

Contribution des populations granulométriques d'une poudre lors de la réaction pouzzolanique en pâte de chaux

Jean-Charles BÉNÉZET
Ali BENHASSAINE
École des Mines d'Alès

RÉSUMÉ

La réactivité des poudres de quartz, mesurée dans un milieu « non activé » thermiquement (essai à 20 °C), attribuée jusqu'à présent à une amorphisation de la surface des grains, résulte de la présence de grains très fins adsorbés sur la surface des grains plus gros. Ces grains fins expliquent la forte réactivité de deux des produits aux premières échéances de l'essai. Le rôle des adsorbats à la surface de grains de taille plus grossière (20,6 et 35,5 μm) se révèle déterminant pour expliquer les valeurs de réactivité en milieu statique. La déconvolution des courbes des produits granulaires a permis d'identifier différentes populations de particules en fonction de leur taille. Cette déformulation, rendue possible par le logiciel de déconvolution PEAKSOLVES, permet d'estimer la véritable contribution chimique de chaque population de particules.

DOMAINE : Ouvrages d'art.

ABSTRACT

The reactivity of quartz powders, as measured in a thermally "non-activated" medium (i.e. test carried out at 20 °C) and heretofore ascribed to the grain surface being rendered amorphous, stems from the presence of very fine grains adsorbed onto the surface of larger grains. These finer grains explain the high level of reactivity of two of the resultant products during the first periods of the test. The role of adsorbates at the surface of the coarser grains (20.6 and 35.5 μm) proves critical to determining reactivity values in a static medium. The deconvolution of granular product curves enables us to identify a size classification for the various particle groups. This size-based breakdown, made possible thanks to the "PEAKSOLVES" deconvolution software, then serves to estimate the actual chemical contribution of each particle group.

Introduction

La réaction pouzzolanique est une réaction secondaire qui se produit entre la chaux libérée par la réaction principale (produit hydraulique) et les produits silicoalumineux [1-3]. Un précédent article [4] a montré clairement que, dans un système ouvert et agité à 100 °C (essais Chapelle), les poudres de quartz pouvaient être considérées comme des produits pouzzolaniques puisqu'elles consomment la chaux pour former des hydrates stables. Un diamètre critique (D_c) a ainsi pu être défini. Seules les particules de quartz possédant une taille inférieure à D_c vont participer au degré d'avancement de la réaction pouzzolanique.

L'objet de ce présent article est d'étudier l'influence de la dimension des particules en milieu fermé et statique à 20 °C (matrice réelle), au cours de la réaction pouzzolanique de poudres de quartz. Nous avons choisi d'imposer aux poudres de quartz des quantités élevées de chaux (80 % en masse du mélange), correspondant à la faible quantité de filler dans les matrices cimentaires réelles, et une température de 20 °C correspondant à la conservation des matrices à température ambiante.

Caractérisations des populations de particules

L'étude cristallographique ayant montré précédemment [4] que chaque produit est constitué uniquement de particules de quartz α parfaitement cristallisées, il apparaît nécessaire de réaliser une étude fine de chaque distribution granulaire (fig. 1).

Les courbes granulométriques des produits siliceux P700 et E600 sont monomodales, traduisant une répartition monodisperse. Les modes des produits P700 et E600 sont respectivement de

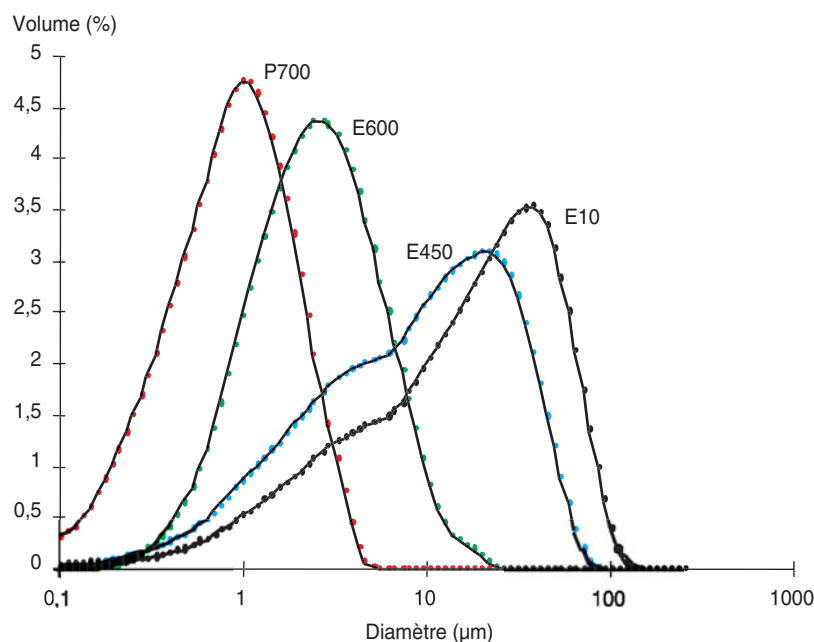


Fig. 1 - Courbes granulométriques en volume des poudres P700 ($d_{50} : 1 \mu\text{m}$), E600 ($d_{50} : 2 \mu\text{m}$), E450 ($d_{50} : 15 \mu\text{m}$) et E10 ($d_{50} : 20 \mu\text{m}$).

1,1 et 2,5 μm . Tandis que les courbes granulométriques des produits E450 et E10 présentent plusieurs modes.

Si l'on décompose avec plus de précision la répartition granulométrique des produits E10 ou E450 à l'aide du logiciel de déconvolution PEAKSOLVES [5], la reconstruction de la courbe globale n'est possible qu'à l'aide de trois populations (fig. 2a et b).

■ Les populations 2 et 3, relatives aux modes apparents de la courbe granulométrique, avaient déjà été mises en évidence au cours de la réaction pouzzolanique des poudres de quartz en milieu ouvert, dynamique à 100 °C [4].

■ La population 1 correspond à une population de particules de taille de l'ordre de 1,5 μm qui peut être observée par microscopie électronique à balayage (fig. 3).

Ces particules sont adsorbées sur la surface des plus grosses (population 3) : ce sont des adsorbats [6].

Si l'on exprime ces courbes granulométriques en pourcentage surfacique, on met en évidence la forte surface (20-40 %) développée par la faible proportion volumique de particules (5-9 %) de la population 1 (fig. 4a et b).

Le calcul des différentes aires montre que les populations 2 et 3 développent respectivement environ 50 et 20 % de la surface totale du produit (tableau I).

La surface réactionnelle des particules a été appréhendée grâce aux mesures granulométriques, qui ont permis d'obtenir par calcul une valeur de la surface spécifique granulométrique des poudres.

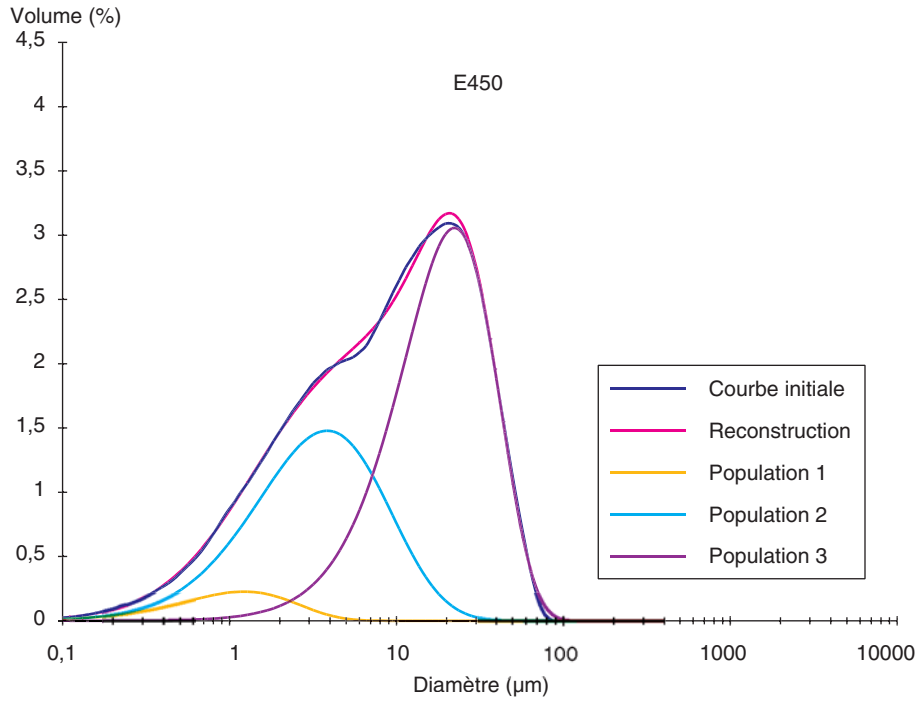
■ On peut d'ores et déjà noter que, pour des produits de répartitions granulométriques différentes (P700 et E600), une différence de 1 μm du diamètre modal provoque une augmentation de l'ordre de 1 200 $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ de la surface spécifique granulométrique.

■ Nous avons mis en évidence trois populations de poudres pour les produits E450 et E10, auxquelles correspondent trois surfaces spécifiques granulométriques.

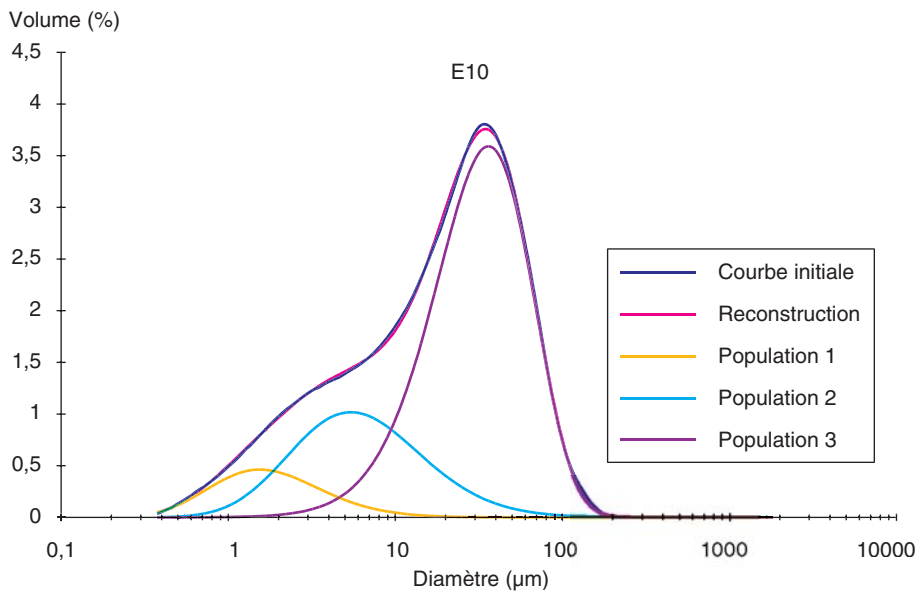
Pour les produits E450 et E10, une partie importante de la surface spécifique granulométrique est donnée par la population des adsorbats, qui possède le diamètre modal le plus faible. Pour le produit E450, le pourcentage surfacique de la population 1 est égal à 23 % alors que celui de la population 2 est égal à 62 %. En revanche, pour le produit E10, le pourcentage de la population 1 est égal à 43 % tandis que celui de la population 2 est égal à 37 % (cf. fig. 4a et b).

Pour ces deux produits, les populations 3 représentent seulement 15 à 20 % de la surface spécifique totale.

Fig. 2 - Déconvolution en volume



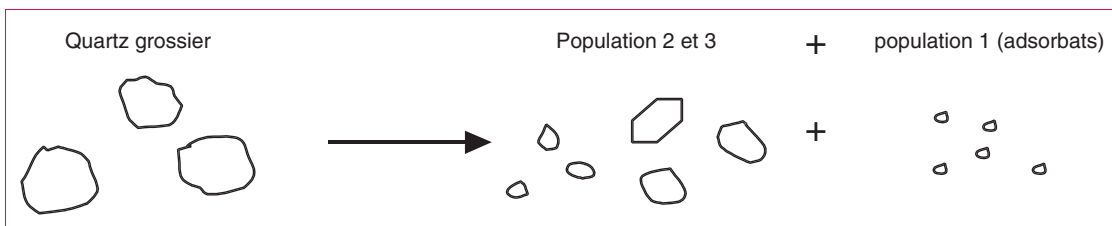
a. Poudres E450.



b. Poudres E10.

La présence de ces trois populations est en relation avec les procédés d'obtention des poudres de quartz [7-8] :

- par broyage pour les particules des produits E450 et E10 (cf. schéma ci-après) ;
- par sélection en laboratoire ou industriellement pour les produits P700 et E600.



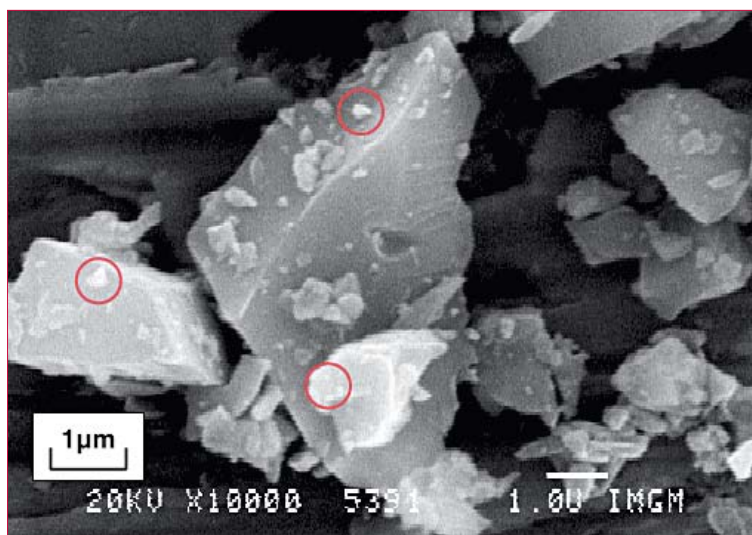


Fig. 3 - Adsorbats en surface des grosses particules.

Réactivité des poudres

Méthodologie

Nous avons choisi de fabriquer des éprouvettes à base de chaux et de poudres de quartz (milieu fermé et statique) dans des rapports massiques respectifs de 80 et 20 % [9]. Cette démarche s'inscrit dans la réalisation de pâtes de ciment semblables à celles réalisées selon la norme NF 15-402 et s'apparente à l'élaboration d'une matrice réactive contenant des ajouts de pouzzolanes en quantité bien inférieure par rapport à la quantité de chaux libérée, dans la plupart des cas.

Pour réaliser ces éprouvettes, 16 g de chaux vive (CaO) et 4 g de poudres de quartz sont placés dans un bécher en plastique de 500 ml. Le mélange, qui dure 2 minutes à faible vitesse, assure une première homogénéisation du mélange. Un deuxième malaxage à vitesse plus élevée, pendant 1 minute, permet d'améliorer le mélange des produits secs. Enfin, une troisième agitation de 1 minute, en présence d'eau (40 ml) nécessaire à la réaction pouzzolanique (rapport Eau/Solide = 2), assure le mélange de l'eau et des solides. Les pâtes « liquides » ainsi constituées sont coulées dans des moules de dimensions 10 × 10 × 30 mm. Différentes échéances de la réaction pouzzolanique sont choisies afin d'en suivre la cinétique (2, 7, 14, 28, 90 et 120 jours).

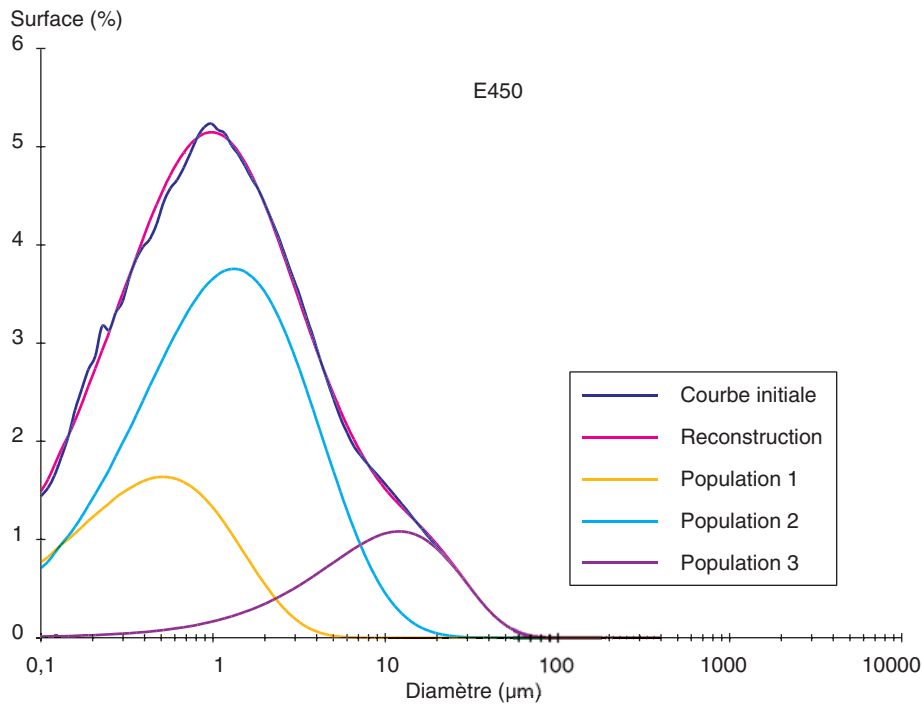
La température de 20 °C est proche des conditions courantes d'utilisation de tels matériaux.

TABLEAU I
Caractéristiques granulaires des populations de quartz

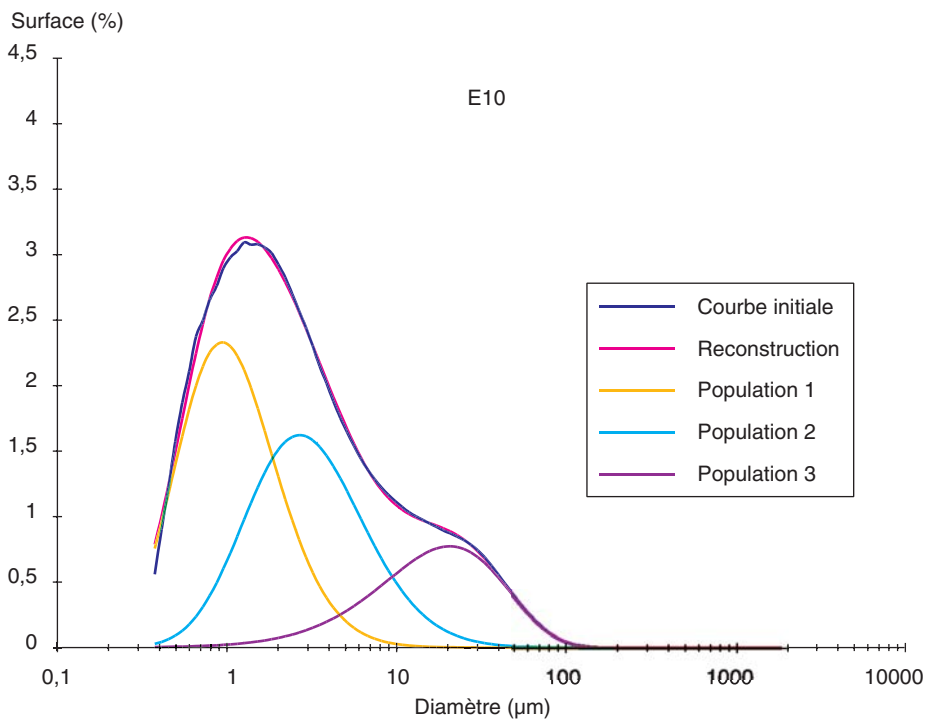
Pop	1	1	1	1	2	2	2	2	3	3	3	3
	Mod (μm)	% Vol	% Surf	Surf Spé (cm ² /g)	Mod (μm)	% Vol	% Surf	Surf Spé (cm ² /g)	Mod (μm)	% Vol	% Surf	Surf Spé (cm ² /g)
P700	1,1	100	100	13 500	–	–	–	–	–	–	–	–
E600	2,5	100	100	12 300	–	–	–	–	–	–	–	–
E450	1,2	5	23	1 610	3,8	37	62	4 340	22	58	15	1 050
E10	1,5	9	43	2 236	5,4	25	37	1 924	36	66	20	1 040

Avec Pop : population ; Mod : Diamètre modal ; % Vol : pourcentage volumique de la population ; % Surf : pourcentage surfacique de la population et Surf Spé : surface spécifique.

Fig. 4 - Déconvolution en surface



a. Poudres E450.



b. Poudres E10.

Calcul du degré d'avancement de la réaction

La quantité de chaux consommée au cours de la réaction pouzzolanique des poudres de quartz en milieu fermé et statique a été estimée par analyse thermogravimétrique en connaissant précisément les quantités de chaux introduites.

Le calcul du degré d'avancement de la réaction permet de travailler sur une échelle graduée de 0 à 1, significative de la cinétique hétérogène de la réaction pouzzolanique.

Le degré d'avancement a été calculé à partir des constituants indépendants de la réaction pouzzolanique car les phases néoformées sont difficilement quantifiables.

Cette technique nécessite de formuler des hypothèses quant à la stœchiométrie des hydrates néoformés contenant des rapports molaires Ca/Si égal à 1,5 (C_3S_2H).

Résultats

Le degré d'avancement de la réaction dans ce milieu à 20 °C a été calculé dans l'hypothèse de la formation d'un silicate de calcium hydraté de stœchiométrie égale à C_3S_2H (fig. 5). Cette stœchiométrie résulte du diagramme portant le rapport Ca/Si de l'hydrate en fonction de la concentration en hydroxyde de calcium de la « solution » à 20 °C, déterminé par de nombreux auteurs [10].

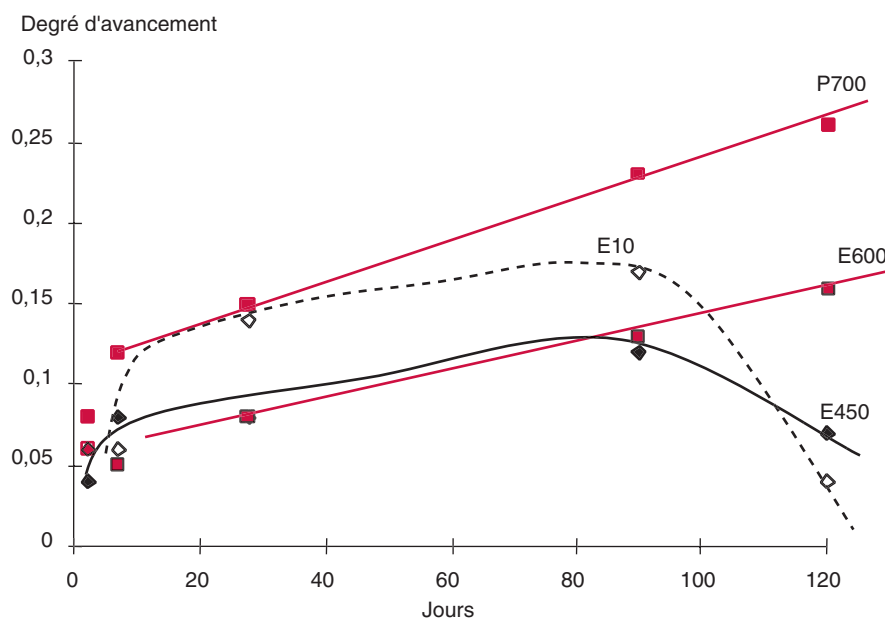


Fig. 5 - Degré d'avancement de la réaction pouzzolanique en fonction du temps.

Les valeurs des degrés d'avancement de la réaction sont relativement faibles en comparaison de celles obtenues pour les mêmes poudres en milieu ouvert, à 100 °C [4]. En milieu fermé et statique à 20 °C, l'avancement de la réaction le plus important de 26 % pour le produit P700 à l'échéance de 120 jours. Les valeurs du degré d'avancement de la réaction pouzzolanique des poudres de quartz dans ce milieu à 2 et 7 jours sont toutes inférieures à 10 %, quel que soit le produit. À 28 jours, la valeur de l'avancement pour le produit E450 est identique à celle du produit E600 et celle du produit E10 ne diffère pas de la valeur de l'avancement du produit P700. Au-delà de 90 jours, une hiérarchisation des réactivités apparaît clairement.

Les courbes sont de deux types :

- d'une part, pour les poudres de quartz E600 et P700,
- d'autre part, pour les poudres E450 et E10.

Il paraît nécessaire d'étudier indépendamment le comportement de ces deux familles de produits.

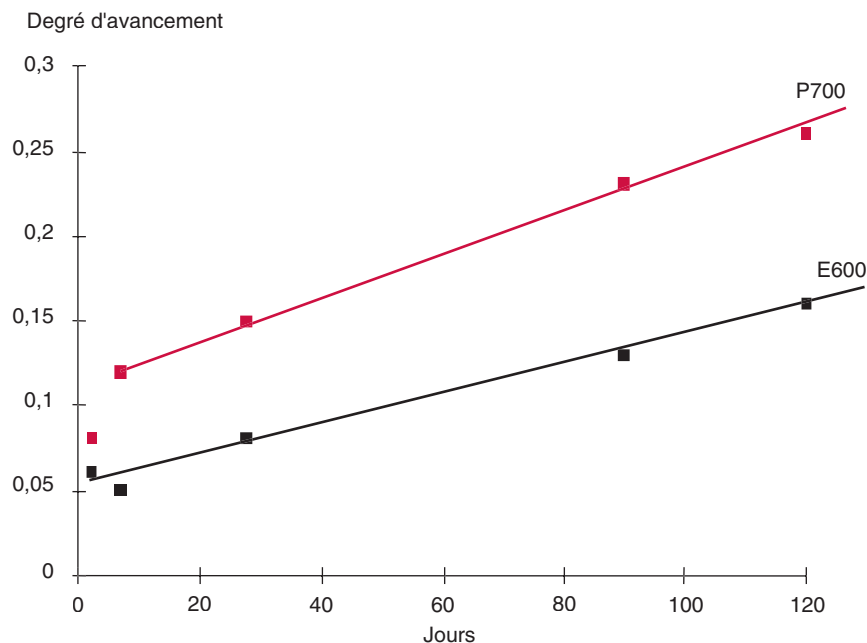
■ Les **degrés d'avancement de la réaction pouzzolanique des produits P700 et E600** sont portés sur la figure 6a.

Pour les produits P700 et E600, le degré d'avancement de la réaction pouzzolanique des poudres de quartz en milieu statique à 20 °C est une fonction linéaire du temps.

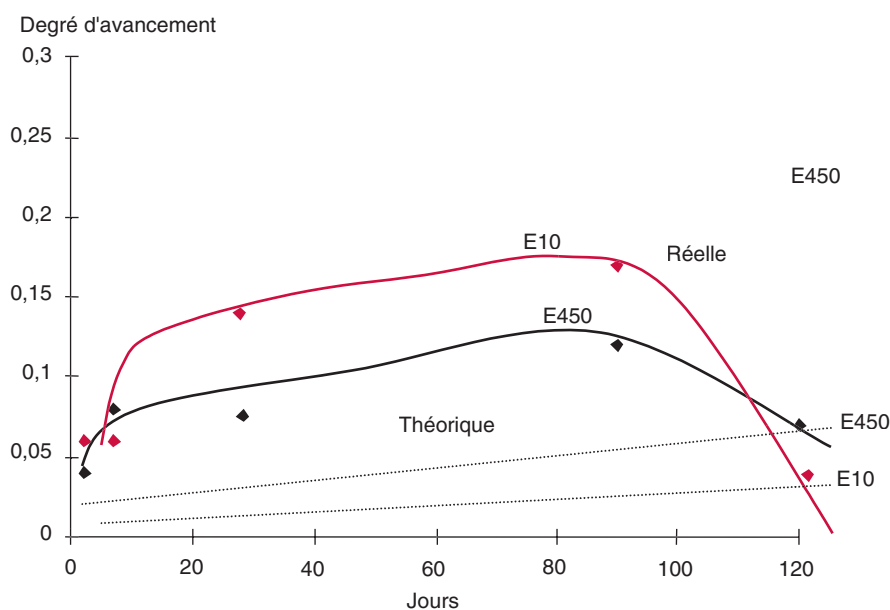
Chaque droite possède une pente différente qui paraît être fonction de la taille des particules de chaque produit. La droite représentant le degré d'avancement du produit P700 est au-dessus de celle représentant celui du produit E600. Pour des particules de taille plus faible (P700), on obtient un degré d'avancement de la réaction pouzzolanique plus élevé.

Pour les produits P700 et E600, dès 7 jours, la relation entre le temps et le degré d'avancement de la réaction est linéaire. Ces deux produits possèdent des poudres de quartz de faible diamètre dont,

Fig. 6 - Degré d'avancement de la réaction pouzzolanique



a. Produits P700 et E600.



b. Produits E10 et E450.

pour lesquels la répartition granulométrique est réduite. La réaction se poursuit au-delà de la dernière échéance choisie (120 jours).

■ Le comportement des poudres de quartz dans le cas des produits E10 et E450 est représenté sur la figure 6b.

Pour chaque produit, une courbe en trait plein représente la courbe réelle du degré d'avancement de la réaction. Dans le cas où les produits ne posséderaient pas d'adsorbats, l'allure du degré d'avancement serait celui de la courbe en trait pointillé (nommée « droite théorique »). À partir de 120 jours, les adsorbats étant complètement consommés par la réaction pouzzolanique, les deux courbes doivent se confondre.

La courbe représentative de l'avancement réel de la réaction du produit E10 est au-dessus de celle représentative du produit E450 hormis pour la dernière échéance de 120 jours. Ces deux courbes ont une forme en cloche traduisant une forte augmentation de la réactivité aux premières échéances

(jusqu'à 7 jours) puis une augmentation plus lente et enfin une chute du degré d'avancement entre 90 et 120 jours.

Discussions

■ Les **produits** dont la **courbe granulométrique** ne possède qu'**un seul mode** ne sont constitués en apparence que **d'une seule population (P700 et E600)**. Ces produits ont un degré d'avancement de la réaction pouzzolanique qui évolue linéairement. Néanmoins, la droite représentant la tendance du degré d'avancement ne coupe pas l'ordonnée à l'origine. Cette indication laisse supposer que des particules de très faible diamètre sont présentes dans ces produits. Cet aspect sera étudié dans un autre article [6]. **À 120 jours**, pour ces poudres, la **réaction se poursuit dans ce milieu**.

■ Pour les **produits** présentant des **courbes bimodales**, on a mis en évidence, par déconvolution des courbes, la présence de **trois populations** de particules de quartz. Ces populations de quartz sont héritées des opérations unitaires (broyage, sélection) lors de l'obtention industrielle de ces produits. C'est la présence de ces trois populations qui va expliquer l'allure du degré d'avancement de ces produits siliceux.

- **À 28 jours**, la réactivité du produit P700 ($d_{50} : 1 \mu\text{m}$) est identique à celle du produit E10 ($d_{50} : 20 \mu\text{m}$). La valeur de cette réactivité est la conséquence de la présence d'adsorbats dans ces produits. Ces adsorbats sont de taille semblable aux poudres P700 et représentent une partie non négligeable de la surface développée (43 %). La réactivité du produit E600 est identique à celle du produit E450, à 28 jours : ce sont encore les adsorbats qui sont responsables de ces résultats. Dans les deux cas (E450 et E10), ces adsorbats ont la même taille mais ce sont essentiellement leurs proportions qui sont différentes (43 % surfacique pour E10 et 23 % pour E450). Ces résultats expliquent les fortes réactivités, jusqu'à **90 jours**, des produits E10 et E450 qui possèdent pourtant des valeurs élevées de diamètre médian.

- **À 120 jours**, les réactivités des produits se classent nettement ; on retrouve une relation entre la valeur du diamètre médian des produits et la valeur des degrés d'avancement. Ces résultats résultent de la contribution de la population 2 à la réactivité des produits E10 et E450. Cette contribution dépend de la taille (proche) des poudres de la population 2 mais surtout de la proportion de cette population (62 % en surface pour E450 et 37 % en surface pour E10). On comprend, alors, la relation entre le degré d'avancement et les diamètres.

La population 3 ne participe pas au degré d'avancement de ces produits dans ce milieu précis et à ces termes de l'étude.

Conclusions

La mise en évidence de trois populations de particules dans les produits E10 et E450, présentes en proportions différentes, permet la déformulation granulaire de ces produits. Cette déformulation a été possible grâce au logiciel de déconvolution PEAKSOLVES.

L'accès aux tailles et aux proportions des différentes populations des produits E450 et E10 d'une part, et la mesure des degrés d'avancement de la réaction pouzzolanique en milieu statique à 20 °C d'autre part, permettent de connaître la contribution de chaque population à la réaction pouzzolanique des quartz en milieu fermé et statique :

- la **population 1** participe à la réactivité chimique des poudres de quartz dans les premiers termes de la réaction pouzzolanique ;

- la **population 2** participe aussi à la réaction pouzzolanique des poudres de quartz mais seulement dans un second temps, lorsque toute la population 1 composée d'adsorbats a été consommée ;

- la **population 3** ne participe pas à la réaction pouzzolanique (aux échéances de cette étude) mais elle sera impliquée dans la formation du squelette granulaire des pâtes et contribuera à la compacité du mélange.

Les résultats concernant la réactivité identique des produits E600 et E450 d'une part, et des produits P700 et E10 d'autre part, pouvaient paraître surprenants au premier abord ; ils sont à présent tout à fait clairs si l'on prend en compte la présence d'adsorbats sur les particules les plus grossières.

res. La présence de grains très fins adsorbés sur la surface des grains plus gros permet d'expliquer la réactivité des poudres de quartz, mesurée dans un milieu « non activé » thermiquement (essai à 20 °C), qui était attribuée jusqu'alors à une amorphisation de la surface des grains.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] MARTIN-CALLE S., *Pouzzolanité d'argiles thermiquement activées : influence de la minéralogie et des conditions de calcination*, Thèse de doctorat, INSA de Toulouse, **1989**.
- [2] RAASK E., BHASKAR M.C., Pozzolanic activity of pulverized fuel ash, *Cem. Conc. Res.*, vol. 5, **1975**, p. 363.
- [3] BUIL M., Comportement physico-chimiquement du système ciment-fumées de silice, *BETON*, **483**, **1990**.
- [4] BÉNÉZET J.-C., BENHASSAINE A., Influence de la taille des particules sur la réactivité pouzzolanique de poudres de quartz, *Bulletin des laboratoires des Ponts et Chaussées*, **219**, janvier-février **1999**, pp. 17-28.
- [5] *PEAKSOLVES*, Galactic Industries Corporation, **1991-1996**.
- [6] BÉNÉZET J.C., BENHASSAINE A., *Influence of adsorbs on quartz particles for the pozzolanic reactivity*, Powder Technology, en préparation.
- [7] CORNUT-CHAUVIN J., SIFRACO : Les sables industriels de Bédoin (Vaucluse), *Mines et Carrières*, juin **1994**, p. 87.
- [8] Notice sélecteur pneumatique ALPINE 50 ATP, brochure 017/10 f, HOSOKAWA, **1997**.
- [9] BÉNÉZET J.-C., *Réactivité pouzzolanique dans le système Quartz-Oxyde de Calcium-Eau. Influence de la dimension et de la température*, Thèse de doctorat, Université de Montpellier II, **1997**.
- [10] LECOQ X., *Étude de l'hydratation à concentration contrôlée du silicate tricalcique Ca_3SiO_5 et des caractéristiques de ses produits de réaction*, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, **1993**.