

Liège, Belgique
7-8 Novembre 2018

CIMENTS CALCAIRE ARGILES CALCINÉES – LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENTS (LC3)

Avet François^A, Scrivener Karen^A

A. Laboratoire des Matériaux de Construction, École Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse

Résumé : Cette étude discute de la faisabilité d'utiliser la combinaison d'argile calcinée et calcaire afin de pouvoir réduire la teneur en clinker du ciment et ainsi les émissions de CO₂ liées à la production de béton. Le ciment ainsi composé se nomme Ciment Calcaire Argiles Calcinées (LC³). Dans les systèmes LC³-50, la teneur en clinker est réduite à 50%, avec 30% d'argiles calcinées, 15% de calcaire et 5% de gypse. De meilleures résistances sont obtenues par rapport à un ciment Portland conventionnel dès 7 jours d'hydratation même pour des systèmes avec des argiles contenant seulement 40% de kaolinite.

En termes de porosité, la connectivité des pores est raffinée pour les systèmes LC³-50 par rapport au ciment Portland. Ce raffinement de la porosité impacte directement certains aspects de durabilité, comme par exemple la résistance aux chlorures, qui est améliorée de manière significative, et dépasse celle du ciment Portland pour toutes les argiles kaoliniques testées.

Des essais industriels ont été conduits en Inde et à Cuba. Ces essais sur le terrain ont démontré que les ciments LC³ peuvent être utilisés en lieu et place du ciment Portland conventionnel sans adaptation requise tout en conservant un produit avec de bonnes performances.

Mots-clés : ciment calcaire, argile calcinée, alternatif, performance, durabilité

1. INTRODUCTION

La meilleure approche pour diminuer les émissions de CO₂ liées à la production de ciment est l'utilisation de matériaux cimentaires de substitution (MCS) pour partiellement remplacer le clinker. La plupart de ces matériaux, comme les cendres volantes ou le laitier, ne pourront pas répondre à la croissance continue de la demande en ciment. Les seuls matériaux disponibles dans les régions du monde à forte croissance sont le calcaire et les argiles kaoliniques, qui sont les plus réactives parmi les différentes familles d'argiles (Scrivener et al, 2016).

Les argiles calcinées, utilisées comme MCS depuis plusieurs décennies comme par exemple au Brésil, sont obtenues par calcination d'argiles kaoliniques. La calcination consiste à transformer la kaolinite inerte en un produit métastable amorphe appelé métakaolin (MacKenzie et al., 1957). Cette transformation a lieu entre 450°C et 650°C dans des conditions contrôlées de laboratoire (Ptacek et al., 2014) (Shvarzman et al, 2003). Le métakaolin réagit pendant l'hydratation du ciment comme matériau pouzzolanique. Sa réaction permet de former plus d'hydrates et principalement du C-A-S-H.

Le calcaire brut est lui aussi utilisé comme MCS dans le ciment. Le calcaire permet d'améliorer l'ouvrabilité et favorise l'hydratation du ciment. En plus de cet effet « physique », la calcite présente dans le calcaire réagit chimiquement avec les aluminates du ciment pour former des carboaluminates de calcium (Péra et al, 1999) (Ramachandran, 1988) (Matschei et al, 2007) (Lothenbach et al, 2008). Cependant, cette réaction est limitée par la quantité d'aluminium venant du ciment. Par conséquent, la quantité de calcaire ajoutée au ciment ne dépasse pas 10% au risque de diminuer les propriétés du ciment et du béton.

Les ciments calcaires argiles calcinées (LC³) exploitent la synergie de la combinaison d'argiles kaoliniques calcinées et du calcaire afin de diminuer de manière plus importante le contenu en clinker du ciment, et donc son coût et ses émissions de CO₂. Le métakaolin provenant des argiles calcinées fournit une source d'aluminates permettant d'augmenter la réaction de la calcite du calcaire (Antoni et al., 2012). Cette étude démontre la faisabilité d'utiliser les ciments LC³, avec un contenu en clinker de seulement 50%. Un premier travail a permis de définir la gamme d'argiles kaoliniques la plus appropriée pour optimiser les propriétés des ciments LC³. Ensuite, les aspects de durabilité ont été étudiés. Enfin, suite aux résultats prometteurs obtenus en laboratoire, des essais industriels ont pu être lancés, avec différentes applications utilisées.

2. PROPRIÉTÉS MÉCANIQUES

Afin de déterminer des critères de faisabilité quant aux argiles utilisées, un test comparatif de performance de ces argiles a été lancé. 46 argiles provenant de 20 pays différents ont été utilisées pour ce test. Le contenu en kaolinite de chaque argile a été déterminé par analyse thermogravimétrique (ATG), grâce à la perte d'eau liée à la déshydroxylation de la kaolinite allant de 450°C à 650°C environ. Les températures exactes ont été ajustées pour chaque argile pour correspondre exactement à cette réaction de déshydroxylation. Le contenu en kaolinite décrivant les argiles brutes, le contenu en kaolinite calcinée est utilisé pour les argiles calcinées. Il est défini comme la différence entre le contenu en kaolinite avant et après la calcination. Ce paramètre permet ainsi de prendre en compte l'efficacité de la calcination.

La calcination des argiles a été effectuée soit dans notre laboratoire dans un four statique à 800°C pendant 1h, soit par nos partenaires industriels. La finesse et la surface spécifique de chaque argile ont été caractérisées, respectivement par diffraction laser et par adsorption d'azote. Les autres phases cristallines présentes dans les argiles ont été identifiées et quantifiées par diffraction rayons X. Le tableau 1 montre le contenu en kaolinite calcinée et les propriétés physiques de chaque argile calcinée. Une gamme d'argile allant de 7% à 95% de kaolinite calcinée a été utilisée. Un système contenant du quartz inerte en lieu et place de l'argile permet de simuler un système avec 0% of kaolinite calcinée.

Argile calcinée	Origine	Calcination	Contenu en kaolinite calcinée (%)	D _{v,50} (µm)	Écart (-)	BET surface spécifique (m ² /g)
1	Amérique du Nord	Flash	95.0	5.1	3.8	9.6
2	Amérique du Sud	Flash	91.0	5.9	3.5	15.9
3	Asie du Sud	Four	79.4	5.3	5.4	15.3
4	Amérique du Sud	Flash	77.0	5.6	5.7	11.7
5	Asie de l'Est	Four	74.9	-	-	-
6	Asie du Sud	Four	72.6	8.0	7.9	14.4
7	Asie du Sud	Four	71.7	27.0	2.7	28.0
8	Central Afrique	Four	66.4	27.4	6.8	50.1
9	Amérique du Sud	Flash	66.2	4.0	7.4	12.9
10	Asie du Sud	Four	62.6	25.3	10.1	15.2
11	Amérique du Sud	Four	61.2	7.4	7.6	47.2
12	Asie de l'Est	Four	61.1	16.6	2.1	-
13	Caraïbes	Four	59.2	5.7	4.5	33.9
14	Amérique du Sud	Four	53.9	7.8	6.2	-
15	Asie de l'Est	Four	53.8	-	-	-
16	Asie du Sud	Four rotatif	51.3	7.8	6.2	9.2
17	Caraïbes	Four	51.0	4.6	4.3	35.7
18	Asie du Sud Est	Four	50.3	10.9	3.7	45.7
19	Amérique du Sud	Four	50.1	-	-	-
20	Amérique du Sud	Four	49.8	-	-	-
21	Asie de l'Ouest	Four	44.7	-	-	-
22	Amérique du Sud	Four	43.9	-	-	-
23	Amérique du Sud	Four	43.2	13.3	15.0	29.1
24	Europe	Four	41.8	9.1	3.1	22.7
25	Asie de l'Ouest	Four	40.0	4.5	1.4	-
26	Asie du Sud	Four	39.0	10.8	4.9	11.2
27	Caraïbes	Four	38.9	8.5	3.1	23.1
28	Amérique du Sud	Four	37.9	-	-	-
29	Amérique du Sud	Four	35.0	23.5	11.5	18.5
30	Amérique du Nord	Four	33.8	20.8	4.1	12.5
31	Caraïbes	Four	31.4	4.6	5.6	71.7
32	Amérique du Sud	Four	31.3	7.5	3.7	12.2
33	Caraïbes	Four	30.8	3.8	5.5	20.0
34	Europe	Four	29.8	-	-	-
35	Amérique du Sud	Four	28.3	5.6	5.7	19.3
36	Europe	Four	27.6	4.2	6.6	45.8
37	Afrique de l'Ouest	Four	26.6	15.2	10.7	23.4
38	Afrique de l'Ouest	Four	23.7	20.5	3.7	21.1
39	Caraïbes	Four	22.4	8.2	3.1	-
40	Asie de l'Est	Four	21.8	16.4	3.7	4.4
41	Asie de l'Ouest	Four	20.6	7.7	7.2	-
42	Afrique de l'Ouest	Four	20.2	29.7	4.7	13.3
43	Asie du Sud	Four	17.0	5.9	4.7	18.7
44	Sud de l'Afrique	Flash	15.0	8.9	2.6	4.7
45	Amérique du Nord	Four	14.8	25.1	7.2	4.7
46	Asie de l'Ouest	Four	7.4	-	-	-
Quartz	-	-	0.0	11.2	2.4	1.2

Tableau 1. Origine, procédé de calcination, contenu en kaolinite calcinée, finesse et surface spécifique de chaque argile calcinée utilisée

Pour étudier l'influence de la qualité de l'argile sur les propriétés mécaniques des ciments LC³, chaque argile a été testée dans un mortier dont la formulation consiste à utiliser 30% d'argile calcinée, 15% de calcaire, 5% de gypse et un contenu en clinker réduit à 50% (LC³-50). Le clinker, le gypse et le calcaire utilisés sont toujours les mêmes et seule l'argile calcinée diffère. Le rapport eau sur liant utilisé est fixé à 0.5. Les résultats sont présentés sur la figure 1, indiquant les résistances obtenues pour les systèmes LC³-50 en fonction du contenu en argile calcinée de chaque argile de 1 à 90 jours d'hydratation. De 1 à 7 jours, une relation linéaire est obtenue entre la résistance à la compression et le contenu en kaolinite calcinée. À 28 et 90 jours, une relation plus courbée est visible. A l'aide d'une étude en parallèle sur l'assemblage de phase des systèmes LC³-50, la forte densification et le manque d'espace empêche un développement plus important des résistances mécaniques pour les systèmes LC³-50 à âges tardifs (Avet et al, 2018). A âges tardifs, il n'y a qu'un gain marginal de résistance entre les argiles de 50-60% de kaolinite calcinée par rapport aux argiles de plus haute qualité. La forte corrélation avec le taux en kaolinite calcinée indique que ce paramètre est le paramètre déterminant pour la réactivité des argiles calcinées et leurs performances. Les autres paramètres variant d'une argile à l'autre ne permettent pas d'affiner les corrélations obtenues, impactant de manière minoritaire les résultats en compression obtenus. Ni la finesse, ni la surface spécifique, ni les différentes phases secondaires dans les argiles impactent fortement les résultats. Le contenu en kaolinite est le paramètre clé pour les argiles utilisables dans le LC³.

De plus, les résistances obtenues pour un système OPC (100% ciment Portland) utilisant le même clinker et gypse que pour les systèmes LC³-50 sont également indiquées sur la Figure 1 à l'aide de lignes pointillées. Dès 3 jours, il est possible d'obtenir la même résistance mécanique que le système OPC avec LC³-50 en utilisant des argiles de haute qualité. A partir de 7 jours, des argiles avec seulement 40-50% de kaolinite calcinée permettent d'obtenir des résultats similaires au système OPC de référence. Ce résultat démontre ainsi que les argiles avec un contenu en kaolinite assez faible sont quand même adaptées pour être utilisées dans les ciments LC³.

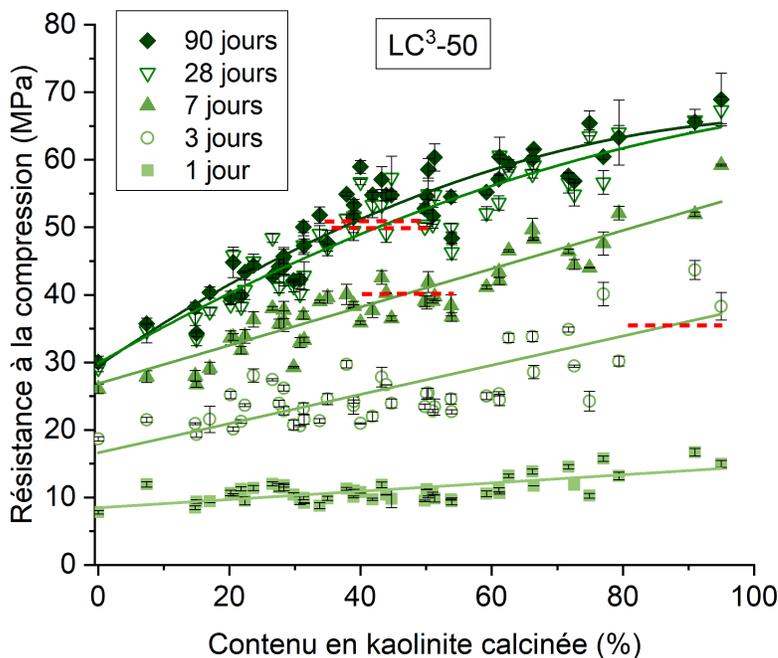


Figure 1. Résistance à la compression sur mortier pour les systèmes LC³-50 avec différents contenus en kaolinite calcinée dans l'argile. Les lignes pointillées indiquent la résistance pour le système de ciment Portland de référence.

Ces argiles contenant 40-70% de kaolinite sont les plus intéressantes également en termes économiques. Elles sont en effet nettement moins chères que le ciment, et sont souvent des déchets de l'industrie des céramiques, du papier, des cosmétiques etc. Pour ces industries, des argiles de haute qualité sont nécessaires pour obtenir une bonne couleur ou de bonnes propriétés, alors que des argiles moins pures sont rejetées et empiées dans les carrières.

3. RÉSISTANCE AUX CHLORURES

La durabilité des systèmes LC³-50 a également été investiguée. La pénétration des ions chlorures dans le béton menant à la corrosion des armatures est l'un des plus importants problèmes de durabilité pour les structures en béton à l'échelle mondiale. La diffusion des ions chlore est principalement liée à la microstructure et la porosité du béton. Pour mesurer la résistance aux ions chlorures des ciments LC³, des échantillons de mortiers ont été plongés dans une solution de 0.5M de NaCl. Après 1 et 2 ans de test, différentes couches successives ont été creusées dans ces échantillons et la teneur en chlore pour chaque couche a pu être mesurée à l'aide de titration chimique en utilisation du nitrate d'argent. La Figure 2 montre la teneur en chlore en fonction de la profondeur de l'échantillon par rapport à la surface. Par rapport à la référence OPC, les systèmes LC³-50 avec au moins 40% de kaolinite calcinée dans l'argile obtiennent de bien meilleurs résultats avec une pénétration des ions chlore bien moindre. A partir de ces données, le coefficient apparent de diffusion des ions chlorures a pu être calculé, et ce coefficient est dix fois plus faible pour le LC³-50 avec 50% de kaolinite calcinée dans l'argile que pour l'OPC. Cela a pour conséquence une augmentation drastique de la durée de vie d'une structure en LC³ par rapport au ciment de référence.

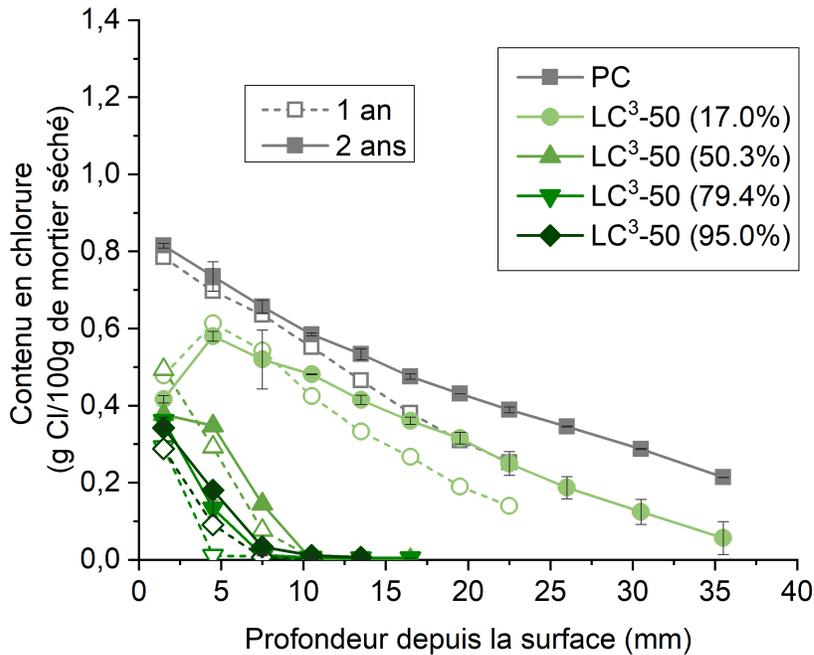


Figure 2. Pénétration des ions chlorures dans les systèmes LC³-50 et OPC, après 1 et 2 ans de test dans un bain contenant une solution de NaCl de 0.5M.

Pour comprendre ces résultats, la distribution de taille de pores a été mesurée en utilisant la porosimétrie par intrusion de mercure sur des pâtes de ciment après 28 jours d'hydratation. Un rapport eau sur liant de 0.4 a été utilisé pour les pâtes, correspondant environ à un rapport eau sur liant de 0.5 sur mortier. La Figure 3 montre un raffinement très important de la structure des pores pour les systèmes LC³. Des pores beaucoup plus fins sont détectés pour les systèmes LC³, et de manière intéressante, le raffinement est assez similaire entre les systèmes LC³-50 ayant au moins 50% de kaolinite calcinée dans l'argile.

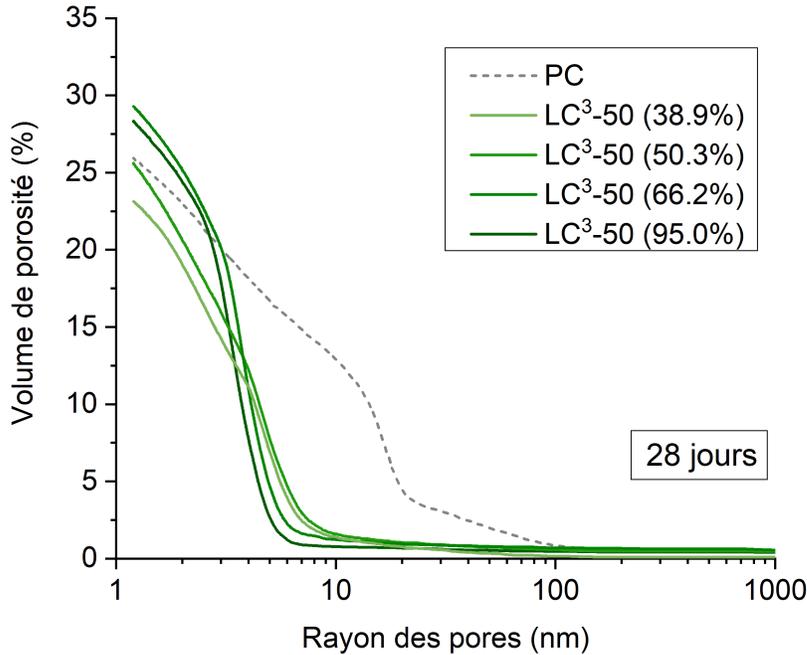


Figure 3. Distribution de taille de pores pour les systèmes LC³-50 et OPC après 28 jours d'hydratation.

4. ESSAIS INDUSTRIELS

A partir de ces excellents résultats obtenus en laboratoire, l'étape suivante consistait à passer à l'échelle industrielle la production d'argile calcinée et de LC³. Différents essais industriels ont eu lieu avec nos partenaires à Cuba et en Inde afin de démontrer que le LC³ était facilement applicable pour de grands volumes. Pour ces deux pays, des argiles contenant environ 40-50% de kaolinite ont été utilisées.

Les essais se sont déroulés à l'aide de fours rotatifs similaires à la production de clinker. A partir de ces productions, différentes applications ont pu utiliser ce ciment LC³ pour la réalisation de briques, de pavés, de blocs, de tuiles ou de dalles. Des maisons ont également pu être construites entièrement en LC³, comme illustré dans la Figure 4. Tous ces éléments ont pu être confectionnés sans aucune formation pour les ouvriers habitués à travailler avec des ciments traditionnels. Aucun équipement supplémentaire n'a été nécessaire durant la mise en place du béton.



Figure 4. Applications utilisant le ciment LC³ : briques, tuiles, pavés et maison d'habitation

En utilisant les ciments LC³, en plus des avantages en termes de propriétés décrits précédemment, les émissions de CO₂ sont réduites de l'ordre de 30% par rapport au ciment de référence OPC (Sanchez et al, 2016).

5. CONCLUSION

A travers cette étude, il est montré que les ciments LC³ permettent d'obtenir d'excellentes propriétés, à la fois mécaniques et de durabilité. Les argiles les plus adéquates ne sont pas les argiles kaolinitiques pures, mais les argiles contenant au moins 40% de kaolinite. Des résistances similaires au système de référence OPC sont obtenues à partir de 7 jours pour les ciments LC³-50. En termes de résistance aux chlorures, la durée de vie des structures utilisant le LC³ peut être rallongée de manière significative. Cette excellente résistance est due au raffinement de la porosité observée dans les ciments LC³-50.

REMERCIEMENTS

Les auteurs tiennent à remercier l'Agence Suisse pour le Développement et la Coopération (SDC) fonds 8102665 pour leur support financier.

RÉFÉRENCES

- Antoni M., Rossen J., Martirena F., Scrivener K. (2012), Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone, *Cement and Concrete Research* 42. 1579-1589.
- Avet F., Scrivener K.L. (2018), Investigation of the calcined kaolinite content on the hydration of Limestone Calcined Clay Cement (LC3), *Cement and Concrete Research* 107. 124-135.
- Lothenbach B., Le Saout G., Gallucci E., and Scrivener K. (2008), Influence of limestone on the hydration of Portland cements, *Cement and Concrete Research* 38, no. 6, 848-860.

- MacKenzie, R., (1957), The Different Thermal Investigation of Clays, *Mineralogical Society (Great Britain)*.
- Matschei T., Lothenbach B., Glasser F.P. (2007), The role of calcium carbonate in cement hydration, *Cement and Concrete Research* 37 no. 4, 551–558.
- Péra J., Husson S., Guilhot B. (1999), Influence of finely ground limestone on cement hydration, *Cement and Concrete Composites* 21, 99-105.
- Ptáček P., Frajkorová F., Šoukal F., and Opravil T., (2014), Kinetics and mechanism of three stages of thermal transformation of kaolinite to metakaolinite *Powder Technology* 264. 439–445,
- Ramachandran V.S. (1988), Thermal analyses of cement components hydrated in the presence of calcium carbonate, *Thermochimica Acta* 127, 385-394.
- Sánchez Berriel S., Favier A., Rosa Domínguez E., Sánchez Machado I.R., Heierli U., Scrivener K. Habert G. (2016), Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba, *Journal of Clean Production* 124. 361–369.
- Scrivener K.L., John V., Gartner E.M. (2016), Eco-efficient cements: potential, economically viable solutions for a low-CO₂, cement-based materials industry, *United Nations Environmental Programme (UNEP)*.
- Shvarzman A., Kovler K., Grader G., and Shter G. (2003), The effect of dehydroxylation/amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite, *Cement and Concrete Research* 33., no. 3, pp. 405–416,