Procédé d'activation des sols argileux

Amandine Rojo, Annabelle Phelipot-Mardelé, Christophe Lanos, Laurent Molez

▶ **To cite this version:**

Amandine Rojo, Annabelle Phelipot-Mardelé, Christophe Lanos, Laurent Molez. Procédé d'activation des sols argileux. Rencontres Universitaires de Génie Civil, May 2015, Bayonne, France. hal-01167599

HAL Id: hal-01167599
https://hal.science/hal-01167599

Submitted on 24 Jun 2015

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.

Procédés d'activation des sols argileux

Rojo Amandine[1], Phelipot-Mardelé Annabelle[1], Lanos Christophe[1], Molez Laurent[2]

[1] *UEB - LGCGM, Equipe Matériaux Thermo-Rhéologie, IUT Rennes christophe.lanos@univ-rennes1.fr*

[2] *UEB - LGCGM, Equipe Matériaux Thermo-Rhéologie, INSA Rennes laurent.molez@insa-rennes.fr*

RÉSUMÉ. *L'utilisation de métakaolin en substitution d'une partie du ciment pour concevoir des produits constructifs de performances acceptables, tout en réduisant l'impact environnemental, est validée mais peu d'études portent sur les méthodes de production du métakaolin. Deux argiles (un kaolin raffiné et une argile naturelle) sont activées par calcination flash, à l'aide d'un four prototype dont les paramètres de réglages sont multiples. Des cuissons à différentes températures ont permis d'obtenir des produits déshydroxylés métastables. La qualité de cuisson est évaluée par caractérisation physico-chimique (DRX, ATG, VBS) des matériaux bruts et cuits. Les résultats montrent qu'une dépendance existe entre le VBS et le taux de déshydroxylation des argiles gouvernée par la température de cuisson. La réactivité des produits est aussi estimée conformément à la norme de classification des métakaolins. Un des matériaux calcinés est classé B selon cette norme. Cette étude prospective conduit à identifier les paramètres contrôlant le procédé de calcination. Son optimisation doit être envisagée pour chaque matériau à calciner.*

ABSTRACT. *The use of metakaolin in substitution of part of cement to design constructive products of acceptable performances, while reducing the environmental impact, is validated but few studies relate to the metakaolin production methods. Two clays (a refined kaolin and a natural clay) are activated by flash-calcination, using a prototype furnace with multiple adjustment parameters. Tests at different temperatures are carried out to product a metastable dehydroxylated product. The quality of thermal treatment is evaluated by physico-chemical characterizations (XRD, TGA, MBI) comparing raw and calcined materials. The results highlight a dependence between the MBI and the clays deshydroxylation rate induced by the calcination temperature. The reactivity of the products is also estimated in accordance with the standard of metakaolin classification. One of calcined materials is classified B according to this standard. This prospective study results in identifying the parameters mastering the calcination process. Its optimization must be must be under consideration for each material to be calcined.*

MOTS-CLÉS : *métakaolin, argile, calcination, réactivité, VBS.*

KEY WORDS: *metakaolin, clay, calcination, reactivity, MBI.*

1. Introduction

La valorisation des ressources naturelles et des sous-produits industriels destinés à la réalisation de produits constructifs est un domaine d'étude largement redynamisé dans un contexte de développement durable. Une façon d'aborder le problème consiste à réduire considérablement les teneurs en liants conventionnels dans les matériaux de construction [HAB 10] [SZA 06] [GAR 04]. Ceci peut passer par l'augmentation de la performance des liants en travaillant sur l'optimisation de leur composition chimique ou sur des effets de changements d'échelle (micronisation ou nano ciment). Cette approche présente des limites techniques évidentes et peut induire des surcoûts liés aux procédés de production et pénaliser l'impact environnemental. L'ajout de composés minéraux réactifs en substitution aux liants hydrauliques constitue une solution alternative largement étudiée depuis plus de 30 ans en France, et maintenant plus généralement dans le monde. Ainsi, l'association de silice réactive issue de déchets ou de coproduits industriels devient courante (fumée de silice, cendre volante, laitiers, …) [ECO 10] [KOK 10].

Le cas particulier de la valorisation des sols argileux est également fréquemment abordé car de telles ressources naturelles représentent un potentiel important. Les techniques d'exploitation de terre crue ont été constamment revisitées pour aboutir à des procédés largement exploités dans le milieu industriel : adobe, pisé, blocs constructifs compactés ou extrudés… La stabilité, en particulier vis-à-vis d'une sollicitation hydrique, de tels matériaux constitue cependant un point faible de cette technologie. Aussi, différentes méthodes d'activation des argiles ont été envisagées afin de leur conférer un potentiel de réactivité minérale, les transformant ainsi en liants réactifs en milieu alcalin conduisant à une stabilisation [BIC 09] [PER 98] [ORI 95]. Ainsi, le métakaolin, obtenu par des cuissons lentes de kaolinite (naturelle), a fait l'objet de nombreuses études dans le but de stabiliser des géocomposites et produire des blocs constructifs en terre stabilisée (brique de terre stabilisée par exemple) sans recours à une cuisson.

Le couplage d'un sol suffisamment argileux et activé avec du ciment portland peut également conduire à des résultats intéressants. Il a été montré que l'utilisation de métakaolin (kaolin pur activé) en substitution d'une partie du ciment permet de concevoir des bétons à performances optimisées [SAN 14a] [SAN 14b] ou de réduire les quantités de ciment en conservant des performances similaires, tout en réduisant l'impact environnemental.

Le métakaolin est également particulièrement réactif en présence de silicates alcalins, ceci constituant la base de formulation des géopolymères [ALO 01] [CIO 03] [LAN 10] [LEC 06].

Une des techniques d'activation des argiles consiste à éliminer l'eau interfoliaire par cuisson. Les techniques de cuisson historiques reposent sur l'utilisation de fours conventionnels rotatifs ou de fours sur lit fluidisé généralement disponibles dans différents secteurs industriels. Ces cuissons sont efficaces mais lentes. Nous abordons dans cette étude l'activation de sols argileux réalisée par une cuisson brutale et très rapide assimilée à une calcination sous transport aéraulique. Une telle cuisson flash est privilégiée pour des soucis d'optimisation énergétique, mais également dans le but de produire des phases minérales métastables ou de morphologie complexe (grains multiphasiques stratifiés par exemple [ARA 14]). Outre les effets générés par l'augmentation de température, le choc thermique devrait augmenter les défauts de surface des cristallites et ainsi accroître le nombre de sites réactifs [BIC 05]. Cette méthode permet une activation du minéral plus efficace qu'une cuisson longue en lui conférant plus de réactivité chimique et une finesse améliorée. Cette technique d'activation, déjà maîtrisée pour l'activation de minéraux purs tels que le gypse et le kaolin raffiné, est ponctuellement transposée aux cas de sols fins [PIN 05] [SAL 00].

Les sols naturels retenus dans le cadre de cette étude sont prélevés sur un site d'extraction d'argile naturelle, destinée à la production de briques cuites traditionnelles. Un kaolin raffiné (Imerys) est également utilisé. Ces matériaux sont différenciés par la proportion et la nature des phases argileuses (kaolinite, illite…) et des autres minéraux présents (quartz, feldspaths…).

L'activation de ces matériaux est réalisée à l'aide d'un prototype de four acquis récemment par le laboratoire. Ce calcinateur prototype permet de produire une dizaine de kilogrammes de matière par heure. Les paramètres de la cuisson sont nombreux : température, débit de matière, débit d'air…

Les matières premières et les produits de cuisson font l'objet de différentes analyses morphologiques (granulométrie, forme évaluée par microscopie électronique) et physico-chimiques (masses volumiques, diffraction des rayons X, analyse élémentaire, analyses thermiques ATD-TG). La réactivité des produits de cuisson est analysée à l'aide de tests normalisés d'activité se référant à la norme produit [NF 12] liée à l'utilisation du métakaolin en addition pouzzolanique au ciment.

Les résultats obtenus sont interprétés au regard des paramètres de calcination afin de comprendre les règles de fonctionnement contrôlant l'activation thermique.

2. Matériaux et méthodes

2.1. Matériaux étudiés

Deux matériaux argileux sont retenus pour cette étude : une argile naturelle, référencée A, prélevée sur site, et un kaolin industriel raffiné, référencé K. Les argiles A et K présentent une masse volumique identique de $2,6.10^3$ $kg.m^{-3}$. Leurs propriétés physico-chimiques sont étudiées. Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudres sont enregistrés sur un diffractomètre θ–θ PANalytical X'PERT PRO MPD équipé d'un tube PANalytical à anticathode de Cu (45kV-40mA) filtré par du Ni (λ = 1.54 Å) et d'un détecteur rapide à haute résolution RTMS PANalytical X'Celerator en mode scanning (2.2mm de longueur active). Les enregistrements ont été effectués entre 5° et 75° en 2θ (8378 points mesurés). Les diagrammes sont obtenus avec un cumul d'intégration sur 1h. Les diffractogrammes des deux argiles sont présentés sur la Figure 1.

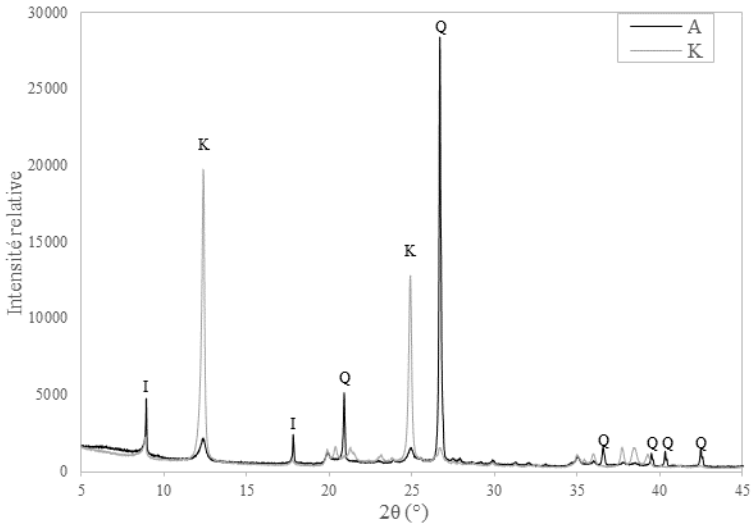

Figure 1. *Diffractogramme des argiles A et K. Les indices I, K et Q correspondent aux indexations des pics de diffraction de l'illite, du kaolin et du quartz respectivement.*

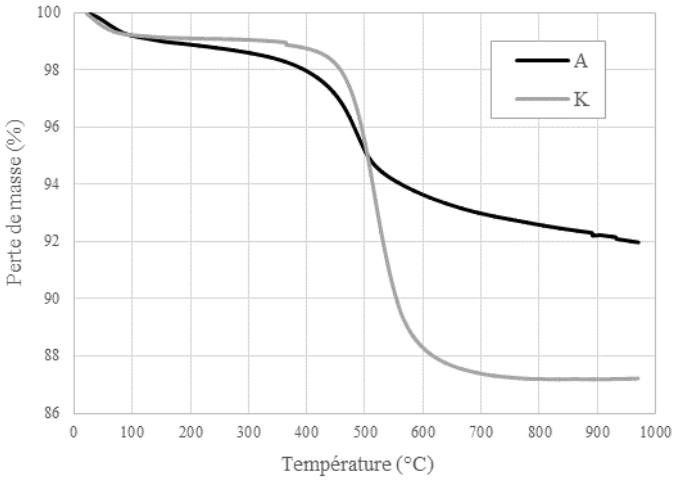

Figure 2. *Analyse thermogravimétrique des produits A et K réalisée sous azote à une vitesse de 5°C.min^{-1}.*

A et K sont constitués d'illite, de kaolin et de quartz dans des proportions largement différentes. A est constitué majoritairement de quartz et contient des argiles : illite et kaolinite ; alors que K est composé majoritairement de kaolinite, bien qu'on note également la présence d'un peu d'illite et de traces de quartz.

L'analyse thermique des argiles est effectuée à l'aide d'une ATG-TD « Pyris Diamond » Perkin Elmer sur un échantillon placé dans une nacelle en platine munie d'un couvercle. L'analyse est effectuée sous Azote entre 25 et 950°C avec une rampe de chauffe de 5°C.min^{-1}, suivi d'un palier de 60 minutes sous air synthétique. L'analyse thermogravimétrique de ces produits (Figure 2) confirme leur pureté et leur teneur en argile. A et K présentent une perte de masse due à la déshydroxilation des argiles (autour de 550°C) de seulement 6,6 et 11,8 % respectivement

alors qu'un kaolin pur présente une perte de masse de 14,0 %. Pour l'argile A, cette perte de masse se poursuit au-delà de 700°C, la déshydroxylation se poursuivant en raison de la présente d'illite (voire de muscovite). En assimilant l'argile des produits A et K à de la kaolinite, la teneur en argile est estimée respectivement à 47 % et 84 %.

La quantité et la qualité des argiles contenues dans les produits A et K peuvent également être estimées par la mesure de la valeur au bleu du sol, VBS [NF 13]. Le VBS de A et K sont respectivement de 1,53 et de 2,00. Ces valeurs sont cohérentes avec les teneurs en argiles constatées par diffraction aux rayons X et par analyse thermogravimétrique.

Avant calcination, le produit A a été séché à l'étuve à 100°C puis broyé et tamisé. Le produit K, sec et pulvérulent, ne nécessite pas de traitement préalable pour être calciné.

2.2. Méthodes

2.2.1. Calcinateur flash

L'activation thermique des matériaux est réalisée par calcination flash. Un four flash prototype développé par le laboratoire permet d'envisager différentes configurations de cuisson. Le schéma de fonctionnement général du four est présenté sur la Figure 3. L'implantation du four est verticale. Un brûleur à gaz propane (12,5-50 kW), dont la puissance est réglable, permet de réchauffer de l'air de transport injecté dans la chambre d'alimentation. L'air chaud circule dans le tube vertical en inox de 80 mm de diamètre à un débit choisi. La matière à calciner est introduite en partie haute de ce tube de plus de trois mètres de long. En extrémité du tube, un apport d'air froid (débit réglable) permet de rapidement diminuer la température du produit qui est récupéré par cyclonage et filtration.

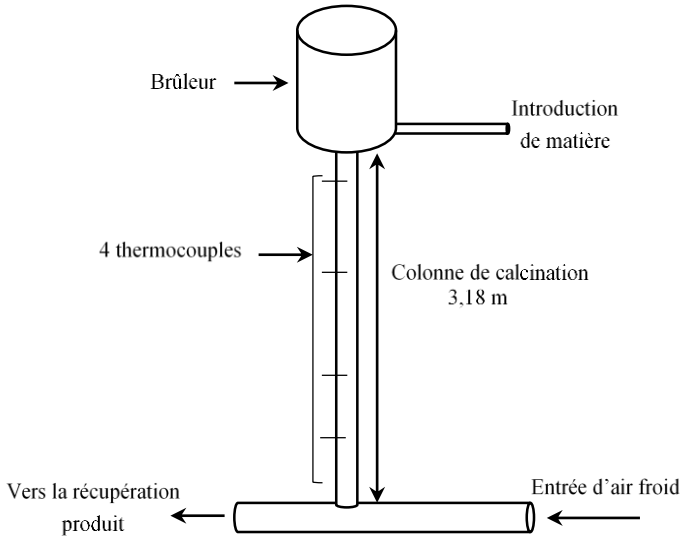

Figure 3. *Schéma de principe du four flash.*

Ce four permet de calciner des matériaux pulvérulents de faible dimension (d < 500 µm) dans une gamme de températures allant de 150 à 900°C. La ligne peut calciner une dizaine de kilogrammes de produit par heure. Dans les conditions utilisées dans le cadre de cette étude, la durée de calcination des particules, correspondant au temps de séjour dans la zone chaude de l'appareil, est de 1,5 à 0,3s pour une vitesse de particules de près de 3 à 10m.s^{-1}.

Les paramètres permettant de contrôler le four et ainsi d'optimiser les produits de cuisson sont nombreux : puissance du brûleur, débits d'air, débit de matière, pression, ... Ces paramètres sont mesurés à l'aide de différents capteurs et débitmètres. Toutes les données sont enregistrées à l'aide d'une centrale d'acquisition afin de pouvoir analyser l'évolution de ces données au cours du temps ainsi que l'évolution des températures mesurées à différentes positions dans le tube du calcinateur.

Le pilotage du four est réalisé en imposant une consigne de température dans le tube et en modulant la puissance du brûleur. Un essai de calcination commence par une phase de mise en température du four (environ 1h30). Puis le four est alimenté en matériau. Une nouvelle phase de stabilisation des températures conduit ensuite à une phase de production de matériau calciné. En général, quelques kilogrammes de produit calciné sont prélevés avant

d'envisager de passer à une autre consigne de température. La dernière étape de l'essai consiste à réduire puis arrêter le brûleur et refroidir le four en conservant la circulation d'air froid dans le tube (environ 6 h).

Afin d'interpréter les résultats des tests, une température moyenne de calcination est évaluée pour chaque production d'échantillon en calculant la moyenne pondérée des températures sur la longueur du tube et sur la durée de la phase de production stabilisée.

2.2.2. Caractérisation des produits de cuisson

Les produits de cuisson sont caractérisés par diffraction des rayons X, analyses thermiques, et une mesure de VBS. Des mortiers normaux sont réalisés en couplant le ciment Portland (CEMI 52.5 R – Lafarge, Le Teil) avec les produits de cuisson mais également avec les argiles non calcinées (avec un taux de substitution du ciment de 15 %, conformément à la norme NF P 18-513 [NF 12]). Les mortiers sont confectionnés et caractérisés selon la norme NF EN 196-1 [NF 06]. Les contraintes à la rupture en traction par flexion et en compression sont mesurées à 7 et 28 jours sur 3 éprouvettes par formulation.

L'indice d'activité, Ic, des produits est déterminé selon la norme NF P 18-513. Ic est défini comme le rapport des résistances en compression à 28 jours de deux mortiers normaux, l'un réalisé avec une substitution de 15% du ciment par du métakaolin et l'autre réalisé uniquement avec le ciment.

3. Analyse des résultats

Trois conditions de calcination différentes ont été réalisées, pour le produit A. En dehors de la puissance du brûleur, les paramètres de réglage du four restent identiques pour les différents essais. Seule la température moyenne de la colonne de calcination est modifiée en ajustant la puissance. Les valeurs de température moyenne de 700, 736 et 751°C génèrent les produits de cuisson AF700, AF736 et AF751 respectivement. L'efficacité de la cuisson est évaluée au regard des analyses physico-chimiques.

Les diffractogrammes et les analyses thermogravimétriques des produits de la série A sont présentés sur les Figure 4 et 5 respectivement.

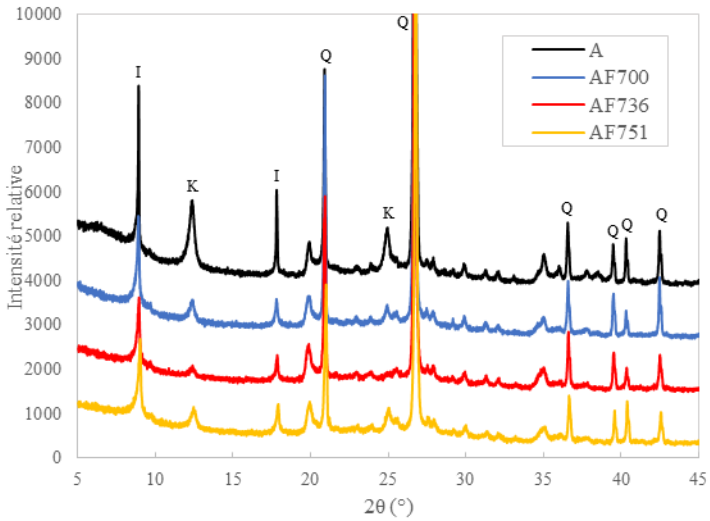

Figure 4. *Diffractogramme du produit A et des produits de cuisson AF700, AF736 et AF751.*

En comparant les diffractogrammes de l'argile A avant calcination et après calcination, on observe une nette diminution de l'intensité des pics de diffraction du kaolin avec la température, alors que l'illite ne semble que peu affectée et que le quartz n'est pas modifié. Cependant, la distance interfoliaire des argiles semble diminuer avec l'augmentation de température bien que cette évolution reste de l'ordre de grandeur de l'erreur de mesure. La présence de métakaolin n'est pas détectée. Le métakaolin, amorphe, est caractérisé par un halo centré sur 23,3° [CYR 98]. La teneur en métakaolin est certainement trop faible devant celle des produits cristallisés pour être détectée. On peut également constater sur ces courbes que le pic caractéristique de la mullite (phase cristalline produite par le métakaolin exposé à des hautes températures) autour de 33,2° n'est pas présent. La calcination n'a donc pas été trop violente au point d'induire la formation de phases hautes températures. Les analyses thermogravimétriques montrent que les produits de cuisson ont bien été deshydroxylés. Ils présentent des pertes

de masses inférieures à celle du produit non cuit, A. Le taux de déshydroxylation évolue avec la température et est respectivement de 47, 56 et 62 % pour les produits AF700, AF736 et AF751. Cette perte de masse est principalement due au changement de phase de la kaolinite en métakaolin, comme le suggère les diffractogrammes.

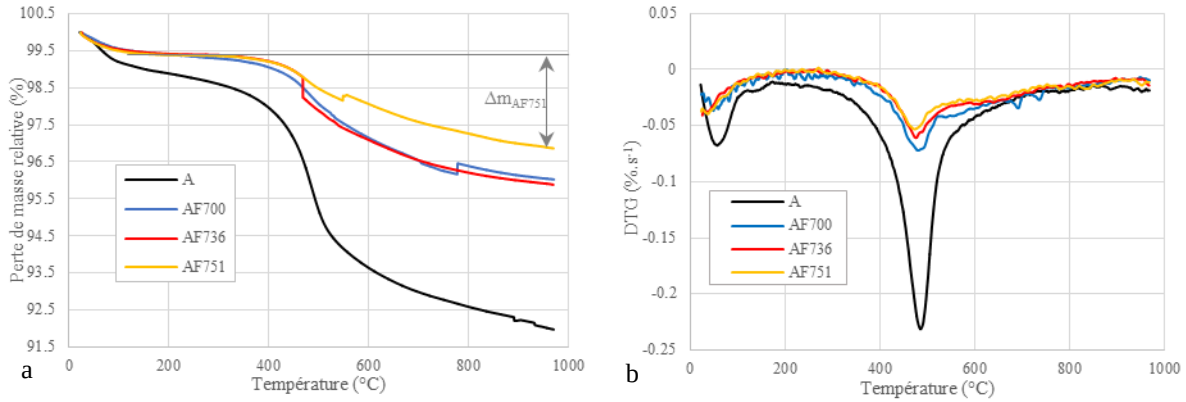

Figure 5. a. *Analyse thermogravimétrique et b. différentielle temporelle du signal thermogravimétrique du produit A et des produits de cuisson AF700, AF736 et AF751 réalisée sous azote à une vitesse de 5°C.min^{-1}.*

Les mesures de VBS réalisées sur les produits de cuisson de l'argile A restent inférieures à 1 g/100g comme le préconise la norme NF P 18-513. L'influence de la température de cuisson peut être analysée en croisant les informations liées au VBS et à la déshydroxylation. Les résultats sont présentés sur la figure 6. La proportion d'argile non déshydroxylée est placée en abscisse et le VBS en ordonné.

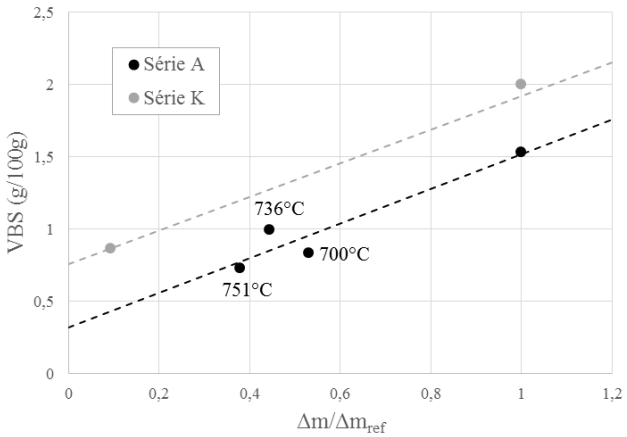

Figure 6. *Valeur au bleu du sol, VBS, en fonction de la proportion d'argile non déshydroxylée, $\Delta m/\Delta m_{ref}$, déterminée par analyse thermogravimétrique sur l'ensemble des produits cuits et non-cuits. Δm_{ref} étant la perte de masse mesurée sur le matériau non cuit.*

Le VBS évolue linéairement en fonction de la teneur en argile non déshydroxylée. Ce résultat n'est pas incohérent, la cuisson ayant pour effet de séparer les feuillets d'argile, d'en modifier potentiellement la taille et l'organisation et donc de diminuer le VBS. Positionner le point caractéristique d'un essai dans ce repère permet donc d'évaluer l'efficience de la cuisson. Une fois la courbe caractéristique d'une argile connue dans ce repère, un simple essai VBS après chaque cuisson pourrait permettre d'évaluer l'état de déshydroxylation sans avoir recours à une fastidieuse analyse thermogravimétrique.

Les propriétés mécaniques et l'indice d'activité des différents mortiers normaux réalisés avec l'argile A et ses produits de cuisson (avec un taux de substitution de 15 %) sont présentés dans le Tableau 1.

A 7 jours, la réaction des liants des différents mortiers est suffisamment avancée pour obtenir des résistances en compression supérieures à 40 MPa et des résistances en traction supérieures à 6MPa. A 28 jours, les résistances en compression augmentent de manière significative pour le mortier de référence et les mortiers réalisés avec les produits de cuisson. Cette augmentation est plus modérée en traction.

Les mortiers réalisés avec une substitution du ciment par l'argile A non calcinée présentent des résistances honorables par rapport à celles du mortier de référence. Ceci est certainement lié à l'effet de filler que l'argile induit pour ce taux de substitution qui reste limité.

On note qu'à 7 jours, les mortiers réalisés avec les produits de cuisson présentent des performances mécaniques en compression pratiquement équivalentes à celles obtenues avec l'argile A non calcinée. L'effet de fillers est donc également constaté au jeune âge pour ces produits. Par contre, ce constat n'est plus valable à 28 jours. La réaction pouzzolanique du métakaolin avec la portlandite du ciment est déclenchée entre 7 et 28 jours ce qui se traduit par une sensible augmentation des performances en compression mais pas en traction.

Tableau 1. *Résistances en compression (Rc) et en traction (Rt) mesurées à 7 et 28 jours sur les différents échantillons et l'indice d'activité associé (Ic) et (It) respectivement.*

	7 jours				28 jours			
	Rt (MPa)	It_7	Rc (MPa)	Ic_7	Rt (MPa)	It_{28}	Rc (MPa)	Ic_{28}
Référence	7,38	1,000	49,22	1,000	8,36	1,000	62,91	1,000
A	6,45	0,873	41,06	0,834	7,78	0,931	49,02	0,779
AF700	6,76	0,916	40,28	0,818	7,52	0,899	55,20	0,877
AF736	7,13	0,967	41,96	0,852	7,73	0,924	56,63	0,900
AF751	6,82	0,924	43,51	0,884	8,32	0,995	54,28	0,863

Les indices d'activité en traction restent élevés dès 7 jours. L'effet de la température de calcination sur ce paramètre reste difficile à interpréter. On constate que les indices d'activité en compression, Ic, restent systématiquement inférieurs aux indices d'activité en traction, It.

Les résultats obtenus à 28 jours permettent de constater que le produit AF736 est caractérisé par un indice d'activité Ic égal à 0,9. Il peut donc être classé selon la norme NF P18-513 comme étant un métakaolin de type B.

Les indices d'activité sont représentés en fonction de la température sur la Figure 7. Les indices d'activité en compression à 7 jours et en traction à 28 jours augmentent avec la température moyenne de calcination. L'indice d'activité en compression à 28 jours évolue avec la température moyenne de colonne et présente une valeur maximale pour une cuisson à 736°C. Ces conditions de cuisson conduisent également à une valeur de VBS plus élevée, certainement à relier à une surface spécifique totale du produit cuit plus importante ce qui améliore la réactivité pouzzolanique. Dans ces travaux, un optimum à 736°C, semble se détacher. Pour cette température, les indices d'activité en compression et en traction sont tous deux supérieurs à 0,9. Des essais complémentaires permettraient d'affiner l'identification de cette température optimale.

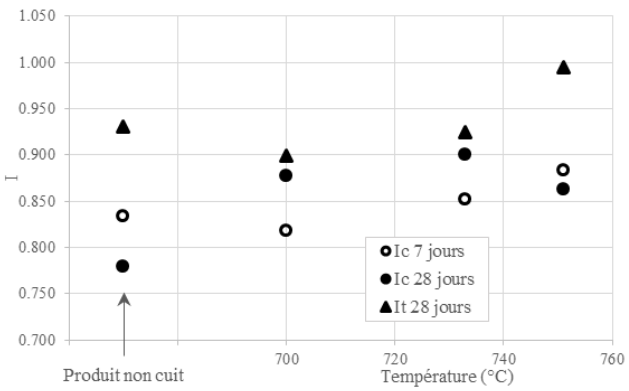

Figure 7. *Indice d'activité en compression (Ic) et traction (It) en fonction de la sollicitation thermique du matériau pour la série A à 7 et 28 jours.*

Le produit K est calciné dans les conditions optimales déterminées pour la série A, soit une température moyenne de colonne de calcination de 736°C. Le produit de cuisson, KF736, obtenu est fortement deshydroxylé comme on peut le voir sur la Figure 8a.

Le taux de deshydroxylation est de 90,8 %. L'analyse par diffraction des rayons X (Figure 8 b) confirme la présence de métakaolin dans le produit KF736. Des traces de kaolin et d'illite sont toujours présentes par contre la mullite reste absente.

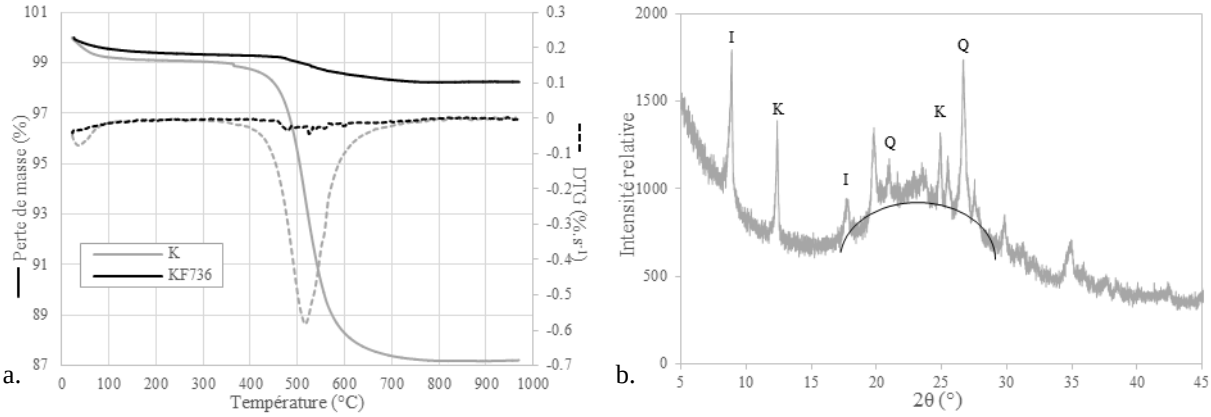

Figure 8. a. *Analyse thermogravimétrique et sa différentielle temporelle et* **b.** *Diffractogramme du produit de cuisson KF736.*

Le VBS mesuré sur ce produit est présenté sur la Figure 6 en fonction de la teneur en argile non déshydroxylée. Il est intéressant de constater que la relation linéaire entre VBS et teneur en argile présente un coefficient directeur très semblable à celui identifié pour l'argile A. Il est donc probable que cette pente soit représentative de la nature de l'argile présente dans le produit étudié (en l'occurrence de la kaolinite). L'ordonnée à l'origine de cette droite est certainement à relier à la finesse des particules. Ces premières analyses sur le produit KF736 sont prometteuses. Elles laissent présager de forts indices d'activité.

4. Conclusion et synthèse

L'activation d'argiles naturelles et raffinées a été réalisée avec un four flash prototype dont les paramètres de pilotage sont nombreux. Cet appareil est caractérisé par un temps de cuisson très bref. Dans le cadre de cette étude d'activation, le paramètre principalement étudié est la température moyenne de calcination. Les essais réalisés sur les argiles étudiées permettent de montrer qu'un lien direct peut être établi entre VBS et taux d'argile non déshydroxylée des produits de cuisson. Cette relation est à relier à la nature et la teneur en éléments argileux. Il est probable que la granulométrie des particules affecte également cette relation. Si la température de calcination est caractérisée par un point de fonctionnement dans ce repère celui-ci constitue un outil d'aide au pilotage ou à l'interprétation des essais de calcination.

L'analyse des mortiers réalisés en substituant 15% du ciment par des argiles calcinées (ou non) reste plus difficile à interpréter. Il est cependant remarquable de constater que la réaction du kaolin n'est sensible qu'au-delà de 7 jours, ce qui était déjà commenté dans la bibliographie [SAI 13] et que l'argile non activée peut conduire à des performances de mortiers très honorables. La relation entre les performances mécaniques et la température de calcination mise en avant à partir des essais réalisés doit être confirmée. Il convient de multiplier les essais de calcination, en particulier en modifiant les conditions de débit d'air dans le four conjointement aux modifications de température afin de conserver des temps de séjour des particules dans le tube du calcinateur comparables.

L'ajustement des paramètres de pilotage du four doit être révisé pour chaque argile. En effet, la transposition des conditions de calcination identifiée pour l'argile naturelle A à la calcination de l'argile raffinée K modifie drastiquement la réactivité du produit de cuisson.

Finalement, l'optimisation des conditions de cuisson permet, en présence de sols correctement sélectionnés de produire un liant présentant un caractère pouzzolanique suffisant pour son classement selon la norme en usage. En l'état, le sol argileux A calciné à 736°C dans les conditions utilisées est, au sens de la norme, classé métakaolin B.

5. Bibliographie

[ALO 01] ALONSO S., PALOMO, A., « Alkaline activation of metakaolin and calcium hydroxide mixtures: influence of temperature, activator concentration and solids ratio », *Materials Letters*, vol. 47, 2001, p. 55–62.

[ARA 14] ARANDA B., GUILLOU O., LANOS C., DAIGUEBONNE C., FRESLON S., TESSIER C., LAURANS M., BAUX C., GREFFET H., « A New Calcium Sulfate-Based Plaster Composed of Composite Particles », *Materials and Structures*, Springer Verlag (Germany), 2014, sous presse 10.1617/s11527-014-0346-z.

[BIC 05] BICH C., Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 2005.

[BIC 09] BICH C., AMBROISE J., PERA J., « Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin », *Applied Clay Science*, vol. 44, n°3-4, 2009, p. 194-200.

[CIO 03] CIOFFI R., MAFFUCCI L., SANTORO L., « Optimization of geopolymer synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinitic residue », *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 40, 2003, p. 27–38.

[CYR 98] CYR M., HUSSON B., CARLES-GIBERGUES A., « Détermination, par diffraction des rayons X, de la teneur en phase amorphe de certains matériaux minéraux », *Le journal de Physique IV*, vol. 08, n° PR5, 1998, p. 23-30.

[ECO 10] Workshop on Concrete with High Content of Mineral Additions, Restitution of results of the "Ecobéton" project supported by The French National Research Agency, Nantes, France, November 5, 2010.

[GAR 04] GARTNER E., « Industrially interesting approaches to "low-CO2" cements », *Cement and Concrete Research*, vol. 34, 2004, p. 1489–1498.

[HAB 10] HABERT G., BILLARD C., ROSSI P., CHEN C., ROUSSEL N., « Cement production technology improvement compared to factor 4 objectives », *Cement and Concrete Research*, vol. 40, 2010, p. 820-826.

[KOK 10] KHOKHAR M.I.A., ROZIERE E., TURCRY P., GRONDIN F., LOUKILI A., « Mix design of concrete with high content of mineral additions: Optimisation to improve early age strength », *Cement and Concrete Composites*, vol. 32, 2010, p. 377–385.

[LAN 10] LANCELLOTTI I., KAMSEU E., MICHELAZZI M., BARBIERI L., CORRADI A., LEONELLI C., « Chemical stability of geopolymers containing municipal solid waste incinerator fly ash », *Waste Management*, vol. 30, 2010, p. 673–679.

[LEC 06] LECOMTE I., HENRIST C., LIEGEOIS M., MASERI F., RULMONT A., CLOOTS R., « (Micro)-structural comparison between geopolymers, alkali-activated slag cement and Portland cement », *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 26, 2006, p. 3789–3797.

[NF 06] Norme NF EN 196-1 « Méthodes d'essais des ciments Partie 1 : Détermination des résistances mécaniques », 2006.

[NF 13] Norme NF EN 933-9 « Essais pour déterminer les propriétés géométriques des granulats – Partie 9 : Qualification des fines – Essai au bleu de méthylène », 2013.

[NF 12] Norme NF P 18-513 « Additions pour bétons hydraulique Métakaolin Spécifications et critères », 2012.

[ORI 95] ORIOL M., PERA J., « Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment », *Cement and Concrete Research*, vol. 25, n°2, 1995, p. 265-270.

[PER 98] PERA J., AMROUZ A., « Development of Highly Reactive Metakaolin from Paper Sludge », *Advanced Cement Based Materials*, vol. 7, n°2, 1998, p. 49-56.

[PIN 05] PINAKOV V.I., STOYANOVSKY O.I., TANASHEV Y.Y., PIKAREVSKY A.A., GRINBERG B.E., DRYAB V.N., KULIK K.V., DANILEVICH V.V, KUZNETSOV D.V., PARMON V.N., « TSEFLAR(TM) - the centrifugal flash reactor for rapid thermal treatment of powdered materials », *Chemical Engineering Journal*, vol. 107, n°1, 2005, p. 157-161.

[SAI 13] SAIDAT F., Activation chimique du métakaolin dans une matrice cimentaire, Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2013.

[SAL 00] SALVADOR S., PONS O., « A semi-mobile flash dryer/calciner unit to manufacture pozzolana from raw clay soils - application to soil stabilisation », *Construction and Building Materials*, vol. 14, n°2, 2000, p. 109-117.

[SAN 14a] SAN NICOLAS R., CYR M., ESCADEILLAS G., « Performance-based approach to durability of concrete containing flash-calcined metakaolin as cement replacement », *Construction and Building Materials*, vol. 55, 2014, p.313-322.

[SAN 14b] SAN NICOLAS R., CYR M., ESCADEILLAS G., « Characteristics and applications of flash metakaolins », *Applied Clay Science*, vol. 83, 2014, p. 253-262.

[SZA 06] SZABO L., HIDALGO I., CISAR, J.C., SORIA A., « CO2 emission trading within the European Union and annex b countries: the cement industry case », *Energy Policy*, vol. 34, 2006, p. 72–87.