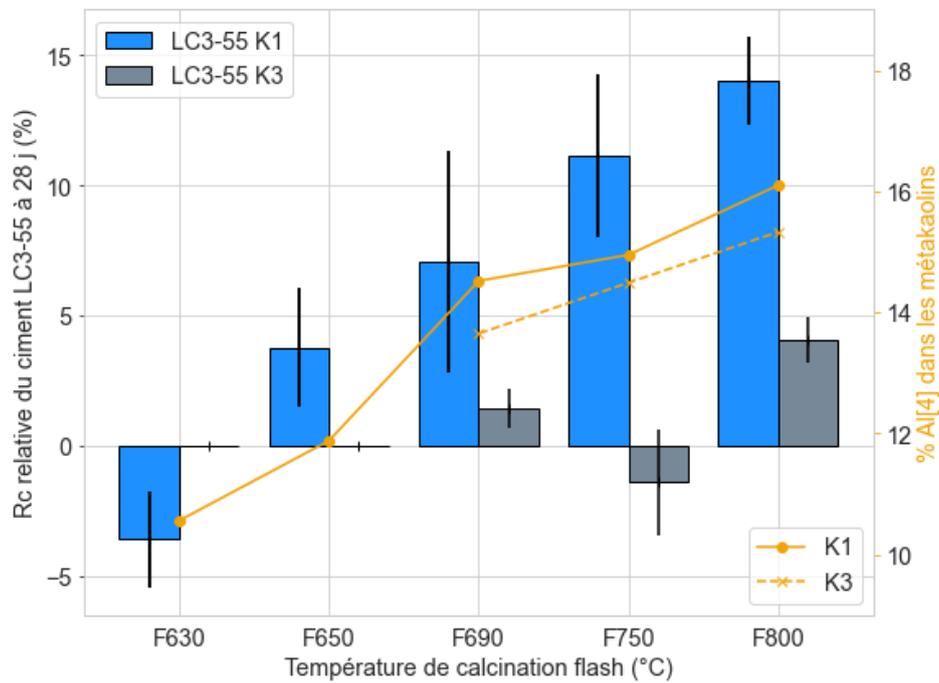
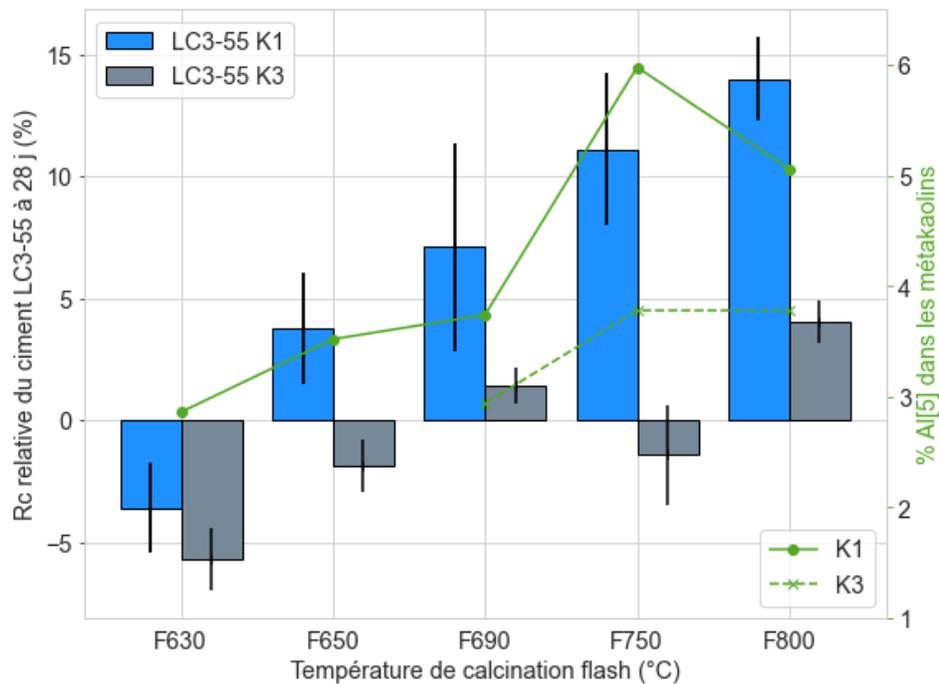
(a) ^{4}Al (b) ^{4}Al + ^{5}Al

FIGURE 14.5 Comparaison de la résistance relative des ciments LC3-55 à 28 j et du pourcentage d' ^{4}Al et d' ^{5}Al dans les métakaolins en fonction de la température de calcination flash, pour les kaolins K1 et K3. Les pourcentages d' ^{4}Al et d' ^{5}Al sont ceux estimés par RMN.

Bilan sur l'étude de la réactivité pouzzolanique des métakaolins et le rôle de Al dans cette réactivité

Réactivité pouzzolanique des métakaolins : bilan des essais en compression sur mortiers

Les métakaolins calcinés en four flash ont montré une variabilité significative en termes de réactivité pouzzolanique évaluée par calorimétrie isotherme dans les ciments du type LC3-55. Cette réactivité semble être principalement influencée par le taux de métakaolinite dans les métakaolins, qui dépend de la température de calcination et du pourcentage initial de kaolinite. De manière générale, tous les métakaolins montrent une certaine activité pouzzolanique dès 7 jours, sauf le kaolin K4 (constitué à 42% de gibbsite) qui a un effet négatif à 7 jours sur les résistances mécaniques du ciment.

Pour les kaolins K1, K2 et K3 calcinés, contenant des taux initiaux de kaolinite compris entre 65 et 85 % de kaolinite, les ciments LC3-55 démontrent des résistances en compression comparables à 28 jours (indice d'activité $\geq 0,98$), voire supérieures, à celles des ciments CEM I. C'est le cas des kaolins K1 calcinés dès 650°C en four flash, dont les taux de métakaolinite varient entre 62 et 83 %, et des kaolins K2 et K3 calcinés dès 690°C, dont les taux de métakaolinite varient entre 61-63 % et 55-59 % respectivement. Si pour ces métakaolins la valeur maximale de réactivité est atteinte à plus haute température en four flash (800°C), l'intérêt d'une calcination à plus haute température pose question à la fois sur le plan économique et sur le plan énergétique. La calcination à plus haute température semble surtout contribuer à améliorer les performances des ciments aux jeunes âges, qui restent toutefois inférieures à celle du ciment CEM I de référence à 7 jours (indice d'activité à 7 jours $\leq 0,96$, sauf pour K1_F800 (1,04)).

Avec le cas particulier du kaolin K4, possédant la plus faible quantité de kaolinite (45 %) et le plus fort taux d'Al (par la présence de gibbsite (42 %)), cette étude a mis en évidence l'effet négatif d'une quantité élevée de gibbsite sur les résistances mécaniques des ciments

LC3-55 aux jeunes âges. Cet effet pourrait être lié à la quantité trop importante d'Al qui peut avoir un effet inhibiteur sur l'hydratation du clinker et/ou conduire à une formation plus rapide d'ettringite, impactant ainsi les performances mécaniques des ciments. La divergence de ces résultats par rapport aux autres échantillons, souligne la nécessité d'une caractérisation rigoureuse et multi-technique des kaolins, pour leur utilisation dans la fabrication de ciments bas-carbone. Enfin, cette étude souligne la grande importance de la connaissance de la composition minéralogique du matériau de départ ; en effet, considérer seulement la composition chimique et la teneur en alumine pourrait se révéler fortement trompeur sur le potentiel de réactivité.

Ces résultats soulignent le potentiel des métakaolins étudiés comme substituts partiels au clinker Portland, offrant ainsi une voie vers une valorisation de ces kaolins pour la fabrication de ciments de type LC3 plus durables. Une quantité de métakaolinite supérieure à 55 % semble être une condition satisfaisante pour atteindre des performances similaires à celles des CEM I à 28 jours. Cette quantité est légèrement plus élevée que le minimum de 40 % de métakaolinite établi par Avet et al. pour atteindre des performances similaires à celles du ciment Portland dès 7 jours (pour des ciments LC3-50) [24] (cf figure 3.3, section 13.2.2). Une optimisation de la quantité de sulfates (ajout de gypse) peut faire partie des solutions pour améliorer les performances des ciments LC3-55 aux jeunes âges [25].

Bilan des essais R3 de calorimétrie isotherme

Bien que les valeurs de flux cumulé à 7 jours mesurées via les essais R3 de calorimétrie isotherme soient fortement corrélées à la résistance mécanique des ciments LC3-55 à 28 jours, les résultats des essais R3 ont démontré une sensibilité marquée à la surface spécifique des métakaolins. La baisse de surface spécifique qui peut survenir au-delà de 750°C et pouvant être attribuée au frittage, semble être à l'origine d'une diminution du flux de chaleur cumulé, mais ne se traduit pas toujours par une diminution de la résistance mécanique du ciment LC3-55 (par exemple pour K1_F800). De façon similaire, le broyage post-calcination a montré un effet significatif sur les mesures de la chaleur d'hydratation à 7 jours et à l'inverse, a un impact négligeable sur la résistance mécanique des ciments LC3-55 à 28 jours.

Du fait du procédé de broyage différent entre les kaolins calcinés en four flash et ceux calcinés en four à moufle, il est difficile de conclure sur la simple base des essais R3 de réactivité. Les premiers essais exploratoires sur des kaolins calcinés en four à moufle à 800°C et soumis à un broyage post-calcination semblent approcher les valeurs de flux cumulé des kaolins calcinés en four flash à la même température. Les mesures réalisées n'ont pas permis de conclure quant à une réactivité supérieure des métakaolins "flash".

Limites des essais R3

Bien que les essais R3 soient efficaces pour faire la distinction entre des métakaolins faiblement réactifs et très réactifs, ils montrent des limites dans la discrimination fine entre plusieurs métakaolins à haute réactivité. Cette limite suggère que, pour une évaluation complète de la performance des métakaolins, les essais R3 doivent être complétés par d'autres méthodes d'analyse, tels que les essais mécaniques sur mortiers. Par ailleurs, les essais R3 ont révélé des écarts importants dans les résultats de flux cumulé à 7 jours pour un même métakaolin. Des essais supplémentaires sont nécessaires afin d'identifier si l'hétérogénéité de l'échantillon est à l'origine de ces variations.

Influence de l'environnement local autour de Al sur la réactivité des métakaolins

Bien qu'une corrélation semble exister, comme observée dans les travaux de Zunino et Scrivener (2024) [23], entre les résultats des tests R3 de calorimétrie isotherme et la teneur en $^{[5]}\text{Al}$ des métakaolins K1 calcinés, où une baisse de réactivité coïncide avec une diminution du taux d' $^{[5]}\text{Al}$ pour des températures supérieures à 800°C, il reste difficile de confirmer un impact direct de la présence d' $^{[5]}\text{Al}$ sur la réactivité pouzzolanique des métakaolins. Cette difficulté est due au fait que cette baisse de réactivité s'accompagne aussi d'une réduction de la surface spécifique des métakaolins. Par conséquent, cette étude ne permet pas de conclure définitivement sur l'existence d'un lien entre le taux d' $^{[5]}\text{Al}$ et la réactivité. Des études préliminaires en DRX des pâtes R3 à 28 jours montrent que la baisse d' $^{[5]}\text{Al}$ et de réactivité coïncide également avec une baisse de la quantité de carboaluminates formés. Des essais complémentaires sont nécessaires afin d'identifier si la proportion d' $^{[5]}\text{Al}$ pourrait être en lien avec la quantité d'hydrates formés. Compte tenu des variations importantes de réactivité obtenues avec les essais R3, il semble également nécessaire de multiplier les mesures en RMN, qui pourraient être affectées considérablement en cas d'inhomogénéité des échantillons.

Par ailleurs, cette observation n'est pas transposable aux essais mécaniques sur mortiers, qui suggèrent plutôt une corrélation positive entre le taux d' $^{[4]}\text{Al}$ et la résistance mécanique en compression à 28 jours des ciments LC3-55. On peut se demander si les différences observées entre les quantités de carboaluminates dans les pâtes R3 sont également observables dans les ciments de type LC3-55 et si l' $^{[5]}\text{Al}$ favorise la formation des carboaluminates.

À l'issue de cette étude, le rôle prédominant de l' $^{[5]}\text{Al}$ dans la réactivité pouzzolanique des métakaolins n'a pas été mis en évidence. Il ne faut toutefois pas sous-estimer l'importance de l'aluminium en coordinence 5, étant donné que les métakaolins contiennent toujours simultanément les deux espèces ($^{[4]}\text{Al}$ et $^{[5]}\text{Al}$). On pourrait formuler l'hypothèse que la réactivité est liée à la simultanité des coordinences 4 et 5.

Points à retenir

- **Point important 1 :** Dans les conditions favorables (taux de métakaolinite supérieur à 55 %) les résistances mécaniques en compression des ciments LC3-55 (55 % ciment CEM I 52.5N, 30 % métakaolin, 15 % calcaire) sont du même ordre de grandeur que celles du ciment CEM I 52.5N (100 % clinker). Le critère de performance dominant restant la teneur en métakaolinite dans le métakaolin (seuil à 55 %).
- **Point important 2 :** Les essais R3 sur le critère de calorimétrie isotherme démontrent une sensibilité accrue au paramètre de surface spécifique des métakaolins. Cette sensibilité interfère avec le pouvoir séparateur de la méthode R3 pour différencier des métakaolins de réactivité élevée.
- **Point important 3 :** La résistance mécanique des ciments LC3-55 à 28 jours, conséquence de la réactivité des métakaolins en présence de calcaire, est fortement corrélée à la quantité d'Al en coordinence 4. Toutefois, la coexistence systématique de cette coordinence avec la coordinence 5 de l'Al dans les métakaolins suggère que la réactivité est liée à la présence simultanée des coordinences 4 et 5.

Références de la partie D

- [1] S. DONATELLO, M. TYRER et C.R. CHEESEMAN. “Comparison of Test Methods to Assess Pozzolanic Activity”. In : *Cement and Concrete Composites* 32.2 (1^{er} fév. 2010), p. 121-127. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2009.10.008 (Cité en page [241](#)).
- [2] Barbara PACEWSKA et Iwona WILIŃSKA. “Usage of Supplementary Cementitious Materials: Advantages and Limitations: Part I. C–S–H, C–A–S–H and Other Products Formed in Different Binding Mixtures”. In : *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* (29 juin 2020). ISSN : 1388-6150, 1588-2926. DOI : 10.1007/s10973-020-09907-1 (Cité en page [241](#)).
- [3] Karen L. SCRIVENER et al. “TC 238-SCM: Hydration and Microstructure of Concrete with SCMs: State of the Art on Methods to Determine Degree of Reaction of SCMs”. In : *Materials and Structures* 48.4 (avr. 2015), p. 835-862. ISSN : 1359-5997, 1871-6873. DOI : 10.1617/s11527-015-0527-4 (Cité en page [241](#)).
- [4] Ruben SNELLINGS. “Assessing, Understanding and Unlocking Supplementary Cementitious Materials”. In : *RILEM Technical Letters* 1.0 (16 août 2016). DOI : 10.21809/rilemtechlett.2016.12 (Cité en page [241](#)).
- [5] Jules CHAPELLE. “Attaque Sulfocalcique Des Laitiers et Pouzzolanes”. In : *Rev. des Matériaux de Construction* (511, 512, 513, 514-515, 516 1958) (Cité en page [242](#)).
- [6] N. FRATTINI. “Ricerca Sulla Calce Di Idrolisi Nelle Paste Di Cimento”. In : *Ann di Chim Appl* 39 (1949), p. 616-620 (Cité en pages [242](#), [243](#)).
- [7] *Méthodes d’essais Des Ciments - Partie 1 : Détermination Des Résistances Mécaniques*. 2006 (Cité en pages [242](#), [256](#)).
- [8] François AVET et al. “Development of a New Rapid, Relevant and Reliable (R3) Test Method to Evaluate the Pozzolanic Reactivity of Calcined Kaolinitic Clays”. In : *Cement and Concrete Research* 85 (2016), p. 1-11. ISSN : 0008-8846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2016.02.015 (Cité en pages [242-244](#)).
- [9] François AVET et al. “Report of RILEM TC 267-TRM Phase 2: Optimization and Testing of the Robustness of the R3 Reactivity Tests for Supplementary Cementitious Materials”. In : *Materials and Structures* 55.3 (avr. 2022), p. 92. ISSN : 1359-5997, 1871-6873. DOI : 10.1617/s11527-022-01928-6 (Cité en page [243](#)).

- [10] Xuerun LI et al. “Reactivity Tests for Supplementary Cementitious Materials: RILEM TC 267-TRM Phase 1”. In : *Materials and Structures* 51.6 (déc. 2018), p. 151. ISSN : 1359-5997, 1871-6873. DOI : 10.1617/s11527-018-1269-x (Cité en pages 243, 253).
- [11] François AVET et al. “Report of RILEM TC 267-TRM Phase 2: Optimization and Testing of the Robustness of the R3 Reactivity Tests for Supplementary Cementitious Materials”. In : *Materials and Structures* 55.3 (avr. 2022), p. 92. ISSN : 1359-5997, 1871-6873. DOI : 10.1617/s11527-022-01928-6 (Cité en pages 243, 253, 267).
- [12] Diana LONDONO-ZULUAGA et al. “Report of RILEM TC 267-TRM Phase 3: Validation of the R3 Reactivity Test across a Wide Range of Materials”. In : *Materials and Structures* 55.5 (juin 2022), p. 142. ISSN : 1359-5997, 1871-6873. DOI : 10.1617/s11527-022-01947-3 (Cité en pages 243, 245, 253, 274).
- [13] *Standard Test Methods For Measuring The Reactivity Of Supplementary Cementitious Materials By Isothermal Calorimetry And Bound Water Measurements* (Cité en pages 243, 253).
- [14] M. RAVERDY et al. “Appreciation de l’activité Pouzzolanique Des Constituants Secondaires”. In : 7th International Congress Chemical Cement. T. 3. Paris, 1980, p. 36-41 (Cité en page 243).
- [15] Ruben SNELLINGS et Karen L. SCRIVENER. “Rapid Screening Tests for Supplementary Cementitious Materials: Past and Future”. In : *Materials And Structures* 49.8 (2016), p. 15. 3265-3279. DOI : 10.1617/s11527-015-0718-z (Cité en page 243).
- [16] Xuerun LI et al. “Reactivity Tests for Supplementary Cementitious Materials: RILEM TC 267-TRM Phase 1”. In : *Materials and Structures* 51 (30 oct. 2018). DOI : 10.1617/s11527-018-1269-x (Cité en page 244).
- [17] Karen SCRIVENER, Ruben SNELLINGS et Barbara LOTHENBACH, éd. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. 0^e éd. CRC Press, 9 oct. 2018. ISBN : 978-1-351-22849-7. DOI : 10.1201/b19074 (Cité en pages 252, 269).
- [18] Kira WEISE, Neven UKRAINCZYK et Eduardus KOENDERS. “A Mass Balance Approach for Thermogravimetric Analysis in Pozzolanic Reactivity R3 Test and Effect of Drying Methods”. In : *Materials* 14.19 (7 oct. 2021), p. 5859. ISSN : 1996-1944. DOI : 10.3390/ma14195859 (Cité en page 269).
- [19] Taehwan KIM et Jan OLEK. “Effects of Sample Preparation and Interpretation of Thermogravimetric Curves on Calcium Hydroxide in Hydrated Pastes and Mortars”. In : *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board* 2290.1 (jan. 2012), p. 10-18. ISSN : 0361-1981, 2169-4052. DOI : 10.3141/2290-02 (Cité en page 269).
- [20] Anuj PARASHAR, Satya MEDEPALLI et Shashank BISHNOI. “Reactivity Assessment of Supplementary Cementitious Materials and Their Binary Blends Using R3 Test”. In : *Journal of Materials in Civil Engineering* 35.2 (fév. 2023), p. 04022434. ISSN :

- 0899-1561, 1943-5533. DOI : 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0004607 (Cité en page [269](#)).
- [21] Jonathan LAPEYRE, Hongyan MA et Aditya KUMAR. “Effect of Particle Size Distribution of Metakaolin on Hydration Kinetics of Tricalcium Silicate”. In : *Journal of the American Ceramic Society* 102.10 (1^{er} oct. 2019), p. 5976-5988. ISSN : 0002-7820. DOI : 10.1111/jace.16467 (Cité en page [272](#)).
- [22] Jin ZHOU et al. “Effect of Elevated Al Concentration on Early-Age Hydration of Portland Cement”. In : *Cement and Concrete Composites* 136 (1^{er} fév. 2023), p. 104866. ISSN : 0958-9465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2022.104866 (Cité en page [272](#)).
- [23] Franco ZUNINO et Karen SCRIVENER. “Reactivity of Kaolinitic Clays Calcined in the 650 °C–1050 °C Temperature Range: Towards a Robust Assessment of Overcalcination”. In : *Cement and Concrete Composites* 146 (fév. 2024), p. 105380. ISSN : 09589465. DOI : 10.1016/j.cemconcomp.2023.105380 (Cité en pages [282](#), [287](#)).
- [24] François Henri AVET. “Investigation of the Grade of Calcined Clays Used as Clinker Substitute in Limestone Calcined Clay Cement (LC3)”. 2017 (Cité en page [286](#)).
- [25] Franco ZUNINO et Karen SCRIVENER. “Factors Influencing the Sulfate Balance in Pure Phase C3S/C3A Systems”. In : *Cement and Concrete Research* 133 (juill. 2020), p. 106085. ISSN : 00088846. DOI : 10.1016/j.cemconres.2020.106085 (Cité en page [286](#)).

Conclusion générale

Rappel des objectifs

Dans le contexte du suivi de la réactivité des matériaux à hydraulité potentielle (MHP), ce travail a permis d'étudier plus particulièrement les métakaolins, qui permettent grâce à leur réactivité de remplacer une partie du clinker pour diminuer l'empreinte carbone des ciments.

Le premier objectif de ce travail de thèse était de mieux comprendre la structure des métakaolins, et en particulier l'environnement local autour de l'aluminium, et d'identifier l'impact du processus de calcination sur ce dernier. Parallèlement, une compréhension approfondie des liens entre la structure des métakaolins et leur réactivité était recherchée, ainsi que la détermination du rôle joué par l'aluminium dans cette réactivité. Cette démarche s'est appuyée sur l'étude rigoureuse de sept échantillons de kaolins naturels, incluant des kaolins de référence et des kaolins industriels aux compositions et teneurs en Al variées. Ces kaolins ont été soumis à deux procédés de calcination (flash et statique), à différentes températures. Les transformations subies par ces matériaux calcinés et les propriétés des métakaolins obtenues ont été étudiées de manière approfondie à travers une approche multi-techniques à plusieurs échelles.

Influence du traitement thermique

Les kaolins ont été analysés avant et après calcination, en utilisant les techniques d'ATG, de DRX, de spectroscopie IR-TF, de granulométrie laser et d'analyses BET. Ces méthodes ont révélé que le traitement thermique exerce une influence marquée sur leurs caractéristiques physiques (taille des particules et surface spécifique) et leur structure cristalline. La transformation de la kaolinite en métakaolinite (phase minérale désordonnée, voire amorphe) a été mise en évidence par une disparition graduelle des signatures de la kaolinite (pics de diffraction, bandes d'absorption) et une amorphisation de la structure.

Identification de l'environnement local autour de l'aluminium

Nous nous sommes ensuite intéressés plus particulièrement à l'environnement local autour de Al dans les kaolins et après calcination (métakaolins). La décomposition spectrale des spectres RMN de Al^{27} a montré que Al est présent en sites distordus de coordinence 4 et 5 dans les métakaolins. La présence résiduelle d'Al en coordinence six a également été mise en évidence dans tous les kaolins calcinés et en quantité plus importante lorsque la calcination était conduite en four flash. Cette dernière soulève un questionnement quant à la présence d'une part d'hydroxyles retenus dans la structure de la kaolinite calcinée.

L'étude par spectroscopie XANES *in situ* au seuil K de Al au cours de la calcination des kaolins a permis d'observer l'évolution continue de l'environnement local autour de Al entre 400 et 800°C. Nous avons pu montrer que le processus de transformation structurale peut être divisé entre deux étapes distinctes principales. Nous avons également mis en évidence l'influence de la densité de défauts dans la kaolinite, de la composition minéralogique et du mode de traitement thermique (avec paliers ou en continu) sur la cinétique de transformation de l'environnement local autour de Al.

Évaluation de la réactivité

Dans un troisième temps, la réactivité des métakaolins a été étudiée à travers les essais R3 de calorimétrie isotherme et des essais de résistance en compression sur ciments de type LC3-55 (55 % de ciment CEM I, 30 % de métakaolin et 15 % de calcaire). Dans la plupart des cas, les valeurs de flux cumulé à 7 jours des essais R3 ont montré une corrélation avec les valeurs de résistances mécaniques mesurées à 28 jours des ciments LC3-55. Néanmoins les essais R3 ont montré une grande sensibilité à la surface spécifique des métakaolins, qu'elle soit liée au frittage des particules au-delà de 800°C ou au broyage post-calcination, qui ne se retrouve pas dans les valeurs des résistances mécaniques des ciments LC3-55 à 28 jours. L'interprétation de ces essais doit être réalisée avec précaution, car ils peuvent conduire à de mauvaises interprétations, notamment lorsque l'on cherche à comparer deux métakaolins très réactifs. Les essais R3 sont efficaces pour une discrimination rapide entre des métakaolins faiblement réactifs, toutefois pour une évaluation exhaustive de la performance des métakaolins, il est essentiel de compléter les essais R3 par d'autres méthodes d'analyse, comme les essais de résistance mécanique sur mortiers.

Rôle de l'aluminium sur la réactivité

Une corrélation positive a pu être établie entre le taux d'Al en coordinence quatre dans les métakaolins et la résistance à 2, 7, 28 et 90 jours des ciments LC3-55. Finalement, une

prédominance du rôle de l'Al en coordinence cinq dans la réactivité pouzzolanique des métakaolins, bien que soulevée dans la littérature, n'a pas pu être confirmée. Toutefois, l'importance de l'Al en coordinence cinq ne peut pas être négligée du fait de la présence toujours simultanée des sites coordinences 4 et 5 de Al dans les métakaolins.

Finalement, il a été montré que le potentiel pouzzolanique des métakaolins dépend principalement du taux de métakaolinite dans les métakaolins, qui dépend de l'équilibre entre la teneur en kaolinite du kaolin et la température de calcination utilisée. L'influence des autres paramètres (surface spécifique, présence de phases autres que la kaolinite) reste moindre. Dans ce travail de thèse, nos données montrent que pour des taux de métakaolinite supérieurs à 55 % les métakaolins présentent des performances équivalentes, voire supérieures, à celles d'un ciment CEM I de référence. Cette étude confirme le potentiel de valorisation de kaolins naturels de faible pureté, comme substituts partiels au clinker de ciment Portland pour la fabrication de ciments de type LC3 plus durables.

Perspectives

Questionnement autour de la présence d'^[6]Al résiduel après calcination

Au-delà de la confirmation et/ou de la précision de la pertinence de certains paramètres (température de calcination ; impact de la calcination sur les propriétés physiques, rôle de la teneur en kaolinite), ces travaux de thèse soulèvent des questions qui ouvrent de nouvelles perspectives de recherche. Nous avons montré par RMN et XANES que l'aluminium est encore présent en coordinence 6 dans les métakaolins après calcination et quelles que soient les conditions de calcination (four flash et four à moufle). Cette présence d'Al en coordinence six est communément associée dans la littérature à la présence de kaolinite résiduelle. Pourtant, les analyses ATG et IR-TF ne détectent pas la présence des groupements hydroxyles associés. Il serait donc intéressant de réaliser des analyses supplémentaires pour déterminer l'origine de l'Al en coordinence 6 dans les métakaolins. Il serait intéressant de vérifier si les différences entre les taux de kaolinite estimés par ATG et par RMN ne proviennent pas du processus de broyage. De façon simple, des analyses ATG pourraient être réalisées sur les échantillons broyés post-calcination. Si des groupements hydroxyles résiduels sont piégés dans la structure de la métakaolinite, il est possible d'imaginer que le broyage pourrait avoir pour effet de modifier la structure et faciliter ainsi la déshydroxylation de la kaolinite résiduelle. Cela expliquerait l'absence de déshydroxylation observée sur les échantillons non broyés de métakaolins. Cette hypothèse pourrait expliquer les taux d'^[6]Al résiduel mesurés par RMN sur les métakaolins broyés, mais il perdure un questionnement sur l'origine de cet ^[6]Al résiduel, qui pourrait ne pas être lié à la kaolinite en l'absence des bandes d'absorption liées aux groupements hydroxyles sur les spectres IR-TF. On peut également se demander si cette différence pourrait être en lien avec le surplus d'Al₂O₃ estimé par SFX et à l'existence supposée d'une phase supplémentaire non identifiée qui apparaît comme amorphe en DRX. Une identification plus précise des phases minérales des kaolins pourrait être réalisée par une étude plus poussée en DRX en utilisant, par exemple, la méthode de Rietveld par étalon interne pour essayer de quantifier la part de la phase amorphe dans le matériau, combinée à des analyses chimiques plus précises par SFX sur perle fondue. Il serait également possible de séparer la fraction

fine de la poudre afin de l'observer au Microscope Électronique en Transmission (MET) pour confirmer ou non l'existence d'une phase amorphe finement divisée au sein des matériaux étudiés.

Confirmation des proportions d'^[5]Al et d'^[4]Al

Il serait intéressant de compléter le travail de décomposition spectrale par MCR-ALS des spectres XANES acquis *in situ* au seuil K de Al au cours de la calcination des kaolins. Un calcul rigoureux des spectres XANES à partir d'une approche théorique telle que la DFT (Density Functionnal Theory) pourrait permettre de corroborer ou non l'existence des composantes pures obtenues à partir de la décomposition spectrale par MCR-ALS, attribuées de manière hypothétique aux sites d'aluminium en coordinence 4 et 5 autour de Al. Pour aller plus loin, des mesures RMN pourraient être réalisées sur les kaolins calcinés *in situ*. Les proportions d'^[4]Al, d'^[5]Al et d'^[6]Al quantifiées pourraient être ajoutées comme contraintes supplémentaires dans l'algorithme de MCR-ALS pour une décomposition spectrale plus précise. Par ailleurs, pour préciser les quantifications par RMN, les mesures par MQ-MAS (Multiple Quantum Magic Angle Spinning) pourraient être réalisées. Celles-ci pourraient permettre une détermination plus précise des constantes de couplage quadrupolaire C_Q et de la position de déplacement chimique isotrope δ des sites de Al en coordinence 4, 5 et 6.

Rôle de l'^[4]Al et de l'^[5]Al dans la formation des hydrates dans les ciments

Les analyses exploratoires des pâtes R3 hydratées à 28 jours ont montré que la baisse de réactivité R3 du kaolin K1 calciné entre 750 et 800°C s'accompagne d'une baisse de surface spécifique BET, du taux d'^[5]Al, et de la quantité de carboaluminates formés dans les pâtes. Cette étude pourrait être complétée par une analyse des hydrates formés dans les mortiers afin de déterminer s'il existe un lien entre la quantité d'^[5]Al, les quantités de carboaluminates formés et les résistances mécaniques. Les analyses par DRX des mortiers associées à la méthode Rietveld - PONCKS (Partial Or No Crystal Structures) pourraient être utilisées pour une quantification précise des phases minéralogiques.

Pour aller plus loin dans l'étude du rôle de l'aluminium sur la réactivité pouzzolanique des métakaolins, il serait possible de réaliser des études spécifiques sur la dissolution des métakaolins en solution basique (représentative des systèmes étudiés) en suivant la concentration des ions constitutifs des métakaolins en solution au cours du temps par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). En effet, la réactivité est le plus souvent conditionnée par la vitesse de dissolution des réactifs qui peut être quantifiée par ce type d'expérience, en s'affranchissant de la précipitation d'hydrates par un rapport liquide sur solide

grand. La filtration, en fin d'expérience, permet en outre de récupérer le solide et d'analyser la part de métakaolin non dissoute. L'analyse des solides obtenus par RMN-MAS de Al^{27} et XANES au seuil K de Al pourrait permettre d'identifier si un type de coordinence (4 ou 5) est préférentiellement dissout. Des essais exploratoires ont été menés sur les kaolins K1 et K3 calcinés en four flash. Les expériences de dissolution ont été réalisées dans une solution de NaOH concentrée à 0,03 mol/L avec un rapport L/S de 200. L'évolution des concentrations en Al et Si a été suivie *in situ* par ICP-OES au cours des 20 premières minutes de dissolution. De façon surprenante, des différences ont été observées entre les différents métakaolins mis en suspension, mais aucune corrélation n'a pu être établie entre l'évolution des concentrations des ions en solution, conditionnée par la dissolution et les résultats des essais R3 ou les résistances mécaniques. Les filtrats analysés par DRX ne mettent pas en évidence la présence de phases précipitées (cristallisées ou amorphes). Il apparaît donc que dans ces systèmes la dissolution n'est pas le seul paramètre à considérer pour expliquer les différences de réactivité ou de résistances mécaniques observées. Il est cependant nécessaire de vérifier ceci par des expériences supplémentaires. Si les résultats venaient à être confirmés, des études spécifiques sur les étapes réactionnelles et ce qui les limitent pourraient être envisagées, sur des systèmes similaires, afin d'en avoir une meilleure compréhension et maîtrise.

Annexe A

Complément au chapitre 10

A.1 Paramètres de décomposition des spectres RMN de Al²⁷

Les paramètres de décomposition utilisés pour modéliser les spectres RMN de ²⁷Al des kaolins et métakaolins sont résumés dans les tableaux A.1, A.2 et A.3. Ceux-ci ont été obtenus par décomposition spectrale à l'aide du logiciel *Dmfit*.

TABLEAU A.1 Paramètres de décomposition des spectres RMN de ²⁷Al de KGa-1b et KGa-1b_L800.

Échantillon	Composante	Modèle	Amplitude	δ (ppm)	C_Q (kHz)	η_Q	EM	FWHM CS (ppm)	Largeur	xG/(1-x)L
KGa-1b	Al[6]	INT2QUAD	131350	8,0	3352	0,67	272	-	-	-
	Al[4] Mica	Gaussienne	163	69,6	-	-	-	-	5,8	1
KGa-1b_L800	Al[6]	INT2QUAD	8235	8,3	2044	0,35	1110	-	-	-
	Al[6]	Czsimple	4118	5,3	5623	-	500	2,5	-	-
	Al[5]	Czsimple	23122	38,7	7471	-	100	13,4	-	-
	Al[4]	Czsimple	31996	68,8	11194	-	100	23,6	-	-

TABLEAU A.2 Paramètres de décomposition des spectres RMN de ^{27}Al des kaolins K1 cru et calcinés.

Échantillon	Composante	Modèle	Amplitude	δ (ppm)	C_Q (kHz)	η_Q	EM	FWHM CS (ppm)	Largeur	$xG/(1-x)L$
K1	Al[6]	INT2QUAD	115370	8,0	3331	0,64	435	-	-	-
	Al[4] Mica	Gaussienne	672	70,5	-	-	-	-	7,16	1
K1_F630	Al[6]	INT2QUAD	134820	8,4	3166	0,88	605	-	-	-
	Al[5]	Czsimple	15494	35,4	6726	-	100	11,8	-	-
	Al[4]	Czsimple	23560	67,2	11617	-	100	27,8	-	-
K1_F650	Al[6]	INT2QUAD	113530	8,4	3078	0,93	662	-	-	-
	Al[5]	Czsimple	17528	36,4	7138	-	100	13,0	-	-
	Al[4]	Czsimple	26119	68,1	11026	-	100	28,0	-	-
K1_F690	Al[6]	INT2QUAD	45766	7,7	2754	0,88	861	-	-	-
	Al[6]	Czsimple	4766	5,3	5896	-	500	0,7	-	-
	Al[5]	Czsimple	14953	36,6	7014	-	100	12,3	-	-
	Al[4]	Czsimple	26514	68,0	11592	-	100	27,7	-	-
K1_F750	Al[6]	INT2QUAD	12987	8,0	2643	0,83	1071	-	-	-
	Al[6]	Czsimple	4149	5,3	5808	-	500	2,0	-	-
	Al[5]	Czsimple	13599	37,8	8473	-	100	11,9	-	-
	Al[4]	Czsimple	23756	66,6	10256	-	100	27,3	-	-
K1_F800	Al[6]	INT2QUAD	9946	8,3	2044	0,39	1110	-	-	-
	Al[6]	Czsimple	2971	5,3	5498	-	500	2,0	-	-
	Al[5]	Czsimple	8129	37,8	8420	-	100	11,9	-	-
	Al[4]	Czsimple	16944	67,9	10916	-	100	28,5	-	-
K1_L800	Al[6]	INT2QUAD	7350	8,3	2044	0,39	1110	-	-	-
	Al[6]	Czsimple	3422	5,3	5498	-	500	2,0	-	-
	Al[5]	Czsimple	15437	38,8	8230	-	100	11,9	-	-
	Al[4]	Czsimple	31732	67,9	10427	-	100	31,1	-	-

TABLEAU A.3 Paramètres de décomposition des spectres RMN de ^{27}Al des kaolins K3 cru et calcinés.

Échantillon	Composante	Modèle	Amplitude	Position (ppm)	C_Q (kHz)	η_Q	EM	FWHM CS (ppm)	Largeur	$xG/(1-x)L$
K3	Al[6]	INT2QUAD	77886	8,0	3295	0,75	574	-	-	-
	Al[4] Mica	Gauss/Lorentz	492	69,7	-	-	-	-	7,9	0,2
K3_F690	Al[6]	INT2QUAD	39876	7,7	2998	0,69	883	-	-	-
	Al[6]	Czsimple	7152	5,3	5896	-	500	0,9	-	-
	Al[5]	Czsimple	11443	35,8	6938	-	100	14,2	-	-
	Al[4]	Czsimple	16952	70,3	12775	-	100	23,6	-	-
	Al[4] Mica	Gauss/Lorentz	638	69,7	-	-	-	-	7,9	0,2
K3_F750	Al[6]	INT2QUAD	15352	7,7	2998	0,69	883	-	-	-
	Al[6]	Czsimple	3749	5,3	5896	-	500	0,9	-	-
	Al[5]	Czsimple	9008	36,0	7184	-	100	14,1	-	-
	Al[4]	Czsimple	14788	71,3	12131	-	100	26,3	-	-
	Al[4] Mica	Gauss/Lorentz	193	69,7	-	-	-	-	7,9	0,2
K3_F800	Al[6]	INT2QUAD	11646	7,8	2505	0,8	1128	-	-	-
	Al[6]	Czsimple	3360	5,3	5896	-	500	0,9	-	-
	Al[5]	Czsimple	8543	36,4	7379	-	100	14,8	-	-
	Al[4]	Czsimple	15556	72,1	12483	-	100	27,7	-	-
K3_L800	Al[6]	INT2QUAD	5096	8,2	3656	0,39	1832	-	-	-
	Al[6]	Czsimple	1393	5,3	5896	-	500	6,4	-	-
	Al[5]	Czsimple	9756	38,4	7689	-	100	15,8	-	-
	Al[4]	Czsimple	18085	72,3	12098	-	100	25,0	-	-

Annexe B

Complément au chapitre 12

B.1 Détermination de la quantité de gypse à ajouter dans les ciments LC3-55

Du fait de l'effet filler important des métakaolins (cf section 3.2.1), la formation des C-S-H lors de l'hydratation des ciments de type LC³ est fortement accélérée. En cas d'absence ou d'insuffisance de sulfates (apportés par le gypse, l'anhydrite ou la bassanite), la réaction des aluminates du clinker, à l'issue de l'épuisement des sulfates, peut survenir plus tôt et provoquer une prise "flash" des ciments. (A ne pas confondre avec la fausse prise dite "plâtre" due à la présence de bassanite (hémi-hydrate CaSO₄, 0,5H₂O) produit par la deshydratation du gypse dans un broyeur dont la température n'est pas maîtrisée).

Afin de déterminer si un ajout de gypse est indispensable pour la formulation des ciments LC3-55, des essais par calorimétrie à 20°C ont été réalisés sur des pâtes de ciments constitués à 55 % de ciment CEM I 52.5N, 30 % de métakaolin K1_F700 et 15 % de calcaire, auxquelles des quantités variables de gypse ont été ajoutées, selon la méthode proposée par Antoni et al. et Avet [1, 2]. Des ajouts de 1 %, 1.5 % et 2 % de gypse ont été testés. Le gypse utilisé est un gypse de la carrière de Taverny, pur à 93 %. Un rapport de e/c (eau/ciment) de 0.5 a été utilisé.

La figure B.1 montre l'évolution du flux de chaleur en fonction du temps, obtenu pour les différentes pâtes à différents taux d'ajout de gypse. À mesure que la quantité de gypse ajouté augmente, le pic correspondant à la réaction des aluminates est décalé vers la droite. Même sans ajout de gypse, on peut distinguer deux pics successifs liés à la réaction de l'alite puis à la réaction des aluminates. Pour cette étude le choix a été fait de ne pas ajouter de source supplémentaire de sulfate de calcium, puisque dans ce cas le pic des aluminates survient après celui des silicates et que le non-ajout de phase supplémentaire permet par ailleurs d'améliorer la comparaison des résultats par une meilleure reproductibilité.

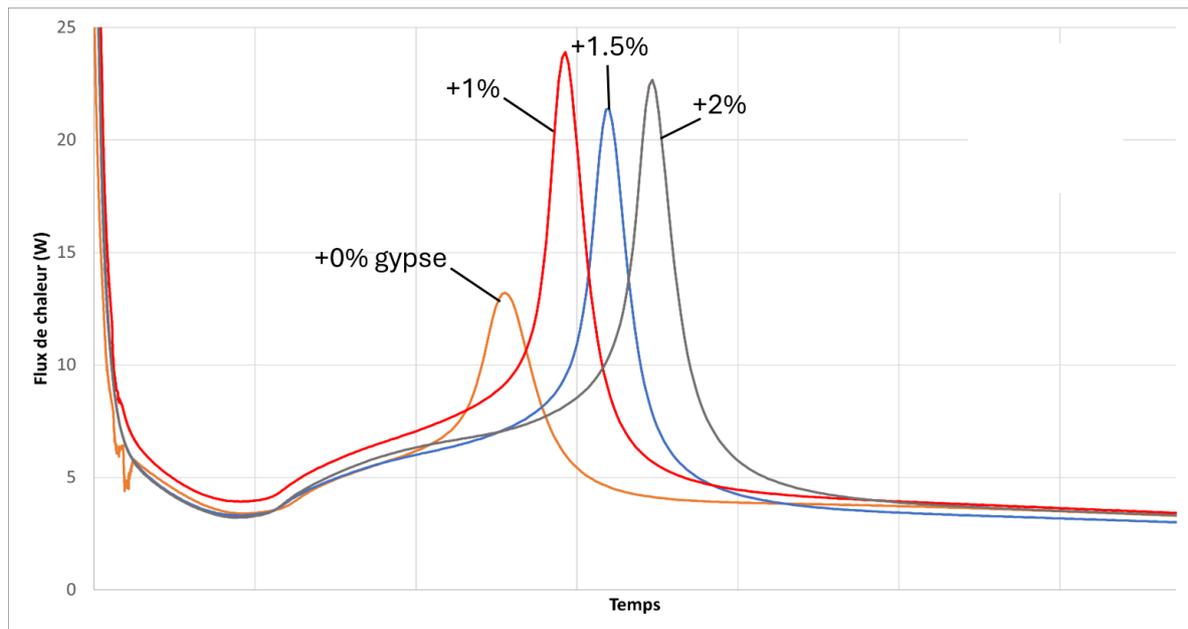


FIGURE B.1 Courbes de calorimétrie isotherme à 20°C des pâtes de ciments à 55 % de ciment CEM I, 30 % de métakaolin K1_F700 et 15 % de calcaire, avec différents ajouts de gypse.

Le métakaolin K1_F700 a été utilisé car c'est celui qui montre la réactivité la plus élevée selon les essais R3 de calorimétrie isotherme (voir section 13.1), ainsi que la plus grande quantité de métakaolinite. Avec du recul, il aurait été également pertinent de réaliser les essais sur un kaolin K4 calciné, qui contient le taux le plus important d' Al_2O_3 (dû à la présence de gibbsite) et une surface spécifique plus élevée par rapport à K1_F700, ces deux paramètres pouvant avoir une influence sur la dissolution des aluminates [3, 4].

Annexe C

Complément au chapitre 13

C.1 Résultats des essais en compression sur mortiers

Les résultats des essais en compression sur mortiers à 2, 7, 28 et 90 j sont résumés dans le tableau C.1 et C.2.

TABLEAU C.1 Résistances mécaniques en compression des mortiers (R_c) à 2 et 7 jours des ciments LC3-55 et LC3-55_Q. Les valeurs de R_c sont les valeurs moyennes obtenues à partir des mesures réalisées sur N éprouvettes et les écarts-type standard σ sur ces mesures ont été calculés. L'écart relatif représente l'évolution en % de R_c entre deux températures de calcination successives.

Échantillon	Broyage post-calcination	R_c 2 j (MPa)	σ (MPa)	N	Écart relatif (%)	R_c 7 j (MPa)	σ (MPa)	N	Écart relatif (%)
CEM I	-	42.8	0.3	2	-	58.8	0.2	4	-
Quartz	-	20.0	0.3	2	-	29.3	0.2	4	-
K1_F630	oui	21.2	0.5	2	NaN	49.2	0.6	4	NaN
K1_F650	oui	20.0	0.1	2	-5.7	49.4	0.6	4	0.4
K1_F690	oui	20.9	0.1	2	4.5	51.8	0.3	4	4.9
K1_F750	oui	22.7	0.3	2	8.6	56.3	0.4	4	8.7
K1_F800	oui	24.9	0.1	2	9.7	59.8	0.6	4	6.2
K2_F630	non	-	-	0	-	47.7	1.1	2	NaN
K2_F650	non	-	-	0	-	49.9	0.3	2	4.6
K2_F690	non	-	-	0	-	52.5	0.8	2	5.2
K2_F750	non	24.4	0.1	2	NaN	56.7	1.0	4	8.0
K2_F800	oui	23.1	0.1	2	-5.3	56.2	0.5	4	-0.9
K3_F630	oui	-	-	0	-	50.3	0.1	2	NaN
K3_F650	oui	-	-	0	-	52.4	1.7	2	4.2
K3_F690	oui	-	-	0	-	53.2	0.9	2	1.5
K3_F750	oui	24.2	0.4	2	NaN	53.2	1.1	4	0.0
K3_F800	oui	25.2	0.2	2	4.1	55.7	0.3	4	4.7
K4_F630	oui	-	-	0	-	29.4	0.6	2	NaN
K4_F650	oui	-	-	0	-	25.3	0.1	2	-13.9
K4_F690	oui	-	-	0	-	22.2	0.4	2	-12.3
K4_F750	oui	-	-	0	-	21.3	1.7	2	-4.1
K4_F800	oui	-	-	0	-	16.2	0.5	2	-23.9
K5_F630	oui	-	-	0	-	40.8	0.7	2	NaN
K5_F650	oui	-	-	0	-	43.3	0.4	2	6.1
K5_F690	oui	-	-	0	-	44.7	0.1	2	3.2
K5_F750	oui	-	-	0	-	48.5	0.3	2	8.5
K5_F800	oui	-	-	0	-	47.0	0.1	2	-3.1

TABLEAU C.2 Résistances mécaniques en compression des mortiers (Rc) à 28 et 90 jours des ciments LC3-55 et LC3-55_Q. Les valeurs de Rc sont les valeurs moyennes obtenues à partir des mesures réalisées sur N éprouvettes et les écarts-type standard σ sur ces mesures ont été calculés. L'écart relatif représente l'évolution en % de Rc entre deux températures de calcination successives.

Échantillon	Broyage post-calcination	Rc 28 j (MPa)	σ (MPa)	N	Écart relatif (%)	Rc 90 j (MPa)	σ (MPa)	N	Écart relatif (%)
CEM I	-	64.1	0.8	4	-	70.9	0.4	2	-
Quartz	-	36.3	0.8	4	-	42.1	0.4	2	-
K1_F630	oui	61.8	1.2	4	NaN	65.8	0.5	2	NaN
K1_F650	oui	66.5	1.5	4	7.6	71.2	1.2	2	8.2
K1_F690	oui	68.6	2.7	4	3.2	70.6	1.2	2	-0.8
K1_F750	oui	71.2	2.0	4	3.8	75.1	0.1	2	6.4
K1_F800	oui	73.1	1.1	4	2.7	75.9	0.9	2	1.1
K2_F630	non	60.9	0.7	4	NaN	-	-	0	-
K2_F650	non	63.0	1.0	4	3.4	-	-	0	-
K2_F690	non	63.9	1.1	4	1.4	-	-	0	-
K2_F750	non	62.7	1.4	4	-1.9	73.4	2.3	2	NaN
K2_F800	oui	67.0	0.9	4	6.9	71.7	1.0	2	-2.3
K3_F630	oui	60.4	0.8	4	NaN	-	-	0	-
K3_F650	oui	62.9	0.7	4	4.1	-	-	0	-
K3_F690	oui	65.0	0.5	4	3.3	-	-	0	-
K3_F750	oui	63.2	1.3	4	-2.8	69.4	1.2	2	NaN
K3_F800	oui	66.7	0.6	4	5.5	70.2	0.7	2	1.2
K4_F630	oui	55.9	1.1	4	NaN	-	-	0	-
K4_F650	oui	55.9	0.5	4	0.0	-	-	0	-
K4_F690	oui	56.4	0.4	4	0.9	-	-	0	-
K4_F750	oui	58.2	1.5	4	3.2	-	-	0	-
K4_F800	oui	55.7	0.9	4	-4.3	-	-	0	-
K5_F630	oui	51.4	0.7	4	NaN	-	-	0	-
K5_F650	oui	55.7	0.4	4	8.4	-	-	0	-
K5_F690	oui	54.9	0.3	4	-1.4	-	-	0	-
K5_F750	oui	59.9	1.3	4	9.1	-	-	0	-
K5_F800	oui	58.1	0.6	4	-3.0	-	-	0	-

RÉSUMÉ

La part de l'industrie cimentière représente aujourd'hui environ 8% des émissions mondiales de CO_2 provenant principalement du processus de fabrication du clinker de ciment Portland. Réduire le taux de clinker Portland en utilisant des matériaux à hydraulité potentielle (MHP) (matériaux pouzzolaniques ou à hydraulité latente) représente une stratégie efficace à court terme pour diminuer les émissions de CO_2 . Dans le cadre de cette thèse, nous nous intéresserons plus particulièrement aux kaolins qui, calcinés, puis combinés au carbonate de calcium dans les ciments de type LC³, permettent de réduire le taux de clinker à 50 % pour des performances similaires voire supérieures à un ciment CEM I (constitué à 100% de clinker) grâce à la réactivité pouzzolanique du métakaolin et à son effet synergétique avec le calcaire. La forte réactivité des métakaolins (ou kaolins calcinés) est acquise lors de sa calcination entre 600 et 800 °C, au cours de laquelle le kaolin subit d'importantes transformations structurales. La phase principale de la roche (kaolinite) passe d'une structure cristallisée à une structure fortement désordonnée, quasi-amorphe (métakaolinite). De nombreuses études ont mis en évidence des changements de l'environnement local de l'aluminium au cours de la calcination, en observant le passage de Al en sites octaédriques dans la kaolinite vers des sites de coordination 5 et 4 dans la métakaolinite. Ce changement de coordination de Al, pourrait être à l'origine de la forte réactivité de la métakaolinite par rapport à d'autres types d'argiles calcinées (illite, montmorillonite, ...). Dans ces phases la présence de Al en coordination 5 n'a pas été mise en évidence. Ainsi, la connaissance du rôle de l'aluminium dans la structure des métakaolins, qui joue un rôle prépondérant dans la formation des hydrates liants (C-A-S-H, carboaluminates) lors de l'hydratation des ciments LC³, est indispensable pour comprendre leur réactivité.

L'objectif de cette thèse est d'une part, de mieux comprendre l'influence du processus de calcination sur la structure de la kaolinite en métakaolinite, à travers une approche multi-technique (DRX, ATG, IR-TF, ...). On s'intéressera plus particulièrement à l'environnement local autour de Al en utilisant la RMN-MAS de Al²⁷ et la spectroscopie XANES au seuil K de Al. D'autre part, on souhaite appréhender les relations structure-réactivité et identifier le rôle de Al dans la réactivité des métakaolins, à partir des essais de réactivité R3 par calorimétrie isotherme et de résistance mécanique sur des ciments de type LC³. Pour cela, des kaolins aux compositions variées, provenant de carrières industrielles, ont été calcinés à différentes températures en four flash pilote et en four à moufle. L'approche originale via la spectroscopie XANES *in situ* au cours de la calcination des kaolins, a permis d'apporter de nouvelles connaissances sur la transformation structurale de la kaolinite en métakaolinite. Couplée à l'analyse MCR-ALS, cette méthode ouvre de nouvelles perspectives pour l'étude approfondie de l'environnement local de l'aluminium dans les métakaolins. L'étude par RMN de Al²⁷ n'a pas révélé de rôle prépondérant de l'¹⁵Al dans la réactivité des métakaolins. Néanmoins, en raison de la présence toujours simultanée des Al en coordination 4 et 5 dans les métakaolins, l'analyse de leur contribution individuelle à la réactivité reste un défi complexe. L'étude de la réactivité a permis d'identifier les limites des essais R3, notamment lorsqu'il s'agit de comparer des métakaolins très réactifs, soulignant ainsi les difficultés encore rencontrées dans l'évaluation rapide et fiable de leur réactivité. Les résultats ont finalement démontré le fort potentiel de valorisation des métakaolins "flash" étudiés comme substitut au clinker dans des ciments de type LC³-55 (55% de ciment, 30% de métakaolin et 15% de calcaire).

Mots-clefs : kaolinite; métakaolinite; calcination flash; ciment bas-carbone; aluminium; matériaux pouzzolaniques

ABSTRACT

The cement industry currently accounts for about 8% of global CO_2 emissions, primarily coming from the Portland cement clinker manufacturing process. Reducing Portland clinker content by using potentially hydraulic materials (PHMs) (pozzolanic materials or materials with latent hydraulic properties) represents an effective short-term strategy to decrease CO_2 emissions. This thesis will focus particularly on kaolins which, once calcined and then combined with calcium carbonate in LC³-type cements, allow for a reduction in clinker content to 50% while achieving similar or superior performance compared to a CEM I cement (composed of 100% clinker), thanks to the pozzolanic reactivity of metakaolin and its synergistic effect with limestone. The high reactivity of metakaolins (or calcined kaolins) is acquired during calcination between 600 and 800 °C, during which kaolin undergoes significant structural transformations. The main phase of the rock (kaolinite) transitions from a crystallized structure to a highly disordered, quasi-amorphous structure (metakaolinite). Numerous studies have highlighted changes in the local environment of aluminum during calcination, observing the transition of aluminum from octahedral sites in kaolinite to aluminum in 4 and 5-fold coordination in metakaolinite. This change in aluminum coordination could be the origin of the high reactivity of metakaolinite compared to other types of calcined clays (illite, montmorillonite, ...). In these phases, the presence of five-fold coordinated Al has not been demonstrated. Thus, understanding the role of aluminum in the structure of metakaolins, which plays a predominant role in the formation of binding hydrates (C-A-S-H, carboaluminates) during the hydration of LC³ cements, is essential for comprehending their reactivity.

The aim of this thesis is, on one hand, to better understand the influence of the calcination process on the transformation of kaolinite into metakaolinite, through a multi-technique approach (XRD, TGA, FTIR, ...). We will focus particularly on the local environment around aluminum using Al²⁷ MAS NMR and Al K-edge XANES spectroscopy. On the other hand, we seek to apprehend the structure-reactivity relationships and identify the role of aluminum in the reactivity of metakaolins, from reactivity tests R3 by isothermal calorimetry and mechanical resistance on LC3-type cements. For this, kaolins with varied compositions, coming from industrial quarries, have been calcined at different temperatures in a pilot flash calciner and in a muffle furnace. The original approach via *in situ* XANES spectroscopy during the calcination of kaolins has provided new insights into the structural transformation of kaolinite into metakaolinite. Coupled with MCR-ALS analysis, this method opens new perspectives for the in-depth study of the local environment of aluminum in metakaolins. The study by Al²⁷ NMR did not reveal a predominant role of Al in five-fold coordination in the reactivity of metakaolins. Nevertheless, due to the simultaneous presence of Al in coordination 4 and 5 in metakaolins, analyzing their individual contribution to reactivity remains a complex challenge. The reactivity study identified the limits of R3 tests, especially when comparing very reactive metakaolins, thus highlighting the difficulties still encountered in the rapid and reliable assessment of their reactivity. The results ultimately demonstrated the high potential for valorization of the studied "flash" metakaolins as a substitute for clinker in LC3-55 type cements (55% cement, 30% metakaolin, and 15% limestone).

Keywords : kaolinite; metakaolinite ; flash calcination; low carbon cement; aluminium; calcined clays; SCMs