

# Influence de la taille des particules sur la réactivité pouzzolanique de poudres de quartz

Jean-Charles BENEZET  
Docteur

Ali BENHASSAINE  
Professeur

Laboratoire Génie particulaire  
École des mines d'Alès

## Introduction

Les matériaux possédant la faculté de se combiner avec la chaux pour donner des hydrates siliceux ou silico-alumineux ayant des propriétés liantes sont appelés matériaux pouzzolaniques. Depuis longtemps, l'activité pouzzolanique des solides a été associée à la phase vitreuse [1]. Des procédés industriels ont même été mis en œuvre afin d'obtenir cette structure particulière (formation de métakaolins ou de laitiers métallurgiques vitrifiés) [2].

La réactivité pouzzolanique de poudres broyées a été aussi associée à la présence d'une phase amorphe qui serait produite lors du broyage [3], [4] et [5] : le broyeur est alors considéré comme un réacteur qui modifie la structure des particules en surface et non plus comme une technique permettant de réduire la taille des particules.

Depuis une dizaine d'années, la capacité d'obtenir et de caractériser des poudres fines et surtout de maîtriser les populations a permis de réexaminer les systèmes présentant une réaction pouzzolanique [6], [7] et [8].

Le présent article rapporte l'étude expérimentale de poudres de quartz de tailles diverses, dont on a déterminé à la fois les propriétés géométriques, physiques et minéralogiques et les taux d'avancement de la réaction pouzzolanique.

Afin de distinguer l'influence de la taille des particules de celle de leur structure cristalline, il était nécessaire de disposer d'un matériau de structure et de dimension parfaitement maîtrisées. Nous avons choisi d'étudier la réaction pouzzolanique de poudres de quartz, minéral courant des matrices cimentaires et réputé chimiquement inerte du fait de sa structure cristallisée [9].

## RÉSUMÉ

Jusqu'à présent, la réactivité pouzzolanique (réaction secondaire des matrices cimentaires) a été associée à la phase amorphe des matériaux incorporés. Cette relation a eu de nombreuses conséquences économiques sur la confection de matériaux vitreux (métakaolins, laitiers vitrifiés, etc.).

Nous avons examiné la réactivité pouzzolanique d'un matériau siliceux cristallisé (quartz), dont nous avons fait varier uniquement la dimension des particules. La structure de ces poudres de quartz a été largement étudiée, afin de s'assurer de leur homogénéité cristalline.

Le degré d'avancement de la réaction pouzzolanique a été corrélaté avec la surface et la taille des poudres. Cette étude a mis en évidence une taille « critique » : en dessous de cette dimension, les particules participent seules à la réaction pouzzolanique des poudres de quartz. Les particules de taille plus importantes n'ont qu'un rôle physique.

**MOTS CLÉS :** 32 - Pouzzolane - Réaction (chim.) - Granulométrie (granularité) - Dimension - Quartz - Filler - Mesure - Grain - Surface spécifique - Cristallographie.

## Caractérisation des poudres de quartz

### Origine des poudres de quartz étudiées

Pour réaliser notre étude de la réactivité pouzzolanique, il était indispensable de disposer de plusieurs produits possédant des dimensions comprises entre 1 et 80  $\mu\text{m}$ . Seuls quatre produits étant disponibles dans le commerce (E10, E400, E450 et E600), nous avons fabriqué quatre produits supplémentaires en utilisant un sélecteur Turboplex [10]. Trois de ces produits (P525, P500 et P475) ont été obtenus par sélection pneumatique à partir du produit industriel E450. Le quatrième (P700) a été extrait du produit E600. La dimension des particules de chaque produit a été appréhendée par la mesure de leur taille et par la mesure de leur surface.

### Granularité

L'analyse granulométrique de la totalité des produits a été effectuée à l'aide d'un granulomètre laser COULTER LS 130, utilisé en voie liquide.

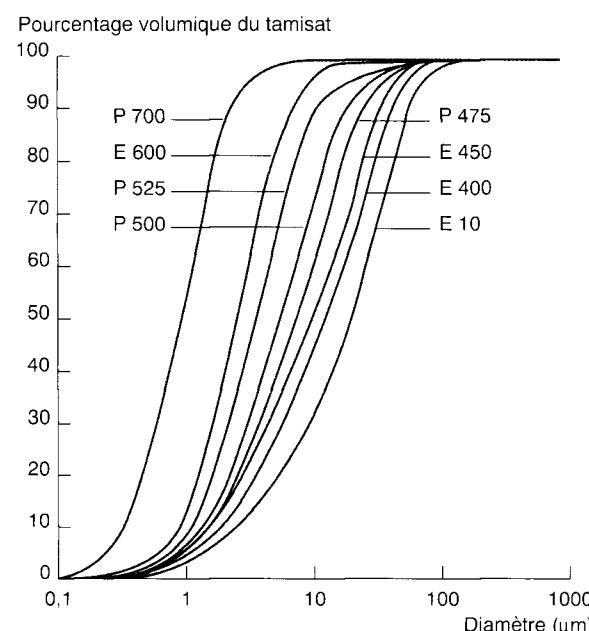


Fig. 1 - Courbes granulométriques des huit produits étudiés.

Le milieu dans lequel s'effectue la mesure de la granularité pouvant avoir une influence sur les distributions granulométriques, nous avons effectué la mesure de la répartition granulométrique des poudres de quartz dans deux milieux : eau et lait de chaux.

### Granularité en milieu aqueux

Les courbes granulométriques des huit produits étudiés sont représentées sur la figure 1.

La valeur du diamètre correspondant à 50 % de particules passantes, appelé diamètre médian  $d_{50}$  (norme NF X 11-630), est en général utilisée pour caractériser la granularité d'une population de particules. La valeur du diamètre médian des différents produits étudiés est donnée dans le tableau I.

Ces valeurs correspondent à des diamètres obtenus dans un milieu précis (l'eau) et dans des conditions particulières d'agitation et de dispersion des particules.

### Granularité en milieu calcique

Des conditions plus proches de celles du milieu de la réaction pouzzolanique (pH élevé, égal à 12,6 et concentration élevée en ions  $\text{Ca}^{2+}$ ) ont été réalisées en mettant les poudres en suspension dans un lait de chaux avant de les introduire dans le granulomètre laser. Dans ces conditions, de nouvelles valeurs de  $d_{50}$  ont été obtenues (tableau II).

### Indice d'agglomération des particules

Les différences des diamètres médians déterminés dans l'eau et dans le lait de chaux pour chaque produit conduisent à attribuer à chaque produit un indice d'agglomération I défini par la formule :

$$I = \frac{d_{50} (\text{lait de chaux}) - d_{50} (\text{eau})}{d_{50} (\text{eau})}$$

La figure 2 montre l'évolution des indices d'agglomération avec le diamètre médian mesuré dans l'eau.

TABLEAU I  
Diamètres médians des différents produits dans l'eau

Produit	P700	E600	P525	P500	P475	E450	E400	E10
$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	1	2	3,6	5,5	7,7	10	14	19

TABLEAU II  
Diamètres médians des différents produits dans un lait de chaux

Produit	P700	E600	P525	P500	P475	E450	E400	E10
$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	5,8	4,1	5	6,3	8,1	10,7	14	19

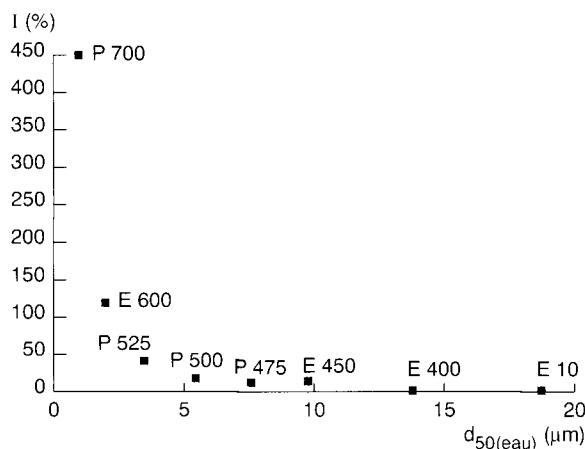


Fig. 2 - Indice d'agglomération en fonction de la taille médiane des particules dans l'eau.

On observe que l'indice d'agglomération est d'autant plus important que les particules du produit analysé sont fines. Ainsi, l'agglomération des particules les plus fines (P700 et E600) est très importante. Par contre, elle est nulle pour des particules de tailles supérieures à 10 micromètres.

Dans la suite de cet article, les diamètres des particules seront ceux déterminés dans l'eau contenant les ions intervenant dans la réaction pouzzolanique.

#### Analyse modale

Les valeurs des diamètres médians n'étant pas significatives pour des produits comportant plusieurs populations de particules distinctes, nous avons analysé les courbes granulométriques différentielles (fig. 3). Ces courbes donnent pour chaque diamètre la proportion de particules possédant cette dimension. L'abscisse du sommet (mode) de chaque courbe représente le diamètre pour lequel il existe le plus de particules de quartz.

Les produits P700 et E600 présentent des étalements granulaires faibles (amplitude entre la valeur maximale et la valeur minimale des diamètres obtenus), et les courbes granulométriques possèdent un seul mode (un seul sommet sur les courbes). Par contre, les produits P525, P500, P475, E450, E400 et E10 ont des courbes granulométriques bimodales (deux sommets par courbe) et sont constituées par deux populations de particules de quartz.

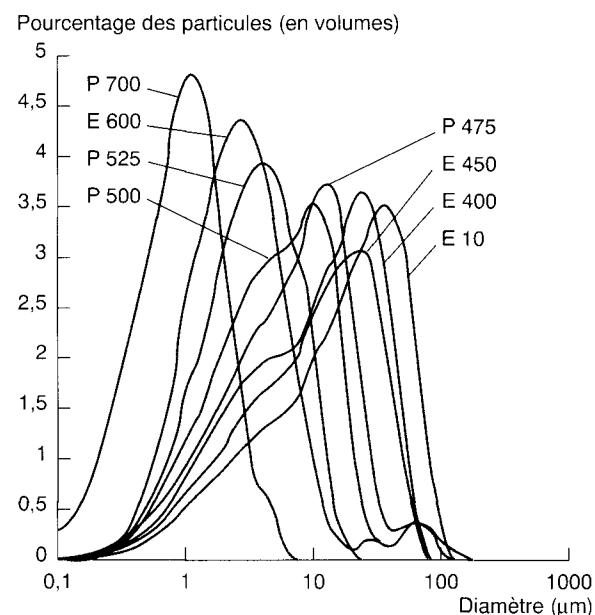


Fig. 3 - Courbes granulométriques différentielles des produits étudiés.

Le tableau III compare les valeurs des diamètres correspondant aux sommets des différents modes ( $d_1$  pour le premier mode et  $d_2$  pour le second mode) et du diamètre médian de chaque produit. Cette dernière valeur ne correspond à aucune population réelle dans le cas d'un produit contenant deux populations de particules, mais elle est proche du diamètre  $d_1$  pour les produits ne possédant qu'une seule population de particules.

#### Caractérisation des surfaces

La mesure des surfaces s'impose puisque la réaction pouzzolanique est une réaction de cinétique hétérogène dans laquelle la surface des poudres joue un rôle déterminant à l'interface solide/liquide.

Il existe différentes mesures de la surface des poudres, dont chacune est plus particulièrement utilisée dans les différentes industries utilisatrices de solides divisés. Nous avons comparé les mesures des surfaces spécifiques des poudres de quartz par différentes techniques afin de choisir la plus pertinente.

TABLEAU III  
Diamètres médians et diamètres modaux des différents produits

Produit	P700	E600	P525	P500	P475	E450	E400	E10
$d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	1	2	3,6	5,5	7,7	10	14	19
$d_1$ ( $\mu\text{m}$ )	1,1	2,5	4	4,4	5,2	5,2	5,2	4,8
$d_2$ ( $\mu\text{m}$ )			9,9	9,9	9,9	20,6	24,7	35,5

### **Surface spécifique Blaine**

Le perméabilimètre de Blaine est couramment utilisé pour déterminer la surface spécifique d'un liant hydraulique. Cette mesure de la perméabilité à l'air de la poudre tassée donne une valeur de « surface spécifique Blaine » en  $\text{cm}^2/\text{g}$ , qui doit être comprise entre 1 000 et 9 000  $\text{cm}^2/\text{g}$  pour entrer dans le domaine de validité de l'appareil. Les résultats des mesures effectuées sur les huit produits testés sont présentés dans le tableau IV.

La surface spécifique Blaine croît en fonction de la finesse des particules. Toutefois, pour les produits les plus fins (P700 et E600), les valeurs obtenues sont en dehors du domaine de validité de l'appareil. Il faut donc prendre avec précaution les interprétations effectuées avec ces valeurs, même si elles montrent une forte augmentation pour le produit P700.

### **Surface spécifique BET**

La faculté que possèdent les solides de retenir à leur surface des molécules de gaz permet de mesurer la surface spécifique des poudres fines. C'est la surface spécifique BET, qui utilise la théorie de Brunauer, Emmet et Teller.

Les valeurs obtenues par cette méthode (tableau V) sont relativement faibles pour la plupart des produits utilisés. Néanmoins, pour les produits les plus fins, la surface spécifique BET s'accroît fortement (E600) et double pour le produit P700. Il est intéressant de constater que, pour ce type de poudres ultrafines (P700 et E600), il est possible de mesurer une surface spécifique par la méthode BET. Les surfaces spécifiques des poudres les plus grosses (E450, E400 et E10) sont en limite du domaine de validité des mesures pour ce type d'appareil (vers 1 mètre carré par gramme).

### **Aire massique globale**

Ce paramètre est issu des courbes granulométriques obtenues avec le granulomètre laser. La valeur de l'aire massique globale est en effet calculée à partir des répartitions granulométriques obtenues pour chaque produit dans les conditions de la réaction pouzzolanique des poudres de quartz (pH élevé, concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  élevé). Les masses volumiques utiles pour ce calcul ont été mesurées à l'aide d'un pionomètre à Hélium. Les résultats de ces calculs ( $\pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ ) sont donnés dans le tableau VI.

Il y a peu d'accroissement de l'aire massique des poudres pour les produits les plus fins (P700 et E600), contrairement à ce qui avait été noté avec les autres techniques. L'agglomération des poudres les plus fines en milieu calcique est à nouveau

mise en évidence par le calcul des aires massiques ; en effet, l'aire massique des poudres de quartz P700 calculée en milieu aqueux est égale à 58 000 centimètres carrés par gramme.

### **Aire massique de chaque population (modale)**

L'aire massique globale donne une indication sur la surface totale développée par les différents produits. Toutefois, comme il a été montré précédemment que la plupart des produits sont constitués de deux populations de particules, il est intéressant de calculer la surface développée par chacune de ces populations. Les résultats sont regroupés dans le tableau VII.

Pour la majorité des produits, la population de diamètre  $d_2$  développe une faible valeur d'aire massique par rapport à celle développée par la population  $d_1$ . Cette faible aire massique est proche de 800  $\text{cm}^2/\text{g}$  et est pratiquement constante pour chaque produit.

### **Caractérisation de la structure cristalline**

#### **Diffractomètre de rayons X**

Pour s'assurer de l'homogénéité de la structure cristalline des poudres, un diffractomètre de rayons X automatique (Philips PW 1700 à anticathode de cuivre : raie  $\text{K}\alpha = 1,54 \text{ \AA}$ ) couplé à un logiciel Siemens a été utilisé.

Les diffractogrammes de chaque produit étudié ont mis en évidence la présence d'une seule phase cristalline constituée par le quartz  $\alpha$ . Aucune autre phase n'a été identifiée par cette technique (fig. 4).

Le broyage des poudres de quartz n'a donc pas provoqué d'effondrement de la structure cristalline. Les mesures de l'intensité et de l'aire du pic le plus intense, correspondant au plan (101) pour  $2\theta = 26,6^\circ$ , sont semblables quelle que soit la dimension des particules de quartz.

Jusqu'à présent, le broyage était réputé altérer la structure en surface des particules ; les poudres de quartz E400, E450, E600 et P700 étant de plus en plus fines, il était légitime de calculer un « taux d'amorphisation relatif » par rapport au produit le plus grossier (E400).

Le taux d'amorphisation relatif a été calculé avec les valeurs de l'aire du pic le plus intense du quartz (tableau VIII) selon la formule suivante :

$$T = \frac{3\,586 - \text{aire}}{3\,586} \cdot 100$$

**TABLEAU IV**  
**Surfaces spécifiques Blaine des différents produits**

Produit	P700	E600	P525	P500	P475	E450	E400	E10
Surface spécifique (cm <sup>2</sup> /g)	28 000	12 200	8 200	5 050	4 450	4 500	3 600	2 900

**TABLEAU V**  
**Surfaces spécifiques BET des différents produits**

Produit	P700	E600	P525	P500	P475	E450	E400	E10
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	8	4	2,5	1,7	1,4	1,2	0,8	0,7

**TABLEAU VI**  
**Aires massiques globales des différents produits**

Produit	P700	E600	P525	P500	P475	E450	E400	E10
Aire massique (cm <sup>2</sup> /g)	13 500	12 300	9 900	8 250	7 400	6 900	5 800	4 500

**TABLEAU VII**  
**Aires massiques globales et modales des différents produits**

Produit	P700	E600	P525	P500	P475	E450	E400	E10
Aire globale (cm <sup>2</sup> /g)	13 500	12 300	9 900	8 250	7 400	6 900	5 800	4 500
Aire du mode 1 (cm <sup>2</sup> /g)	13 500	12 300	9 484	7 507	6 460	6 044	4 907	3 744
Aire du mode 2 (cm <sup>2</sup> /g)			416	743	940	856	893	756

**TABLEAU VIII**  
**Évolution des valeurs de l'aire des pics de quartz pour 2θ = 26,6 degrés**

Produit	P700	E600	E450	E400
d <sub>50</sub> (μm)	1	2	10	14
Aire du pic (unité d'aire)	2 856	3 443	3 638	3 586
Taux d'amorphisation T (%)	+ 20	+ 4	- 1,5	-

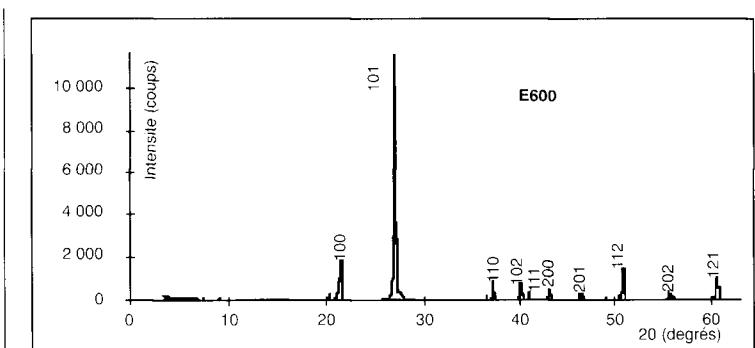


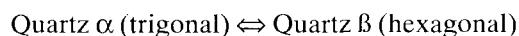
Fig. 4 - Diffractogramme du produit E600.

Si la structure s'amorphise en surface [11], [12], [13], [14], [15] et [16], il y a moins de structure cristallisée, donc une aire de pic plus faible. Or, les valeurs obtenues sont étaillées entre (- 1,5 %) et (+ 20 %). Ces données ne représentent pas une véritable modification de la structure des particules de quartz au cours du broyage puisque, pour une taille plus faible (10 µm), l'aire du pic est plus importante.

### Analyse thermique différentielle (ATD)

Cette technique permet de mesurer les variations thermiques caractéristiques des transformations ou des changements de phases d'un échantillon. Les réactions absorbant (endothériques) ou dégageant (exothermiques) de la chaleur vont contribuer à caractériser les phases minérales présentes. Pour effectuer les mesures thermiques, nous avons utilisé un appareil NETZSCH STA 409.

Pour chaque microsilice, l'allure des thermogrammes est identique. Seul le pic endothermique situé à 573 °C, correspondant à la réaction de transition de phase suivante, est observé :



La réorganisation des atomes lors du passage du système trigonal au système hexagonal nécessite une quantité d'énergie que l'on peut déterminer par la mesure de la surface du pic endothermique. Les mesures ont été effectuées sur 100 mg de produit, sous un balayage d'argon pour éviter les réactions secondaires entre les produits et l'air ambiant. Les analyses sont réalisées de 25 °C à 1 000 °C avec une montée de chauffe de 10 °C/min ; l'alumine alpha ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \alpha$ ) est utilisée comme échantillon de référence.

Comme pour la diffraction des rayons X, il est possible de calculer un taux d'amorphisation relatif à partir des valeurs des enthalpies, en utilisant la formule [17] :

$$T = \frac{2,61 - \text{enthalpie}}{2,61} \times 100$$

Le tableau IX montre une diminution de l'enthalpie de réaction endothermique avec la finesse des grains, entraînant des taux croissants d'amorphisation.

Ces résultats montrent une évolution des signaux aussi bien de diffraction des rayons X que d'analyse thermique différentielle. Cette évolution est-elle due à un changement de la structure des particules de quartz ou bien est-elle due à l'influence de la taille des particules sur les appareils d'analyse ?

### Effet de la taille des particules

L'effet de la dimension des particules sur les résultats obtenus avec les différents appareils utilisés peut être étudié en portant les enthalpies de transformation de la réaction Quartz  $\alpha \Leftrightarrow$  Quartz  $\beta$  en fonction de la surface des pics de diffraction des rayons X ( $2\theta = 26,6^\circ$ ) (fig. 5).

La linéarité de la relation entre les deux signaux obtenus par deux techniques différentes montre que les valeurs des taux d'amorphisation calculés ne correspondent pas à une véritable amorphisation de la surface des particules. Cette relation est l'expression de l'influence de la dimension des particules sur les mesures enregistrées par les différentes techniques d'analyse.

### Mesure de la réactivité

L'identification des mécanismes élémentaires et du mécanisme contrôlant la cinétique globale de la réaction pouzzolanique du quartz (si tant est qu'elle existe) nécessite la définition d'un protocole expérimental approprié.

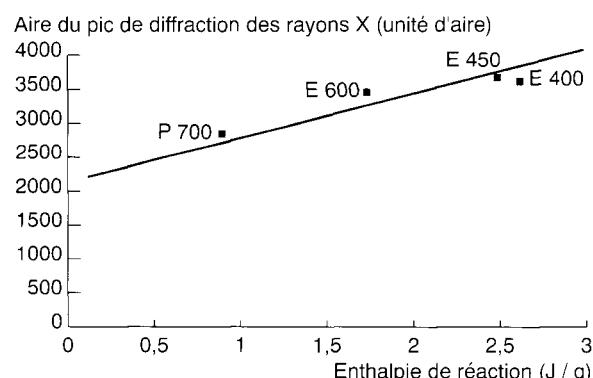


Fig. 5 - Corrélation entre signal ATD et signal de diffraction des rayons X.

TABLEAU IX  
Évolution des valeurs de l'enthalpie de la réaction Quartz  $\alpha \Leftrightarrow$  Quartz  $\beta$

Produit	P700	E600	P525	P500	P475	E450	E400
$d_{50}$ (µm)	1	2	3,6	5,5	7,7	10	14
Enthalpie (J/g)	0,89	1,73	2,12	2,35	2,44	2,47	2,61
Taux d'amorphisation (%)	+ 66	+ 33,5	+ 19	+ 10	+ 6,5	+ 5,4	-

### Consommation de chaux

Depuis longtemps, l'étude de la consommation de chaux correspondant à l'essai de prédiction de la pouzzolanité des produits vitreux silico-alumineux connu sous le nom d'essai Chapelle s'est imposée [18]. Cette méthode permet de travailler avec des solutions sous-saturées par rapport aux phases secondaires susceptibles de se former. Si, toutefois, un précipité se forme à l'interface matériaux silicatés-solution, le mécanisme limitant la cinétique globale peut être déduit des résultats expérimentaux [19].

Les quantités de chaux consommées par la réaction pouzzolanique sont données dans le tableau X.

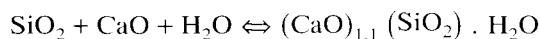
### Degré d'avancement de la réaction pouzzolanique

La consommation de la chaux au cours de la réaction pouzzolanique n'a de signification que si les phases néoformées sont identiques. Par contre, le calcul du degré d'avancement tient compte de la stoechiométrie des hydrates néoformés.

Dans ce système dynamique, la stoechiométrie de l'hydrate formé est égale à  $C_{1,1}SH$  [20]. Cette stoechiométrie est le résultat de microanalyses effectuées sur les hydrates néoformés par chaque produit, à l'aide d'une microsonde de marque KEVEX qui analyse les électrons secondaires. Le calcul du degré d'avancement a été effectué en connaissant les quantités de chaux et de quartz introduites initialement et en mesurant les quantités de chaux consommées (dosage complexométrique du calcium libre par l'EDTA) lors de la réaction.

Les valeurs de chaux consommées ne vont pas dépendre de la réactivité des poudres, mais de l'avancement de la réaction pouzzolanique des poudres de quartz.

Le degré d'avancement de la réaction a été calculé à partir de la réaction pouzzolanique suivante :



Cette réaction nécessite 1,1 fois plus de mole de chaux CaO que de moles de silice  $SiO_2$ .

Connaissant les masses molaires de la silice (60 g/mole) et de la chaux (56 g/mole), on peut déduire de la masse de silice introduite dans le réacteur (m) et de la masse de chaux consommée (n) le degré d'avancement de la réaction, égal à :

$$\frac{\text{moles de CaO consommées}}{\text{moles de CaO pour la réaction complète}} = \frac{n/56}{1,1(m/60)}$$

Les degrés d'avancement de la réaction pouzzolanique sont donnés dans le tableau XI.

La variation des degrés d'avancement de la réaction pouzzolanique des poudres de quartz est identique à celle des consommations de chaux dans ce cas. En effet, la détermination de la stoechiométrie des hydrates néoformés par les différentes poudres a montré qu'elle était identique pour chaque produit. C'est pour cette raison que nous traiterons en parallèle les consommations de chaux au cours de la réaction et le degré d'avancement de la réaction pouzzolanique.

## Analyse des données expérimentales

### Consommation de chaux/Degré d'avancement - Diamètre médian des poudres

La relation entre la consommation de chaux et la dimension des particules se fait généralement par l'intermédiaire des valeurs de  $d_{50}$  (fig. 6 et 7), car la plupart des expérimentateurs négligent de prendre en compte l'allure des courbes granulométriques et l'existence éventuelle de plusieurs modes correspondant à des populations différentes.

Les particules les plus fines consomment le plus de chaux au cours de la réaction pouzzolanique, tandis que les particules les plus grosses consomment peu de chaux quelles que soient leurs tailles (E400 et E10). La relation entre la consommation de chaux et le diamètre médian  $d_{50}$  des particules pourrait être décrite en première approximation à l'aide d'une équation de la forme  $S = k(1/d)$ , reliant la surface spécifique  $S'$  et la dimension  $d$  des particules. Cette relation correspond à un régime de diffusion des espèces.

TABLEAU X  
Consommation de chaux des différents produits

Produit	P700	E600	P525	P500	P475	E450	E400	E10
Chaux consommée (mg)	826	740	593	427	408	338	260	240

TABLEAU XI  
Degrés d'avancement de la réaction pouzzolanique des différents produits

Produit	P700	E600	P525	P500	P475	E450	E400	E10
Degré d'avancement	0,61	0,55	0,45	0,31	0,30	0,25	0,20	0,18

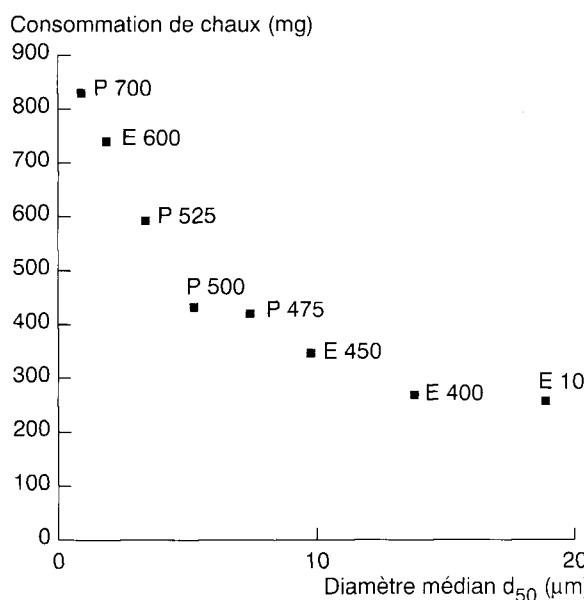


Fig. 6 - Relation entre le diamètre médian des produits et les consommations de chaux.

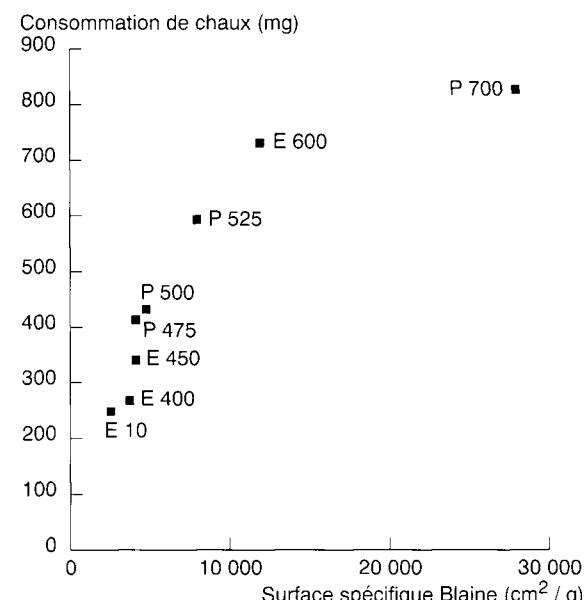


Fig. 8 - Relation entre la surface spécifique Blaine des produits et les consommations de chaux.

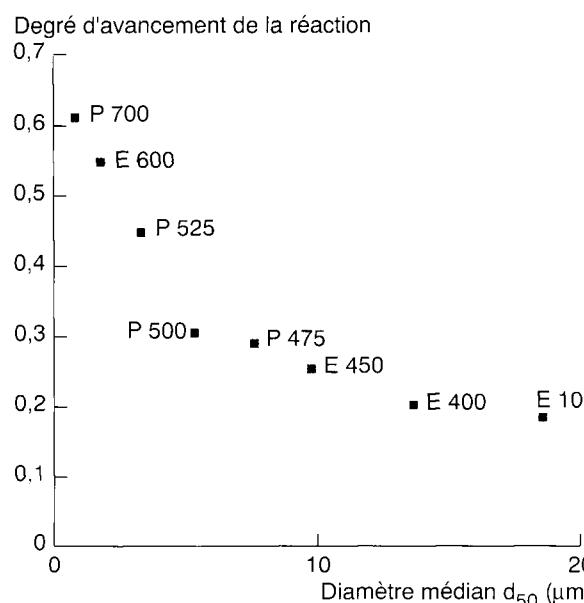


Fig. 7 - Relation entre le diamètre médian des produits et le degré d'avancement de la réaction.

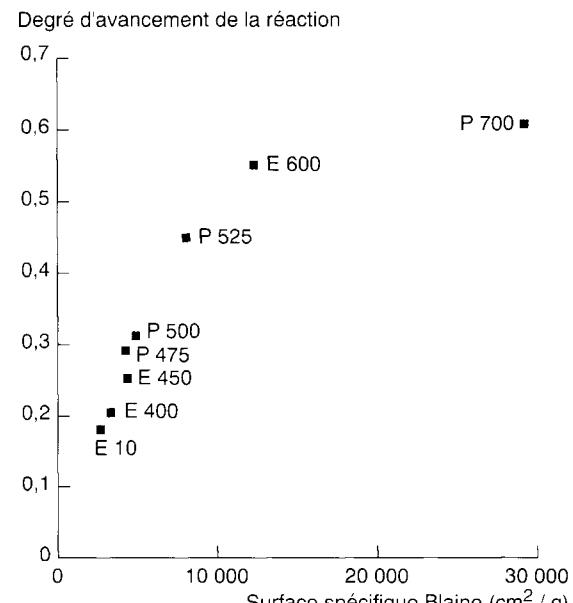


Fig. 9 - Relation entre la surface spécifique Blaine des produits et le degré d'avancement de la réaction.

Les particules les plus fines (P700) sont celles qui ont le degré d'avancement de la réaction pouzzolanique le plus avancé.

#### Consommation de chaux/Degré d'avancement - Surface spécifique Blaine

Il existe une corrélation linéaire entre la consommation de chaux et la surface spécifique Blaine développée par les particules, sauf pour le produit P700 qui développe la plus grande surface (fig. 8 et 9).

Pour le produit P700, la chaux consommée au cours de la réaction pouzzolanique n'est pas proportionnelle à la surface spécifique Blaine développée. Ceci s'explique par les phénomènes d'agglomération des poudres de quartz ultrafines ( $1 \mu\text{m}$ ) dans le réacteur, ce qui a été mis en évidence précédemment.

Le degré d'avancement, pour les particules qui consomment le plus de chaux (P700), est supérieur à 60 %. Cette valeur est élevée pour des particules réputées chimiquement inertes.

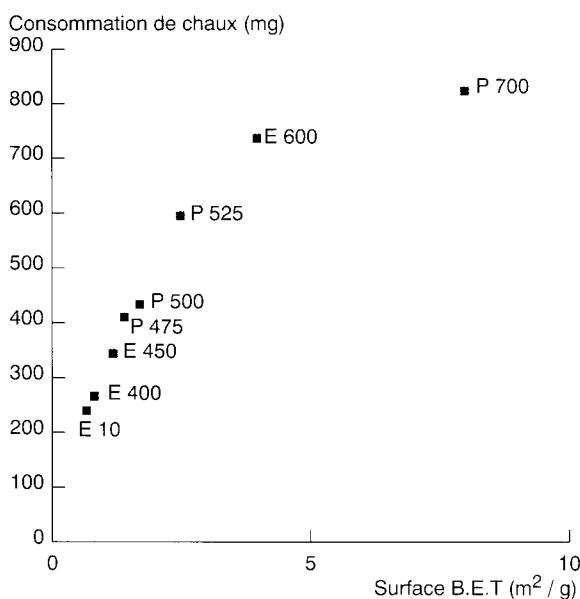


Fig. 10 - Relation entre la surface spécifique BET des produits et les consommations de chaux.

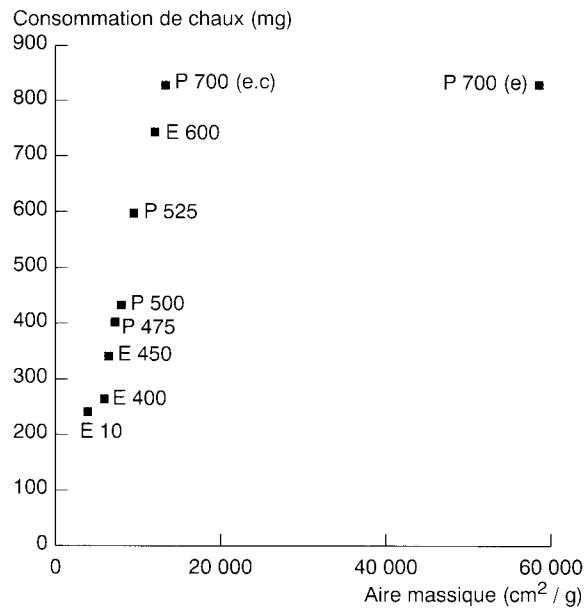


Fig. 12 - Relation entre l'aire massique des produits et les consommations de chaux.

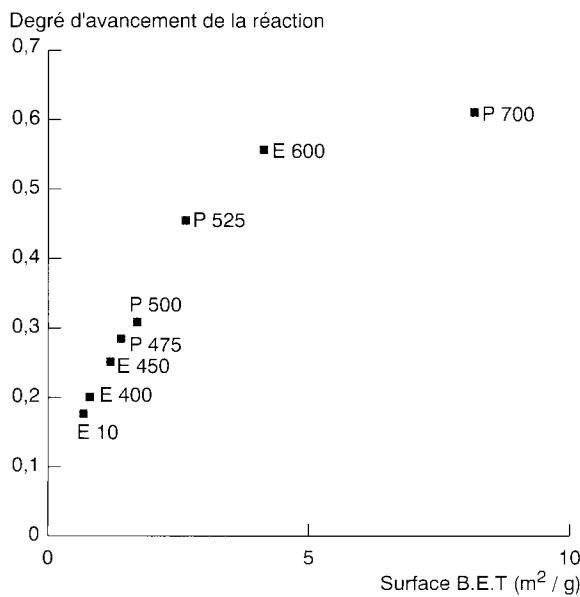


Fig. 11 - Relation entre la surface spécifique BET des produits et le degré d'avancement de la réaction.

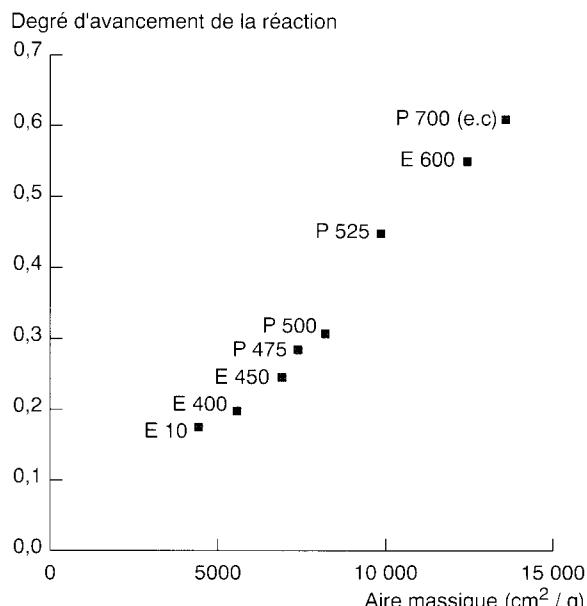


Fig. 13 - Relation entre l'aire massique des produits et le degré d'avancement de la réaction.

#### Consommation de chaux/Degré d'avancement - Surface spécifique BET

Les résultats des essais sont présentés sur les figures 10 et 11. Le produit P700, qui développe la plus grande surface spécifique BET ( $8 \text{ m}^2/\text{g}$ ), ne consomme pas une quantité de chaux proportionnelle à sa surface. La relation entre le degré d'avancement de la réaction pouzzolanaque des poudres de quartz et la perméabilité de Blaine produit une courbe d'allure semblable à celle obtenue avec la surface BET, puisqu'il existe une relation linéaire entre les surfaces Blaine et BET.

#### Consommation de chaux/Degré d'avancement - Aire massique des poudres

Si l'on porte la consommation de chaux ou le degré d'avancement de la réaction pouzzolanaque des différentes poudres de quartz en fonction de leurs aires massiques (fig. 12 et 13), plusieurs remarques peuvent être formulées :

- une relation linéaire est obtenue entre la consommation de chaux et l'aire massique des produits en milieu réactionnel ( $\text{pH} = 12,6$ , concentration en  $\text{Ca}^{2+}$  élevé) ;

➤ la relation n'est plus linéaire entre les consommations de chaux et les aires massiques obtenues dans l'eau. Cette relation est semblable à celle déjà observée avec les surfaces spécifiques BET et Blaine.

Le produit P700, qui semble développer une très forte surface dans l'eau ou dans le gaz [P700(e)], développe une surface bien inférieure lorsqu'il est placé dans les conditions de la réaction [P700(e.c)].

Nous sommes donc bien en présence d'une réaction qui fait intervenir des effets liés à la surface des particules dans les conditions particulières de la réaction [21] et [22].

#### Consommation de chaux/Degré d'avancement - Aire massique modale des poudres

Comme la présence de deux populations a été mise en évidence dans la plupart des produits étudiés, il va leur correspondre deux valeurs d'aires massiques. L'aire massique de la première population ( $d_1$ ) sera notée  $S_1$ , et celle de la seconde population ( $d_2$ ) sera notée  $S_2$ . L'aire massique totale  $S_t$  est la somme des deux aires massiques :

$$S_t = S_1 + S_2$$

Les valeurs des aires massiques sont obtenues à l'aide des courbes granulométriques, par conversion des pourcentages volumiques en pourcentages surfaciques. Pour chaque produit, le degré d'avancement de la réaction pour chaque population sera calculé en fonction de la proportion de surface développée (tableau XII).

Le degré d'avancement de la réaction est une fonction linéaire de la surface totale ( $S_t$ ) des particules (fig. 14).

La réaction pouzzolanique des poudres de quartz est une réaction de surface mettant en jeu la surface des particules d'un diamètre suffisamment faible (population 1).

#### Degré d'avancement - Diamètre modal des populations

Les degrés d'avancement de la réaction pouzzolanique sont reportés en fonction du diamètre médian ( $d_{50}$ ) et des diamètres modaux ( $d_1$  et  $d_2$ ) sur la figure 15. Pour chaque diamètre médian, les proportions du degré d'avancement de la réaction attribués à la première population et à la seconde population ont été calculés.

Degré d'avancement de la réaction

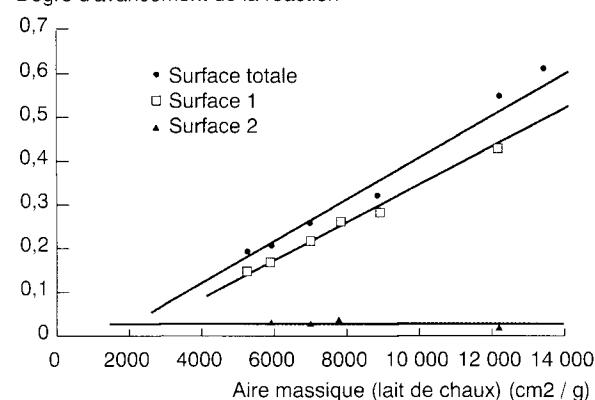


Fig. 14 - Le degré d'avancement est une fonction linéaire de la surface.

TABLEAU XII  
Aires massiques et degrés d'avancement de la réaction pouzzolanique pour les différentes populations des produits étudiés.

Produit	P700	E600	P525	P500	P475	E450	E400	E10
Population totale								
Aire massique (cm²/g)	13 500	12 300	9 900	8 250	7 400	6 900	5 800	4,500
Degré d'avancement	0,61	0,55	0,45	0,31	0,29	0,11	0,20	0,18
Premier mode								
Aire massique (cm²/g)			9 484	7 507	6 460	6 044	4 907	3 744
Degré d'avancement			0,43	0,28	0,25	0,10	0,17	0,15
Second mode								
Aire massique (cm²/g)			416	743	940	856	893	756
Degré d'avancement			0,02	0,03	0,04	0,01	0,03	0,03

Degré d'avancement de la réaction

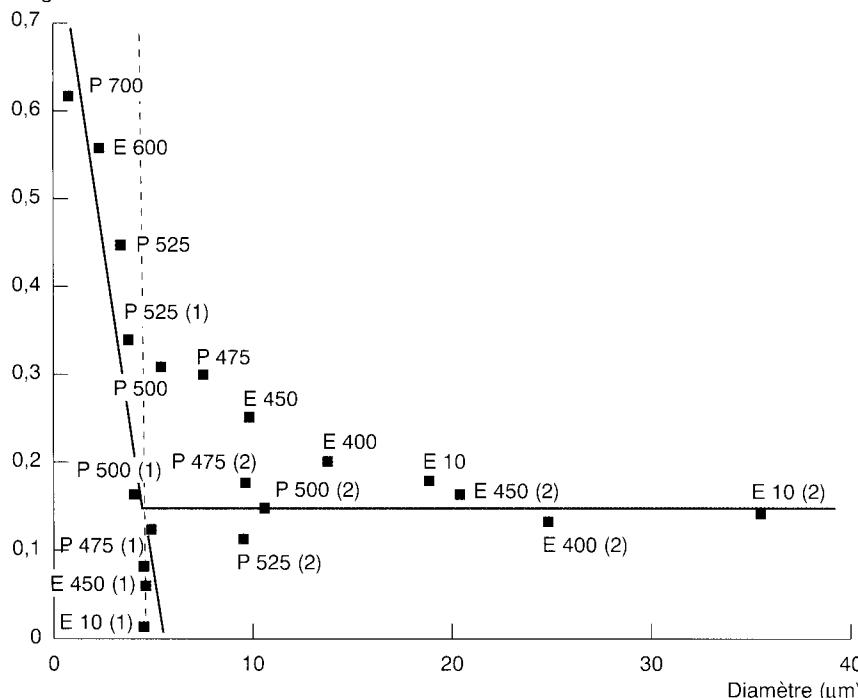


Fig. 15 -  
Degré d'avancement  
de la réaction en  
fonction du diamètre  
des populations.

Le degré d'avancement représenté en fonction du diamètre médian  $d_{50}$  laisse supposer en première approximation qu'il existe une relation de type  $1/x$ , exprimant un système diffusif.

En séparant les deux populations, deux comportements différents sont constatés selon la valeur du diamètre des particules de quartz. Deux domaines de diamètre peuvent être différenciés, de part et d'autre d'une valeur que l'on appellera « diamètre critique »  $d_c$ , voisine de 5 micromètres.

Les particules de diamètre inférieur au « diamètre critique » vont fortement contribuer à la réaction pouzzolanique des poudres de quartz selon leur proportion dans le produit étudié (*cf. fig. 15*). Ces particules correspondent à la population 1 des poudres de quartz utilisées lors de cette étude.

Les particules de diamètre supérieur au « diamètre critique » ne participent que très faiblement à l'avancement de la réaction pouzzolanique (~ 15 %) et cette contribution est pratiquement constante quelles que soient la taille et la proportion de cette population. Ces particules de quartz peu réactives en présence de chaux correspondent à la seconde population des produits utilisés.

## Conclusions

Les grains de silice cristallisée réagissent avec la chaux. La structure cristalline des particules n'est pas un obstacle à la réactivité des poudres de quartz. La réaction pouzzolanique n'est pas liée à la structure vitreuse des particules en réaction. Le quartz ne peut plus être considéré comme un matériau inerte chimiquement.

L'étude effectuée en milieu fermé et agité, à 100 °C, a montré que les hydrates néoformés sont du type CSH(I) ( $\text{C}_1\text{SH}$ ) avec un rapport C/S ~ 1,1. Dans ce milieu, nous avons introduit pour la première fois la notion de diamètre critique ( $d_c$ ) des particules auquel est associée une surface critique ( $S_c$ ).

Dans le domaine granulométrique inférieur à 5  $\mu\text{m}$ , la réactivité des particules va dépendre fortement de leur dimension. Cette limite supérieure correspond à la dimension critique ( $d_c$ ) des particules. À cette dimension critique correspond une surface critique ( $S_c$ ) proche de  $10\,000 \text{ cm}^2/\text{g}$  pour des particules de quartz (matériau dense, non poreux).

Les fumées de silice réputées réactives dans les matrices cimentaires, du fait de leurs structures vitreuses, et fréquemment utilisées pour la fabrication de bétons à hautes performances, sont situées dans ce domaine granulométrique. La dimension de ces particules (< 1  $\mu\text{m}$ ) explique leurs fortes consommations de chaux.

La variation d'un micromètre de diamètre des particules entraîne une forte augmentation de la surface accessible à l'attaque hydroxylique, d'où une forte augmentation de la réactivité de ces particules. Dans cette zone, la granulométrie des particules a une importance capitale, la maîtrise de la dimension est nécessaire par :

- une réduction la plus complète possible de l'étalement granulaire du produit étudié,
- une séparation des particules lorsque le produit est constitué de deux populations de particules de diamètres différents.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] DRON R. (1978), L'activité pouzzolanique, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **93**, pp. 66-69.
- [2] MURAT M., BACHIORRINI A. (1982), Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin, *Bulletin Minéral*, **vol. 105**, pp. 543-555.
- [3] DANDURAND J.-L., JAUBERTHIE R. (1975), *Relations entre les déformations des pics de diffraction X des cristaux soumis au broyage et la nature de leurs liaisons*, Compte rendu Acad. SC. Paris, **vol. 281**, p. 531.
- [4] CASES J.-M., DEGOUL P., GOUJON G., DELON J.-F. (1976), Influence du broyage sur les propriétés superficielles des solides et sur la collection, *Industrie Minérale*, nov., pp. 161-168.
- [5] TKACOVA K., STEVULOVA N. (1987), Change in structure and enthalpie of carbonates and quartz accompanying grinding in air and aqueous environments, *Powder Technology*, **vol. 52**, pp. 161-166.
- [6] BENABIDILLAH A. (1993), *Corrélation entre microstructure, broyabilité et réactivité des laitiers de hauts fourneaux*, DEA, Université de Montpellier II.
- [7] GARCIA-DIAZ E. (1995), *Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : Corrélations avec les caractéristiques minéralo-géologiques des kao-linites*, Doctorat, École des mines de Saint-Étienne.
- [8] BENEZET J.-C. (1997), *Réactivité pouzzolanique dans le système quartz-oxyde de calcium-eau. Influence de la dimension et de la température*, Doctorat, Université de Montpellier II.
- [9] GREENBERG S.A. (1957), *Journal of Physical Chemistry*, **vol. 61**, p. 196.
- [10] Notice Sélecteur pneumatique ALPINE 50 ATP, brochure 017/10 f, HOSOKAWA, 1997.
- [11] DEMPSTER P.B., RITCHIE P.D. (1952), *Nature*, **vol. 196**, p. 538.
- [12] SMITH E.V. (1954), Reflectance Measurements on Silicious Dusts and Powders, *British Journal of Applied Physics*, **vol. 5, 9**, pp. 340-341.
- [13] ALEXANIAN C. (1956), Compte rendu Acad. Sci., **vol. 242**, p. 2145.
- [14] ALEXANDER G.B. (1957), *Journal of Physical Chemistry*, **vol. 61**, p. 1563.
- [15] GORDON R.L., HARRIS G.W. (1955), *Nature*, **vol. 175**, p. 1135.
- [16] BERGMAN I., CARTWRIGHT J., BENTLEY R.A. (1962), *Nature*, **vol. 196**, p. 248.
- [17] NECTOUX D. (1986), *Influence de la structure poreuse sur les propriétés physiques et mécaniques d'un composite fibres-ciment*, Doctorat, École des mines de Paris.
- [18] LARGENT R. (1978), Estimation de l'activité pouzzolanique, *Bulletin de liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, **93**, pp. 61-65.
- [19] BARKATT A., GIBSON B.C., BRANDIS M. (1985), *A kinetic model of nuclear waste glass dissolution in flowing water environments*, Material Research Society Symposium Process. Scientific Basis for Nuclear Waste Management. VIII, pp. 229-235.
- [20] BENEZET J.-C. (1997), *Réactivité pouzzolanique dans le système Quartz-Oxyde de calcium-Eau. Influence de la dimension et de la température*, Doctorat, Université des Sciences et des Techniques du Languedoc.
- [21] AAGAARD P., HELGESON H.C. (1982), Thermodynamic and kinetic constraints on reaction rates among minerals and aqueous, Theoretical considerations, *American Journal of Science*, **282**, pp. 237-285.
- [22] HELGESON H.C. (1971), Kinetics of mass transfer among silicates and aqueous solutions, *Geochimical Acta*, **35**, pp. 421-469.

### ABSTRACT

#### The influence of particle size on the pozzolanic reactivity of quartz powders

J.-C. BENEZET, A. BENHASSAINE

Until the present time, pozzolanic reactivity (which is a secondary reaction in cement matrices) has been associated with the amorphous phase of the materials present. This has had many economic consequences for the manufacture of vitreous materials (for example metakaolins, vitrified slag).

We have examined the pozzolanic reactivity of a crystalline siliceous material (quartz) while varying solely the particle size. The structure of these quartz powders has been studied in detail in order to be sure of the uniformity of their crystalline structure.

The progress of the pozzolanic reaction has been correlated with the surface area and particle size of the particles. This study has shown that there is a « critical » particle size. Only particles smaller than this are involved in the pozzolanic reaction of quartz powders. Larger particles only play a physical role.