



HAL
open science

Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : Corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites

Eric Garcia-Diaz

► To cite this version:

Eric Garcia-Diaz. Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : Corrélations avec les caractéristiques minéralo-gitologiques des kaolinites. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1995. Français. NNT : 1995INPG4201 . tel-00843099

HAL Id: tel-00843099

<https://theses.hal.science/tel-00843099>

Submitted on 10 Jul 2013

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.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

THESE

Présentée par

Eric GARCIA-DIAZ

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR

De l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(Spécialité : GENIE DES PROCEDES)

**REACTIVITE POUZZOLANIQUE DES METAKAOLINITES :
CORRELATIONS AVEC LES CARACTERISTIQUES
MINERALO-GITOLOGIQUES DES KAOLINITES**

Soutenue à Alès le 24 mai 95

COMPOSITION DU JURY:

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	M. MURAT J. PERA	Rapporteur "
Messieurs	B. GUILHOT R. STRULLOU <u>A. BENHASSAINE</u>	Examineur " "
Messieurs	M. ARPIN P. SOUKATCHOFF	Invité "

Thèse préparée au laboratoire poudres, microstructures, macrostructures, mines et gisements de
l'Ecole des Mines d'Alès

ppn = 043-633-748
DK = 776412.

GAR

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE
DE GRENOBLE

THESE

Présentée par

Eric GARCIA-DIAZ

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE
Bibliothèque du Centre SPIN

De l'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE
ET DE L'INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE GRENOBLE

(Spécialité : GENIE DES PROCÉDES)

REACTIVITE POUZZOLANIQUE DES METAKAOLINITES : CORRELATIONS AVEC LES CARACTERISTIQUES MINERALO-GITOLOGIQUES DES KAOLINITES

Soutenue à Alès le 24 mai 95



COMPOSITION DU JURY:

Monsieur	M. SOUSTELLE	Président
Messieurs	M. MURAT J. PERA	Rapporteur "
Messieurs	B. GUILHOT R. STRUILLOU <u>A. BENHASSAINE</u>	Examineur " "
Messieurs	M. ARPIN P. SOUKATCHOFF	Invité "

Thèse préparée au laboratoire poudres, microstructures, macrostructures, mines et gisements de
l'Ecole des Mines d'Alès

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
- PREMIERE PARTIE : CHOIX DES KAOLINS ET OBTENTION DES - METAKAOLINS	
PRESENTATION DE LA PARTIE I	6
PARTIE I CHAPITRE 1 : CHOIX ET CARACTERISATION DES KAOLINS	
I-1 1 LES KAOLINS	
1.1 Minéralogie des minéraux de la famille de la kaolinite.	7
1.1.1 Structure cristalline	7
1.1.2 Les défauts structuraux de la kaolinite	8
1.1.3 Rôle du fer sur la cristallinité de la kaolinite	13
1.2 Genèse des Gisements de kaolins	16
1.3 Classification des Gisements	18
1.4 Relation genèse-texture-cristallinité	19
I-1 2 CHOIX ET CARACTERISATION DES KAOLINS	
2.1 Introduction	21
2.2 Analyse Minéralogique	22
2.3 Analyse Cristallochimique	26
2.3.1 Indices de cristallinité	26
2.3.1.1 <i>Indice de diffraction X</i>	27
2.3.1.2 <i>Indice de spectrophotométrie infrarouge</i>	27
2.3.1.3 <i>Indice d'analyse thermique différentielle</i>	29
2.3.2 Cristallinité des kaolinites	30
2.4 Analyse Morpho-Granulométrique	31
2.4.1 Observations Microscopiques des textures	31
2.4.2 Mesure de la distribution granulométrique	37
2.4.2.1 <i>Principe de la mesure et protocole expérimental.</i>	37
2.4.2.3 <i>Distributions en surface</i>	41

2.4.3	Mesure de la surface du kaolin	41
2.4.4	Indice d'agglomération	43
2.5	Conclusion	44
PARTIE I CHAPITRE 2 : OBTENTION ET CARACTERISATION DES METAKAOLINS		
I-2	INTRODUCTION	46
I-2 1	LA TRANSITION KAOLINITE-METAKAOLINITE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	47
I-2 2	CHOIX DU TRAITEMENT THERMIQUE	52
I-2 3	CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES METAKAOLINS	
3.1	Taux de déshydroxylation du kaolin	53
3.1.1	Protocole expérimental	53
3.1.2	Taux de déshydratation des kaolins K1, K2 et K4	54
3.1.2.1	<i>Composition de l'eau structurale.</i>	54
3.1.2.2	<i>Taux de déshydroxylation des kaolins</i>	55
3.2	Composition minéralogique des métakaolins	55
I-2 4	CARACTERISATION MORPHO-GRANULOMETRIQUE DU METAKAOLIN	
4.1	Introduction	57
4.2	Evolution de la surface totale	58
4.3	Evolution de la surface externe	58
4.4	Evolution de l'indice d'agglomération	65
4.5	Conclusion	65
I-2 5	INFLUENCE DE LA DESAGGLOMERATION SUR LA GRANULARITE DU METAKAOLIN	
5.1	Le traitement de désagglomération	66
5.2	Influence de la désagglomération sur la surface totale et la surface externe du métakaolin	66
5.3	Indice d'agglomération des métakaolins désagglomérés	70
I-2	CONCLUSION	71

**- DEUXIEME PARTIE : REACTIVITE POUZZOLANIQUE DES -
METAKAOLINS**

PARTIE II : PRESENTATION

II-0 1 LA REACTION POUZZOLANIQUE	72
II-0 2 LE SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE-EAU	
2.1 Schéma réactionnel	73
2.1.1 La dissolution	73
2.1.2 La précipitation	77
2.2 Cinétique de la réaction chaux-métakaolinite en excès de chaux	79
II-0 3 LE SYSTEME CIMENT-METAKAOLINITE-EAU	
3.1 Schéma réactionnel	81
3.2 Cinétique de la réaction C ₃ S-métakaolinite en milieu aqueux	82
II-0 4 PRESENTATION DE LA DEUXIEME PARTIE	84

**PARTIE II CHAPITRE 1 : LE SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE-EAU
: ESSAI DYNAMIQUE**

II-1 INTRODUCTION	85
II-1 1 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE	
1.1 Description de l'essai	86
1.2 Mesure de la chaux non combinée	86
1.3 Caractérisation du résidu solide	87
1.4 Analyse de la solution	87
II-1 2 ESSAI DYNAMIQUE 100°C : DETERMINATION DE LA CHAUX COMBINEE	
2.1 Quantité de chaux combinée : potentiel pouzzolanique réel	87
2.2 Mesure de la quantité de calcite formée pendant l'essai : potentiel pouzzolanique réel corrigé	88
II-1 3 ESSAI DYNAMIQUE 100°C : LES PHASES SOLIDES NEOFORMEES	
3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X	91

3.2	Caractérisation par analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle	94
3.3	Caractérisation de l'hydrogrossulaire	94
3.4	Caractérisation des gels silico-calciques hydratés	97
II-1	4 SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE-EAU A 100°C : DETERMINATION DE L'EQUILIBRE DE LA REACTION POUZZOLANIQUE (ESSAI DYNAMIQUE)	
4.1	Equilibre général	98
4.2	aluminium combiné-aluminium en solution, silicium combiné-silicium en solution équilibre simplifié	99
4.3	Equilibre de la réaction	100
4.3.1	<i>Ratio molaire chaux combinée métakaolinite</i>	100
4.3.2	<i>Equilibre de la réaction</i>	103
4.4	Taux d'avancement de la réaction	105
4.4.1	<i>Définition</i>	105
4.4.2	<i>Taux d'avancement de la réaction</i>	106
II-1	CONCLUSION	108
PARTIE II CHAPITRE 2 : LE SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE-EAU : ESSAI STATIQUE		
II-2	INTRODUCTION	110
II-2	1 SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE A 100°C : ESSAI STATIQUE	
1.1	Protocole expérimental	110
1.2	Estimation de la quantité de chaux combinée : potentiel pouzzolanique réel	112
1.3	Caractérisation des phases solides	114
1.3.1	Etude diffractométrique	115
1.3.2	Stoechiométrie de l'hydrogrossulaire	115
1.3.3	Caractérisation par analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG)	118
1.4	Caractérisation de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite pour l'essai statique à 100°C	120
1.4.1	Mesure du ratio molaire "b" : "chaux combinée sur métakaolinite"	122
1.4.2	Nature de l'équilibre	122
1.5	Taux d'avancement de la réaction	124
1.6	Essai statique à 100°C : Synthèse sur la réaction chaux-métakaolinite	124

II-2 2 SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE A 20°C : ESSAI STATIQUE	
2.1 La réaction chaux-métakaolinite à 20°C : synthèse bibliographique	125
2.1.1 La réaction chaux-métakaolinite à 20°C en excès d'eau	125
2.1.2 La réaction chaux-métakaolinite à 20°C en pâte	128
2.2 Système chaux-métakaolinite à 20°C : essai statique	130
2.2.1 Protocole expérimental	130
2.2.2 Mesure de la quantité de chaux combinée : potentiel pouzzolanique réel	131
2.2.3 Equilibre de la réaction pouzzolanique	134
2.2.3.1 <i>Caractérisation des produits de la réaction pouzzolanique.</i>	134
2.2.3.2 <i>Pâtes chaux-métakaolin MK1 à 20°C : bilan minéralogique des phases néoformées.</i>	138
2.2.4 Equilibre de la réaction	138
2.2.5 Taux d'avancement de la réaction	140
II-2 CONCLUSION	142
PARTIE II : CHAPITRE 3 : LE SYSTEME CIMENT-METAKAOLIN-H₂O, ESSAI STATIQUE.	
II-3 INTRODUCTION	145
II-3 1 MESURE DE LA REACTIVITE POUZZOLANIQUE	
1.1 Confection des éprouvettes	147
1.2 Mesure de la portlandite	147
II-3 2 REACTION POUZZOLANIQUE DANS UN MELANGE A BASE DE CIMENT CPA 55 "FAIBLE PRODUCTEUR DE PORTLANDITE"	
2.1 Description du milieu réactionnel	150
2.2 Identification de la réaction pouzzolanique précoce	153
2.2.1 Produits de la réaction	153
2.2.2 Discussion sur l'équilibre de la réaction : estimation du taux d'avancement de la réaction pouzzolanique précoce	155
2.3 Synthèse sur la réaction portlandite-métakaolinite en milieu "faible producteur de portlandite"	157
II-3 3 REACTION POUZZOLANIQUE DANS UN MELANGE A BASE DE CIMENT CPA 55 "FORT PRODUCTEUR DE PORTLANDITE"	
3.1 Description du milieu réactionnel	158

3.2 Milieu réactionnel avant sept jours	160
3.3 Milieu réactionnel après sept jours	160
3.3.1 Réaction pouzzolanique précoce	163
3.3.2 Réaction pouzzolanique tardive	166
3.4 Synthèse sur la réaction portlandite-métakaolinite en milieu "fort producteur de portlandite"	168
II-3 4 REACTIVITE POUZZOLANIQUE A LONG TERME DES METAKAOLINS EN MILIEU CIMENTAIRE FORT PRODUCTEUR DE PORTLANDITE	
4.1 Mesure de la réactivité pouzzolanique	171
4.2 Potentiel pouzzolanique réel spécifique	171
4.3 Taux d'avancement de la réaction	173
II-3 CONCLUSION	174
- TROISIEME PARTIE : CORRELATIONS ENTRE LA REACTIVITE - POUZZOLANIQUE DES METAKAOLINITES ET LES CARACTERISTIQUES STRUCTURALES ET DIMENSIONNELLES DES KAOLINITES ET DES METAKAOLINITES	
PARTIE III : PRESENTATION	177
PARTIE III - CHAPITRE I : REACTIVITE POUZZOLANIQUE DE METAKAOLINITES : CORRELATION AVEC LES PROPRIETES STRUCTURALES	
III-1 INTRODUCTION	178
III-1 1 REACTIVITE POUZZOLANIQUE DES METAKAOLINITES EN EXCES DE CHAUX : INFLUENCE DE LA CRISTALLINITE DE LA KAOLINITE.	
1.1 Introduction	178
1.2 Corrélation entre le taux d'avancement à long terme de la réaction pouzzolanique et la surface spécifique de recristallisation	179
1.3 Conclusion	181

III-1 2 REACTIVITE POUZZOLANIQUE DES METAKAOLINITES EN EXCES DE CHAUX : INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE

2.1 Introduction	182
2.2 Définition des traitements thermiques	183
2.2.1 Cinétiques de déshydroxylation	183
2.2.2.1 <i>Protocole expérimental</i>	184
2.2.2.2 <i>Cinétiques de déshydratation du kaolin K1</i> <i>choix des traitements thermiques.</i>	185
2.2.2 Estimation du taux de déshydroxylation de la kaolinite	185
2.3 Mesure du coefficient de désordre des métakaolinites	186
2.3.1 Définition du coefficient de désordre	186
2.3.2 Coefficient de désordre à 460 cm ⁻¹	187
2.4 Réactivité pouzzolanique en excès de chaux des trois métakaolinites issues du kaolin K1	189
2.4.1 Système chaux-métakaolinite : essai statique à 20°C	189
2.4.2 Système portlandite-métakaolinite : essai statique à 20°C	190
2.5 Conclusion	193

III-1 CONCLUSION 194

PARTIE III-CHAPITRE 2 : REACTIVITE POUZZOLANIQUE DE METAKAOLINITES : CORRELATIONS AVEC LES PROPRIETES GRANULO-MORPHOLOGIQUES

III-2 INTRODUCTION 195

III-2 1 REACTION POUZZOLANIQUE EN EXCES DE CHAUX : TAUX D'AVANCEMENT DE LA REACTION A LONG TERME

1.1 Introduction	197
1.2 Essais statiques à 20°C	197
1.2.1 Taux d'avancement à long terme et granulométrie	197
1.2.2 Taux d'avancement à long terme et indice d'agglomération	199
1.3 Essai dynamique à 100°C	200
1.3.1 Etude du phénomène de floculation	200
1.3.2 Taux d'avancement et indice d'agglomération	202
1.4 Essai statique à 100°C	203
1.5 Conclusion	205

III-2 2 REACTION POUZZOLANIQUE EN EXCES DE CHAUX : TAUX D'AVANCEMENT DE LA REACTION A COURT TERME	
2.1 Introduction	206
2.2 Réactivité pouzzolanique à court terme : essai statique 20°C	207
2.2.1 Cinétique de combinaison de chaux	207
2.2.2 Réactivité pouzzolanique à sept jours : relations avec les surfaces	209
2.2.2.1 <i>Mesure du taux d'avancement de la réaction</i>	209
2.2.2.2 <i>Taux d'avancement à court terme et surfaces</i>	212
2.3 Conclusion	213
 III-2 CONCLUSION	 214
 CONCLUSION GENERALE	 216
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 219
 Liste des figures	 225
 Liste des tableaux	 230
 Liste des photos	 233

INTRODUCTION GENERALE •

X Les mélanges de pouzzolanes de chaux et d'eau ont la propriété de durcir et constituent un liant qui était déjà utilisé à l'époque Romaine : les Romains utilisèrent certaines volcanites de la région de Pouzzoles près de Naples (tuf jaune napolitain) qui incorporées à la chaux leur permettaient d'obtenir un ciment.

Les expressions réactivité pouzzolanique et activité pouzzolanique ont été étendues à tous les processus qui à la température ambiante transforment des mélanges de matériaux et de chaux en édifices durs et compacts. Sersale [1] insistait au VI^{ème} congrès de la chimie du ciment (Paris 1980) sur l'absence de définition d'une pouzzolane : il n'existe pas de définition précise d'une pouzzolane mais plutôt plusieurs définitions.

Nous en avons retenu trois :

-une définition "chimique" (Vénuat [2]) : "une pouzzolane est un matériau, naturel ou artificiel, capable de réagir en présence d'eau avec l'hydroxyde de chaux pour donner naissance à des composés nouveaux, stables, peu solubles dans l'eau et possédant des propriétés liantes."

Ce type de définition qualifie la pouzzolane à partir de sa réactivité chimique par rapport à l'hydroxyde de calcium. Dron [3][4] puis Glasser [5][6] (figure {1}) ont particulièrement étudié le système hydroxyde de calcium-pouzzolane-eau.

-une définition "cinétique" (norme "ASTM C 618") : "une pouzzolane est un matériau siliceux ou silico-alumineux qui ne possède par lui-même aucune ou à peu près aucune vertu liante mais qui, sous forme de poudre et en présence d'humidité, réagit chimiquement avec l'hydroxyde de calcium (portlandite) solubilisé à des températures ordinaires pour former des composés possédant des propriétés liantes.

La spécificité de cette définition est que l'un des réactifs de la réaction pouzzolanique la "portlandite" est aussi l'un des produits de la réaction d'hydratation du ciment. Le milieu réactionnel est le siège d'une cinétique chimique entre deux réactions dont l'une (la réaction pouzzolanique) est en partie dépendante de l'autre (l'hydratation du ciment).

Si l'on désire obtenir une élimination complète et rapide de la portlandite, on est obligé d'utiliser des compositions en métakaolin supérieures à 30% pour des ciments de type CPA55 (Dejean [7]) et supérieures à 50% pour des ciments plus "réactifs" de type CPA55R ou HPR (Martin-Calle [8]). Toutefois l'incorporation, à de tels taux, de métakaolin dans des matériaux à base de ciment pose de sérieux problèmes de mise en oeuvre. Pour des taux de substitution supérieurs à 20%, on constate l'apparition d'une macro-porosité qui pénalise les résistances mécaniques du matériau (Dejean [7] et Campo [9]).

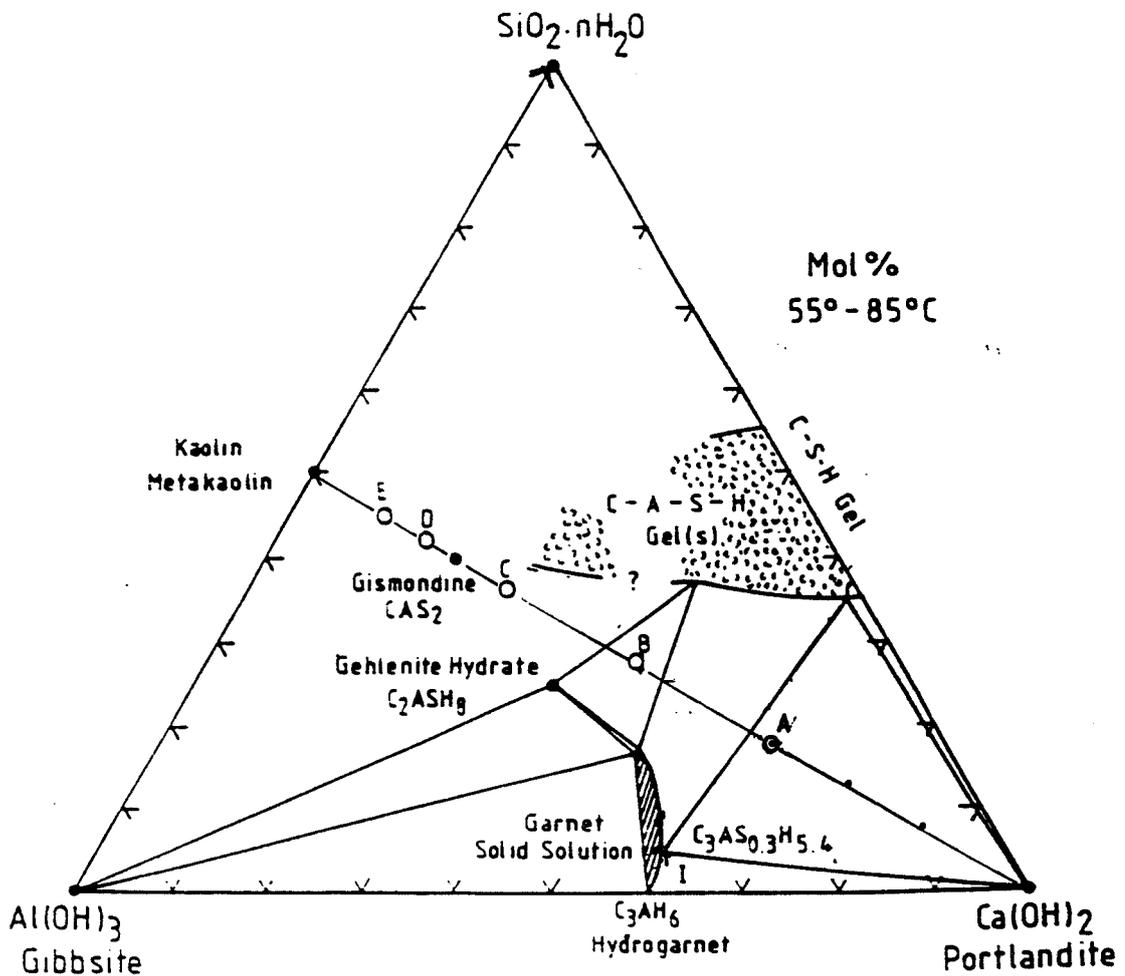


Figure {1} : Système hydroxyde de calcium-métakaolinite-eau [55°C-85°C]
d'après De Silva et Glasser [6]

-une définition "structurale" (Srinivasan [10]) : "une pouzzolane est un matériau siliceux, alumineux ou ferrugineux n'ayant aucune propriété liante en lui-même , mais qui **sous certains états de cristallinité et de structure** , peut réagir en présence de chaux et d'eau à température et pression normale pour donner un ciment".

Cette définition qui impose des conditions sur la structure et la composition chimique du matériau conduit naturellement vers l'étude du caractère pouzzolanique d'argiles et de latérites calcinées dont on sait que la déshydroxylation brutale se traduit ,la plupart du temps, par la formation de phases silico-alumineuses désordonnées plus ou moins substituées en fer. Measson [11] et Ambroise [12] ont montré ,dans les années 80, que parmi les argiles et latérites calcinées, c'est la kaolinite calcinée (métakaolinite) qui présente le meilleur caractère pouzzolanique. Murat et Bachiorrini [13], eux, ont mis en évidence une forte corrélation entre la réactivité pouzzolanique estimée à partir d'essais en compression sur des liants mixtes chaux-métakaolin et le "taux d'amorphisation" de la métakaolinite mesuré à l'aide du coefficient de désordre "Cd" calculé à partir du spectre infrarouge du métakaolin.

Ces relations entre la réactivité pouzzolanique et la structure de la métakaolinite ont amené Martin-Calle [8] a étudié la réactivité pouzzolanique par rapport à la chaux et par rapport à la portlandite de plusieurs métakaolinites obtenues à partir de kaolinites présentant des structures cristallines différentes. Il distingue deux types de métakaolinites :

- les métakaolinites obtenues après calcination de kaolinites désordonnées : ces métakaolinites présentent un nombre élevé de défauts de surface qui leur confèrent une **réactivité à court terme** importante. Par contre, la présence de fer structural est responsable de la formation de sous domaines "incomplètement amorphisés" dont la réactivité est moindre.

- les métakaolinites obtenues après calcination de kaolinites ordonnées : l'absence de fer structural fait que ces métakaolinites présentent une "amorphisation complète" et donc une **réactivité à long terme** élevée.

Cependant, à côté de ces considérations structurales, Martin-Calle [8] suggère l'influence de variables dimensionnelles comme la surface spécifique et la distribution granulaire sur la réactivité pouzzolanique.

A partir d'un choix de kaolins présentant une large diversité de caractéristiques structurales et dimensionnelles, nous allons essayer de corréler la réactivité pouzzolanique des métakaolinites aux caractéristiques des kaolinites et par une approche du type "cinétique-hétérogène" d'évaluer la part de réactivité qui incombe à la structure et la part de réactivité qui est due aux caractéristiques dimensionnelles.

Ce mémoire sera divisé en trois parties distinctes :

- **une première partie** concerne le choix et la caractérisation des kaolins puis l'obtention et la caractérisation des métakaolins. Une attention particulière sera accordée aux caractérisations texturales et granulométriques. ✓
- **une deuxième partie** concerne la réactivité pouzzolanique dans des mélanges chaux-métakolin et ciment-métakaolin. Pour chacun des systèmes on s'efforcera de déterminer le ou les équilibres de la réaction pouzzolanique ainsi que le taux d'avancement de la réaction. ✓
- **une troisième partie** où il s'agira de corréler pour chacun des systèmes le taux d'avancement de la réaction pouzzolanique aux caractéristiques structurales et dimensionnelles des métakaolinites et des kaolinites.

Dans cette thèse, nous serons amené à décrire un domaine du système $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$. On utilisera aussi bien les notations usuelles de la chimie que celles utilisées par l'industrie cimentière. Les correspondances entre les deux notations sont les suivantes :



Le tableau (1) présente les formules stoechiométriques dans les deux notations des principaux composés anhydres et hydratés que l'on sera amené à rencontrer.

Nom usuel	Notation Usuelle	Notation Cimentière	Espèces Minéralogiques
hydroxyde de calcium	Ca(OH)_2	CH	chaux, portlandite
métakaolinite	$\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2$	AS ₂	métakaolinite
silicate tricalcique	Ca_3SiO_2	C ₃ S	
aluminate tétracalcique hydraté	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_{13}$	C ₄ AH ₁₃	
aluminate tricalcique hydraté	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$	C ₃ AH ₆	hydrogrenat
série des hydrogrossulaires	$\text{CaO}_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_{6-2x}$ $0 < x < 3$	C ₃ AS _x H _{6-2x}	katoite, hibschite, hydrogrenat, grossularite, etc ...
gélhénite hydratée	$\text{CaO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_8$	C ₂ ASH ₈	straetlingite
silicate de calcium hydraté	$\text{CaO}_x\text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_k$	C _x SH _k	tobermorite, xonotlite, hillebrandite, etc

**Tableau (1) : espèces minérales du système CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O :
notations usuelles - notations cimentières**

***PARTIE I : CHOIX DES KAOLINS ET OBTENTION DES
METAKAOLINS***

PRESENTATION DE LA PARTIE I

Vu que l'objectif de ce travail est de corréler la réactivité pouzzolanique des métakaolinites aux propriétés minéralo-petrologiques des kaolinites, il est nécessaire, au préalable, de sélectionner une série de kaolins présentant une large diversité de propriétés structurales et texturales à partir desquels on obtiendra grâce à un traitement de calcination les métakaolins respectifs.

Le chapitre I de cette partie sera consacré au choix et à la caractérisation des kaolins :

- après une synthèse bibliographique concernant les kaolins, la kaolinite et le mode d'altération conduisant à ces minéraux, on présentera les résultats des différentes caractérisations chimique, minéralogique, cristallographique, granulométrique et texturale effectuées sur les kaolins retenus.

Le chapitre II de cette partie sera consacré au choix du traitement thermique et à l'obtention des métakaolins :

- on s'intéressera particulièrement aux conséquences granulométriques et texturales du traitement de calcination

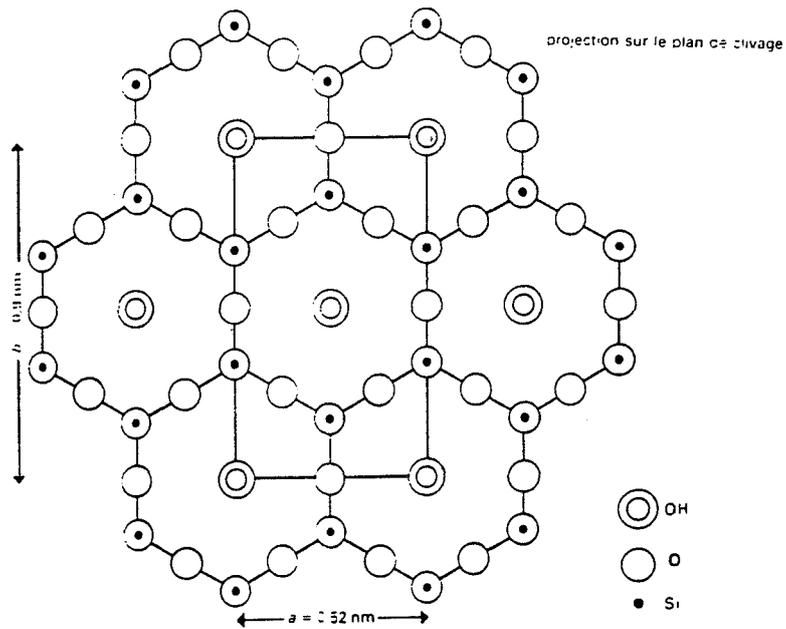


Figure {3}: Projection de la couche tétraédrique sur le plan de clivage [14]

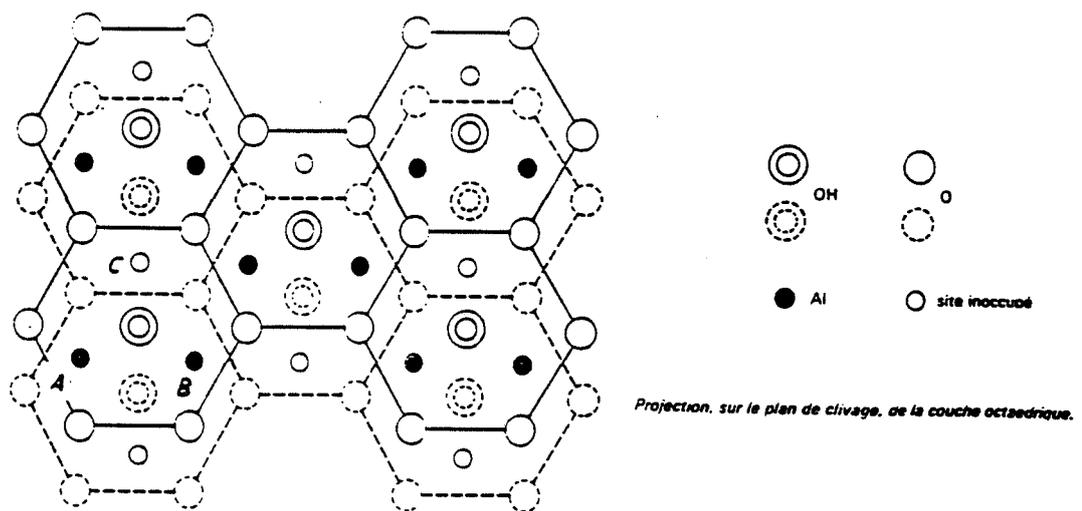


Figure {4} : Projection de la couche octaédrique sur le plan de clivage [14]

***PARTIE I : CHOIX DES KAOLINS ET OBTENTION DES
METAKAOLINS***

PRESENTATION DE LA PARTIE I

Vu que l'objectif de ce travail est de corréler la réactivité pouzzolanique des métakaolinites aux propriétés minéralo-petrologiques des kaolinites, il est nécessaire, au préalable, de sélectionner une série de kaolins présentant une large diversité de propriétés structurales et texturales à partir desquels on obtiendra grâce à un traitement de calcination les métakaolins respectifs.

Le chapitre I de cette partie sera consacré au choix et à la caractérisation des kaolins :

- après une synthèse bibliographique concernant les kaolins, la kaolinite et le mode d'altération conduisant à ces minéraux, on présentera les résultats des différentes caractérisations chimique, minéralogique, cristallographique, granulométrique et texturale effectuées sur les kaolins retenus.

Le chapitre II de cette partie sera consacré au choix du traitement thermique et à l'obtention des métakaolins :

- on s'intéressera particulièrement aux conséquences granulométriques et texturales du traitement de calcination

PARTIE I CHAPITRE 1 : CHOIX ET CARACTERISATION DES KAOLINS

I-1 1 LES KAOLINS

Le comité international sur l'âge et la genèse des gisements de kaolins définit le kaolin comme : "une roche sédimentaire caractérisée par une teneur significative en minéraux de la famille de la kaolinite".

Les minéraux de la famille de la kaolinite sont la kaolinite ($Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$) et ses deux structures polymorphes : la dickite et la nacrite ainsi que l'halloysite forme hydratée de la kaolinite ($Al_4(OH)_8Si_4O_{10}(H_2O)_2$).

1.1 Minéralogie des minéraux de la famille de la kaolinite

1.1.1 Structure cristalline

Les minéraux de la famille de la kaolinite sont les plus simples des minéraux argileux. Ils appartiennent au groupe des phyllosilicates, les silicates en feuillets. La figure {2} représente le feuillet élémentaire constitué d'une couche de tétraèdres à coeur de silicium SiO_4 située au dessus d'une couche d'octaèdres à coeur d'aluminium AlO_6 .

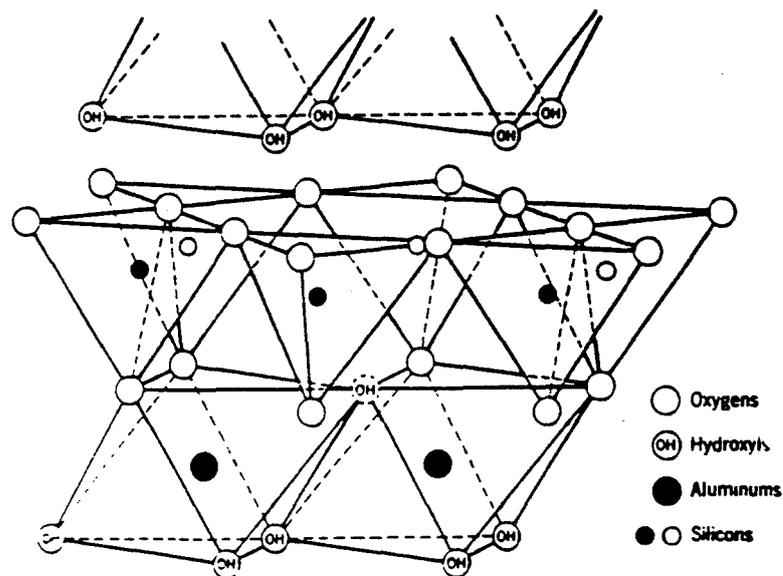


Figure {2} : Feuillet élémentaire de la kaolinite [14]

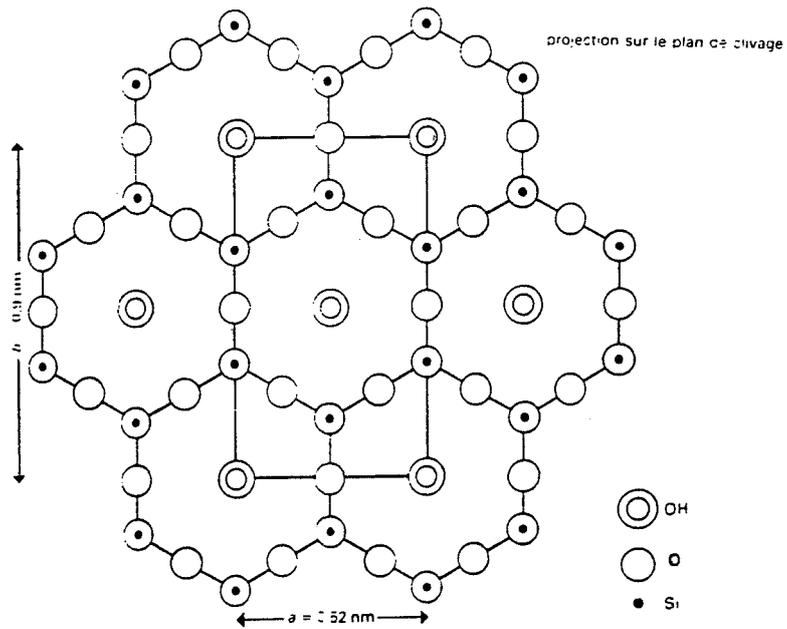


Figure {3}: Projection de la couche tétraédrique sur le plan de clivage [14]

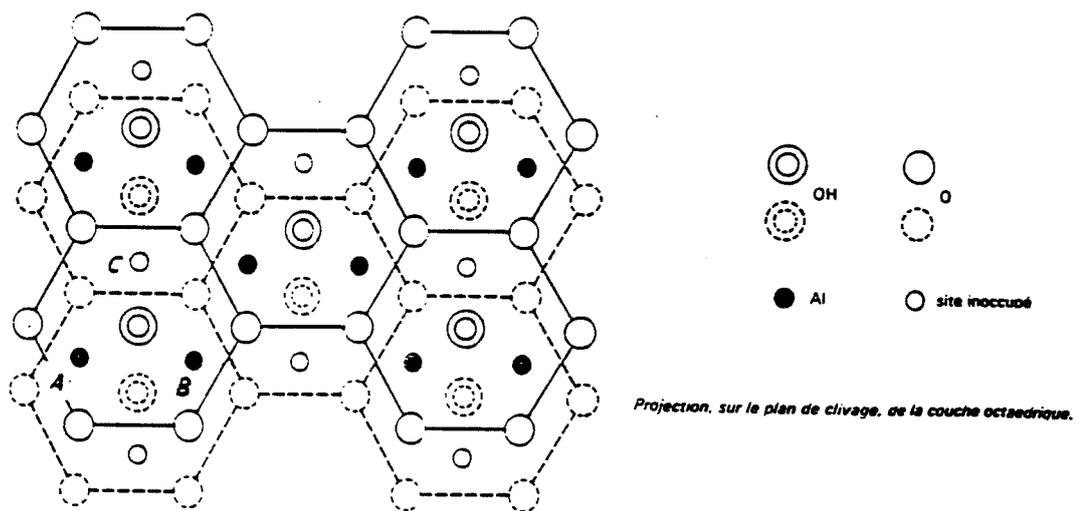


Figure {4} : Projection de la couche octaédrique sur le plan de clivage [14]

Plus précisément les tétraèdres à cœur de silicium de la couche supérieure ont tous trois sommets d'oxygène coplanaires (figure {3}). Les oxygènes des sommets restants forment des hexagones au centre desquels se logent des hydroxyles OH appelés hydroxyles internes.

A cette couche, succède une couche octaédrique à cœur d'aluminium (figure {4}). Dans la couche octaédrique, seulement deux des trois sites pour l'atome d'aluminium sont occupés. Il reste, toujours, un site vacant. Bailey [15] a distingué la position de ces sites en les identifiant avec les lettres A, B ou C.

Ces deux couches ont en commun les atomes d'oxygène au sommet des tétraèdres et les hydroxyles internes. Au sommet des octaèdres situés sur le plan parallèle au plan commun des deux couches sont situés les hydroxyles externes.

Les trois structures polymorphes de même composition chimique ($Al_4(OH)_8Si_4O_{10}$) que sont, la kaolinite, la dickite et la nacrite, vont différer d'un point de vue cristallographique.

Les différences structurales sont dues à la séquence d'empilement des feuillets, à la position du site octaédrique vacant et à la disposition relative de deux feuillets successifs.

Les cristaux de kaolinite et de dickite peuvent être décrits comme un empilement de couples de deux feuillets successifs décalés l'un par rapport à l'autre par une translation de vecteur $\frac{a}{3}$. Toutefois, contrairement à la kaolinite où les feuillets sont toujours de type C (le site octaédrique vacant est le site C), la dickite est une superposition de feuillets de type B puis de type C (figure {5}). Compte tenu de cette différence, la kaolinite va posséder une structure triclinique, alors que la dickite aura une structure monoclinique. Les paramètres de maille sont [15] :

- pour la kaolinite : $a=5,139\text{Å}$; $b=8,932\text{Å}$; $c=7,371\text{Å}$; $\alpha=91,6^\circ$; $\beta=104,8^\circ$; $\gamma=89,9^\circ$
- pour la dickite : $a=5,15\text{Å}$; $b=8,94\text{Å}$; $c=14,73\text{Å}$; $\beta=103,58^\circ$

La nacrite, elle, est constituée par des séquences de six feuillets translétés les uns par rapport aux autres par une translation de vecteur $\frac{b}{3}$. Dans la séquence des six feuillets, deux feuillets successifs sont décalés les uns par rapport aux autres par une rotation de 180° . Ces types d'empilements conduisent à une structure triclinique de paramètres de maille :

- $a=8,909\text{Å}$, $b=5,136\text{Å}$, $c=15,697\text{Å}$ et $\beta=113,70^\circ$.

A ces trois structures polymorphes on associe l'halloysite forme hydratée de la kaolinite et qui a pour formule chimique $Al_4(OH)_8Si_4O_{10}(H_2O)_2$. Les deux molécules d'eau viennent s'insérer entre les feuillets et modifient ainsi la distance interfeuille. L'halloysite peut être décrite comme une kaolinite hydratée dont le réseau cristallin est désordonné [16] [17].

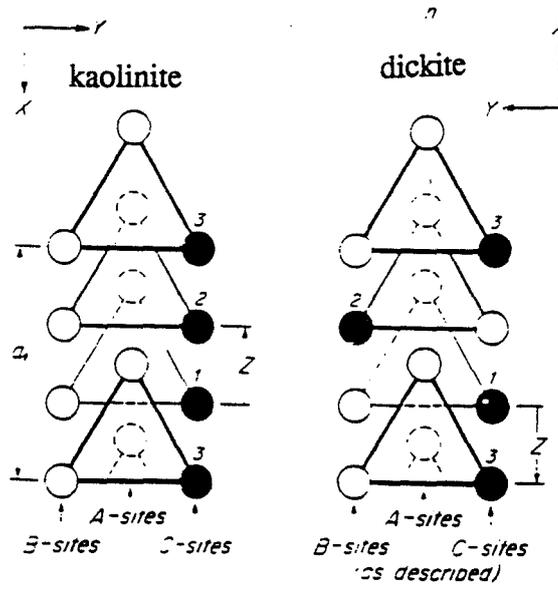


Figure {5} : Position du site octaédrique vacant d'après Bailey [15]

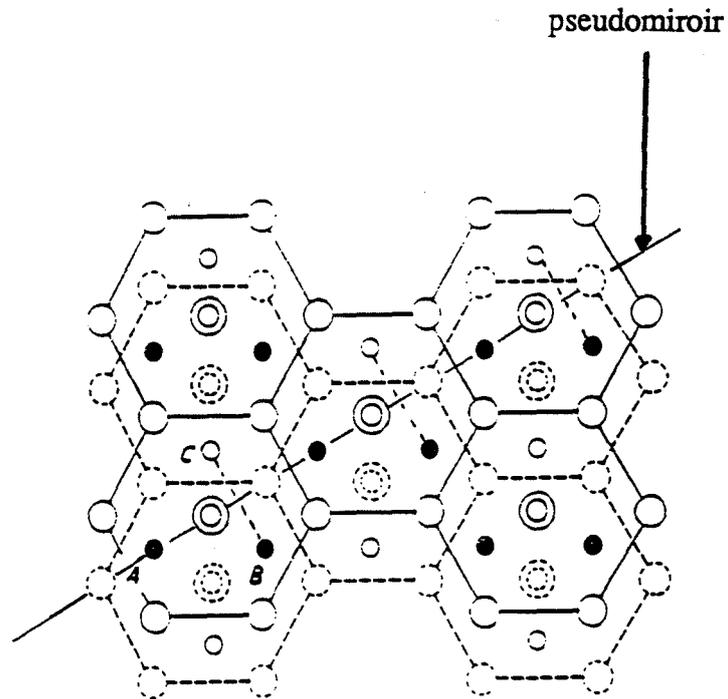


Figure {6} : Feuillet énantiomorphe [22]

Du fait de leur structure en feuillet, les minéraux de la famille de la kaolinite se présentent en général sous la forme de plaquettes hexagonales plus ou moins bien définies. Seule l'halloysite échappe à cette règle, les empilements de ses feuillets finissent par s'enrouler, ce qui donne une forme tubulaire aux cristaux d'halloysite.

On vient de décrire les structures idéales des cristaux de la famille de la kaolinite. Toutefois, la kaolinite va présenter un certain nombre de défauts structuraux dont l'abondance permet de définir une échelle de cristallinité. On distingue les kaolinites bien cristallisées des kaolinites de cristallinité moyenne et mal cristallisées.

1.1.2 Les défauts structuraux de la kaolinite

Depuis une quarantaine d'années différents auteurs ont proposé des modèles de défauts expliquant en partie les profils des diagrammes de diffraction X des kaolinites :

(1) - **Brindley et Robinson [18]** proposaient un modèle de défauts par translation "anormale" de vecteur $\frac{b}{3}$ entre deux feuillets successifs, alors que Murray [19] supposait des rotations de plus ou moins 120° entre deux feuillets.

(2) - **Plançon et all [20] [21]** ont mis en évidence la prépondérance d'un défaut du type déplacement aléatoire du site octaédrique vacant de la position C vers la position B sur les défauts de translation et de rotation des feuillets. **Plançon, Giese et all [22]** ont mené une étude fine du diagramme de diffraction X d'échantillons de kaolinite présentant une large diversité dans la nature et l'abondance des défauts cristallins.

Ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

- le principal défaut est dû à l'existence de **feuillets énantiomorphes** : les feuillets énantiomorphes se déduisent du feuillet normal par une symétrie par rapport à un pseudomiroir passant par la grande diagonale de la maille élémentaire (figure {6}). Par cette symétrie, on crée un feuillet sensiblement différent, la lacune se déplaçant du site C vers le site B. De plus, la translation d'empilement entre un feuillet énantiomorphe et un feuillet normal n'est plus la translation habituelle de vecteur $\frac{a}{3}$ mais se rapproche d'une translation de $\frac{b}{3}$. On retrouve dans cette notion de feuillet énantiomorphe une combinaison des deux types de défauts majeurs cités précédemment.

- le diagramme de diffraction de la plupart des échantillons ne peut être correctement modélisé que si l'on considère l'existence de deux phases :

- une kaolinite riche en défauts,
- une kaolinite pauvre en défauts.

X (3) - De Lucas et al [23] avaient déjà utilisé un modèle multiphasique pour décrire le diagramme de diffraction X de certaines kaolinites mal cristallisées notamment pour expliquer le profil asymétrique des pics d'indices 00l. De même, Keller et al [24] ont montré qu'un mélange artificiel de poudres microniques de kaolinite et d'hallowysite présentait un diagramme de diffraction comparable à celui d'une kaolinite mal cristallisée.

(4) - Ermahoff et Besson [25] ont appliqué le système expert mis au point par Plançon et Zacharie [26] à dix kaolins des Charentes. Ce système expert permet, à partir du diagramme de diffraction X, de quantifier trois types de défauts structuraux considérés comme des défauts majeurs :

- le défaut Wc : abondance des feuillets dont la lacune octaédrique se trouve en B mais qui ne sont pas des feuillets énantiomorphes.

- le défaut P : probabilité que le feuillet subisse une translation supplémentaire de $\frac{b}{3}$,

cette probabilité est égale à l'abondance de feuillets énantiomorphes.

- le défaut d : déplacements aléatoires des atomes d'un feuillet par rapport à leurs positions idéales dus à des distorsions du réseau.

L'abondance des différents défauts dans les dix échantillons permet aux auteurs de les classer en trois familles distinctes :

- les kaolinites bien cristallisées : $d < 1\%$ et $P < 10\%$,

- les kaolinites de cristallinité moyenne : $d < 5\%$ et P compris entre 30 et 35%,

- les kaolinites riches en défauts : $d > 5\%$ et $P > 35\%$.

Le nombre de feuillets comportant un simple déplacement de la lacune octaédrique est faible pour tous les échantillons et ne caractérise aucune des trois familles. Le défaut majoritaire est la présence de feuillets énantiomorphes.

Bien que la plupart des défauts structuraux des cristaux de kaolinite aient été identifiés, le problème de la quantification précise de ces défauts et de la mesure du degré de cristallisation persistent. L'analyse quantitative des défauts est rendue difficile par :

- le caractère polyphasique, présence de plusieurs types de kaolinites au sein d'un même kaolin.

- la substitution dans la couche octaédrique de l'aluminium par le fer ferrique ou ferreux.

1.1.3 Rôle du fer sur la cristallinité de la kaolinite

Les relations fer kaolins sont complexes et sont étroitement liées aux conditions de formation et à l'histoire de la roche. Dans un kaolin, on distingue trois types de fer :

- le fer libre : oxy-hydroxydes de fer cristallisés (hématite ou goethite) qui s'expriment sous forme de particules individuelles,
- le fer lié : oxy-hydroxydes de fer cristallisés ou amorphes qui précipitent à la surface des plaquettes voire entre feuillets,
- le fer structural : fer ferrique ou ferreux qui se substitue à l'aluminium dans la couche octaédrique ou qui occupe le site octaédrique vacant. Cette substitution conduit à des kaolinites ferrifères de formule chimique $\text{Si}_2\text{Al}_{2-a}\text{Fe}_a(\text{OH})_4$. Les kaolinites naturelles ne contiennent, en général, pas plus de 3% de fer structural exprimé sous forme de Fe_2O_3 soit une valeur de 4% environ pour le coefficient stoechiométrique "a". Ce fer structural va modifier les paramètres de maille, les domaines de cohérences et peut induire des défauts structuraux comme l'apparition de feuillets énantiomorphes.

Mestdagh, Herbillon et all [27] ont étudié vingt quatre échantillons de kaolins dont le contenu en Fe_2O_3 varie de 0 à 2%. En utilisant la résonance paramagnétique électronique (RPE), les auteurs ont identifié deux types de fer structural appelés fer E et fer I (figure {7}) que l'on peut relier respectivement à du fer ferrique en site octaédrique symétrique ou distordu. Les teneurs en fer E et I sont appréciées en mesurant les surfaces S_E et S_I du signal RPE que l'on peut attribuer à chacun de ces sites. Les auteurs obtiennent une bonne corrélation entre la "cristallinité" mesurée par le paramètre η_d (probabilité d'observer un déplacement de la lacune octaédrique d'après Plançon et Tchoubar [21]) et le fer structural total (figure {8}). Les échantillons ont subi, au préalable, un traitement acide de "blanchiment" dont l'objectif est d'éliminer le fer non structural. La corrélation obtenue avec le fer I est nettement meilleure que celle obtenue avec le fer E. Une teneur croissante en fer I augmente le nombre de défauts dus au déplacement de la lacune octaédrique et fait apparaître des configurations de type dickite au sein de la kaolinite.

Brindley et all [28] ont caractérisé un éventail assez large de kaolinites de Géorgie allant des kaolinites bien cristallisées jusqu'aux kaolinites mal cristallisées. En étudiant le signal RPE de ces kaolinites, les auteurs retrouvent les deux sites octaédriques habituels :

- le site E symétrique,
- le site I déformé.

Les proportions de ces sites sont estimées en intégrant la surface du signal RPE. Une technique de déconvolution est utilisée pour séparer les signaux des deux sites. La "cristallinité" des kaolinites est évaluée en utilisant un index empirique mis au point par Hinckley [29] et reposant sur le diagramme de diffraction X.

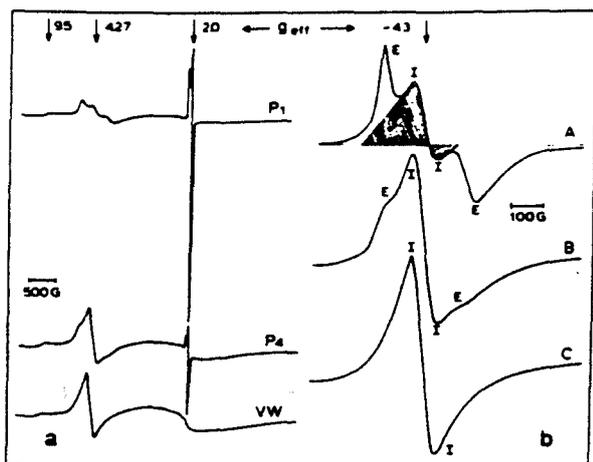


Figure {7} :
Signal RPE de la kaolinite
d'après Mestdagh et all [27]

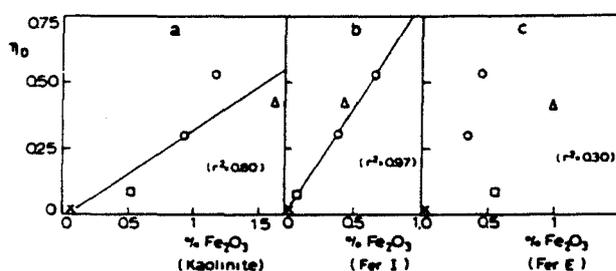


Figure {8} :
Corrélation Fer structural - η_D
d'après Mestdagh et all [27]

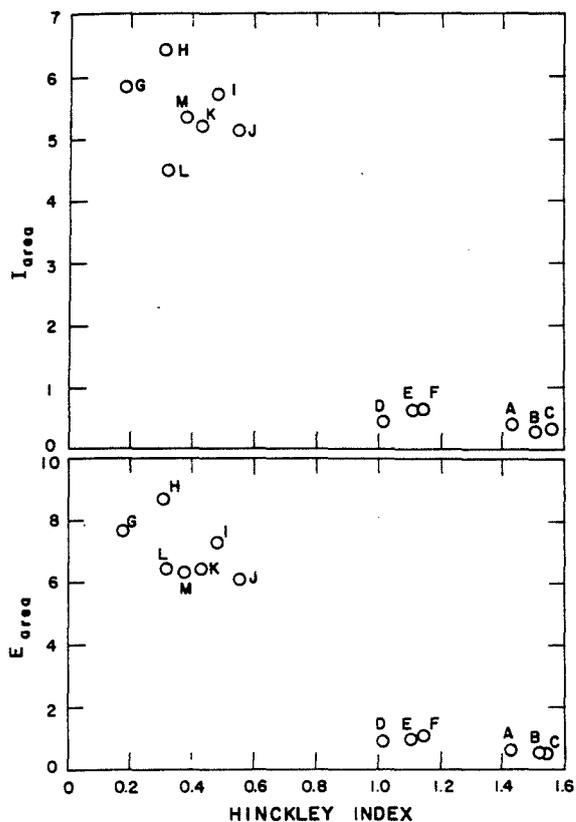


Figure {9} : Corrélation Index de Hinkley - Fer structural
d'après Brindley et all [28]

Un index supérieur à l'unité est représentatif d'une kaolinite bien cristallisée. Les auteurs trouvent une bonne corrélation entre les deux surfaces S_E et S_I et l'index de Hinckley (figure {9}). Il semblerait qu'il n'y ait pas que le site I qui influe sur la cristallinité comme l'avait envisagé Mestdagh et al [27].

Petit et Decarreau [30] ont synthétisé des kaolinites riches en fer structural en hydratant à 200°C un verre de composition chimique $Si_2Al_{2-a}Fe_aO_7$. Ils obtiennent ainsi deux familles de kaolinite :

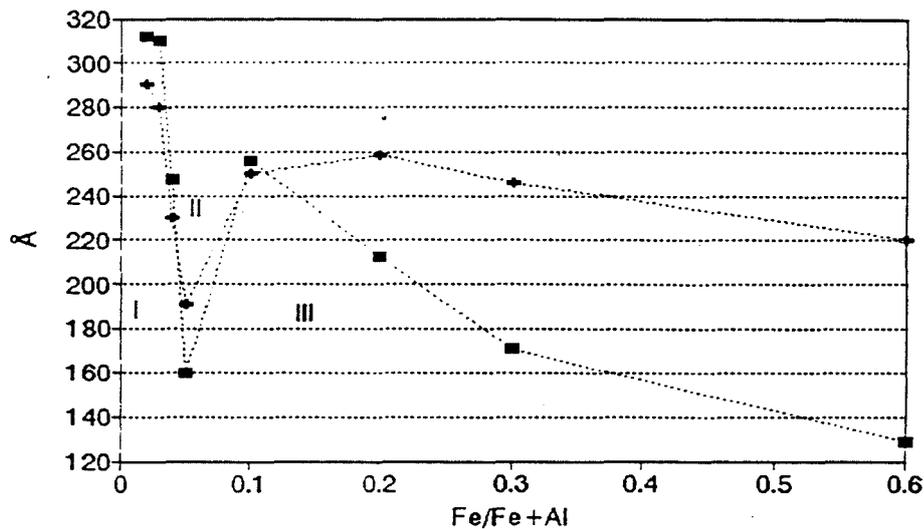
- des kaolinites pauvres en fer ($a < 0,05$) pour lesquelles les relations entre le fer structural et la "cristallinité" sont complexes et non explicitées.
- des kaolinites riches en fer structural ($0,1 < a < 0,6$) qui sont bien cristallisées.

Le fer présent dans la couche octaédrique est sous forme ferrique Fe^{3+} . La vitesse de croissance cristalline et la taille des plaquettes élémentaires diminuent lorsque la teneur en fer structural augmente. La diminution de la croissance cristalline entraîne une diminution des domaines de cohérence cristalline qui va s'exprimer différemment selon les deux familles :

- pour les kaolinites pauvres en fer, la diminution du domaine de cohérence est équivalente suivant les deux axes b et c.
- pour les kaolinites riches en fer, la diminution du domaine de cohérence est plus marquée suivant l'axe b.

Ermakoff et Besson [25] ont étudié à partir des kaolinites des Charentes les relations entre les défauts cristallins et la teneur en fer total. Ils sont arrivés à la conclusion que le fer structural entraîne une déformation du feuillet hôte avec déplacement atomique et création de feuillets énantiomorphes. A partir des diagrammes de diffraction X de trois échantillons synthétiques où tout le fer est structural et de ceux des kaolinites naturelles les plus riches en fer, ils ont mis en évidence l'apparition d'une deuxième phase kaolinitique supposée riche en fer. D'après les auteurs, un modèle multiphasique pourrait expliquer les variations anormales du domaine de cohérence cristalline selon l'axe c observées par Petit et Decarreau [30] sur des kaolinites ferrifères de synthèse (figure {10}). L'évolution du domaine de cohérence en fonction de la teneur en fer peut être subdivisée en trois zones :

- zone 1 : l'augmentation de la teneur en fer dans le réseau entraîne une augmentation des défauts d'empilements et une diminution du domaine de cohérence.
- zone 2 : la deuxième phase mieux organisée apparaît. Il y a démixtion du réseau de la kaolinite.
- zone 3 : la teneur en fer augmentant, le nouveau réseau subit à son tour des fautes d'empilements et des ruptures de cohérences.



axe c +
 plan (a,b) du feuillet ■

Figure {10} :

Relations entre les domaines de cohérence cristalline de la kaolinite et la teneur en fer structural d'après Ermakoff et Besson [25]

Pour conclure, on peut considérer que le principal défaut structural de la kaolinite est la présence de feuillets énantiomorphes dont l'abondance est corrélée à la teneur en fer structural. Les kaolinites bien cristallisées voire de cristallinité moyenne apparaissent alors comme une seule phase cristalline dont le degré de "cristallinité" peut être relié à la teneur en feuillets énantiomorphes.

Toutefois un problème persiste, l'évaluation pertinente du degré de cristallinité des kaolinites désordonnées. En effet, il semblerait que ces kaolinites soient constituées, la plupart du temps, par au moins deux phases :

- une kaolinite pauvre en défauts,
- une kaolinite riche en défauts.

1.2 Genèse des Gisements de kaolins

Le kaolin est une roche sédimentaire appartenant à la famille des pélites : roches sédimentaires à fine granulométrie [31].

Pour que l'on puisse parler de kaolin, il faut que la roche soit constituée essentiellement de kaolinite, minéral secondaire d'altération obtenu par hydrolyse de minéraux primaires suivant un processus de dissolution-précipitation appelé processus de kaolinisation. En général, les minéraux primaires qui vont subir le processus d'altération sont des constituants des granites comme les feldspaths alcalins (orthose, albite, anorthite), les plagioclases (solutions solides de feldspaths alcalins) ou plus rarement des micas comme la biotite.

A titre d'exemple, l'hydrolyse des cristaux d'orthose (feldspath potassique) en kaolinite peut être représentée par l'équilibre global suivant :



Cet équilibre illustre l'écart stoechiométrique en silicium qui existe entre le minéral secondaire (rapport molaire $\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 1$) et le minéral primaire ($\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = 3$). Pour que la kaolinite puisse précipiter, il faut que le milieu de réaction soit suffisamment ouvert pour que la plupart de la silice en solution soit évacuée. La kaolinite sera un minéral d'altération des milieux lessivés.

Dans une arène granitique où plusieurs minéraux primaires en voie d'altération cohabitent, le terme qui sera atteint dans la séquence des minéraux secondaires néoformés est le résultat de deux mécanismes :

- la vitesse d'altération des minéraux primaires,
- le degré d'ouverture des systèmes intraminéraux qui caractérisera le caractère lessivant du milieu réactionnel.

Tardy [32] a établi une règle d'altération différentielle des minéraux des granites (figure {11}). Dans les milieux fermés, seul le feldspath calcique (anorthite) facilement altérable conduit à la kaolinite. Dans les milieux intermédiaires ce sont les feldspaths sodiques et potassiques (albite et orthose) qui conduisent à la kaolinite, l'anorthite s'altérant en gibbsite. Par contre dans les milieux ouverts, la biotite peut conduire à de la kaolinite.

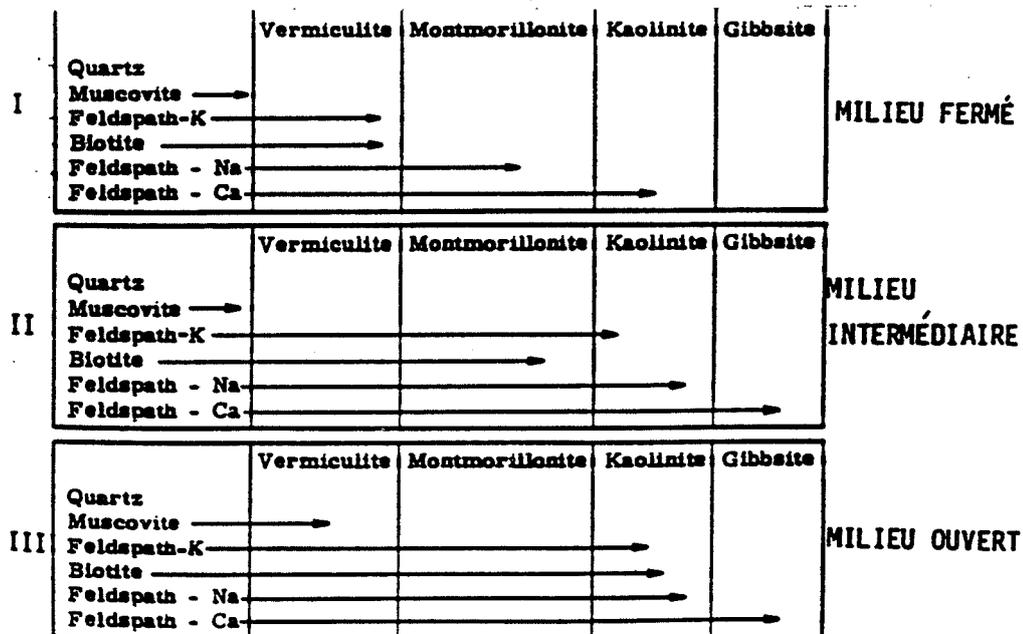


Figure {11} : règle d'altération différentielle des minéraux des granites d'après Tardy [32]

1.3 Classification des Gisements

On a pris l'habitude de distinguer les gisements de kaolins correspondant à une altération in-situ des granites appelés gisements primaires, des gisements obtenus après transport et dépôts de kaolins postérieurs au processus de kaolinisation et appelés gisements secondaires.

Parmi les gisements primaires, on distingue :

- les gisements dont le processus d'altération est représentatif des milieux fermés en profondeur parcourus par des fluides hautes-températures, il s'agit de l'altération hydrothermale,
- les gisements dont le processus d'altération est représentatif des milieux ouverts superficiels parcourus par des fluides à la température ambiante, il s'agit de l'altération météorique.

En réalité, un même gisement primaire peut subir, suivant les périodes géologiques, différentes étapes de kaolinisation qui relèvent soit de l'altération hydrothermale soit de l'altération superficielle. Au sein du même gisement, on observera différents types de kaolinites ainsi que des textures de roches différentes.

Parmi les gisements secondaires, on distingue :

- les gisements pour lesquels le transport, la sédimentation et la diagenèse (évolution post-sédimentation) ont peu modifié le kaolin initial en termes de dimension de plaquette, de cristallinité mais surtout de texture. Il s'agit des gisements secondaires détritiques où le kaolin est très caractéristique du gisement primaire dont il est issu,
- les gisements pour lesquels le transport, la sédimentation et la diagenèse (évolution post-sédimentation) ont profondément modifié le kaolin initial en termes de dimension de plaquette, de cristallinité et de texture. Il s'agit des gisements secondaires physico-chimiques où le kaolin n'est plus représentatif du gisement primaire dont il est issu mais des conditions de sédimentation et de diagenèse.

Bien qu'il ne soit pas toujours facile de distinguer un kaolin primaire d'un kaolin secondaire, ces derniers présentent, en général, un certain nombre de spécificités :

- les kaolins secondaires sont plus riches en kaolinite que les kaolins primaires et présentent une distribution granulaire plus fine. Au cours du transport, des minéraux comme la muscovite et les gros cristaux de quartz qui constituent la fraction grossière du kaolin initial ont été séparés de la fraction la plus fine, kaolinite et quartz très fins.

- les kaolinites des gisements secondaires de type physico-chimique ont subies de fortes modifications post-sédimentation qui conduisent, le plus souvent, à des plaquettes de kaolinites de seconde génération submicroniques, mal cristallisées et enrichies en fer structural.

1.4 Relation genèse-texture-cristallinité

La nature du minéral parental ainsi que le degré d'ouverture du milieu réactionnel ne seront pas sans influence sur la "qualité" de la kaolinite néoformée. Obtiendra-t-on des agglomérats de grandes plaquettes bien cristallisées ou plutôt des agglomérats de petites plaquettes mal cristallisées? L'étude pétrographique des profils latéritiques qui constituent le stade ultime de l'altération des granites sous climat tropical, permet de mettre en évidence différents processus de kaolinisation des minéraux primaires. Tardy [33] a décrit l'évolution pétrographique d'un profil latéritique type (voir figure {12}) :

- **dans l'arène granitique ou saprolite grossière**, profil d'altération au contact de la roche mère, on observe un processus de kaolinisation des feldspaths et des feldspathoïdes qui conduit à la formation de grandes plaquettes de kaolinite (dimension principale supérieure à 10 microns) bien cristallisées (Index de Hinckley égal à 1) et peu substituées en fer. Ce profil d'altération est caractéristique d'un milieu fermé baigné en général par des fluides hydrothermaux peu renouvelés et saturés en silice.

- **dans la lithomarge ou saprolite fine**, l'ouverture progressive du milieu réactionnel entraîne un processus de kaolinisation de la biotite qui conduit à la formation de grandes plaquettes de kaolinite bien cristallisées et peu substituées en fer. Par contre, l'altération des feldspaths et des feldspathoïdes conduit à des plaquettes de kaolinites de petites dimensions (dimension principale de 1 micron environ) mal cristallisées (Index de Hinckley de l'ordre de 0,9) et riches en fer structural. La lithomarge est caractéristique d'un milieu ouvert où les solutions saturées en silice sont lentement renouvelées.

- **dans l'horizon tacheté et dans la cuirasse latéritique**, un mode d'altération météorique se met progressivement en place. Le milieu réactionnel est fortement lessivé par des eaux de surface infiltrées, les grandes plaquettes de kaolinite ont alors tendance à se dissoudre à nouveau pour reprécipiter sous la forme de très petites plaquettes (dimension principale comprise entre 100Å et 0,5 microns) mal cristallisées (Index de Hinckley de l'ordre de 0,7) et saturées en fer structural. L'horizon tacheté et les horizons supérieurs sont caractéristiques d'un milieu réactionnel très ouvert où les solutions sous saturées en silice sont rapidement renouvelées. Dans ce milieu de forte altération, les minéraux primaires les plus stables comme le quartz et la muscovite se dissolvent.

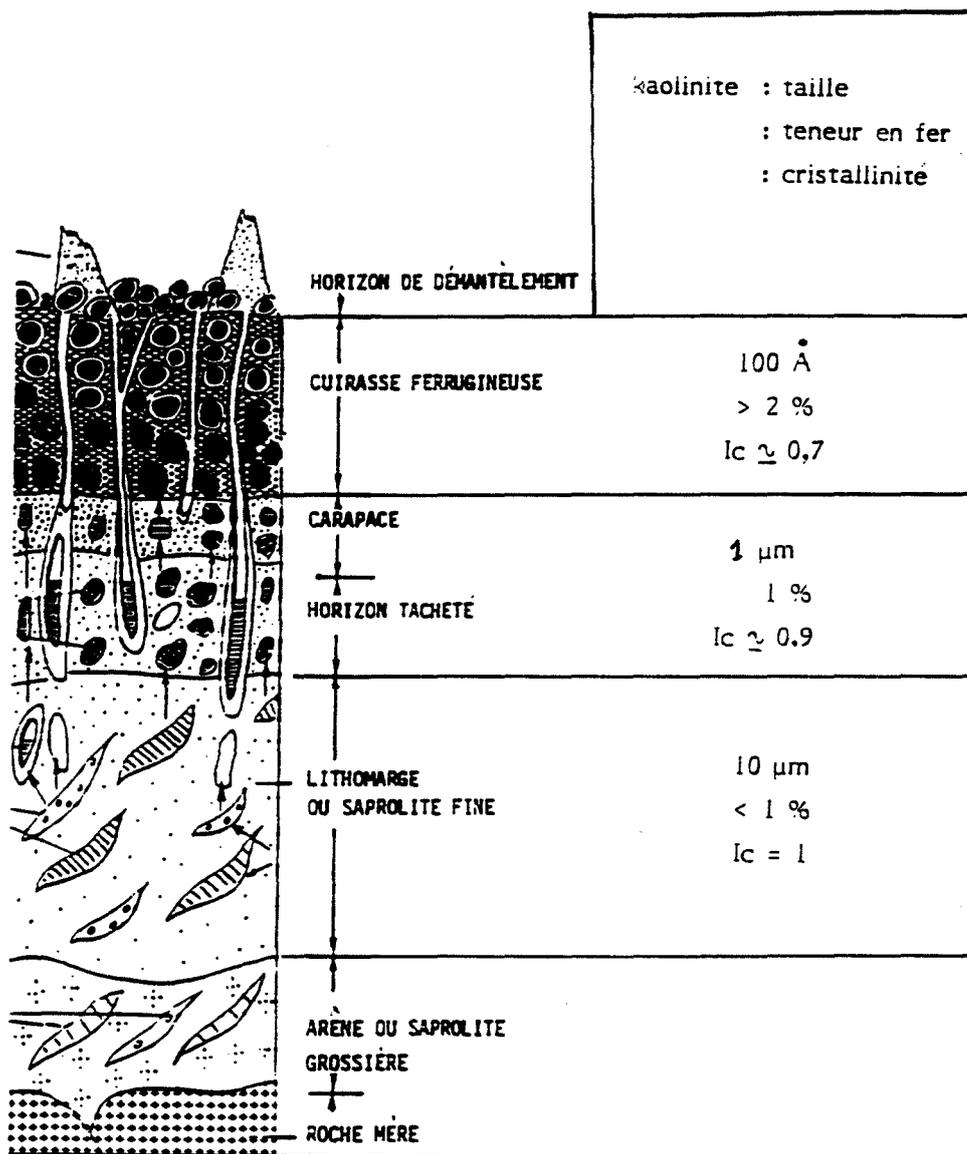


Figure {12} : Description d'un profil latéritique d'après Tardy [33]

Les différents processus de kaolinisation rencontrés dans les profils latéritiques mettent particulièrement en évidence l'influence du couple ,minéral primaire parental et nature du milieu réactionnel, sur la texture du kaolin (dimension et mode d'empilement des plaquettes). Keller [34] propose une classification génétique des kaolins à partir de l'analyse de leur texture au microscope électronique à balayage (MEB). Parmi les gisements de kaolins correspondant à une altération in-situ du granite, il distingue :

- les kaolins où la kaolinite s'est déposée à partir de la solution sur un minéral qui n'est pas un silico-aluminate parental. Ces kaolinites se présentent sous la forme de grandes plaquettes hexagonales individuelles bien cristallisées.

- les kaolins où la kaolinite a précipité à partir de la solution sur le minéral parental. La forme hexagonale de la plaquette disparaît, les plaquettes obtenues sont beaucoup plus arrondies et de plus petites dimensions (coquilles).

- les kaolins qui ont pour origine un processus d'altération hydrothermal (température de l'eau élevée, milieu fermé). Ces kaolins se présentent sous la forme de plaquettes individuelles voire de petits empilements de plaquettes. Il y a peu de vide et d'espace entre les plaquettes. La texture de la roche est relativement fermée.

- les kaolins qui ont pour origine un processus d'altération météorique (température ambiante, milieu ouvert). Ces kaolins se présentent sous formes d'empilements réguliers de plaquettes qui sont disposées faces longitudinales contre faces longitudinales. Ce type d'empilement est appelé "book" par analogie entre les plaquettes et les différentes pages d'un livre (book en Anglais). Il existe de nombreux vides et espaces entre les différents "books". La présence de ces vides confère à la roche une texture ouverte.

I-1 2 CHOIX ET CARACTERISATION DES KAOLINS

2.1 Introduction

L'objectif de ce travail est d'apprécier la "réactivité pouzzolanique" de kaolinites calcinées et de relier cette réactivité à des caractéristiques spécifiques des kaolinites. Pour cela, on va faire le choix de kaolinites présentant une large diversité de caractéristiques cristallographiques et texturales.

On a sélectionné six kaolins :

- **trois kaolins d'origine primaire :**

- un kaolin français du Massif-Central (kaolin de Beauvoir) noté K1,
- un kaolin espagnol de la Galicie (kaolin de Vimianzo) noté K2,
- un kaolin français de l'Armorique (kaolin d'Arvor) noté K3.

- trois kaolins d'origine secondaire :

- un kaolin secondaire détritique français de la région d'Hostun (silice et kaolin de Barbière) noté K4,
- un kaolin secondaire détritique espagnol de la région de Guadalajara (kaolin de Caosil) noté K5,
- un kaolin secondaire physico-chimique français du bassin sédimentaire des Charentes (kaolin d'AGS) noté K6.

Ces kaolins vont faire l'objet d'une triple caractérisation :

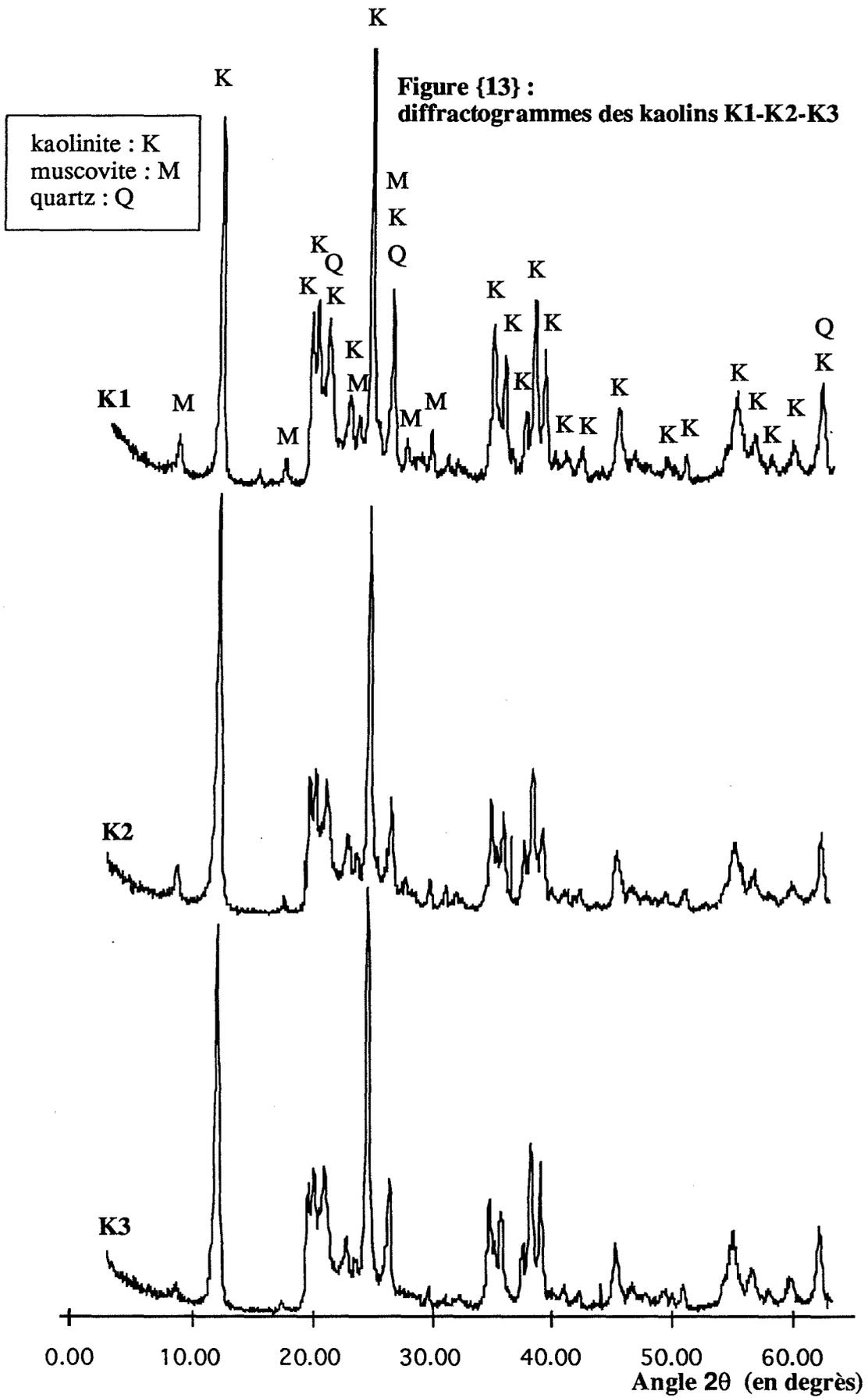
- une caractérisation minéralogique dont l'objectif est d'évaluer la nature et la proportion des différents minéraux qui constituent le kaolin,
- une caractérisation cristallographique qui permettra de mesurer le "niveau de cristallinité" de la kaolinite,
- une caractérisation morpho-granulométrique dont l'objectif est de décrire la "texture du kaolin" en associant des observations microscopiques qualitatives sur la nature des plaquettes et leur mode d'empilement à des grandeurs quantitatives comme la distribution granulaire et la surface spécifique de la poudre.

2.2 Analyse Minéralogique

Les diagrammes de diffraction X des six kaolins sont représentés sur les figures {13} et {14}. Sur chacun des produits on identifie trois composés majoritaires :

- $Al_2O_3 \quad SiO_2 \quad H_2O$
- la kaolinite 1T : $Al_2O_3(SiO_2)_2(H_2O)_2$ (fiche ASTM 14-164) : pics principaux à 12,33 et 24,86 (angle 2θ),
 - la muscovite : $(Al_2O_3)_3(SiO_2)_2K_2O(H_2O)_2$ (fiche ASTM 7-25) : pic principal à 8,83 (angle 2θ),
 - le quartz : SiO_2 (fiche ASTM 5-490) : pic principal à 26,62 (angle 2θ).

La kaolinite apparaît comme le minéral majoritaire dans tous les kaolins. La muscovite est particulièrement présente dans les kaolins K1, K2 et K3 alors que le quartz est particulièrement présent dans les kaolins K4 et K6.



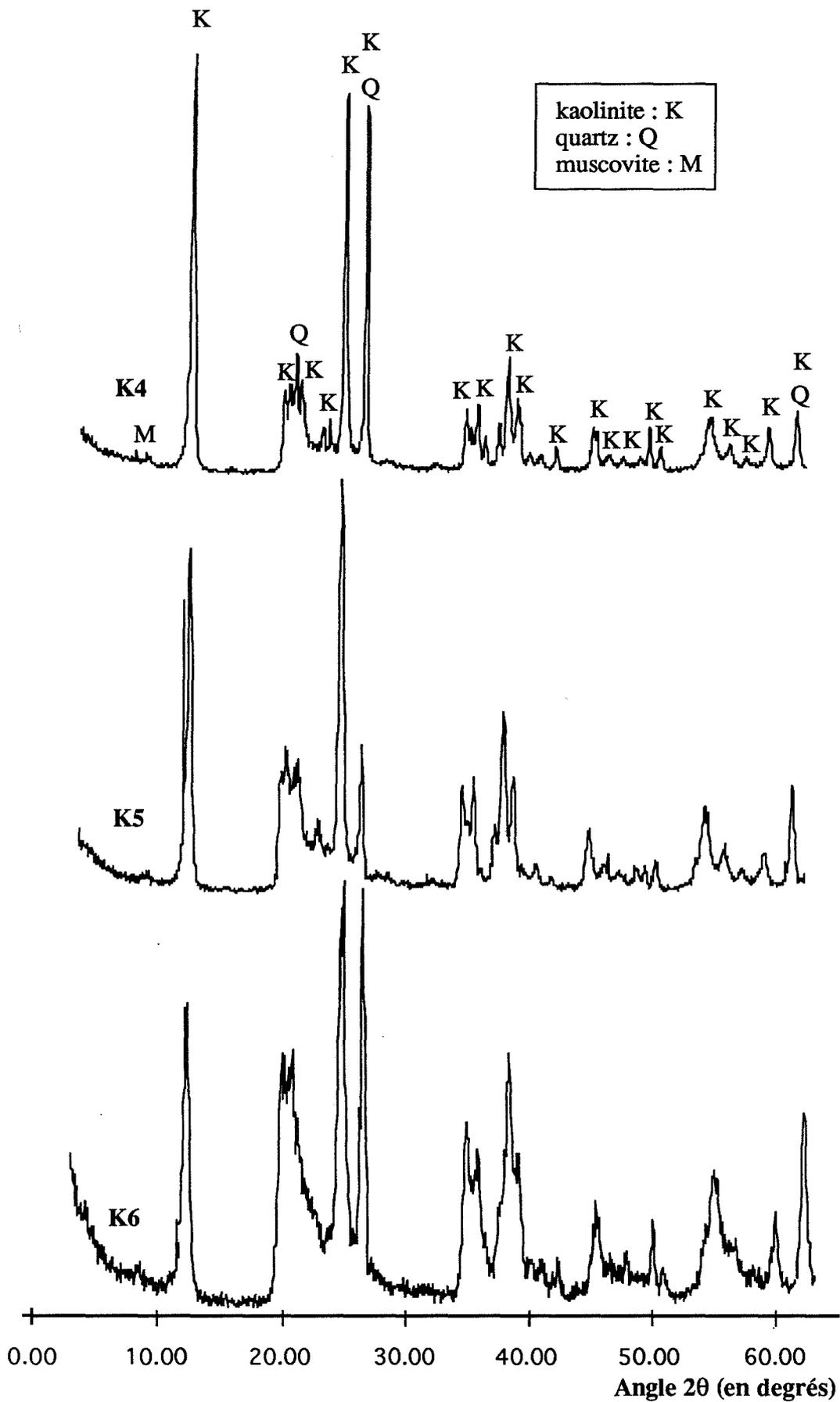


Figure {14} : Diffractogrammes des kaolins K4-K5-K6

Il reste maintenant à évaluer la proportion relative de chacun de ces minéraux dans les kaolins. Nous allons utiliser une méthode dite "normative" qui consiste, à partir de la composition chimique globale exprimée sous forme d'oxyde, à estimer :

- la proportion de la muscovite en attribuant le potassium total à la muscovite :
- la proportion de kaolinite à partir de l'aluminium total diminué de l'aluminium contenu dans la muscovite
- la proportion de quartz à partir du silicium total diminué du silicium contenu dans la muscovite et du silicium contenu dans la kaolinite.

Soient K_2O_{tot} , $Al_2O_3_{tot}$ et SiO_2_{tot} les quantités de potassium, aluminium et silicium contenues dans le kaolin et exprimées sous forme d'oxyde, on a :

$$\% \text{ muscovite} = \frac{K_2O_{tot}}{94} \cdot 796$$

$$\% \text{ kaolinite} = \frac{Al_2O_3_{tot} - \% \text{ muscovite} \cdot \frac{102 \cdot 3}{796}}{102} \cdot 258$$

$$\% \text{ quartz} = SiO_2_{tot} - \% \text{ muscovite} \cdot \frac{60 \cdot 6}{796} - \% \text{ kaolinite} \cdot \frac{60 \cdot 2}{258}$$

avec : 94 = masse molaire de K_2O (en g),

796 = masse molaire de la muscovite (en g).

258 = masse molaire de la kaolinite (en g),

102 = masse molaire de Al_2O_3 (en g).

60 = masse molaire de SiO_2 (en g).

Les tableaux (2) et (3) contiennent respectivement les analyses chimiques globales et les résultats de l'analyse normative. L'analyse chimique a été effectuée par fluorescence X sur pastille. La perte au feu correspond à la perte de masse d'un échantillon de 1,5 grammes après un traitement de quatre heures à 1050°C.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	TOTAL
K1	48,77	36,05	1,06	0,19	0,03	0,14	2,53	0,03	0,38	10,83	100
K2	48,07	36,41	1,09	0,12	0,02	0,34	2,01	0,04	0,23	11,7	100
K3	49,26	35,74	0,8	0,23	0,02	0,07	1,51	0,08	0,18	12,11	100
K4	53,2	32,69	1,26	0,11	0,19	0,16	0,49	0,22	0,07	11,6	100
K5	49,24	36,18	0,38	0,08	0,12	0,58	0,58	0,11	0,11	12,63	100
K6	51,2	33,6	1,15	0,12	0	0,1	0,53	1,87	0,04	11,4	100

Tableau (2): Composition chimique des kaolins

	% KAOLINITE	% MUSCOVITE	% QUARTZ	TOTAL
K1	70	21	7	98
K2	76	17	5	98
K3	78	13	7	98
K4	79	4	13	96
K5	87	5	7	99
K6	80	5	12	97

Tableau (3) : Composition minéralogique des kaolins

L'analyse normative ne boucle pas à 100%, il existe des phases minoritaires dont la proportion est trop faible pour être détectée par la diffraction des rayons X ou dont la structure "amorphe" les rend indétectables. Parmi ces composés, on trouve souvent des oxyhydroxydes de fer plus ou moins cristallisés qui sont responsables de la coloration spécifique des kaolins :

- le kaolin K4 est riche en fer et présente une coloration jaune vif que l'on peut attribuer à la présence sur les plaquettes de kaolinites d'un hydroxyde de fer appartenant à la famille de la goëthite ($\text{Fe}(\text{OH})_2$),
- le kaolin K1 est, lui aussi, riche en fer et présente une coloration ocre que l'on peut attribuer à la présence d'un oxyde de fer de type hématite (Fe_2O_3).

On retrouve à travers l'analyse normative un certain nombre de caractéristiques qui permettent de distinguer les kaolins d'origine primaire des kaolins d'origine secondaire :

- les kaolins secondaires (K4, K5, K6) sont plus riches en kaolinite que les kaolins primaires (K1, K2 et K3),
- les kaolins primaires (K1, K2 et K3) sont associés à des muscovites héritées du granit parental alors que pour les kaolins secondaires (K4, K5 et K6) le transport a séparé les grandes plaquettes de muscovite des petites plaquettes de kaolinite et des quartz fins.

2.3 Analyse Cristallochimique

2.3.1 Indices de cristallinité

Il existe un certain nombre d'indices empiriques qui permettent d'évaluer le niveau de cristallinité de la kaolinite dont on a vu qu'il dépendait de la proportion de feuillets énantiomorphes. On peut regrouper ces indices suivant les techniques de caractérisation qui leurs sont associés comme la diffraction des rayons X, la spectrophotométrie infrarouge et l'analyse thermique différentielle.

2.3.1.1 Indice de diffraction X

L'indice de diffraction X le plus ancien et le plus utilisé est le test de Hinckley [29]. Ce critère repose sur le diffractogramme de rayons X d'une préparation désorientée. Pour une kaolinite parfaitement cristallisée les réflexions des différentes familles de plans cristallins sont bien définies et individualisées. Dans les kaolinites désordonnées et par comparaison aux échantillons bien cristallisés, certaines réflexions sont simultanément affaiblies et élargies.

On peut alors tenter une approche quantitative des défauts en faisant des rapports d'intensité de raies. C'est ce qu'a fait Hinckley en travaillant sur les raies de diffraction 1-11, 11-1 et 1-10 (figure {15}) :

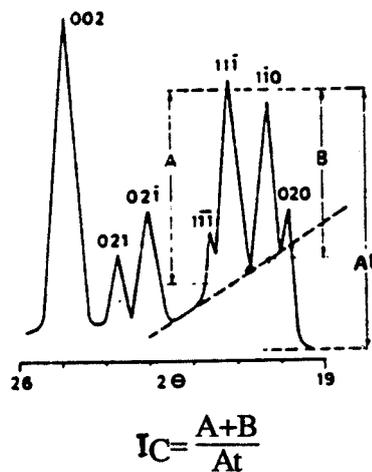


Figure {15} : Index de Hinckley [29]

Un index supérieur ou égal à l'unité est représentatif d'une kaolinite bien cristallisée.

L'index de Hinckley possède deux inconvénients :

- la présence d'une raie principale du quartz à 20,8 degré (angle 2θ) entre les raies 11-1 et 1-10 rend impossible le calcul de l'index pour les kaolins riches en quartz,
- la mauvaise définition des raies 11-1 et 1-10 de certaines kaolinites très mal cristallisées ne permet pas de calculer l'index.

2.3.1.2 Indice de spectrophotométrie infrarouge

La maille élémentaire de la kaolinite comporte quatre hydroxyles. Les vibrations de valence de ces groupes OH se traduisent par la présence de quatre bandes d'absorption centrées sur les fréquences 3655, 3672, 3695 cm^{-1} (OH externes) et 3620 cm^{-1} (OH internes). Lorsque le désordre de la kaolinite augmente, on assiste à la disparition progressive de la bande de vibration de valence à 3672 cm^{-1} (figure {16}). Cette disparition est précédée d'une inversion des intensités des bandes à 3655 et 3672 cm^{-1} .

Le rapport "P2" des intensités des bandes de vibration de valence à 3672 et 3655 cm-1 permet de mesurer "la cristallinité" de la kaolinite (figure {17}) :

$$P2 = \frac{\frac{I}{I_0}(3672)}{\frac{I}{I_0}(3655)}$$

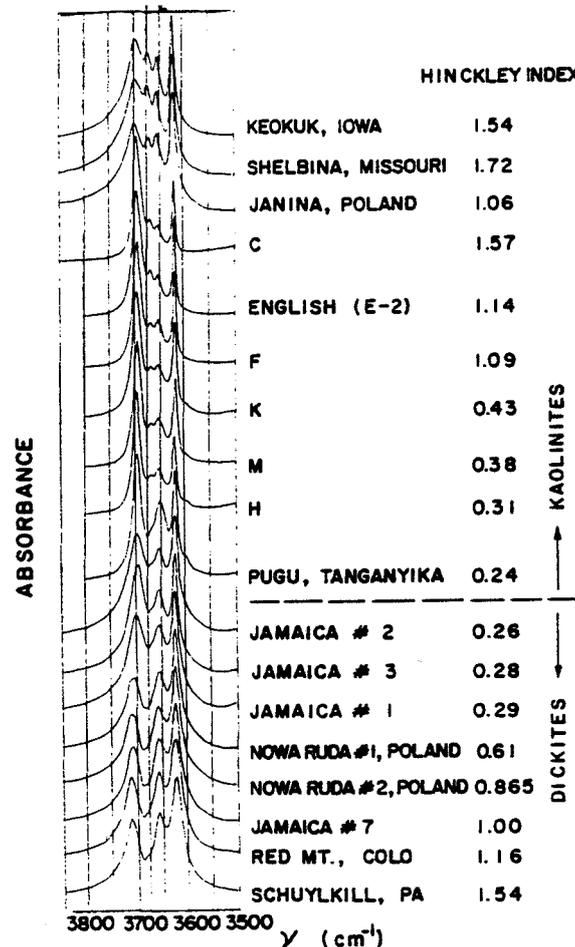


Figure {16} : Spectres infra-rouge de kaolinites d'après Brindley [28]

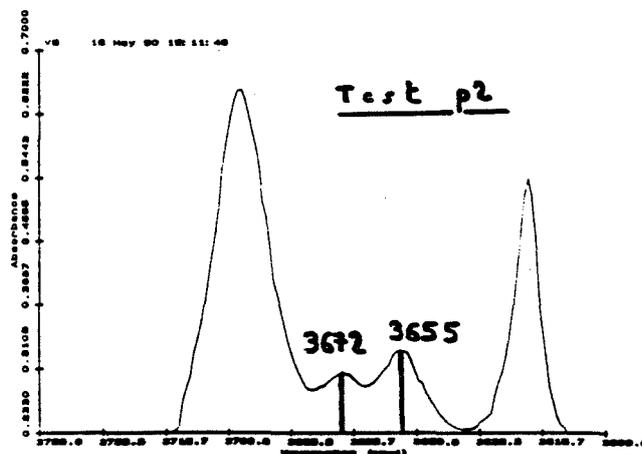


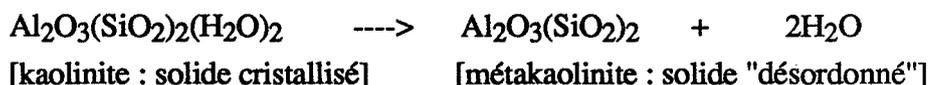
Figure {17} : Indice P2

Un indice P2 légèrement supérieur à 1 est synonyme d'une kaolinite bien cristallisée, cet indice diminue lorsque le nombre de défauts augmente [35] [36].

2.3.1.3 Indice d'analyse thermique différentielle

La courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) de la kaolinite est présentée sur la figure {18}, on distingue quatre pics caractéristiques :

- un pic endothermique à basse température (moins de 100°C) qui correspond au départ de l'eau faiblement liée,
- un pic endothermique vers 550°C environ qui traduit le départ des hydroxyles structuraux et qui traduit la transformation :



- deux pics exothermiques situés vers 980°C et 1250°C qui illustrent le mécanisme complexe de "recristallisation" de la métakaolinite en phases "hautes-températures" :

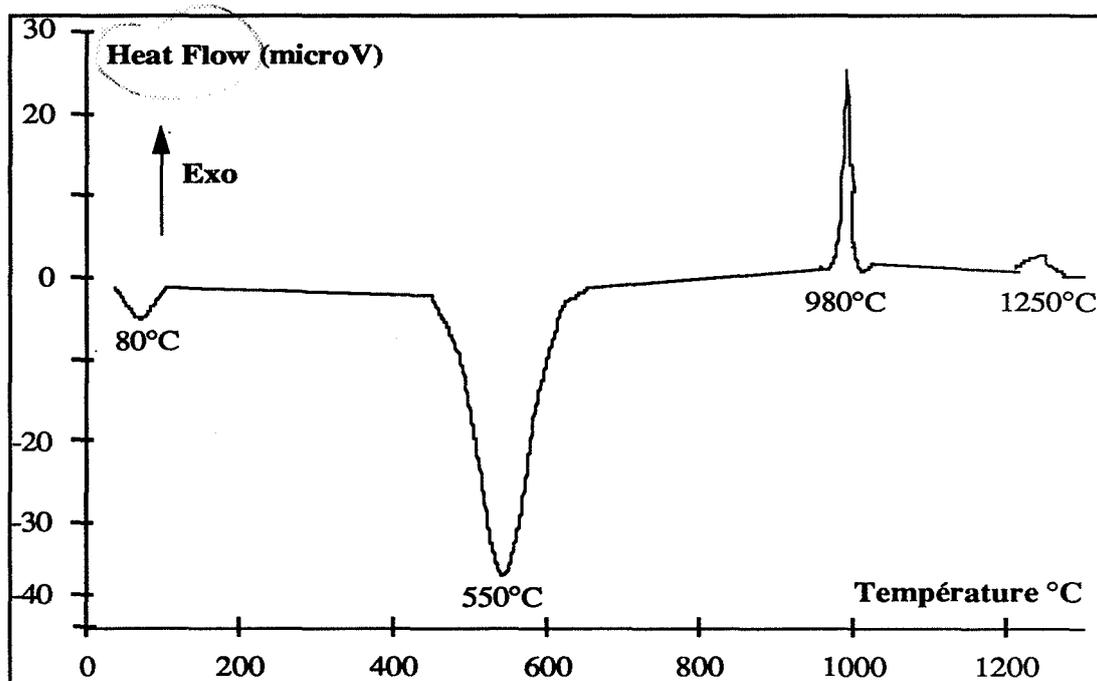
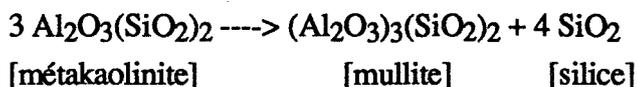


Figure {18} : Courbe ATD d'une kaolinite

Le premier phénomène exothermique apparaît à des températures plus basses et est moins énergétique pour les kaolinites mal cristallisées (la surface du pic est plus faible). La surface du premier pic exothermique rapportée à la teneur en kaolinite ou surface spécifique de recristallisation "A" est un indice de cristallinité de la kaolinite :

$$A = \frac{S}{X} \text{ [en mV * sec par g de métakaolinite]}$$

avec : S surface du pic exothermique en mV * sec ;

X pourcentage massique de la kaolinite dans le kaolin.

Plus la valeur de "A" est élevée, plus la kaolinite est bien cristallisée.

2.3.2 Cristallinité des kaolinites

Les indices de cristallinité ont été appliqués aux kaolinites des six kaolins sélectionnés. Les résultats sont regroupés dans le tableau (4) où figurent ,aussi, le nombre de raies de diffraction X attribuables à la kaolinite.

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
nombre de raies attribuables à la kaolinite	23	26	25	26	24	18
Ic	1,25	1,07	1,25	*	0,62	*
P2	1	1,02	0,96	0,92	0,93	0,91
A (mV * sec par g de kaolinite)	70	79	70	56	64	56

* : l'indice de Hinckley n'a pas pu être mesuré sur les kaolinites associées aux kaolins K4 et K5, ces deux kaolins étant trop riches en quartz.

Tableau (4) : Indices de cristallinité des kaolinites

Les résultats de la diffraction des rayons X montrent :

- la bonne cristallinité des kaolinites associées aux kaolins primaires K1, K2 et K3 (Ic>1),
- la cristallinité médiocre des kaolinites associées aux deux kaolins secondaires K5 (Ic<1) et K6 (peu de raies attribuables à la kaolinite).

Les deux indices P2 et A sont fortement corrélés voir figure {19} et conduisent au même classement de cristallinité.

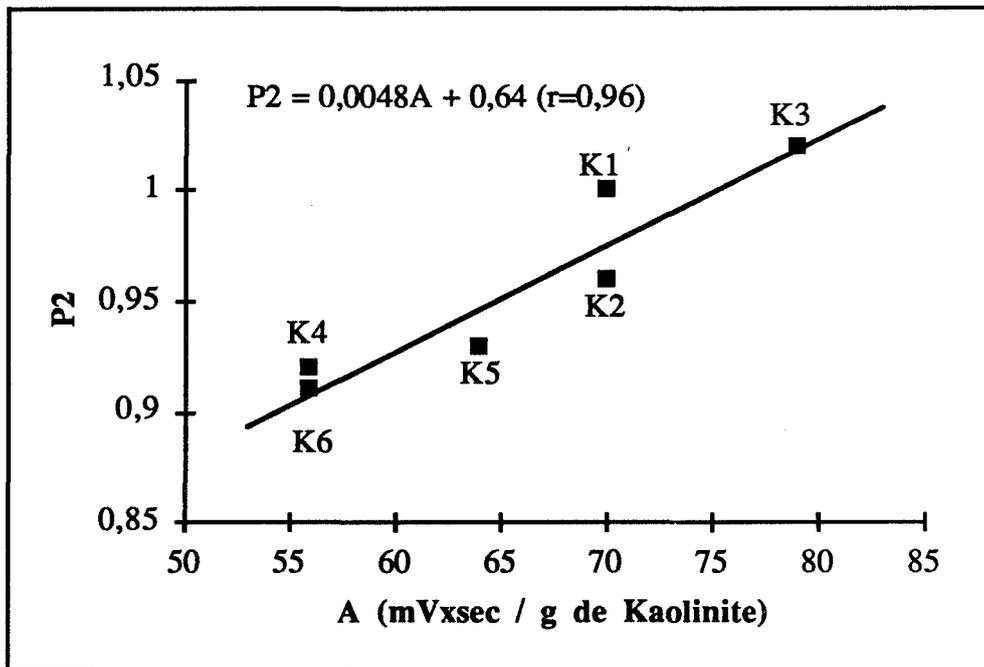


Figure {19} : Corrélation P2-A

Le classement de cristallinité est le suivant:

- une kaolinite très bien cristallisée, la kaolinite du kaolin primaire K3,
- deux kaolinites bien cristallisées, les kaolinites des kaolins primaires K1 et K2,
- une kaolinite de cristallinité moyenne, la kaolinite associée au kaolin secondaire K5,
- deux kaolinites mal cristallisées, les kaolinites des kaolins secondaires K4 et K6.

Le classement de cristallinité basé sur l'indice infrarouge "P2" et sur l'indice ATD "A" semble cohérent dans la mesure où l'on retrouve que les kaolinites d'origine primaire sont mieux cristallisées que les kaolinites d'origine secondaire. Ce classement est en accord globalement avec les résultats de la diffraction des rayons X. Toutefois, un doute subsiste sur le positionnement de la kaolinite K4 : "P2" et "A" la classent parmi les kaolinites très mal cristallisées alors que son diagramme de diffraction X est riche en raies de kaolinite. Le niveau de cristallinité de K4 est certainement plus proche de celui de K5 que de celui de K6.

2.4 Analyse Morpho-Granulométrique

2.4.1 Observations Microscopiques des textures

Les six kaolins ont été observés au microscope électronique à balayage, différentes photos à des grossissements allant de 2500 à 100000 ont été réalisées.

On retrouve pour les six produits un assemblage de cristaux sous forme de plaquettes plus ou moins hexagonales de dimensions principales différentes (voir photo 1).

On distingue trois groupes principaux de plaquettes :

- le groupe des plaquettes allant de 7 à 12 microns (photos 2,3 et 4),
- le groupe des plaquettes allant de 1 à 5 microns (photos 5 et 6),
- le groupe des plaquettes submicroniques inférieures au micron (photos 7 et 8).

Le mode d'assemblage de ces plaquettes est un empilement en "piles d'assiettes" typique des kaolinites (voir photo 9) :

- les petites plaquettes se trouvent sur les grandes,
- les empilements se font dans toutes les directions de l'espace,
- les empilements peuvent s'agencer en agrégats allant de 20 à 30 microns.

Toutefois, il existe des différences entre les six kaolins :

- les kaolins d'origine primaire K1, K2 et K3 sont les seuls à posséder le groupe de plaquettes allant de 7 à 12 microns. Parmi ces trois kaolins, on distingue :

- le kaolin K2 pour sa proportion élevée de grandes plaquettes (photo 3).
- le kaolin K3 pour sa proportion élevée de plaquettes submicroniques (photo 10). Ce kaolin est aussi caractérisé par la présence de "book" révélateur d'un processus d'altération météorique (photo 11) .

- les kaolins d'origine secondaire ne contiennent pratiquement pas de grandes plaquettes :

- le kaolin K6 n'est pratiquement constitué que de plaquettes submicroniques. On a du mal à trouver des plaquettes dont la dimension principale est supérieure à 0,7 micron (photo 12) .
- les populations de plaquettes microniques des kaolins K4 et K5 sont sensiblement différentes. On a du mal à trouver pour le kaolin K4 des plaquettes dont la dimension principale est supérieure à 3 microns (photo 6) alors que pour le kaolin K5 les plaquettes dont la dimension principale est supérieure à 5 microns sont nombreuses (photo 5).

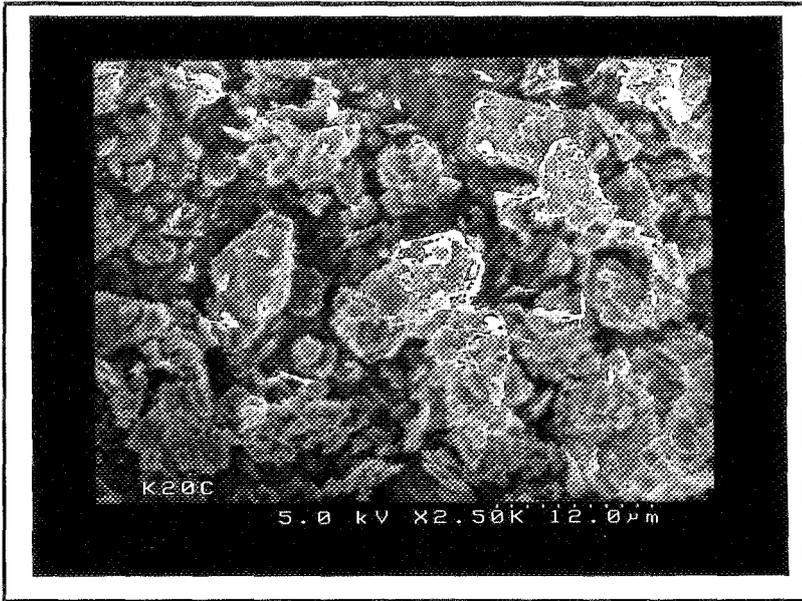


Photo 1

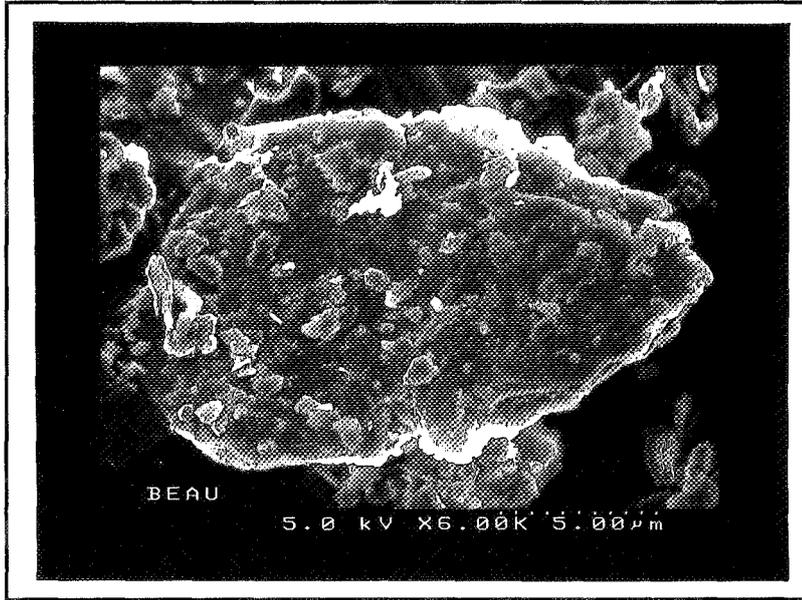


Photo 2



Photo 3

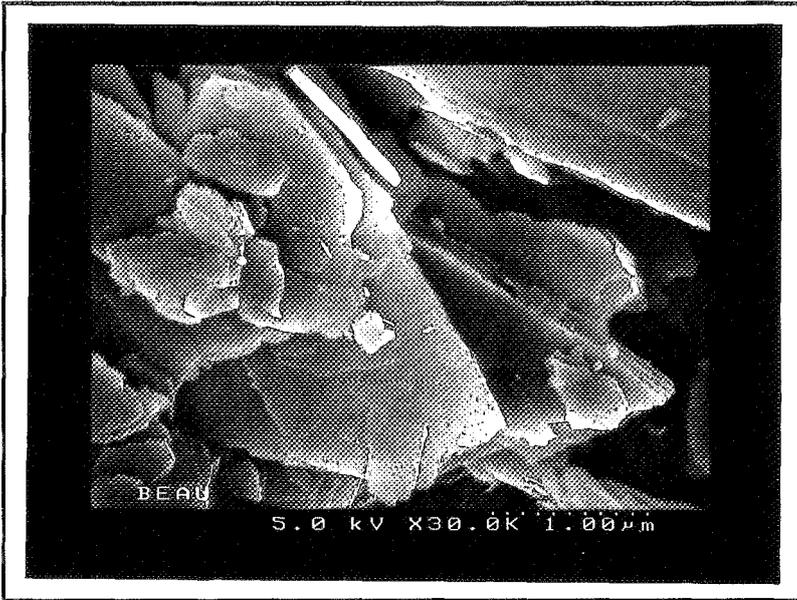


Photo 4

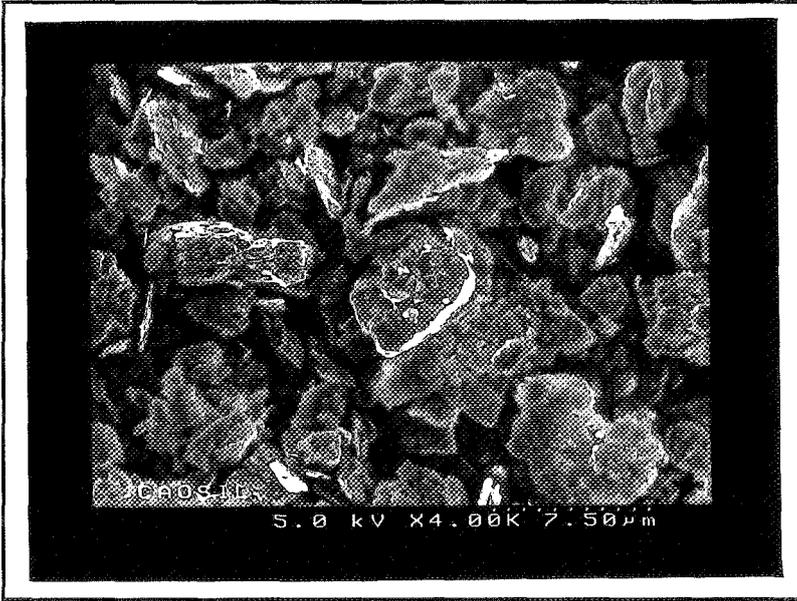


Photo 5

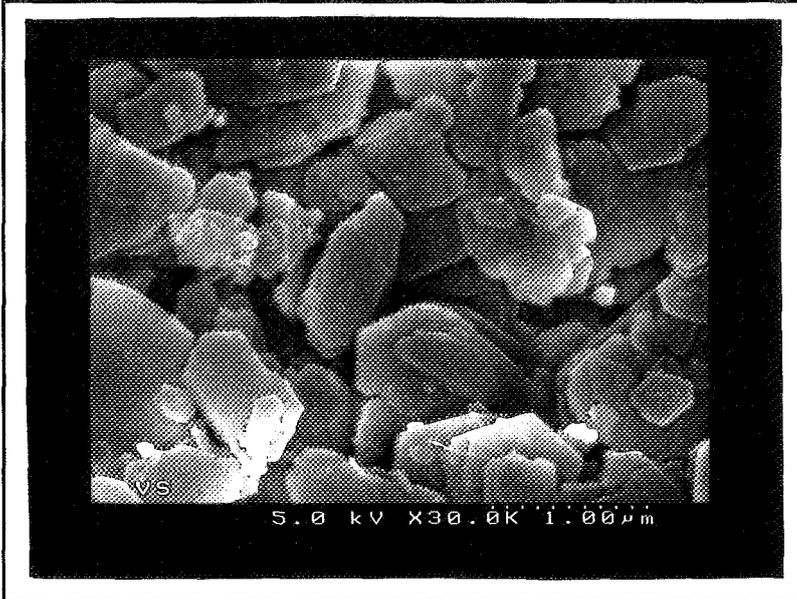


Photo 6

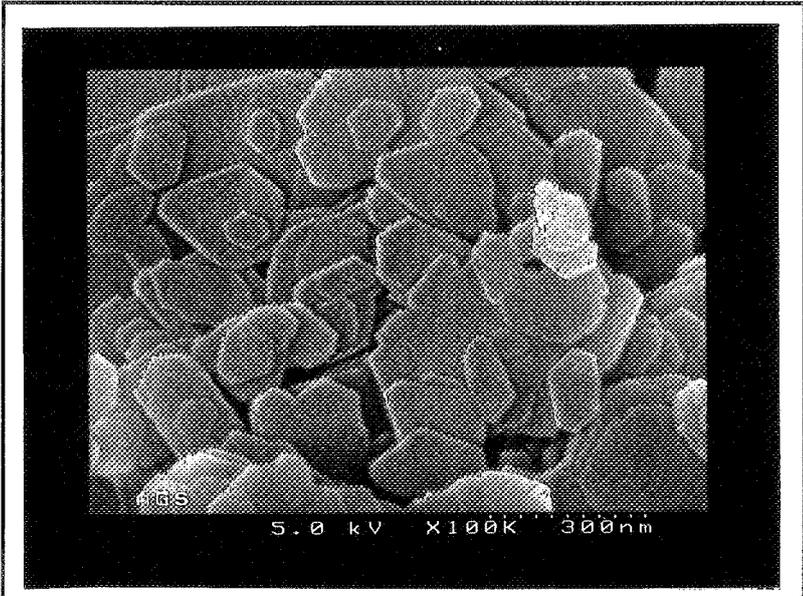


Photo 7

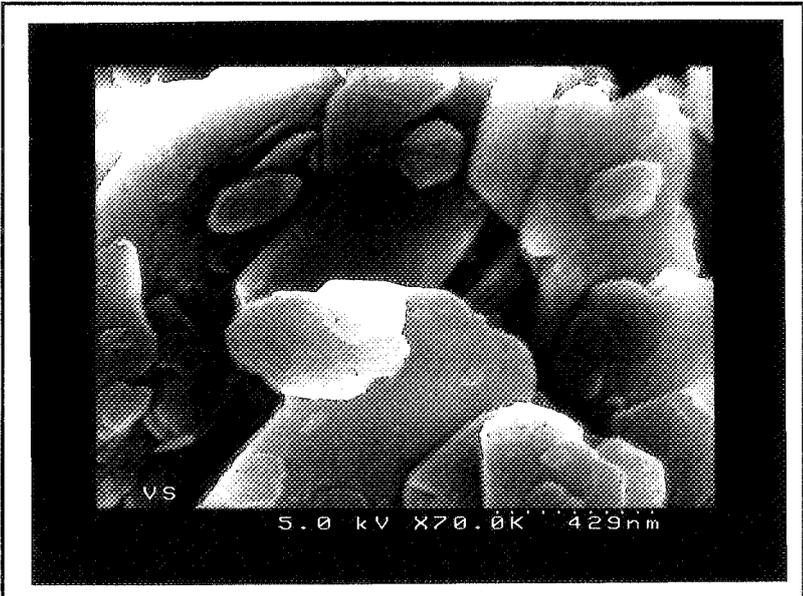


Photo 8

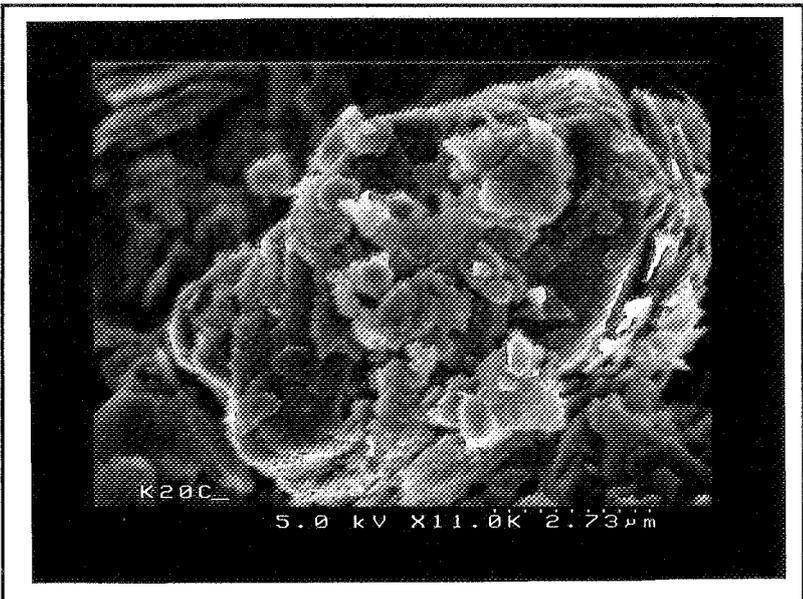


Photo 9

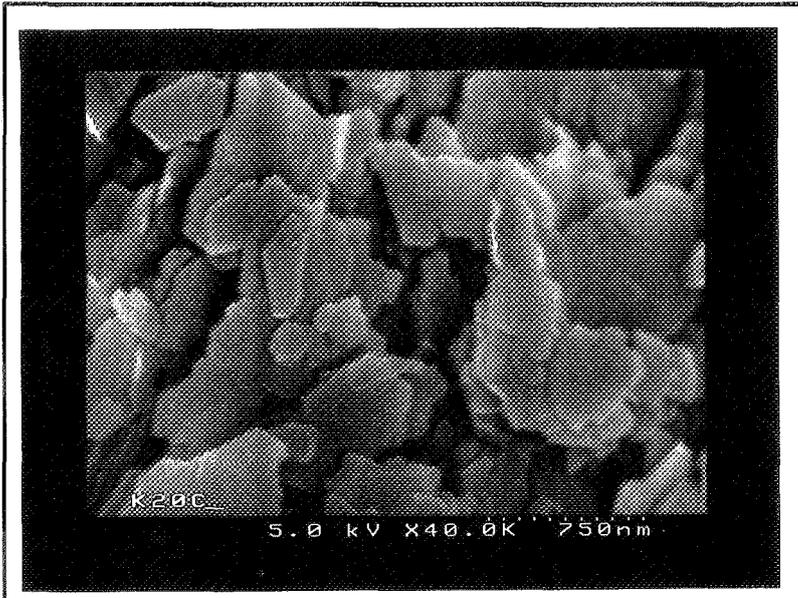


Photo 10

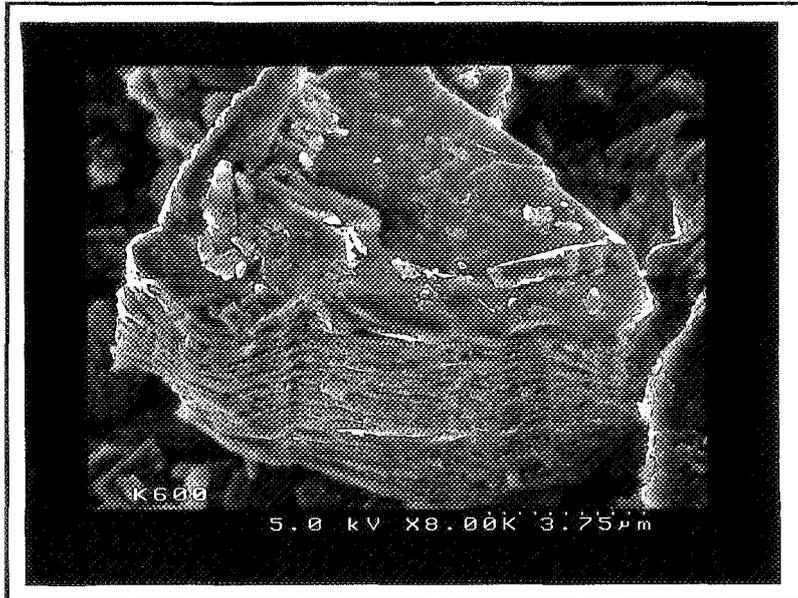


Photo 11

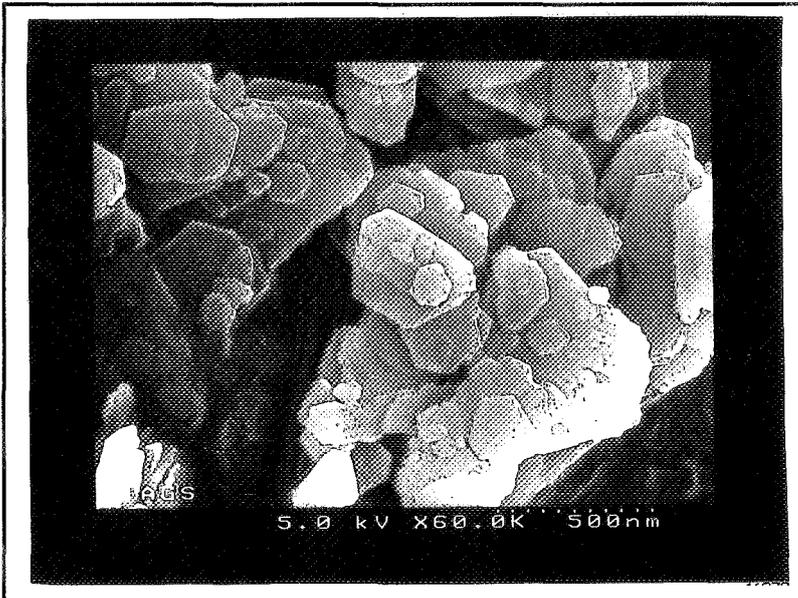


Photo 12

2.4.2 Mesure de la distribution granulométrique

Les distributions granulométriques des six kaolins ont été mesurées en utilisant un Granulomètre Laser Coulter LS 130.

2.4.2.1 Principe de la mesure et protocole expérimental

Le principe de la mesure est d'évaluer la dimension d'une particule en étudiant la figure de diffusion d'une source lumineuse monochromatique de cette particule.

Les figures de diffusion obtenues sont traitées par un algorithme de calcul qui suppose que :

- les composantes de diffusion autres que la diffraction (réflexion et réfraction) sont nulles,
- les particules sont sphériques.

La première hypothèse n'est réellement rigoureuse que pour des particules sphériques dont le diamètre est supérieur à un micron. Toutefois, le dispositif optique du granulomètre Coulter LS 130 permet de faire des mesures dans la gamme [0,1-1 μ]. Dans cette gamme de mesure, la composante réfraction n'est plus négligeable ce qui conduit à une surestimation des fines particules.

La deuxième hypothèse implique que pour des particules non sphériques comme des plaquettes, la dimension calculée est équivalente à un diamètre équivalent de surface projetée qui va dépendre de l'orientation des plaquettes au moment de la mesure.

Bien que les kaolinites se présentent sous la forme de plaquettes individuelles ou d'agglomérats de plaquettes et que nombre de ces plaquettes ont des dimensions principales inférieures au micron, on a quand même décidé d'utiliser toute la gamme de mesure du granulomètre de 0,1 à 900 microns.

Ces mesures ne pourront pas être considérées comme des mesures absolues, mais plutôt comme des mesures comparatives entre les différents kaolins. Chaque fois que cela sera possible, on essaiera de valider la pertinence de ces mesures par d'autres techniques comme la microscopie et l'isotherme d'adsorption BET.

Les mesures granulométriques ont été effectuées dans des conditions "dispersantes" :

- le liquide porteur contient un agent dispersant : un mélange d'hexamétaphosphate de sodium et de carbonate de sodium,
- les ultrasons ont été utilisés pendant la mesure.

2.4.2.2 Distributions en volume

Les distributions granulométriques en volume des six kaolins sont présentées sur les figures {20} et {21}. Les valeurs des d50, d90 et d10 sont regroupées dans le tableau (5).

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
d10 (µm)	1,61	1,97	1,46	1,65	0,91	0,418
d50 (µm)	6,98	9,76	6,56	5,89	3,90	3,03
d90 (µm)	26,37	31,51	28,17	15,66	13,31	11,19

Tableau (5) :

Caractéristiques des distributions granulométriques en volume des kaolins

Les caractéristiques du tableau (5) permettent d'effectuer un premier classement granulométrique :

- les kaolins primaires K1, K2 et K3 apparaissent comme les kaolins les plus "gros", leurs d50 et d90 sont les plus élevés. Les valeurs très élevées du d10 qui sont le double de celles des autres kaolins confirment la présence dans ces produits de grandes plaquettes de kaolinites et de micas.

- les kaolins secondaires K4 et K6 apparaissent comme les kaolins les plus "fins", leurs d50 et d10 sont les plus faibles. Ce classement est confirmé par les observations microscopiques, à savoir : le kaolin K6 n'est pratiquement constitué que de plaquettes submicroniques et le kaolin K4 n'a pratiquement pas de plaquettes dont la dimension principale est supérieure à trois microns.

- le kaolin K4 apparaît comme un produit à granulométrie intermédiaire qui est surtout caractérisé par l'absence de plaquettes de kaolinites de grandes dimensions.

La présence dans tous les kaolins d'une population de plaquettes submicroniques observée au microscope électronique à balayage nous amène à utiliser un mode de représentation en surface de la distribution afin d'évaluer l'importance des "fines".

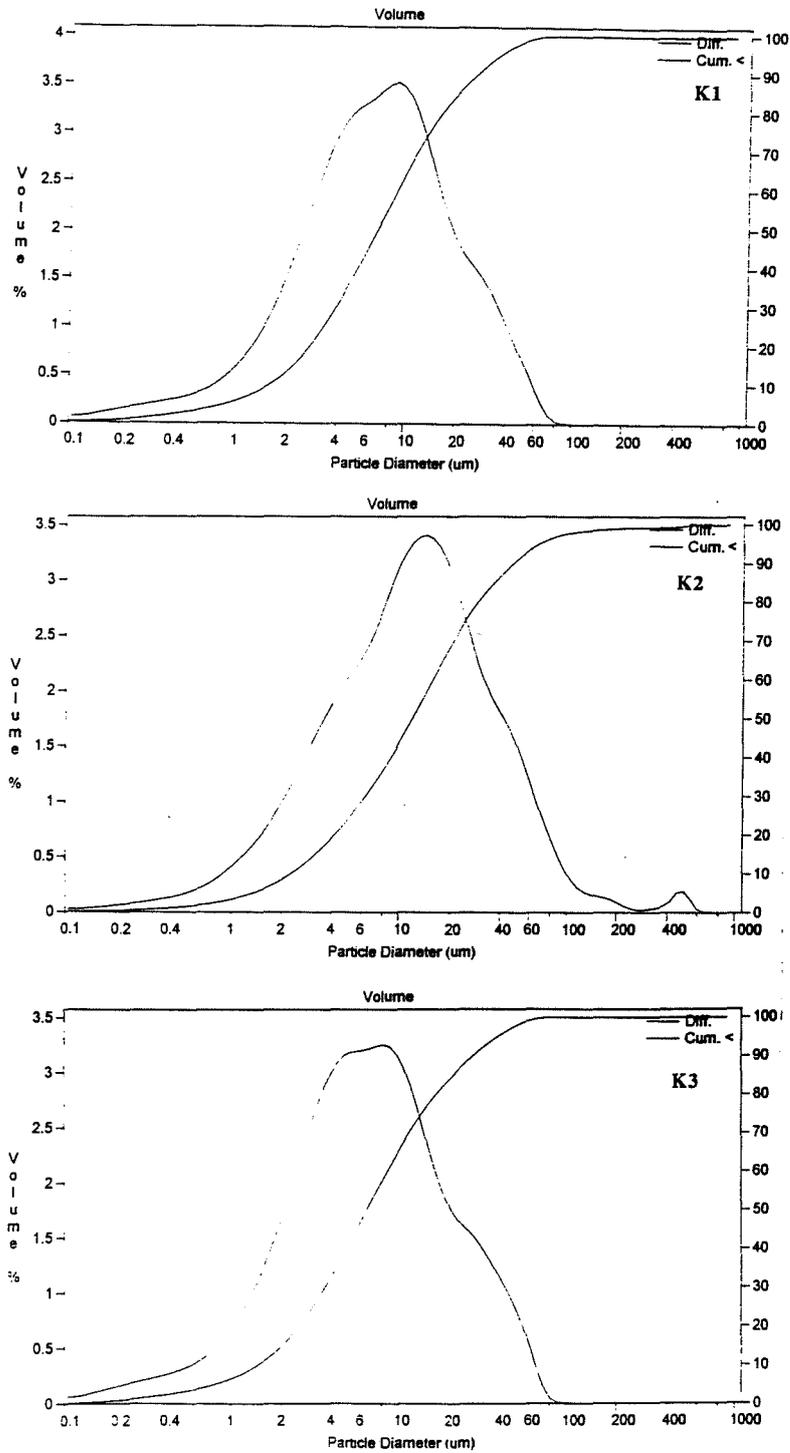


Figure {20} : Distributions granulométriques en volume des kaolins K1, K2 et K3

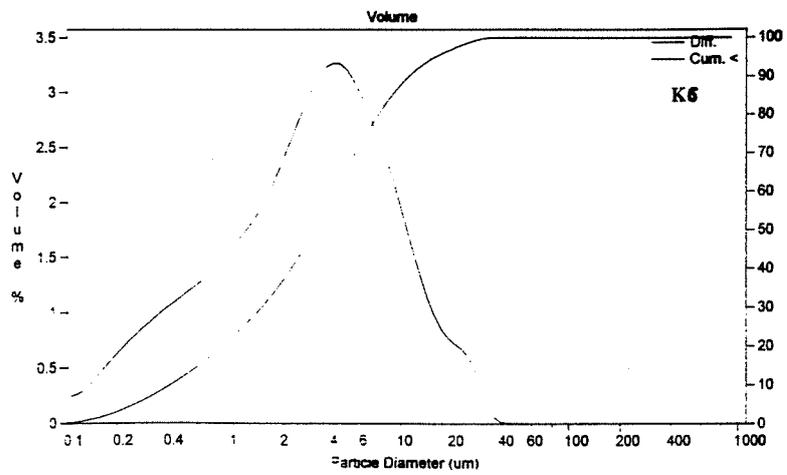
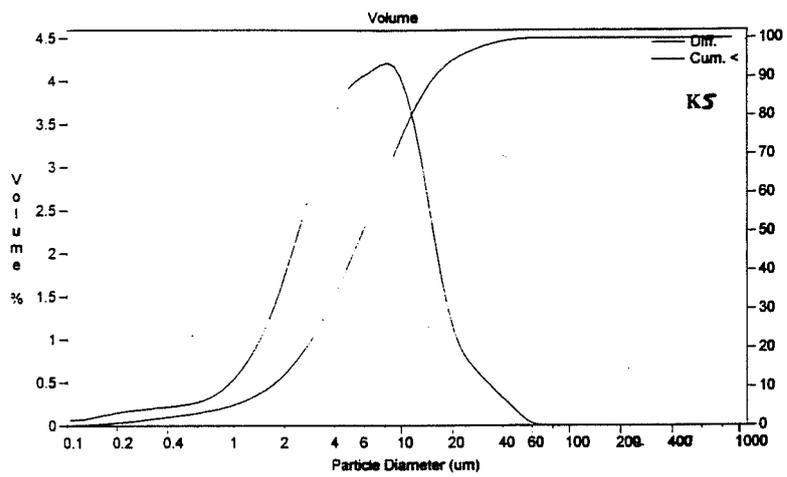
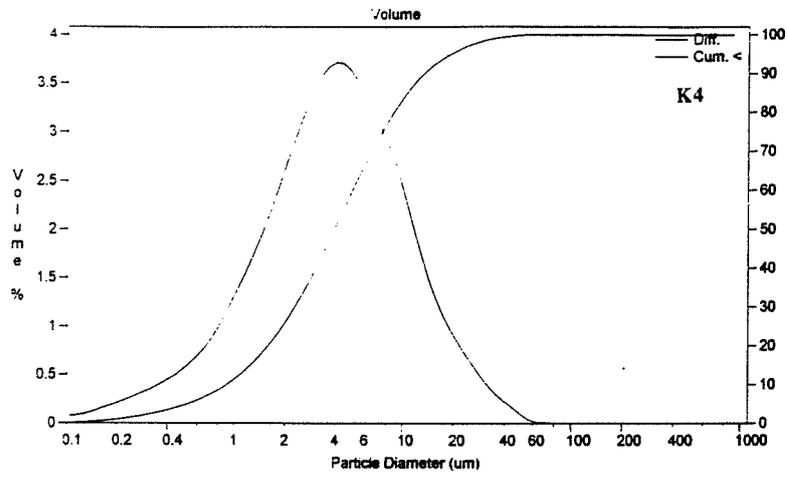


Figure {21} : Distributions granulométriques en volume des kaolins K4, K5 et K6

2.4.2.3 Distributions en surface

Les distributions en surface des six kaolins sont représentées sur les figures {22} et {23}. Contrairement aux distributions en volume, les distributions en surface mettent en évidence la caractéristique polydispersée des kaolins. On identifie au maximum trois populations (distribution du kaolin K2) :

- une population centrée sur 0,2 micron, majoritaire dans le kaolin secondaire K6 et représentative d'une distribution de plaquettes submicroniques. Cette population apparaît dans tous les kaolins,
- une population centrée sur 10 microns environ identifiée surtout sur le kaolin K2 et représentative d'une distribution de grandes plaquettes de kaolinite et de plaquettes de micas. Cette population n'est plus représentée que par un simple épaulement dans les kaolins K3 et K1,
- une population centrée sur 3 microns majoritaire dans le kaolin K5 et représentative d'une population de plaquettes de dimension moyenne (1 à 5 microns). Cette population est présente dans les six kaolins. Pour le kaolin K4 elle est centrée sur un micron environ.

La représentation en surface illustre bien le caractère polydispersé de la distribution granulométrique des kaolins. Elle permet d'identifier les différentes populations de plaquettes. A chaque population de plaquette on peut associer une distribution dont :

- la valeur centrale est représentative de la dimension principale du type de plaquettes qui constitue la population.
- la surface de la distribution est représentative de l'importance de la population dans le kaolin.

2.4.3 Mesure de la surface du kaolin

La surface totale accessible d'une poudre est la somme de la surface externe des grains et de la surface interne qui constitue la porosité ouverte.

Un kaolin, argile dont le principal constituant est la kaolinite, va se présenter sous la forme d'une distribution d'agglomérats poreux de plaquettes dont il va falloir mesurer la surface totale accessible ainsi que la surface externe si l'on veut mesurer le niveau d'agglomération.

La surface totale accessible " S_{tot} " correspond à la surface totale développée des plaquettes de kaolinite. Cette surface pourra être approchée par la surface spécifique déduite de l'isotherme d'adsorption BET. Les échantillons sont dégazés sous vide à 100°C pendant 8 heures. L'adsorbant utilisé est l'azote.

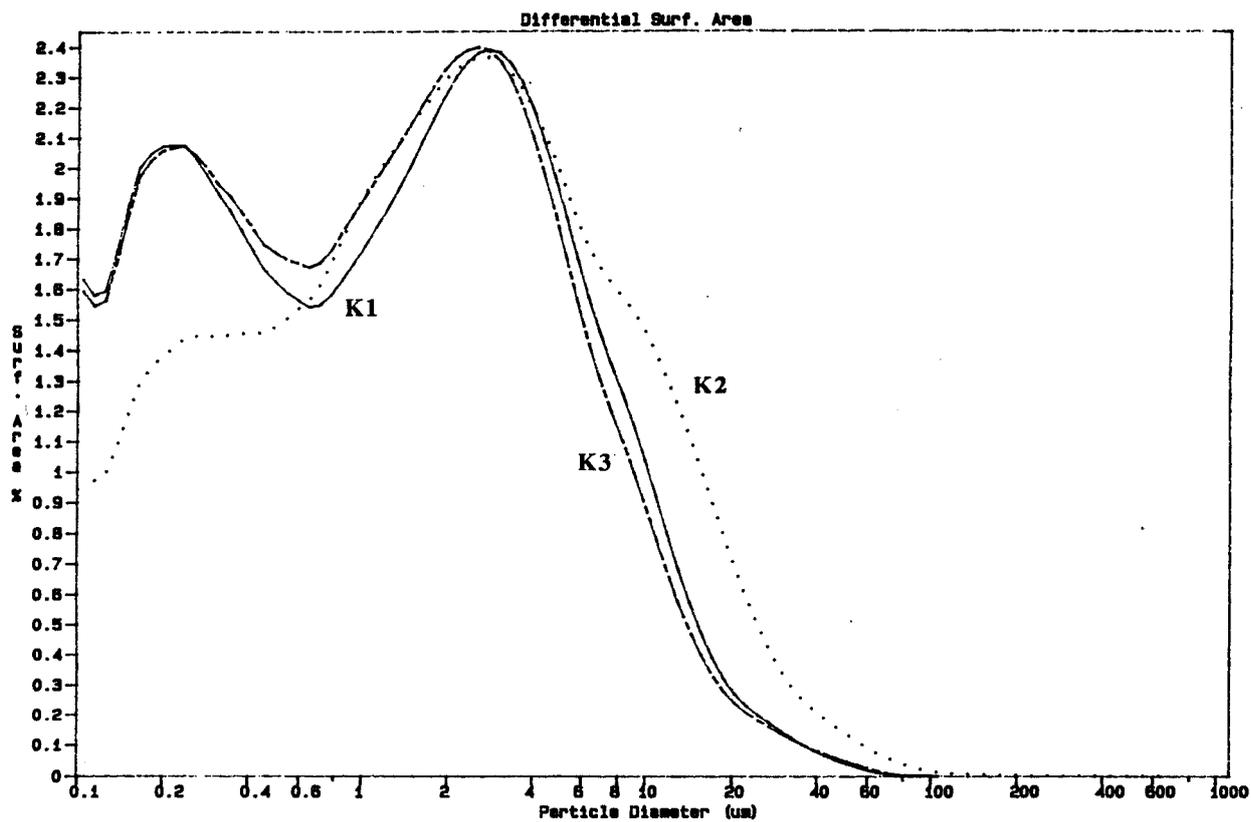


Figure {22} : Distributions granulométriques en surface des kaolins K1, K2 et K3

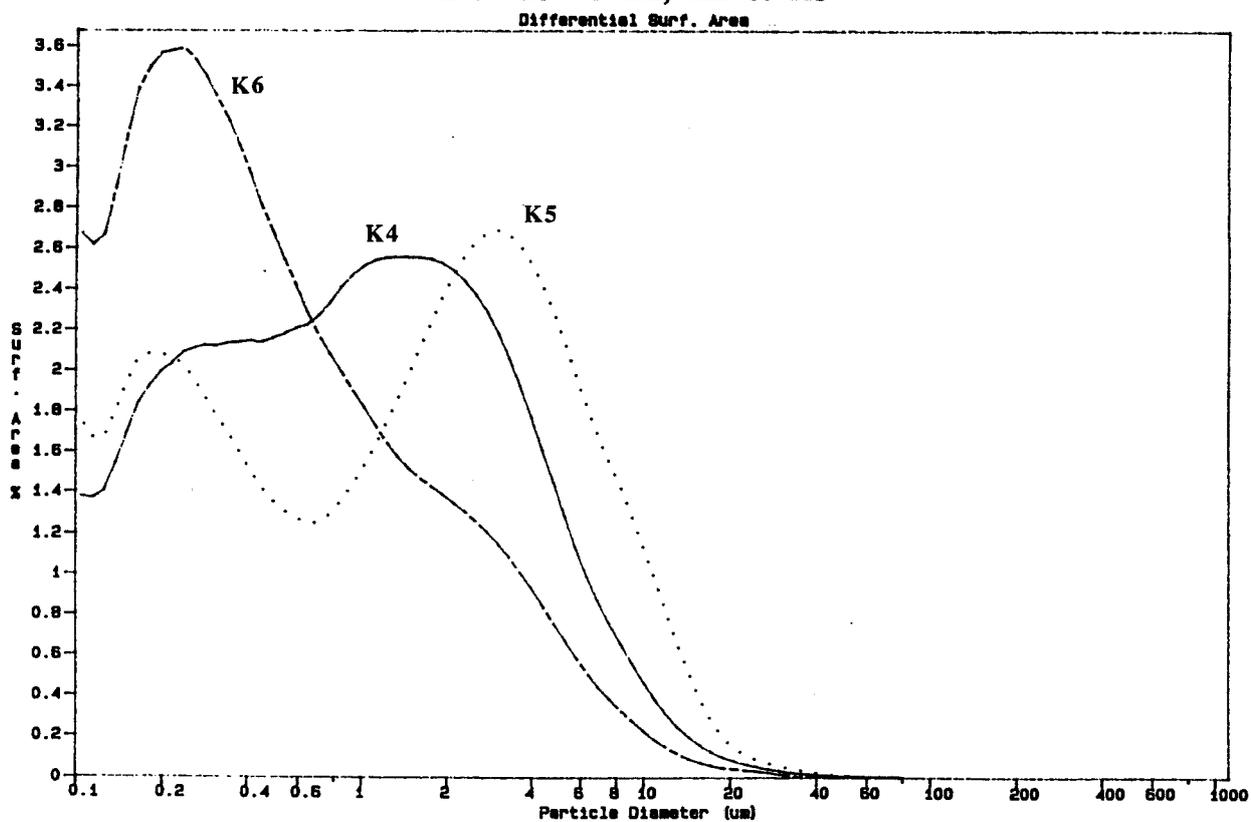


Figure {23} : Distributions granulométriques en surface des kaolins K4, K5 et K6

La surface externe "S_{ext}" correspond à la surface externe de l'ensemble des grains lorsqu'ils sont isolés les uns des autres. Cette surface peut être déduite de la distribution granulométrique mesurée dans des conditions "dispersantes". Elle est calculée en considérant que les grains sont sphériques. Or les grains de kaolin sont soit des plaquettes individuelles, soit des agglomérats de plaquettes. Comme pour la mesure de la distribution granulaire, il faudra considérer la mesure de la surface externe comme une mesure comparative et non pas comme une mesure absolue. Le calcul de la surface externe nécessite la connaissance de la densité du kaolin, on a utilisé une valeur de 2,6 g par cm³.

Les valeurs de surfaces totales et de surfaces externes sont regroupées dans le tableau (6).

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
S _{ext} (m ² par g)	0,78	0,63	0,82	1,21	0,82	2,03
S _{tot} (m ² par g)	8,1	8,1	12,7	14,3	13,5	22

Tableau (6) : Surfaces externes et totales des kaolins

La surface externe est faible devant la surface totale ce qui confirme l'existence d'agglomérats poreux de plaquettes.

Pour les kaolins K2, K4 et K6 on obtient le même classement de "finesse" que l'on utilise la surface totale ou la surface externe :

- le kaolin primaire K2 est le plus "grossier" c'est aussi celui qui contient la plus forte proportion de plaquettes de grande dimension,
- les kaolins secondaires K4 et K6 sont les plus "fins", K6 est le kaolin qui n'est constitué que de plaquettes submicroniques.

Par contre, les kaolins K1, K3 et K5 présentent la même surface externe pour des surfaces totales différentes, respectivement 8, 13 et de nouveau 13 m²/g.

- les kaolins K3 et K4 ont un niveau d'agglomération supérieur à celui du kaolin K1.

2.4.4 Indice d'agglomération

L'indice d'agglomération d'un kaolin peut être défini comme le rapport de la surface intragranulaire "S_{int}" sur la surface totale "S_{tot}" :

$$f = \frac{S_{int}}{S_{tot}} = 1 - \frac{S_{ext}}{S_{tot}} \quad (f \text{ en } \%)$$

- un indice de "zéro" correspond à un kaolin qui ne serait constitué que de plaquettes individuelles ($S_{ext}=S_{tot}$);
- un indice de "un" correspond à un kaolin totalement aggloméré ($S_{tot} \gg S_{ext}$).

Les indices d'agglomération "f" des six kaolins sont répertoriés dans le tableau (7).

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
f (%)	90,4	92,3	93,5	91,4	93,9	90,8

Tableau (7) : Indices d'agglomération des kaolins

Les kaolins K3 et K4 sont les plus agglomérés : leur surface totale est grande devant leur surface externe.

L'indice "f" rapport de la surface intragranulaire sur la surface totale est ,aussi, un indicateur de porosité intragranulaire. Bien que le calcul de la surface externe suppose que les grains soient sphériques, les valeurs de porosité intragranulaire obtenues par cette méthode recourent celles obtenues par Camp, T.R. [37] qui a mesuré pour des alumines fines et des argiles une gamme de porosité intragranulaire comprise entre 0,78 et 0,99.

2.5 Conclusion

A partir des différentes caractérisations chimique, minéralogique, cristallographique et morpho-granulométrique , on peut regrouper en deux familles les six kaolins retenus :

- les kaolins d'origine primaire, K1, K2 et K3 qui possèdent :

- un bon niveau de cristallinité,
- des teneurs élevées en muscovite,
- une granulométrie plutôt "grossière" caractérisée par une population importante de plaquettes de grandes dimensions (plaquettes dont la dimension principale est supérieure à cinq microns).

Le kaolin K3 constitue une exception dans ce classement : la présence d'une importante population de plaquettes submicroniques ainsi que la présence de "books" nous laissent penser qu'il a subi des processus d'altération météoriques.

- les kaolins d'origine secondaire, K4, K5 et K6 qui possèdent :

- une cristallinité médiocre,
- des teneurs en quartz élevées,
- des granulométries "fines" caractérisées par une population de plaquettes microniques voire submicroniques.

Le kaolin K6 constitue une exception dans ce classement : il n'est pratiquement constitué que de plaquettes submicroniques très mal cristallisées.

Il s'agit d'un kaolin issu d'un gisement secondaire de type "physico-chimique".

La kaolinite de ces kaolins se présente sous la forme de plaquettes individuelles et d'agglomérats de plaquettes dont on peut mesurer le niveau d'agglomération à partir du rapport entre la surface interne et la surface totale de la poudre.

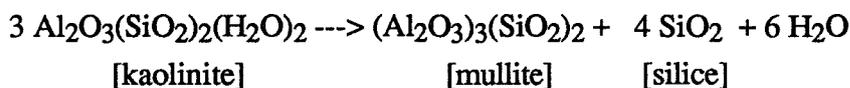
Deux kaolins ont des niveaux d'agglomération particulièrement élevés :

- le kaolin K3 pour lequel on peut supposer qu'une fraction importante de la population de plaquettes submicroniques est agglomérée,
- le kaolin K4 pour lequel on peut associer le fort niveau d'agglomération à une teneur élevée en kaolinite.

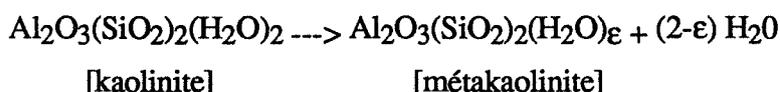
PARTIE I CHAPITRE 2 : OBTENTION ET CARACTERISATION DES METAKAOLINS

I-2 INTRODUCTION

La déshydroxylation de la kaolinite, silico-aluminate hydraté, conduit pour des températures supérieures à 1200°C à un mélange de deux corps purs : la mullite et une forme allotropique de la silice :



Cette transition se traduit dans le domaine de température compris entre 500 et 900°C par la déshydroxylation partielle de la kaolinite et la formation d'un composé intermédiaire que l'on appelle la métakaolinite :



La métakaolinite est le composé obtenu pour un taux de déshydroxylation de 88% environ et a une composition stoechiométrique du type : $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_{0,24}$.

La déshydroxylation de la kaolinite avec formation de métakaolinite est un phénomène de décomposition endothermique que l'on peut facilement caractériser à l'aide de l'analyse thermique différentielle (figure {19}). Cette décomposition s'accompagne d'un phénomène d'effondrement du réseau cristallin de la kaolinite : on passe d'une phase cristallisée (la kaolinite), à un système "désordonné" (la métakaolinite). Pour des températures supérieures à 900°C, la métakaolinite va perdre ses derniers hydroxyles structuraux. La perte des derniers hydroxyles coïncide avec un phénomène exothermique de recristallisation de la métakaolinite en phases transitoires que sont la silice et une phase alumineuse plus ou moins substituée en silicium ([38][39][40][41]). Ces phases vont évoluer, ensuite, vers les phases stables que sont la mullite et une forme allotropique de la silice.

La transition kaolinite-métakaolinite n'est pas seulement une transition structurale. Le traitement thermique induit des modifications granulaires : on assiste, pendant la transition, à la formation d'agglomérats poreux de plaquettes ([42][43]).

Si la transition structurale kaolinite-métakaolinite a été beaucoup étudiée, il existe assez peu de travaux concernant les conséquences de cette transition sur la distribution granulaire des plaquettes de métakaolinite. Or cette distribution granulaire sera de toute première importance pour la réaction pouzzolanique, réaction de dissolution précipitation en milieu aqueux.

Dans ce chapitre, après avoir présenté une synthèse des principaux travaux concernant la transition structurale kaolinite-métakaolinite, on fera un choix de traitement thermique d'obtention des métakaolins. Ensuite, on s'intéressera, plus particulièrement, aux modifications de la distribution granulaire induites par ce traitement thermique.

I-2 1 LA TRANSITION KAOLINITE-METAKAOLINITE : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Un des premiers modèles visant à expliciter la déshydroxylation de la kaolinite a été proposé par Brindley et Nakahya [44]. Le mécanisme est présenté sur la figure {24} :

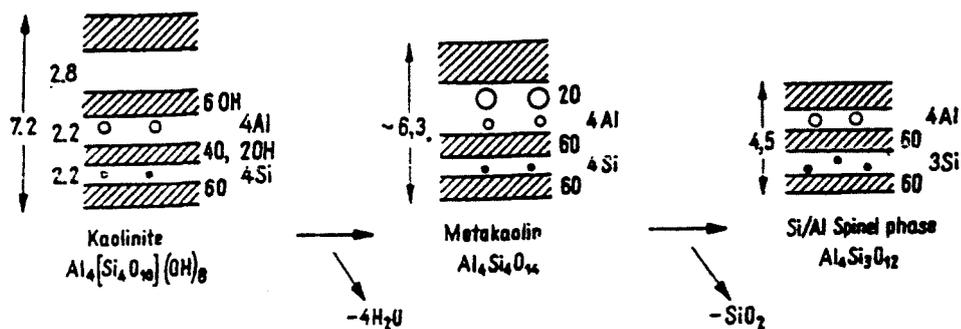


Figure {24} : Déshydroxylation de la kaolinite d'après Brindley et Nakahya [44]

Il comprend :

- une élimination de quatre hydroxyles par maille du réseau,
- le passage d'aluminium six fois coordonné (aluminium octaédrique) en aluminium trois fois coordonné (aluminium tétraédrique),
- une diminution du paramètre de maille suivant l'axe c.

Mais ce modèle demeure imparfait et il souffre principalement de deux défauts. D'abord sa "régularité", un tel type de structure ne peut correspondre au diagramme de diffraction X de la métakaolinite qui présente un anneau de diffraction caractéristique d'un solide "désordonné". Ensuite, il ne prend pas en compte les hydroxyles encore présents aux hautes températures.

La nécessité de prendre en compte les hydroxyles qui persistent dans la structure de la métakaolinite a amené **Pampuch [45]** à proposer une nouvelle modélisation. Partant d'échantillons bien cristallisés et s'appuyant sur les spectres infrarouge des produits calcinés, il a établi une structure ayant les caractéristiques suivantes (figure {25}):

- un réseau du silicium constitué par un assemblage plan de tétraèdres de silice possédant une symétrie hexagonale ouverte,
- un réseau de l'aluminium englobant douze pour cent des hydroxyles structuraux et constitué par des tétraèdres disposés en coin ou liés par un sommet.

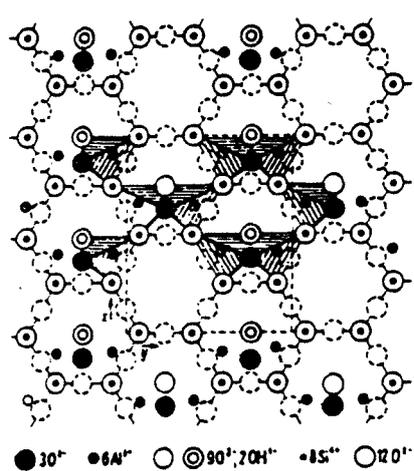


Figure {25} : Structure de la métakaolinite d'après Pampuch [45]

Ce modèle reste très schématique et présente de nombreuses imperfections. Il ne comprend pas d'aluminium six fois coordonné mis en évidence plus récemment par des techniques de résonance magnétique nucléaire. Il prévoit pour les liaisons principales Si-O et Al-O des distances de 0,162 et 0,172 nm. Or **Léonard [46]** a mesuré avec précision, grâce au calcul de la distribution radiale électronique de l'aluminium et du silicium, ces deux distances: la liaison Si-O varie de 0,164 à 0,165 nm et la liaison Al-O de 0,191 à 0,192 nm.

Fripiat [47] a mené une étude du mécanisme de déshydroxylation de la kaolinite en utilisant la résonance magnétique nucléaire du proton. Il a pu dégager deux domaines pour lesquels le mécanisme de déshydroxylation semble différent :

- tant que l'on reste inférieur à 70% de déshydroxylation, le second moment du signal RMN du proton est constant et reste égal au moment théorique calculé par Giese et Datta [48]. Ceci implique que les protons présents dans la structure sont liés à des aluminiums en position octaédrique, "vestiges" de la structure de départ.

- au delà de 70% de déshydroxylation, on met en évidence deux types d'hydroxyles :

- des hydroxyles liés à des aluminiums en position octaédrique,
- des hydroxyles liés à des aluminiums en position tétraédrique.

Reprenant les travaux de Fripiat, **Suitch** [49] a étudié le mécanisme de calcination jusqu'à 450°C. Les échantillons proviennent de la région de Kéokuk (Géorgie), ce sont des kaolinites bien cristallisées. Ils ont été calcinés pendant 24 heures à différentes températures entre 150 et 450°C degrés Celsius. Suitch a réalisé un suivi de la réaction en utilisant la spectroscopie infrarouge et la diffraction des rayons X :

jusqu'à 325°C, l'auteur n'a pas relevé de déshydratation sensible des produits. Au delà , on constate une diminution des aires des bandes de spectroscopie infrarouge des hydroxyles structuraux ainsi qu'une diminution de l'intensité du pic de diffraction X "001". Le diagramme de diffraction X reste inchangé ,sauf à 450°C , où l'on constate l'apparition d'un premier décrochement caractéristique de la métakaolinite à environ 17° (angle 2θ).

De toutes ces observations, Suitch tire la conclusion suivante :

tant que l'on reste inférieur à 40% environ de déshydroxylation, on assiste à un mécanisme de déshydroxylation hétérogène sans modifications structurales notables. Certaines cristallites se déshydratent complètement alors que d'autres gardent la structure de la kaolinite.

A cause du caractère désordonné de la métakaolinite, il est extrêmement difficile de réaliser un suivi de l'évolution structurale de la kaolinite au cours de sa calcination. Les techniques de diffraction X voire même de spectroscopie infrarouge ne donnant pas de résultats satisfaisants , **Mac-Kenzie, Brown, Meinhold et Bowden** [50] ont étudié la réaction en utilisant la résonance magnétique nucléaire de l'aluminium 27 et du silicium 29 (figure {26}).

Les auteurs ont calciné un kaolin à différentes températures jusqu'à 1450°C.

Jusqu'à 650°C, température à laquelle les pics de diffraction X de la kaolinite ont complètement disparu, on n'observe qu'une légère modification des spectres. A cette température, il reste encore 11,59% des hydroxyles structuraux et 11% à 800°C.

Ces résultats sont en accord avec les travaux précédents et notamment ceux de Pampuch qui trouvait 12% d'eau résiduelle dans la structure de la métakaolinite.

Lorsqu'on étudie le spectre du silicium, on remarque un déplacement du pic qui passe de -91,47ppm (20°C) à -102ppm (800°C) et même à -110 ppm (970°C). Ce déplacement est accompagné d'un élargissement du pic. Le déplacement traduit le passage d'une configuration plan de type (Q3) à une configuration spatiale de type (Q4) caractéristique de la silice libre. L'élargissement du pic est plus difficile à interpréter. Les auteurs pensent qu'il est dû essentiellement à l'influence du réseau de l'aluminium fortement modifié et présentant différents types d'éléments structuraux. Remarquons qu'à 540°C, il semblerait que l'on obtienne un "mélange" de structure "amorphe" (début de l'élargissement) et de kaolinite (persistance du pic à -91,47ppm). Ce résultat confirme les travaux de Suitch [49] sur le début du mécanisme de déshydratation.

Lorsqu'on étudie le spectre de l'aluminium il apparait trois pics dont deux sont attribuables à une configuration octaédrique stable (-0,6ppm) et tétraédrique stable (66,4 ppm). Le troisième pic (34,6 ou 39 ppm) a été identifié par Lambert, Millman et Fripiat [51], il s'agit d'un aluminium cinq fois coordonné.

A partir de ces différentes observations, les auteurs ont proposé une structure pour la métakaolinite (figure {27}). Ce modèle de structure est cohérent par rapport à nombre de résultats expérimentaux :

- le réseau de l'aluminium est typique d'un réseau "désordonné" et contient des aluminiums octaédriques et tétraédriques liés ou non à des hydroxyles résiduels,
- l'isolement des hydroxyles résiduels et la difficulté qu'il vont avoir à interagir expliquent leur stabilité à haute température,
- le réseau des tétraèdres de silice est typique d'un réseau "désordonné" de configuration Q3 (configuration plan).

Toutefois ce modèle de structure présente un inconvénient majeur, il ne prend pas en compte l'existence d'aluminium pentavalent.

Il ressort de l'ensemble de ces travaux que la métakaolinite est une phase intermédiaire obtenue grâce à une déshydroxylation partielle de la kaolinite. La métakaolinite contient environ 11% des hydroxyles structuraux de la kaolinite.

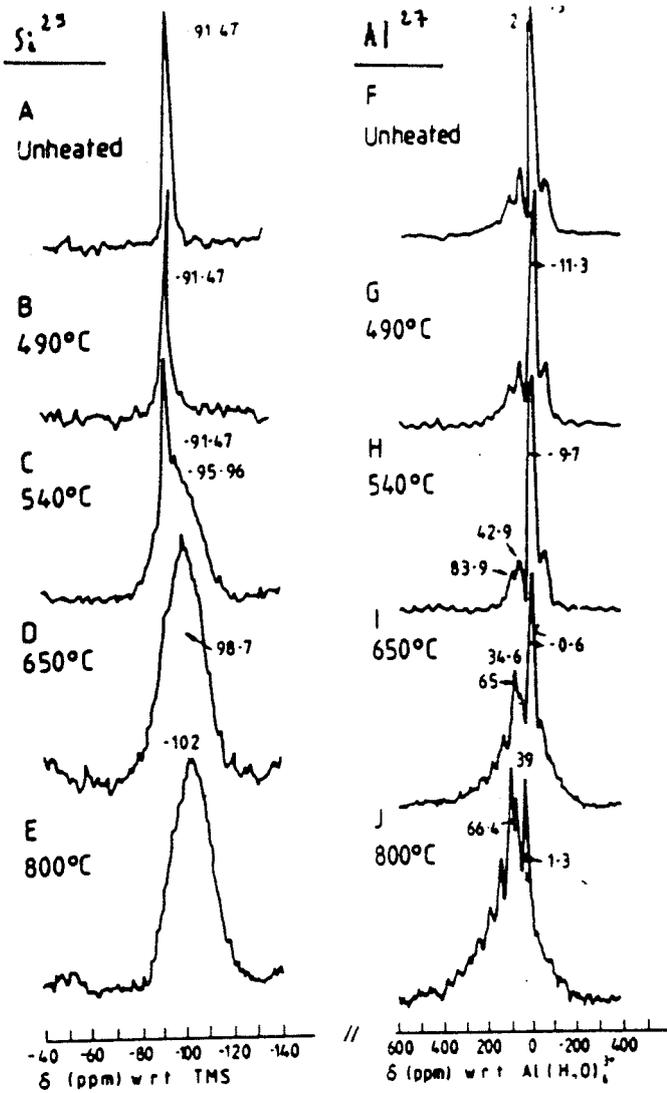


Figure {26} : Spectre RMN Al²⁷ et Si²⁹ de la kaolinite en fonction de la température d'après Mac-Kenzie et all [50]

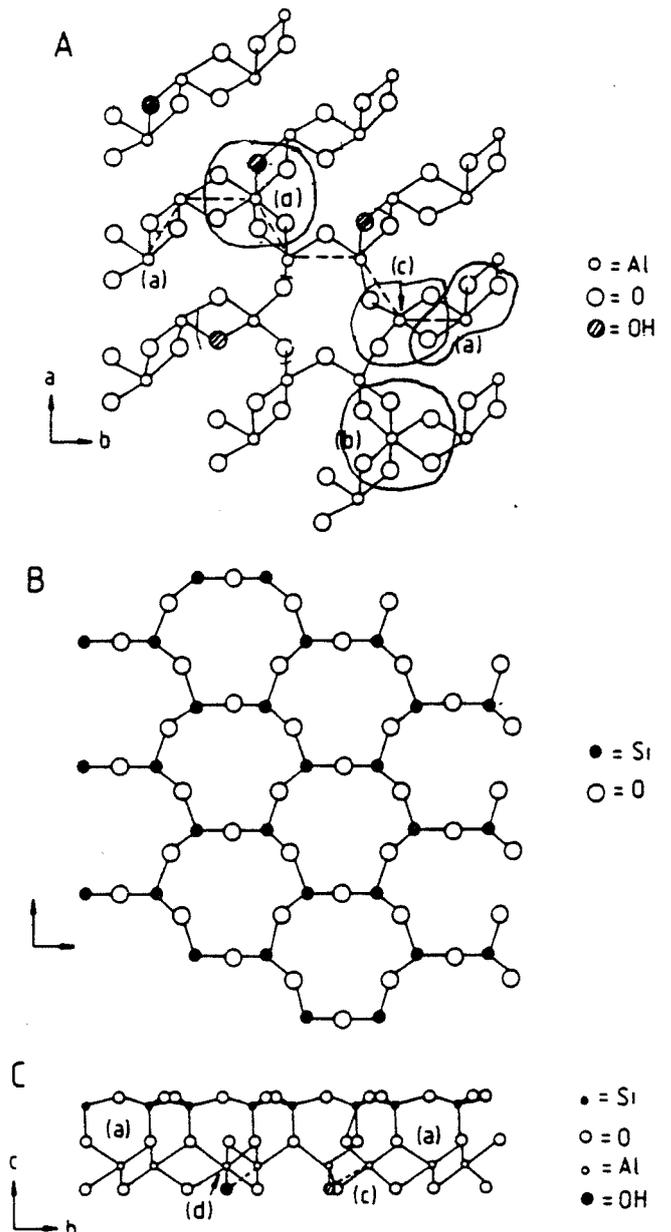


Figure {27} : Structure de la métakaolinite d'après Mac-Kenzie et all [50]

La déshydroxylation a provoqué une désorganisation du feuillet de la kaolinite. Toutefois, la structure en feuillet persiste dans la métakaolinite. Le feuillet de la métakaolinite est formé par la superposition :

- d'un réseau "alumineux" désordonné constitué d'aluminiums tétravalents, hexavalents et pentavalents. Ces aluminiums sont liés soit à des oxygènes, soit aux hydroxyles résiduels et constituent un réseau coplanaire,
- d'un réseau "siliceux" désordonné constitué par des tétraèdres de silice en configuration plane de type Q3.

Le mode d'empilement des feuillets suivant l'axe c est le même que celui de la kaolinite. Par contre, la distance inter-feuillet de la métakaolinite est inférieure à celle de la kaolinite.

I-2 2 CHOIX DU TRAITEMENT THERMIQUE

Murat et Bachiorrini [13] ont évalué la pouzzolanité de métakaolinites en mesurant la résistance à la compression de liant mixte chaux-métakaolin. Pour cela ils ont été amené à calciner des kaolins suivant différents procédés afin de synthétiser la métakaolinite. Ils sont arrivés aux conclusions suivantes :

- le meilleur procédé de calcination est celui effectué dans un four à lit fixe,
- la température optimum de calcination est 732°C. Cette température correspond à un "désordre à courte distance" maximum pour la métakaolinite et conduit à des métakaolins pour lesquels on observe un optimum de résistance à la compression du liant mixte chaux-métakaolin.

Compte tenu de ces résultats, nous avons fait le choix de traitement suivant :

- la calcination sera réalisée dans un four vertical à lit fixe de laboratoire chauffé électriquement et permettant de calciner 100g de kaolin (figure {28}),
- la température de calcination est de 735°C,
- la durée de calcination est de cinq heures,
- la barquette en céramique contenant le kaolin est introduite dans le four chaud.

Après les cinq heures de traitement, la barquette est retirée du four chaud et refroidie à l'air.

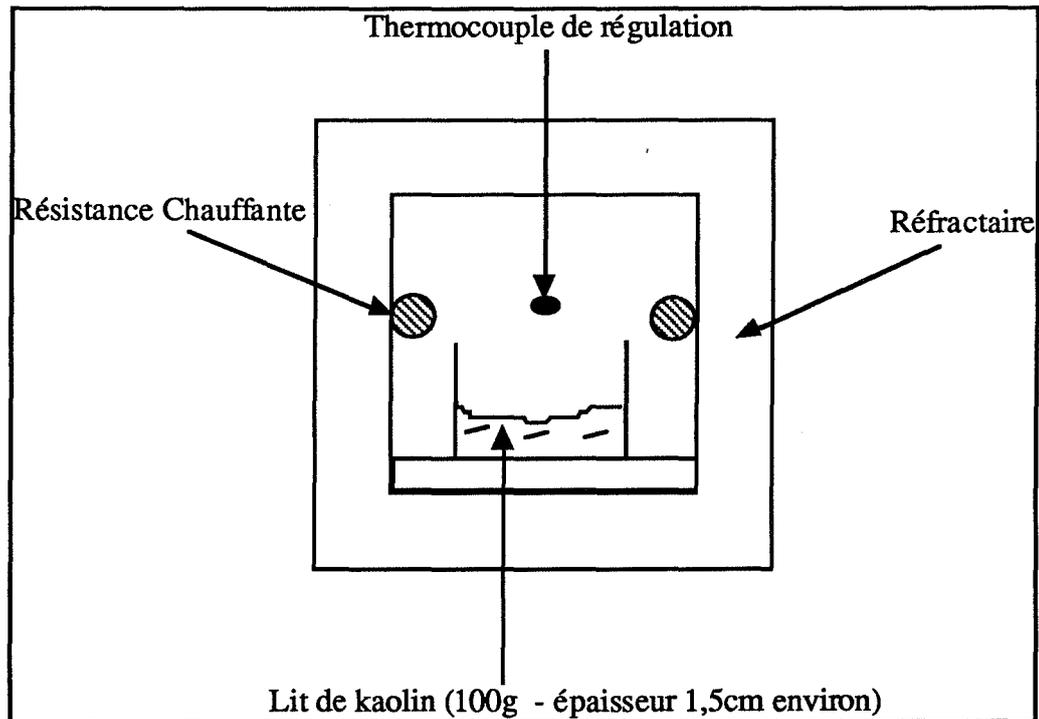


Figure {28} : Schéma du four de calcination

Ce traitement thermique noté traitement [735°C-5 heures] va être appliqué aux six kaolins sélectionnés dans le chapitre 1 de la première partie. Les six kaolins (K1 à K6) vont nous donner six métakaolins (MK1 à MK6) qu'il va falloir caractériser.

I-2 3 CARACTERISATION MINERALOGIQUE DES METAKAOLINS

Le traitement thermique [735°C-5 heures] va provoquer la déshydroxylation de la kaolinite mais peut être, aussi, une déshydroxylation partielle de la muscovite, modifiant ainsi, la composition minéralogique du kaolin. On doit prendre en compte ces modifications si l'on désire connaître le pourcentage de métakaolinite dans le métakaolin.

3.1 Taux de déshydroxylation du kaolin.

Il s'agit de mesurer les quantités d'eau structurale de la kaolinite mais ,aussi, éventuellement de la muscovite qui ont été expulsées pendant le traitement thermique.

3.1.1 Protocole expérimental

Trois coupelles dont on a mesuré le poids sec et contenant 5 grammes de kaolin sont placées pendant 15 heures dans une étuve à 80°C. A la sortie de l'étuve, les coupelles sont pesées avant leur introduction dans un four qui a été préalablement chauffé à la température de 735°C. Les coupelles sont retirées du four chaud puis introduites dans un dessiccateur où on les laisse refroidir avant de les peser à nouveau. On apprécie le taux de déshydratation du kaolin grâce à la différence des poids avant et après traitement thermique.

3.1.2 Taux de déshydratation des kaolins K1, K2 et K4

3.1.2.1 Composition de l'eau structurale

L'eau structurale du kaolin est contenue dans les deux composés hydratés majoritaires que sont la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$) et la muscovite ($(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6\text{K}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$).

Soit X et Y les pourcentages massiques respectifs de la kaolinite et de la muscovite dans le kaolin, le pourcentage massique d'eau structurale %H₂O comprenant l'eau structurale de la kaolinite et l'eau structurale de la muscovite sera égal à :

$$\%H_2O = \%H_2OKao + \%H_2OMus = X \frac{2 * 18}{258} + Y \frac{2 * 18}{796}$$

avec : 258 = masse molaire de la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$), en (g),

796 = masse molaire de la muscovite ($(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6\text{K}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$), en (g),

18 = masse molaire de l'eau (H₂O), en (g).

On a présenté dans le tableau (8) les pourcentages massiques d'eau structurale de la kaolinite et de la muscovite pour les kaolins K1, K2 et K4 ainsi que les "pertes au feu" de ces trois kaolins.

	X(%)	Y(%)	%H ₂ O _{Kao}	%H ₂ O _{Mus}	%H ₂ O	Perte au feu (PF)	$\frac{\%H_2O}{PF}$
K1	70	21	9,8	0,9	10,7	10,8	0,99
K2	76	17	10,6	0,8	11,4	11,7	0,97
K4	79	4	11	0,2	11,2	11,6	0,97

Tableau (8) : Pourcentage d'eau structurale des kaolins K1, K2 et K4

Il y a une excellente correspondance entre la perte au feu mesurée et la quantité d'eau structurale évaluée à partir de la composition minéralogique : on pourra considérer, en première approximation, que la perte au feu correspond à la quantité d'eau structurale contenue dans la kaolinite et la muscovite.

3.1.2.2 Taux de déshydroxylation des kaolins

On a regroupé dans le tableau (9) les pertes de masse des trois kaolins inhérentes au traitement thermique [735°C-5heures] . Ces pertes de masse ont été mesurées selon le protocole expérimental décrit au paragraphe II-2 3.1.1. Elles sont exprimées en pourcentage de produits secs. Trois mesures ont été systématiquement réalisées, on donne les valeurs pour les trois coupelles ainsi que la valeur moyenne.

	coupelle 1 (%)	coupelle 2 (%)	coupelle 3 (%)	moyenne (moy)	perte au feu (PF)	$\frac{\text{moy}}{\text{PF}}$
K1	9,9	10	9,9	9,9	10,8	0,92
K2	11	11	11	11	11,7	0,94
K4	10,8	10,6	10,7	10,7	11,6	0,92

Tableau (9) : Taux de déshydroxylation des kaolins K1, K2 et K4

Des taux de déshydroxylation de 92 et 94% ne peuvent pas être attribués à la seule décomposition de la kaolinite. En effet, à une décomposition de la kaolinite qui conduirait à la formation d'une métakaolinite contenant moins de 10% des hydroxyles structuraux de la kaolinite correspond des taux de déshydroxylation compris entre :

- 82% et 91% de la perte au feu pour le kaolin K1,
- 82% et 91% de la perte au feu pour le kaolin K3,
- 85% et 95% de la perte au feu pour le kaolin K4.

On est donc amené à constater que pour le traitement thermique [735°C- 5Heures] :

- le taux de déshydroxylation de la kaolinite est supérieur à 90%
- la muscovite a ,elle aussi, subi pendant le traitement thermique une déshydroxylation partielle.

3.2 Composition minéralogique des métakaolins

Le traitement thermique [735°C- 5Heures] modifie la nature et la proportion des phases présentes dans le kaolin. Comme il nous est difficile d'apprécier séparément les taux de déshydroxylation de la kaolinite et de la muscovite et compte tenu que le traitement thermique provoque des taux de déshydroxylation élevés supérieurs à 92%, on va faire l'hypothèse suivante pour calculer la composition minéralogique du métakaolin :

Le métakaolin est constitué essentiellement de :

- métakaolinite sans hydroxyle résiduel de formule chimique : $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2$,
- muscovite totalement déshydroxylée de formule chimique : $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6\text{K}_2\text{O}$,
- quartz : SiO_2 .

A partir de ces hypothèses, on peut estimer la proportion de ces trois phases dans le métakaolin en adoptant le calcul normatif utilisé pour calculer la composition minéralogique du kaolin. Il suffit de remplacer dans les formules du paragraphe I-1 2.2 :

- $\text{K}_2\text{O}_{\text{tot}}$ par $\frac{\text{K}_2\text{O}_{\text{tot}}}{\text{PF}}$,
- $\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{tot}}$ par $\frac{\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{tot}}}{\text{PF}}$ (PF = perte au feu)
- $\text{SiO}_2_{\text{tot}}$ par $\frac{\text{SiO}_2_{\text{tot}}}{\text{PF}}$

On obtient alors :

$$\% (\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_2\text{K}_2\text{O} = \frac{\text{K}_2\text{O}_{\text{tot}}}{94 \text{ PF}} \cdot 760$$

avec : 94 = masse molaire de K_2O (en g),

760 = masse molaire de $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6\text{K}_2\text{O}$ (en g).

$$\% (\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2 = \frac{\frac{\text{Al}_2\text{O}_3_{\text{tot}}}{\text{PF}} - \% (\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_2\text{K}_2\text{O} \frac{102 \cdot 3}{760}}{102} \cdot 222$$

avec : 760 = masse molaire de $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6\text{K}_2\text{O}$ (en g),

222 = masse molaire de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2$ (en g),

102 = masse molaire de Al_2O_3 (en g).

$$\% \text{ Quartz} = \frac{\text{SiO}_2_{\text{tot}}}{\text{PF}} - \% (\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_2\text{K}_2\text{O} \frac{60 \cdot 6}{760} - \% (\text{Al}_2\text{O}_3)(\text{SiO}_2)_2 \frac{60 \cdot 2}{222}$$

avec : 796 = masse molaire de $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6\text{K}_2\text{O}$ (en g),

222 = masse molaire de $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2$ (en g),

60 = masse molaire de SiO_2 (en g).

Le tableau (10) contient les résultats de l'analyse normative.

	K1	K2	K3	K4	K5	K6
K ₂ O _{tot} (tableau (2) p21)	2,53	2,01	1,51	0,49	0,58	0,53
Al ₂ O ₃ _{tot} (tableau (2) p21)	36,05	36,41	35,74	32,69	36,18	33,6
SiO ₂ _{tot} (tableau (2) p21)	48,77	48,07	49,26	53,2	49,24	51,2
PF (tableau (2) p21)	10,83	11,7	12,11	11,6	12,63	11,4
	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
% (Al ₂ O ₃) ₃ (SiO ₂) ₂	66	72	75	76	84	77
% (Al ₂ O ₃) ₃ (SiO ₂) ₂ K ₂ O	23	18	14	4	5	5
% SiO ₂	8	7	8	16	8	13
TOTAL	97	97	97	96	97	95

Tableau (10) : Composition minéralogique des métakaolins

La composition minéralogique ne boucle pas à 100% car :

- les minéraux mineurs présents dans le kaolin comme les oxyhydroxydes de fer (kaolin K4) et les oxydes de titane (kaolin K6) ne sont pas pris en compte,
- la déshydroxylation du kaolin n'étant pas totale on a tendance à sous estimer la proportion de métakaolinite et de muscovite.

I-2 4 CARACTERISATION MORPHO-GRANULOMETRIQUE DU METAKAOLIN

4.1 Introduction

Le traitement thermique de déshydroxylation provoque une "désorganisation" du feuillet élémentaire de la kaolinite mais le mode d'empilement des feuillets est conservé : l'unité de base texturale d'une métakaolinite a toujours la forme d'une plaquette.

Par contre, on a vu au paragraphe I-1 2.4 que la distribution granulaire d'une kaolinite était ,en réalité, constituée de plaquettes individuelles mais aussi d'agglomérats poreux de plaquettes. Il s'agit maintenant d'étudier l'influence ,que peut avoir le traitement thermique, sur cette distribution granulaire et notamment sur les paramètres caractéristiques de cette distribution que sont :

- la surface totale de la poudre "Stot",
- la surface externe de la poudre "Sext",
- l'indice d'agglomération "f".

4.2 Evolution de la surface totale

La surface totale de la poudre " S_{tot} " correspond à la surface développée des plaquettes de métakaolinite.

Comme pour les kaolins, la surface totale accessible des métakaolins obtenus après le traitement [735°C- 5Heures] est évaluée à partir de l'isotherme d'adsorption BET. Les métakaolins sont dégazés sous vide à 100°C pendant 8 heures avant la mesure. L'adsorbant utilisé est l'azote.

Les valeurs des surfaces des kaolins et des métakaolins sont regroupées dans le tableau (11).

S_{tot} (m^2/g)	K1	MK1	K2	MK2	K3	MK3	K4	MK4	K5	MK5	K6	MK6
	8,1	7,0	8,1	8,7	12,7	12,4	14,3	13,3	13,5	13	22	19

Tableau (11) : Surface totale des métakaolins

La surface totale de la poudre n'est pratiquement pas modifiée par le traitement [735°C-5Heures]. Pour les six métakaolins, la surface développée des plaquettes de métakaolinite correspond sensiblement à la surface développée des plaquettes de kaolinite.

Ces observations confirment les résultats de Murat et al [52] et Jalajakumari et al [42] qui ont constaté que la surface spécifique des kaolinites mesurée à partir de l'isotherme d'adsorption BET n'était pas modifiée par des traitements thermiques conduisant à la formation de métakaolinites. Par contre, Murat et al [52] ont observé des chutes spectaculaires de surfaces spécifiques pour des températures supérieures à 800°C. Cette variation de surface spécifique est à relier au phénomène de recristallisation de la métakaolinite en "phases hautes-températures".

4.3 Evolution de la surface externe

La surface externe " S_{ext} " de la poudre correspond à la surface enveloppe des agglomérats de plaquettes constituant la distribution granulaire de la poudre.

Cette surface est déduite de la distribution granulométrique en supposant que les grains de cette distribution sont sphériques. Comme pour les kaolins, la distribution granulométrique est mesurée avec le Granulomètre Laser Coulter LS 130.

Les mesures sont effectuées sur la gamme (0,1-900 μ) dans des conditions dispersantes :

- le liquide porteur contient un agent dispersant : un mélange d'hexamétaphosphate de sodium et de carbonate de sodium,
- les ultrasons ont été utilisés pendant la mesure.

La mesure de la surface enveloppe nécessite la connaissance de la densité du métakaolin. On a pris comme densité, la densité choisie pour les kaolins à savoir : 2,6 grammes par cm³. En effet les kaolins et les métakaolins ont sensiblement la même densité qui peut varier entre 2,5 et 2,7 grammes par cm³ (tableau (12)).

Désignation des matériaux	Traitement °C	Surface spécifique BET. (m ² /g)	Densité absolue	Résidu sur tamis (40µm) (en %, massique)	Couleur
Kaolin K1	nt	15,25	2,63	0	Blanche
	600	15,00	2,52	0	Blanc-rosée
	800	11,08	2,58	0	Blanc-rosée
	900	/	2,64	0	Blanc-rosée
Kaolin K2	nt	49,52	2,63	0	Grisâtre
	600	42,24	2,60	0	Blanche
	800	31,12	2,68	0	Blanche
Kaolin K3	nt	22,88	2,68	4,1	Grisâtre
	600	19,55	2,66	2	Blanche
	800	22,22	2,62	2	Blanche
Kaolin K4	nt	15,73	2,66	0	Blanche
	600	15,97	2,49	0	Blanche
	800	13,27	2,54	0	Blanche

Tableau (12) : densité absolue de kaolinites et de kaolinites calcinées d'après Measson [11]

On a représenté dans le tableau (13) les valeurs des surfaces externes "S_{ext}" des kaolins et des métakaolins ainsi que la variation relative de surface externe "a"

$$a = \frac{S_{ext}(kaolin) - S_{ext}(métakaolin)}{S_{ext}(kaolin)} \quad (\text{en } \%)$$

S _{ext} (m ² /g)	K1	MK1	K2	MK2	K3	MK3	K4	MK4	K5	MK5	K6	MK6
	0,78	0,47	0,62	0,44	0,82	0,50	1,21	0,55	0,82	0,44	2,03	0,67
a (%)	-40		-30		-40		-55		-46		-67	

Tableau (13) : Surface externe des métakaolins

Contrairement à la surface totale qui n'évolue pas pendant le traitement thermique, la surface externe de la poudre, elle, diminue fortement. Cette diminution est d'autant plus forte que le kaolin de départ présente une surface externe élevée. Pour le kaolin K6 qui possède la surface externe la plus élevée et qui n'est constituée quasiment que de plaquettes submicroniques la réduction de surface pendant le traitement est de l'ordre de 70%.

Pendant le traitement thermique [735°C- 5Heures], on assiste à une forte diminution de la surface externe des grains alors que la surface développée des plaquettes est conservée : le traitement thermique est responsable d'un phénomène d'agglomération qui se traduit par la formation d'agglomérats poreux de plaquettes.

Ce phénomène d'agglomération a été confirmé par des observations faites en microscope électronique à balayage sur le kaolin K3 (photo 13) et le métakaolin MK3 (photo 14). On distingue sur les photos (15) et (16) deux agglomérats "denses" de plaquettes (métakaolin MK3). Ce type d' agglomérat constitué d'empilements "anarchiques" de grandes (10 μ) et moyennes plaquettes (2 μ à 5 μ) sur lesquelles viennent s'empiler des plaquettes submicroniques n'a pas été observé dans les kaolins et sont caractéristiques des métakaolins.

4.4 Evolution de la distribution granulométrique

La distribution granulométrique en surface permet de décrire le caractère polydispersé de la granulométrie d'un kaolin. Ce mode de représentation nous avait permis d'identifier trois populations de plaquettes ou d'agglomérats de plaquettes dont la microscopie électronique à balayage a confirmé l'existence :

- la population de plaquettes ou d'agglomérats de plaquettes submicroniques centrée sur 0,2-0,3 microns,
- la population de plaquettes ou d'agglomérats de plaquettes microniques centrée sur 3 microns environ (1 micron pour le kaolin K4),
- la population de grandes plaquettes ou d'agglomérats de plaquettes centrée sur 8-10 microns.

Il s'agit maintenant d'étudier l'influence que peut avoir le traitement [735°C- 5Heures] sur chacune de ces populations.

La figure {29} représente les distributions en surfaces des trois kaolins primaires K1, K2 et K3 et de leurs métakaolins respectifs MK1, MK2 et MK3. On observe dans les distributions des métakaolins une forte diminution de la population de plaquettes ou d'agglomérats de plaquettes submicroniques au profit des populations de plaquettes ou d'agglomérats de plaquettes microniques et de grandes plaquettes.

La figure {30} représente les distributions en surfaces des trois kaolins secondaires K4, K5 et K6 et de leur métakaolins respectifs MK4, MK5 et MK6. On observe dans les distributions des métakaolins la disparition complète de la population de plaquettes submicroniques. La distribution granulaire ne présente plus qu'une seule population d'agglomérats de plaquettes centrée sur 2-3 microns. Cette population existait déjà dans le kaolin K5. Par contre, pour les métakaolins MK4 et MK6, elle a été créée par le phénomène d'agglomération inhérent au traitement thermique.

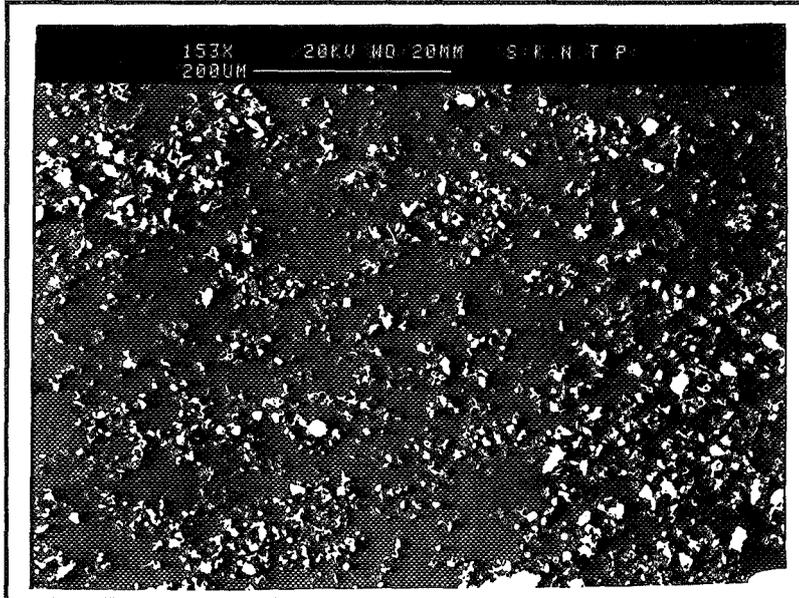


Photo 13

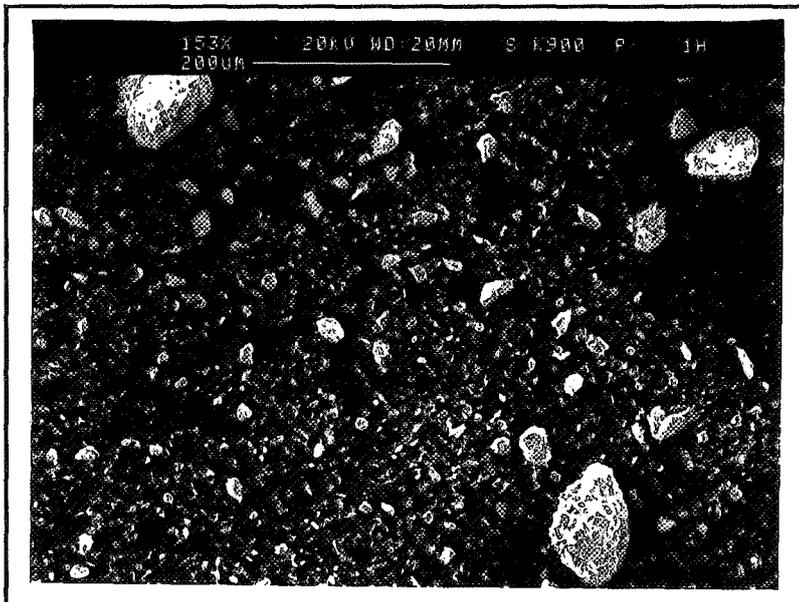


Photo 14

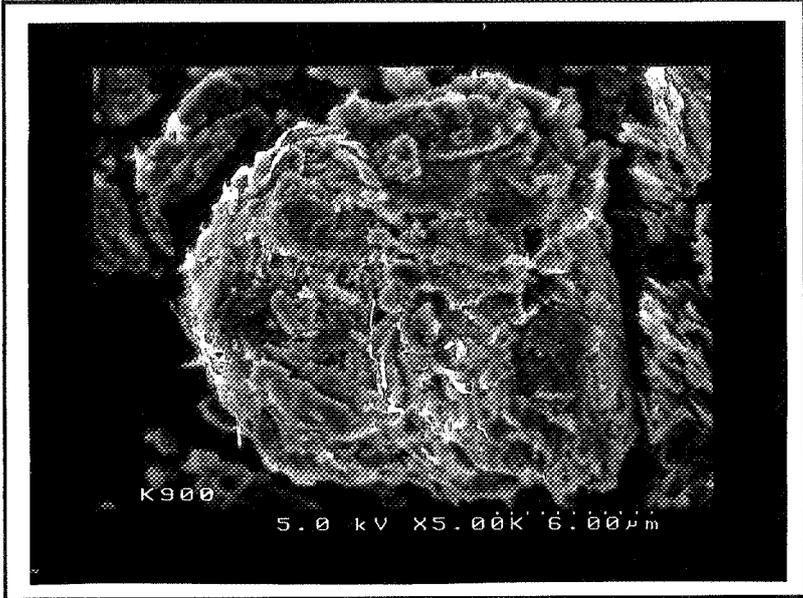


Photo 15

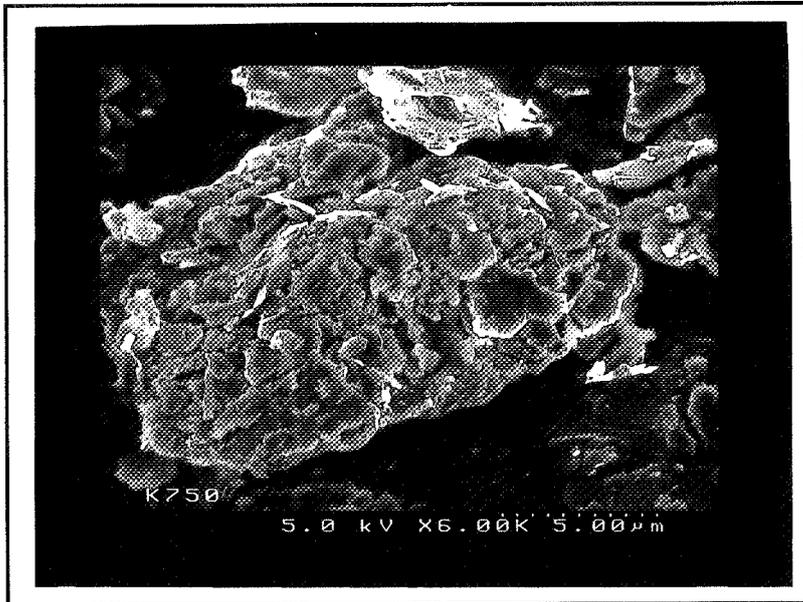


Photo 16

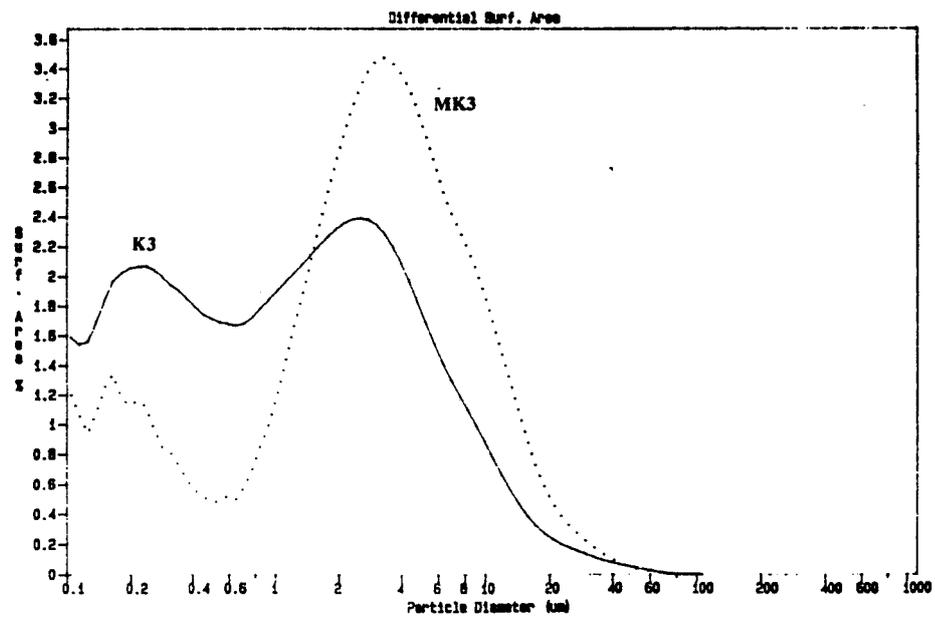
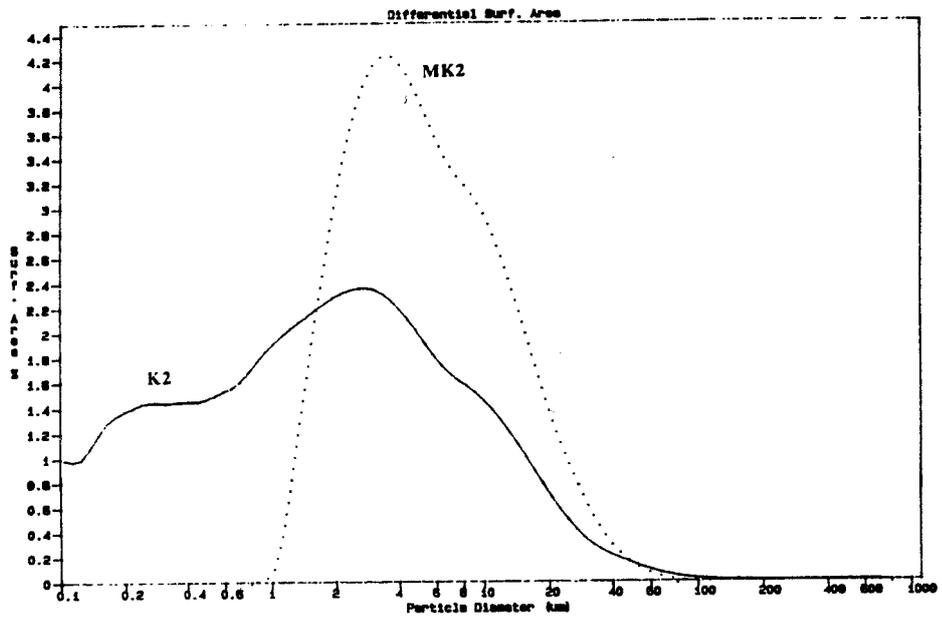
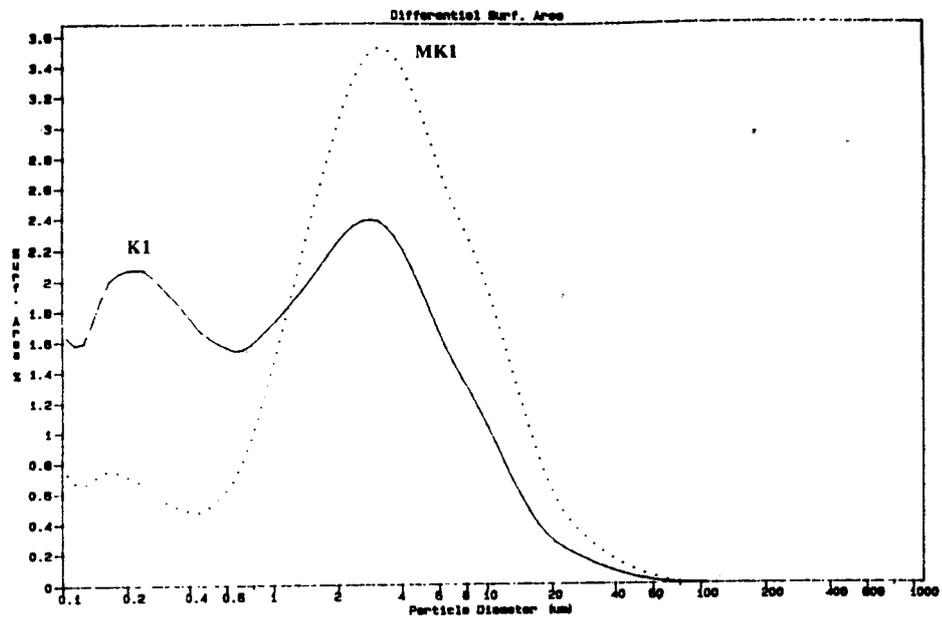


Figure {29} : Distributions granulométriques en surface des kaolins K1, K2 et K3 et des métakaolins MK1, MK2 et MK3

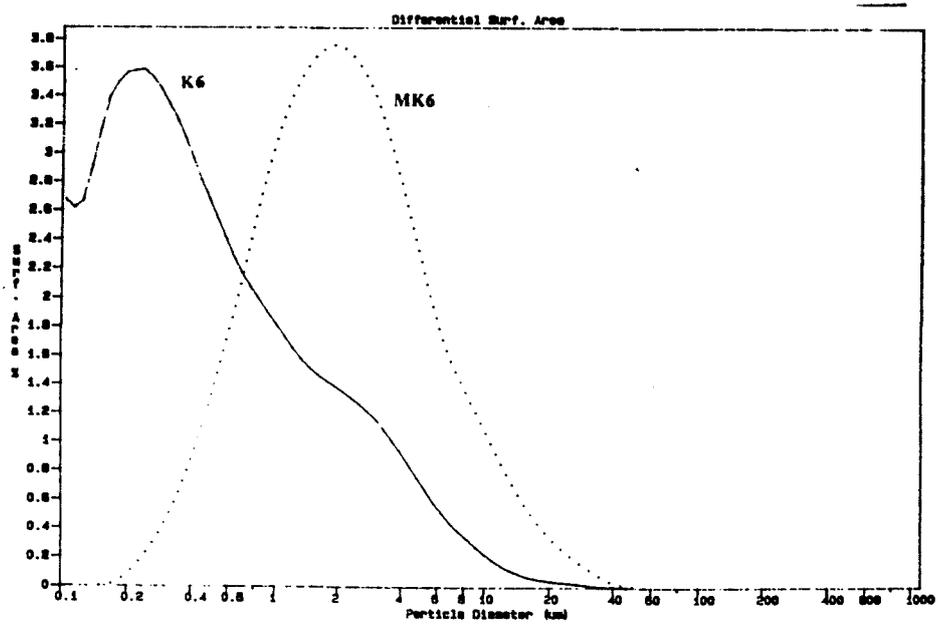
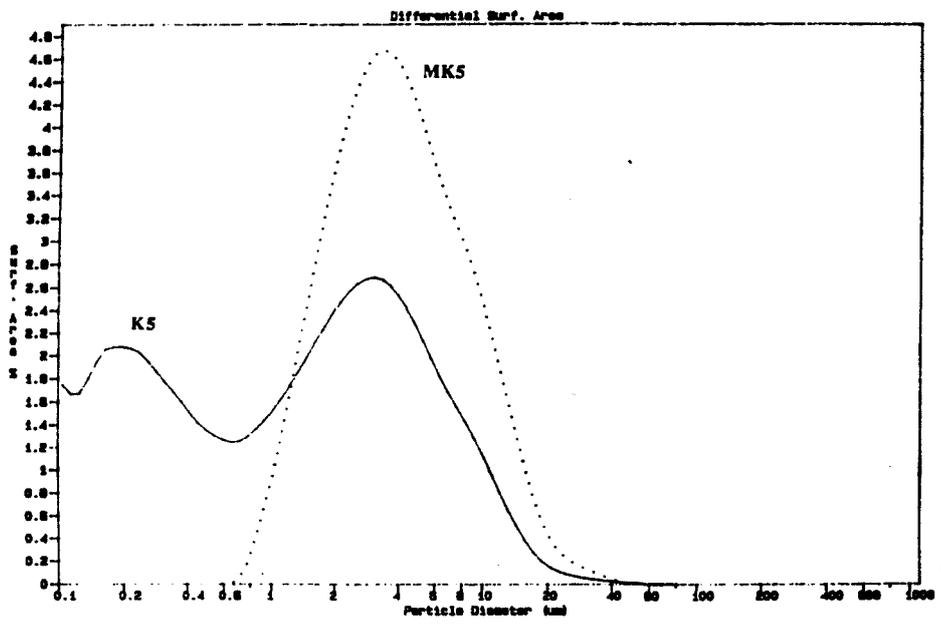
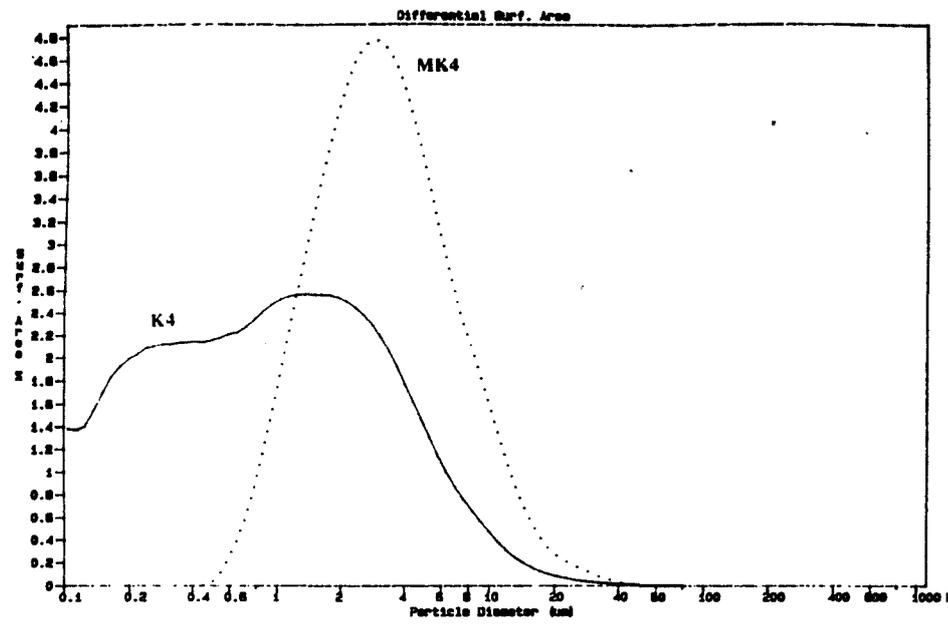


Figure {30} : Distributions granulométriques en surface des kaolins K4, K5 et K6 et des métakaolins MK4, MK5 et MK6

L'étude des distributions granulométriques en surface des métakaolins montre que c'est surtout la population de plaquettes submicroniques qui s'agglomère pendant le traitement thermique et contribue à la formation d'agglomérats poreux.

4.4 Evolution de l'indice d'agglomération "f"

L'indice d'agglomération a été défini au paragraphe 2.4.4 comme le rapport de la surface interne de la poudre sur la surface totale de la poudre :

$$f = \frac{S_{int}}{S_{tot}} = 1 - \frac{S_{ext}}{S_{tot}} \quad (f \text{ en } \%)$$

Le phénomène d'agglomération dû au traitement thermique a pour conséquence première la formation de surface interne au détriment de la surface externe : l'indice d'agglomération du métakaolin sera supérieur à l'indice d'agglomération du kaolin.

On a représenté dans le tableau (14), les valeurs des indices d'agglomération des kaolins et des métakaolins.

	K1	MK1	K2	MK2	K3	MK3	K4	MK4	K5	MK5	K6	MK6
Sext (m ² /g)	0,78	0,47	0,62	0,44	0,82	0,50	1,21	0,55	0,82	0,44	2,03	0,67
Stot (m ² /g)	8,1	7	8,1	8,7	12,7	12,4	14,3	13,3	13,54	13,04	22	18,9
f(%)	90,4	93,3	92,3	94,9	93,5	96	91,4	95,9	93,9	96,6	90,8	96,5

Tableau (14) : Indice d'agglomération des métakaolins

Les métakaolins qui présentent les indices d'agglomération les plus élevés (f supérieur à 96%) correspondent aux kaolins qui contiennent le plus de plaquettes submicroniques (Stot supérieures à 13 m²/g) :

ce sont, plutôt, les plaquettes submicroniques qui sont concernées par le phénomène d'agglomération qui a lieu pendant le traitement thermique.

Ce résultat confirme les observations faites sur les distributions granulométriques en surface.

4.5 Conclusion

Le traitement de déshydroxylation d'un kaolin ne se traduit pas seulement par une modification structurale dont la conséquence principale est de désorganiser le feuillet élémentaire de la kaolinite.

La déshydroxylation est ,aussi, responsable d'un phénomène d'agglomération des plaquettes de kaolinite. Cette agglomération conserve la surface totale de la poudre alors que la surface externe diminue fortement : on assiste à la formation d'agglomérats poreux de plaquettes.

La forte diminution de la surface externe de la poudre va nuire à la réactivité pouzzolanique du métakaolin. En effet si, comme il est raisonnable de le supposer, le transfert de la solution d'attaque à travers l'agglomérat n'est pas instantané, c'est la surface externe et non pas la surface totale qui va régir la cinétique de la réaction à court terme. Aussi va t'on essayer de restituer ,grâce à un traitement de "désagglomération", l'essentiel de la surface externe du kaolin.

I-2 5 INFLUENCE DE LA DESAGGLOMERATION SUR LA GRANULARITE DU METAKAOLIN

5.1 Le traitement de désagglomération

La désagglomération du métakaolin est réalisée manuellement à l'aide d'un mortier à pilon. On introduit deux grammes de poudre dans le mortier que l'on désagglomère pendant une minute environ.

5.2 Influence de la désagglomération sur la surface totale et la surface externe du métakaolin

Les surfaces totales et externes des métakaolins avant et après la désagglomération sont répertoriées dans le tableau (15).

	MK1	MK1	MK2	MK2	MK3	MK3	MK4	MK4	MK5	MK5	MK6	MK6
		dés										
Stot (m ² /g)	7,0	7,9	8,7	8,4	12,4	13,0	13,3	14,1	13	13,3	18,9	20,1
Sext (m ² /g)	0,47	0,64	0,44	0,63	0,50	0,68	0,55	1,06	0,44	0,84	0,67	0,96

Tableau (15) : Surfaces totales et externes des métakaolins désagglomérés

La désagglomération conserve la surface totale du métakaolin et permet d'augmenter la surface externe du métakaolin : le traitement au mortier à pilon provoque une diminution de la taille des agglomérats poreux de plaquettes (S_{ext} augmente) tout en conservant la forme et la dimension des plaquettes élémentaires (S_{tot} est constante).

On peut quantifier "l'efficacité" de la désagglomération en comparant la surface externe du métakaolin désaggloméré avec la surface externe du kaolin de départ. Un traitement "efficace" devrait permettre de restituer la totalité de la surface du kaolin de départ.

On a représenté dans le tableau (16) les surfaces externes des kaolins et des métakaolins désagglomérés ainsi que le rapport "a" entre la surface externe du métakaolin désaggloméré et la surface externe du kaolin :

$$a = \frac{S_{\text{ext}}(\text{MKdés})}{S_{\text{ext}}(\text{K})} \quad (\text{en } \%)$$

	K1	MK1	K2	MK2	K3	MK3	K4	MK4	K5	MK5	K6	MK6
		dés										
Sext (m ² /g)	0,78	0,64	0,62	0,63	0,82	0,68	1,21	1,06	0,82	0,84	2,03	0,96
a(%)	82%		101%		83%		88%		102%		47%	

Tableau (16) : Rapport de la surface externe du métakaolin sur la surface externe du métakaolin désaggloméré

Le tableau (16) nous permet de distinguer trois types de métakaolins :

- les métakaolins MK2, MK4, MK5 pour lesquels le traitement de désagglomération a été très efficace : on a restitué entre 90 et 100% de la surface externe initiale du kaolin. Pour ces produits, les distributions granulométriques en surface du kaolin et du métakaolin désaggloméré sont quasiment identiques .

- les métakaolins MK1 et MK3 pour lesquels le traitement de désagglomération a été efficace : on a restitué 80% de la surface externe initiale du kaolin. Pour ces produits la distribution granulométrique en surface du métakaolin désaggloméré est moins "riche" en plaquettes submicroniques que celle du kaolin (figure {31}) : le traitement de désagglomération n'a pas restitué la totalité de la population de plaquettes submicroniques.

- le métakaolin MK6 pour lequel le traitement de désagglomération n'est pas efficace : on a restitué à peine 50% de la surface externe initiale du kaolin. Pour ce produit, la distribution granulométrique en surface du métakaolin désaggloméré est très différente de celle du kaolin (figure {32}) : la population d'agglomérats de plaquettes centrée sur 2 microns qui est apparue pendant le traitement thermique et qui n'existait pratiquement pas dans le kaolin de départ persiste. Une fraction élevée des plaquettes submicroniques qui constituaient l'essentiel de la population de plaquettes du kaolin reste agglomérée.

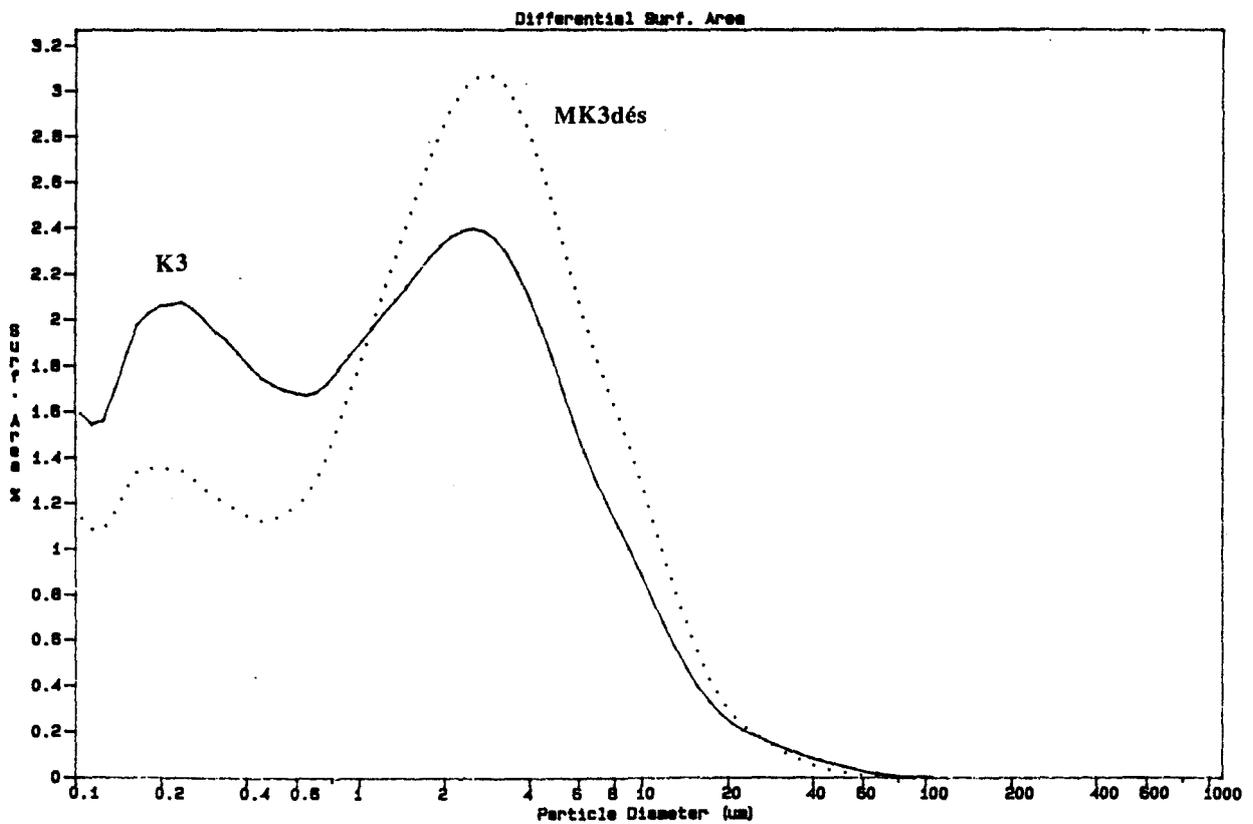
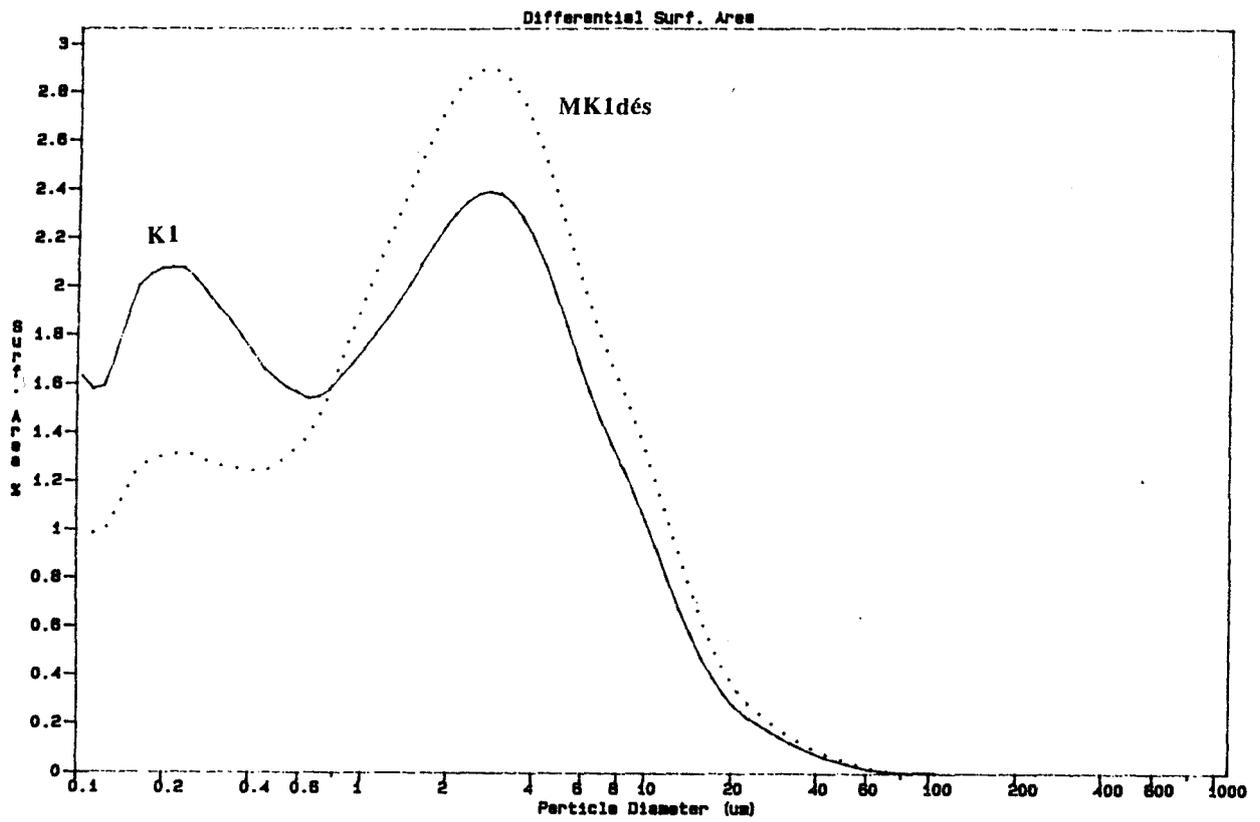


Figure {31} : Distributions granulométriques en surface des kaolins K1 et K3 et des métakaolins désagglomérés MK1 et MK3

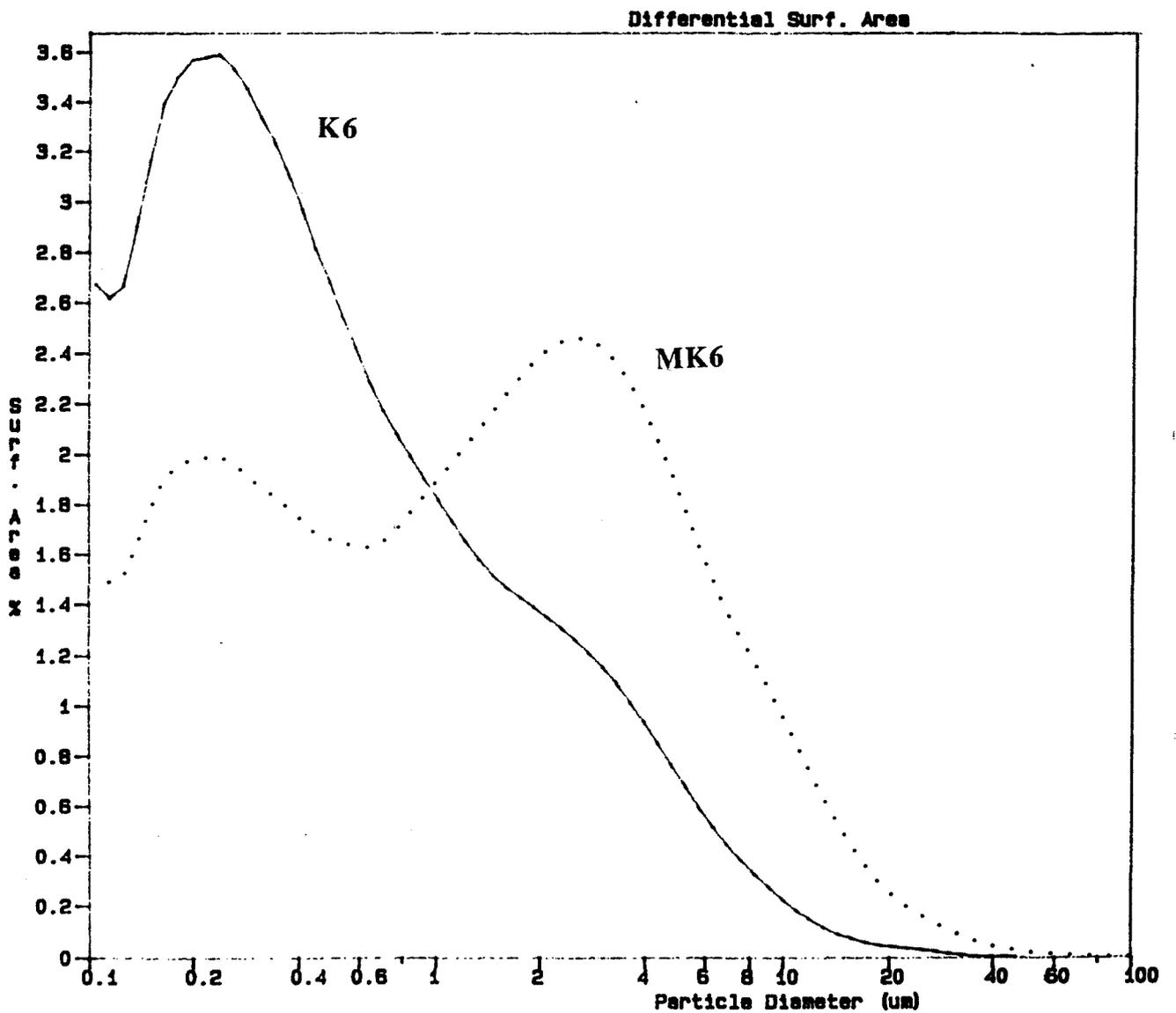


Figure {32} : Distributions granulométriques en surface du kaolin K6 et du métakaolin désaggloméré MK6

On a cherché à vérifier la répétabilité de la technique de désagglomération sur les produits pour lesquels on n'arrivait pas à restituer la totalité de la surface externe. Pour cela, on a réalisé pour chaque produit deux calcinations supplémentaires suivies chacune d'une désagglomération. Les valeurs de surfaces externes sont présentées dans le tableau (17).

Sext (m ² /g)	Essai 1	Essai 2	Essai 3		Sext (m ² /g)
MK1dés	0,63	0,60	0,60	K1	0,78
MK3dés	0,68	0,69	0,67	K2	0,82
MK6dés	0,96	1,02	0,96	K3	2,03

Tableau (17) : Répétabilité du traitement thermique et de la désagglomération sur les kaolins K1, K2 et K3

Les valeurs de surfaces externes obtenues sont pratiquement les mêmes. Aucun des essais ne nous a permis de restituer la surface externe du kaolin. Seul ,peut-être, un broyage pourrait nous permettre de restituer la totalité de la surface.

Le traitement thermique et la désagglomération ,en modifiant la surface externe de la poudre, conduisent à un nouveau classement de "finesse" pour les métakaolins désagglomérés, différent de celui obtenu pour les kaolins (tableau (15)) :

- les métakaolins désagglomérés MK1, MK2 et MK3 obtenus à partir des kaolins primaires K1, K2 et K3 sont les plus grossiers,
- le métakaolin désaggloméré MK5 obtenu à partir du kaolin secondaire K5 est un produit intermédiaire,
- les métakaolins désagglomérés MK4 et MK6 obtenus à partir des kaolins secondaires K4 et K6 sont les plus "fins".

5.3 Indice d'agglomération des métakaolins désagglomérés

L'indice d'agglomération du métakaolin désaggloméré va être une fonction de l'indice d'agglomération du kaolin de départ et de "l'efficacité" du traitement de désagglomération .

Les indices d'agglomération "f" des métakaolins désagglomérés et des kaolins sont regroupés dans le tableau (18).

	K1	MK1 dés	K2	MK2 dés	K3	MK3 dés	K4	MK4 dés	K5	MK5 dés	K6	MK6 dés
f(%)	90,4	91,9	92,3	92,5	93,5	94,8	91,4	92,5	93,9	93,7	90,8	95,2

Tableau (18) : Indice d'agglomération des métakaolins désagglomérés

Après désagglomération, on distingue trois types de métakaolins :

- les métakaolins **MK1, MK2 et MK4** dont l'indice d'agglomération est faible et compris entre 91,9 et 92,5. Pour ces métakaolins obtenus à partir de kaolins faiblement agglomérés le traitement de désagglomération a été efficace.

- le métakaolin **MK5** dont l'indice d'agglomération est intermédiaire et vaut 93,7%. Cet indice intermédiaire n'est pas dû à une mauvaise désagglomération mais à un kaolin de départ qui était fortement aggloméré.

-les métakaolins **MK3 et MK6** dont l'indice d'agglomération est élevé et vaut environ 95% :

- le mauvais indice de **MK3** est dû à la fois à un kaolin de départ aggloméré et à un traitement de désagglomération moyen,

-le mauvais indice de **MK6** est dû exclusivement à une désagglomération insuffisante. Le traitement thermique a fortement modifié la distribution granulaire de ce kaolin (la surface externe a chuté de 70%) et conduit à la formation d'agglomérats de plaquettes submicroniques dont il est difficile de réduire la dimension.

I-2 CONCLUSION

Le traitement thermique conserve la surface totale du kaolin alors que la surface externe diminue fortement : on assiste à la formation d'agglomérats poreux de plaquettes. Le niveau d'agglomération de la kaolinite est supérieur à celui de la kaolinite. Ce phénomène d'agglomération est d'autant plus spectaculaire que le kaolin de départ est riche en plaquettes submicroniques (kaolin K6).

Un traitement de désagglomération permet, suivant les métakaolins, de restituer la totalité ou seulement une fraction de la surface externe de la kaolinite. L'indice d'agglomération du métakaolin désaggloméré est fonction du niveau d'agglomération du kaolin de départ et de "l'efficacité" du traitement de désagglomération. **Les métakaolins issus de kaolins riches en plaquettes submicroniques (K3 et K6) ou de kaolins fortement agglomérés (kaolin K4) présentent après désagglomération un niveau d'agglomération élevé.** Seul, un broyage permettrait d'augmenter de façon sensible la surface externe de ces produits.

Compte-tenu de l'importance de la variable surface externe pour la réactivité pouzzolanique, les métakaolins seront systématiquement désagglomérés au mortier à pilon avant toute mesure de réactivité.

PARTIE II : PRESENTATION

II-0 1 LA REACTION POUZZOLANIQUE

La réaction pouzzolanique est une réaction de dissolution-précipitation en milieu aqueux entre l'hydroxyde de calcium (chaux) et un matériau pouzzolanique, en général un silico-aluminate.

Cette réaction de dissolution-précipitation se déroule en quatre étapes :

-la dissolution hydroxylique de la pouzzolane en milieu basique assurée par les ions hydroxyles provenant de la dissolution de la chaux et qui conduit à la formation d'anions $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ en solution,

-la sursaturation de la solution en aluminium, silicium et calcium :

$[\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{sol}} > [\text{Al}(\text{OH})_4^-]_{\text{sat}} ; [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]_{\text{sol}} > [\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]_{\text{sat}} ; [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sol}} > [\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}}$,

- la germination et la précipitation d'hydrates dans le système quaternaire :

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$,

- la croissance des hydrates dans le système quaternaire :

$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$.

Lorsque l'on étudie le système hydroxyde de calcium - pouzzolane - eau , deux cas limites vont se présenter :

- soit on est en excès de pouzzolane et sous saturé en hydroxyde de calcium (chaux). La dissolution de la pouzzolane consommant des ions OH^- , la précipitation des hydrates consommant des ions OH^- et des ions Ca^{2+} , le pH va diminuer rapidement ce qui aura pour effet de bloquer la dissolution de la pouzzolane. Les produits néoformés seront alors des gels de silicates et d'aluminates faiblement calciques avec des stoechiométries très variables. Ce type de réaction a été correctement décrit par Urhan [53] lorsqu'il a décrit l'attaque alcaline d'Opale (silice vitreuse) en milieu sous saturé en calcium.

- soit on est en excès d'hydroxyde de calcium (chaux), la solution sera toujours sursaturée en calcium et le pH sera constant et imposé par le produit de solubilité de la chaux. La sursaturation sera rapidement atteinte : la vitesse de précipitation des hydrates sera supérieure à la vitesse de dissolution de la pouzzolane, on observera alors la précipitation sur les grains de pouzzolane d'hydrates silico et aluminocalciques qui vont se présenter soit sous forme de cristaux soit sous forme de gels avec des stoechiométries relativement constantes. A terme, les hydrates qui précipitent sur les grains de pouzzolane vont former une couche de cendre qui va isoler la pouzzolane de la solution et conduire à un blocage cinétique de la réaction si cette couche n'est pas éliminée. Ce type de réaction a été correctement décrit par Le Roux, Zelwer, Salomon et Dron qui ont étudié la réaction entre la silice et la chaux en milieu sursaturé en chaux [54].

On va étudier la réaction pouzzolanique dans des domaines de composition où l'on est en excès de chaux. Ainsi, on est certain que la réaction chimique entre la chaux et la pouzzolane ne sera pas stoppée par une attaque hydroxylique insuffisante. On est dans des conditions thermodynamiques où lorsqu'on atteint l'équilibre, on ne devrait plus observer de pouzzolane. On pourra alors apprécier la réactivité pouzzolanique de la pouzzolane en mesurant l'écart par rapport à cet équilibre, c'est à dire en estimant la quantité de pouzzolane qui n'a pas pu réagir.

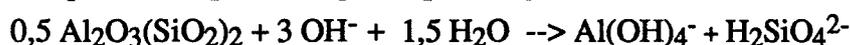
II-0 2 LE SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE-EAU

2.1 Schéma réactionnel

La réaction chimique en milieu aqueux entre la chaux et la métakaolinite se fait selon un double processus de dissolution-précipitation dont on va donner une description schématique.

2.1.1 La dissolution

La dissolution hydroxylique de la métakaolinite en milieu très basique (solution saturée en chaux) peut être représentée par l'équilibre global suivant :



Cette réaction ne met en jeu que les ions hydroxyles du réactif hydroxyde de calcium.

A cet équilibre global, on peut faire correspondre un schéma réactionnel constitué de quatre zones réactionnelles (figure{33}) :

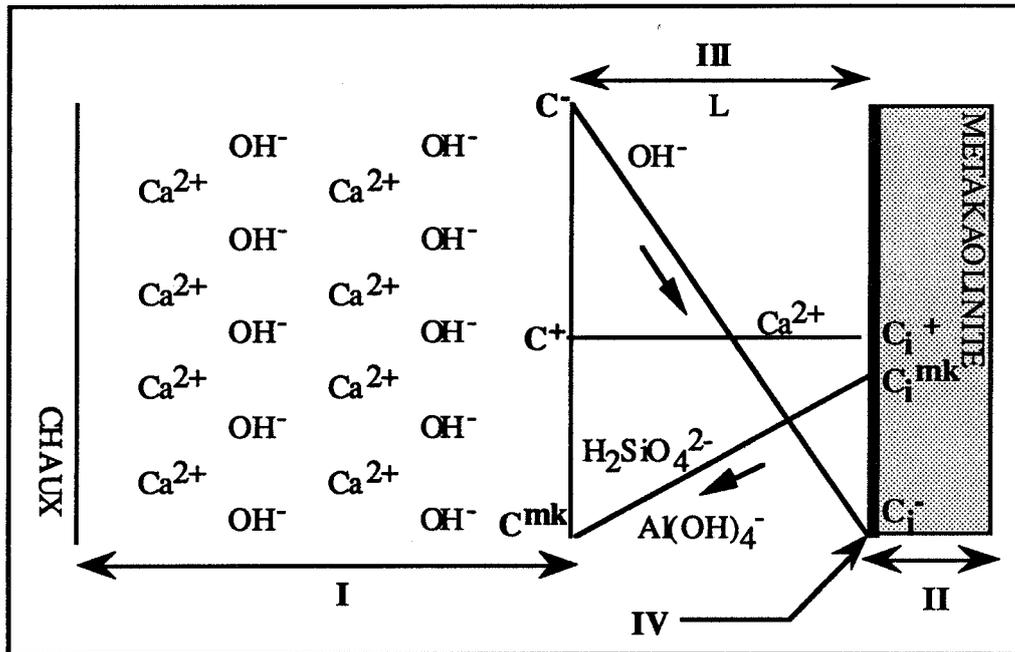
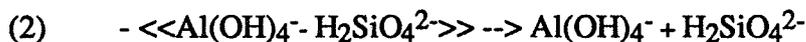
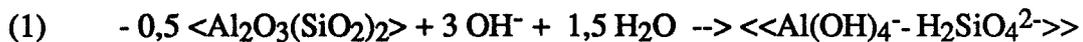


Figure {33} : Schéma réactionnel de l'étape de dissolution

- une zone de volume I diphasique qui correspond à une solution saturée en chaux. Dans cette zone, les concentrations en Ca^{2+} et OH^- sont constantes et imposées par le produit de solubilité de la chaux. Elles valent respectivement C^+ et C^- .

- une zone de volume monophasique II qui correspond à la métakaolinite.

- une zone de surface interfaciale diphasique IV où se déroulent les deux réactions d'interface de formation (1) et de dissociation (2) du complexe activé :



- une zone de volume III monophasique qui correspond à une couche limite de transfert où s'instaurent des gradients de concentration en espèces réactives :

- un gradient de concentration en ions OH^- dont les concentrations limites sont C^- et C_i^- ,

- deux gradients de concentration en ions $H_2SiO_4^{2-}$ et $Al(OH)_4^-$ dont les concentrations limites sont C_i^{Al} et C_i^{Si} (par souci de clarté on a représenté un seul gradient),

- un gradient de concentration en ions Ca^{2+} dont les concentrations limites sont C^+ et C_i^+ .

Pour appréhender de manière plus approfondie le mécanisme de dissolution, il est nécessaire de faire deux hypothèses :

- les régimes de transfert qui s'instaurent dans la zone III sont stationnaires :

On peut, alors, associer à chaque espèce un profil de concentration linéaire (Hypothèse de Wagner) :

$$- J_{\text{OH}^-} = D_{\text{OH}^-} \frac{(C^- - C_i^-)}{L}$$

$$- J_{\text{mkAl}} = D_{\text{Al}} \frac{(C_i^{\text{Al}} - C^{\text{Al}})}{L} \quad L = \text{épaisseur de la couche limite de transfert}$$

$$- J_{\text{mkSi}} = D_{\text{Si}} \frac{(C_i^{\text{Si}} - C^{\text{Si}})}{L}$$

L'ion Ca^{2+} n'étant pas consommé pendant l'étape de dissolution, la concentration en calcium est constante dans la couche limite et vaut C^+ .

- la diffusion de l'ion OH^- dans la zone III est l'étape limitante du processus global de dissolution (cas pur de diffusion) :

- les deux réactions d'interface (1) et (2) sont à l'équilibre, soit v_1 et v_2 les vitesses des réactions (1) et (2), on a :

$$v_1 = k_1 * (C_i^-)^3 - k'_1(\theta) = 0 \rightarrow \theta = \frac{k'_1}{k_1} (C_i^-)^3 = \frac{(C_i^-)^3}{K_1}$$

$$v_2 = k_2 * (\theta) - k'_2(C_i^{\text{Al}}C_i^{\text{Si}}) = 0 \rightarrow C_i^{\text{Al}}C_i^{\text{Si}} = \frac{k'_2}{k_2} \theta = \frac{(C_i^-)^3}{K_2}$$

[θ correspond à la concentration en complexe activé à l'interface solide liquide]

Comme on suppose que la dissolution de la métakaolinite est stoechiométrique, on a :

$$C_i^{\text{Al}} = C_i^{\text{Si}} = \sqrt{\frac{(C_i^-)^3}{K_2}}$$

Lorsqu'on aura déterminé C_i^- toutes les concentrations seront connues. D'après l'hypothèse de régime stationnaire, on a :

$$J_{OH^-} = D_{OH^-} \frac{(C^- - C_i^-)}{L} = v_1 = k_1 * (C_i^-)^3 - k'_1 \frac{(C_i^-)^3}{K_1}$$

$$\Leftrightarrow [k_1 \frac{k'_1}{k_1}] (C_i^-)^3 + \frac{D_{OH^-}}{L} C_i^- - \frac{D_{OH^-}}{L} C^- = 0 \quad (1)$$

La concentration C^- est imposée par le produit de solubilité de la chaux. Soit K_{ch} ce produit de solubilité, on a : $C^- = \sqrt[3]{2K_{ch}}$.

L'équation (1) devient :

$$[k_1 \frac{k'_1}{k_1}] (C_i^-)^3 + \frac{D_{OH^-}}{L} C_i^- - \frac{D_{OH^-}}{L} \sqrt[3]{2K_{ch}} = 0 \quad (1)$$

Cette équation du troisième degré n'admet qu'une seule racine réelle :

$$C_i^- = f(L) = \sqrt[3]{\alpha D_{OH^-} [A + B]}$$

avec: $\alpha = \frac{K_2}{k_2 K_2 - k'_2}$

$$A = \sqrt[3]{\frac{3 \sqrt[3]{2K_{ch}}}{2L}} + \sqrt{\frac{27(\sqrt[3]{2K_{ch}})^3 L + 4\alpha D_{OH^-}}{108L^3}}$$

$$B = \sqrt[3]{\frac{3 \sqrt[3]{2K_{ch}}}{2L}} - \sqrt{\frac{27(\sqrt[3]{2K_{ch}})^3 L + 4\alpha D_{OH^-}}{108L^3}}$$

Avant la précipitation la concentration en ions OH^- à l'interface solide-liquide est une fonction décroissante de l'épaisseur de la couche limite de transfert dont les limites sont :

$$f(L) \rightarrow \sqrt[3]{2K_{ch}} \text{ pour } L \rightarrow 0$$

$$f(L) \rightarrow 0 \text{ pour } L \rightarrow \infty$$

Les concentrations en ions $H_2SiO_4^{2-}$ et $Al(OH)_4^-$ à l'interface solide-liquide qui sont des fonctions croissantes de la concentration en ions OH^- seront ,aussi, des fonctions décroissantes de l'épaisseur de la couche limite de transfert.

2.1.2 La précipitation

Dans la couche limite et à une certaine distance "d" de l'interface les concentrations en $H_2SiO_4^{2-}$ et $Al(OH)_4^-$ vérifient le produit de solubilité d'un ou de plusieurs hydrates du système $CaO-SiO_2-Al_2O_3-H_2O$. Au processus de dissolution va se superposer un processus de précipitation qui conduit à l'apparition d'une cinquième zone de réaction volumique de précipitation III' (figure {34}).

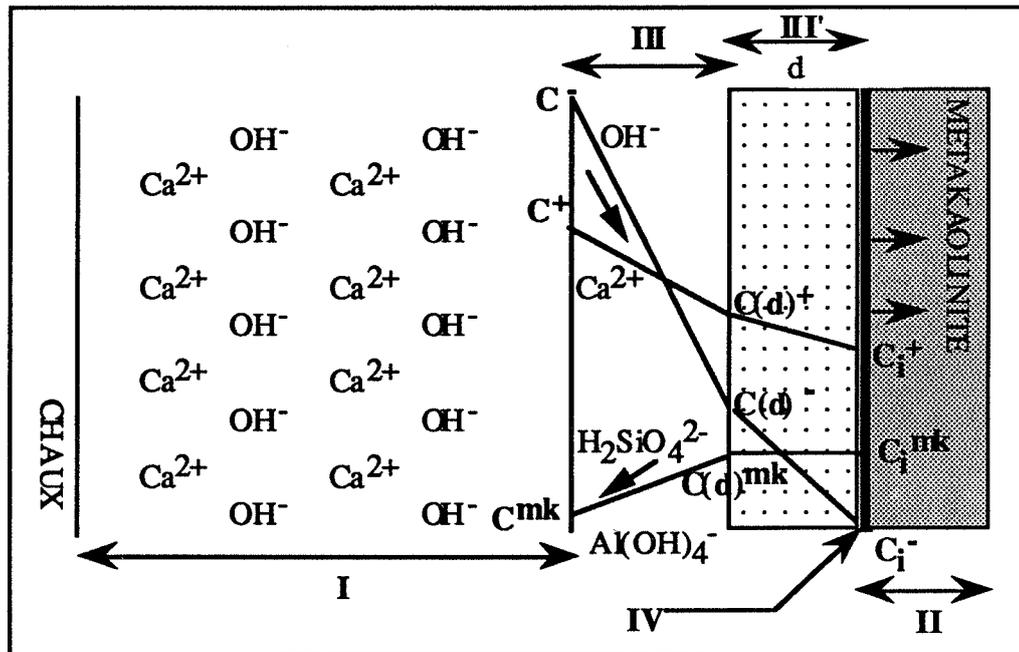


Figure {34} Schéma réactionnel de l'étape de précipitation

Si la couche d'hydrate est suffisamment poreuse pour que les espèces puissent diffuser à l'intérieur, on peut envisager un mécanisme de croissance de la couche d'hydrate à partir de l'interface IV et progressant au détriment de la zone de volume II (la métakaolinite).

Les profils de concentrations des espèces conformément à l'hypothèse du régime stationnaire sont les suivants :

- pour l'ion Ca^{2+} : les équilibres de précipitation consommant l'ion Ca^{2+} , il apparaît dans la couche limite et dans la couche d'hydrates des gradients de concentration. Au niveau de l'interface IV, la concentration en ion calcium vérifie les produits de solubilité des hydrates ($C_i^+ = C_s^+$). Ces gradients permettent de soutirer des ions calcium à la zone de volume I (réservoir de calcium).

- pour l'ion OH^- : les équilibres de précipitation et les réactions de dissolution consommant l'ion OH^- , il apparaît dans la couche limite et dans la couche d'hydrates des gradients de concentration. Ces gradients permettent de soutirer des ions hydroxydes à la zone de volume I (réservoir d'hydroxydes).

- pour l'ion $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ et l'ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$: la précipitation des hydrates se faisant au niveau de l'interface IV la concentration de ces espèces dans la zone III' sera constante et vérifiera les produits de solubilité des hydrates formés ($C_i^{\text{mk}} = C(\text{d})^{\text{mk}} = C_s^{\text{mk}}$). Ensuite, il va s'installer un régime stationnaire de transfert entre la zone III' et la zone I où la concentration de ces espèces va tendre asymptotiquement vers zéro.

Si l'on suppose que le mécanisme global de précipitation est limité par la diffusion des ions OH^- à travers la couche d'hydrates (zone III') et que toutes les autres étapes sont à l'équilibre (cas pur de diffusion), on aura :

- pour l'ion Ca^{2+} : $C_i^+ = C(\text{d})^+ = C^+ > C_s^+$. Le transfert des ions Ca^{2+} dans les zones III et III' est très rapide et maintient une sursaturation en calcium dans la zone III'.

- pour les ions $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ et $\text{Al}(\text{OH})_4^-$: $C_i^{\text{mk}} = C(\text{d})^{\text{mk}} = C_s^{\text{mk}}$. Les concentrations de ces espèces sont imposées par le produit de solubilité des hydrates formés.

- pour l'ion OH^- : $C(\text{d})^- = C^-$, le transfert des ions OH^- dans la zone III est rapide. Il s'instaure dans la zone III' un gradient de concentration constant (état stationnaire) :

$$J_{\text{OH}^-} = D^{\text{ap}}_{\text{OH}^-} \frac{(C^- - C_i^-)}{d}$$

avec : " $D^{\text{ap}}_{\text{OH}^-}$ " coefficient de diffusion apparent de l'ion OH^- dans la couche d'hydrates.

Si l'on néglige le nombre de moles d'ions OH^- consommées par les équilibres de précipitation par rapport au nombre de moles d'ions OH^- consommées par l'étape de dissolution, on peut calculer la concentration " C_i^- " en ions OH^- à l'interface IV. Cette concentration obéit à une équation du même type que l'équation (1) dans laquelle il suffit de remplacer :

- "L" épaisseur de la couche limite de transfert par "d" épaisseur de la couche d'hydrates,
- " D_{OH^-} " coefficient de diffusion de l'ion OH^- dans la couche limite de transfert par " $D^{\text{ap}}_{\text{OH}^-}$ " coefficient de diffusion apparent de l'ion OH^- à travers la couche d'hydrates.

On obtient l'équation (1') :

$$[k_1 - \frac{k'_1}{k_1}](C_{i^-})^3 + \frac{DOH^-}{d} C_{i^-} - \frac{DOH^-}{d} \sqrt[3]{2K_{ch}} = 0 \quad (1')$$

Cette équation du troisième degré n'admet qu'une seule racine réelle :

$$C_{i^-} = f(d) = \sqrt[3]{\alpha D^{ap}_{OH^-} [A + B]}$$

$$\text{avec : } \alpha = \frac{K_2}{k_2 K_2 - k'_2}$$

$$A = \sqrt[3]{\frac{\sqrt[3]{2K_{ch}}}{2d} + \sqrt{\frac{27(\sqrt{(2K_{ch})^3} d + 4\alpha D^{ap}_{OH^-})}{108d^3}}}$$

$$B = \sqrt[3]{\frac{\sqrt[3]{2K_{ch}}}{2d} - \sqrt{\frac{27(\sqrt{(2K_{ch})^3} d + 4\alpha D^{ap}_{OH^-})}{108d^3}}}$$

Le mécanisme de dissolution-précipitation proposé est en accord avec les résultats expérimentaux généralement observés [53] [54] :

- les produits néoformés ,pour des systèmes chaux-pouzzolane en excès de chaux, sont des silicates et aluminates de calcium hydratés qui précipitent au contact des particules de pouzzolane.
- la couche d'hydrates néoformés finit par former une couche de cendre qui ralentit la diffusion des espèces vers l'interface IV et à terme bloque le processus de dissolution. Bien que l'on soit en excès de chaux, la réaction ne pourra pas être totale.

2.2 Cinétique de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite en excès de chaux

Pour des systèmes en excès de chaux, la cinétique de la réaction pouzzolanique va être régie par la capacité qu'a l'ion OH⁻ à atteindre la surface de la métakaolinite :

ce sont des paramètres de cinétiques physiques qui vont régir la cinétique de la réaction pouzzolanique.

Si l'on mesure le taux d'avancement de la réaction "ξ" par rapport à la quantité de métakaolinite qui a été consommée, on a :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2}{n_0} [v_1] S(t)$$

avec : ξ : taux d'avancement de la réaction exprimé en pourcentage de métakaolinite qui a réagi à l'instant t ,

n_0 : nombre de mole initial de métakaolinite,

v_1 : vitesse de formation du complexe activé en nombre de mole par m^2 d'interface IV,

$S(t)$: surface de l'interface IV à l'instant t (en m^2).

Si l'on suppose que c'est la diffusion de l'ion OH^- à travers la couche d'hydrates qui est le processus limitant, on a :

$$v_1 = D^{ap_{OH^-}} \frac{(\sqrt[3]{2K_{ch}} - C_i^-)}{d} = \frac{D^{ap_{OH^-}}}{d} \left[1 - \frac{f(d)}{\sqrt[3]{2K_{ch}}} \right]$$

Finalement la vitesse globale de la réaction pouzzolanique pourra se mettre sous la forme :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2}{n_0} S(t) \frac{D^{ap_{OH^-}}}{d} \left[1 - \frac{f(d)}{\sqrt[3]{2K_{ch}}} \right] = \frac{2}{n_0} S(t) D^{ap_{OH^-}} F(d)$$

$$\text{avec : } F(d) = \frac{1}{d} \left[1 - \frac{f(d)}{\sqrt[3]{2K_{ch}}} \right]$$

La fonction $F(d)$ est une fonction décroissante de l'épaisseur " d " de la couche d'hydrates dont les limites sont :

$$F(d) \rightarrow \infty \text{ pour } d \rightarrow 0$$

$$F(d) \rightarrow 0 \text{ pour } d \rightarrow \infty$$

En réalité, le volume de transfert des ions OH^- n'a jamais une épaisseur nulle. Avant qu'il s'instaure une couche d'hydrates suffisante, la cinétique de la réaction sera gouvernée par le transfert des ions OH^- à travers la couche limite de transfert (zone de Volume III).

Les paramètres physiques qui conduisent à un ralentissement voire à un blocage de la réaction pouzzolanique dans des domaines de composition correspondant à un excès de chaux sont :

- la surface géométrique de l'interface IV,
- la dimension principale du volume de transfert :
 - l'épaisseur " L " de la couche limite de transfert (zone III) pour les temps courts de la réaction avant qu'il ne s'instaure une couche d'hydrates adhérente suffisante,
 - l'épaisseur " d " de la couche d'hydrates adhérente (zone III').

Ces considérations nécessitent d'étudier la réaction pouzzolanique dans deux types de milieux réactionnels :

- **un milieu dynamique** agité où la couche limite de transfert sera faible et où les hydrates qui précipitent sont évacués, la couche de "cendre" adhérente sera limitée. Le milieu agité apparaît comme un milieu réactionnel dynamique proche des conditions d'équilibre où les risques de blocage cinétique de la réaction sont limités et où les taux d'avancement de réaction devraient être élevés.
- **un milieu statique non agité** où la couche limite de transfert sera plus importante et où la couche d'hydrates adhérente pourra se former. Le milieu non agité proche des conditions réelles d'utilisation du métakaolin apparaît comme un milieu statique où les risques de blocage cinétique par des phénomènes de "couche de cendre" sont importants.

II-0 3 LE SYSTEME CIMENT-METAKAOLINITE-EAU

3.1 Schéma réactionnel

Dans des mélanges ciment-métakaolin, pour que la réaction pouzzolanique puisse avoir lieu, il faut qu'à un instant donné la particule de métakaolinite soit au contact d'une solution basique sursaturée en calcium. C'est le processus d'hydratation du silicate tricalcique C_3S , composé majoritaire du ciment, qui va donner naissance à cette solution.

L'hydratation du C_3S est un double processus de dissolution-précipitation qui conduit à une sursaturation de la solution en ions Ca^{2+} , $H_2SiO_4^{2-}$ et OH^- et à la formation de silicates de calcium hydratés et de portlandite, forme d'hydroxyde de calcium qui précipite en milieu cimentaire (figure {35}).

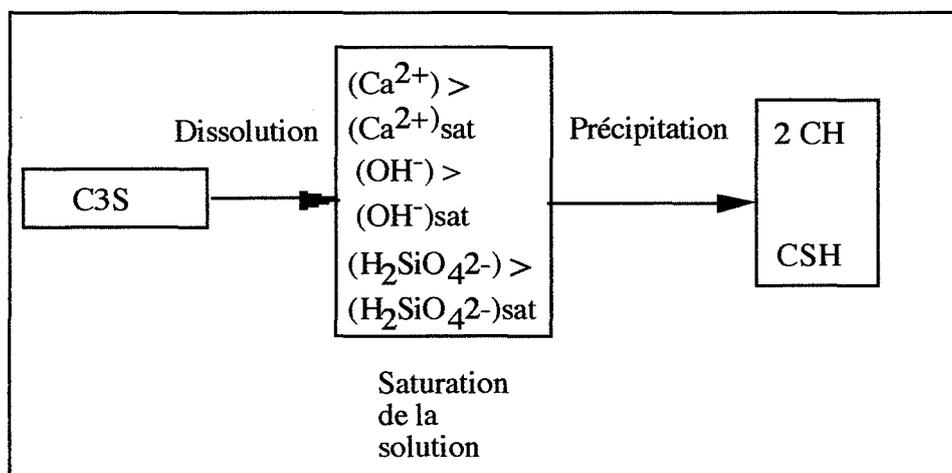


Figure {35}: Schéma de l'hydratation du C_3S

Par rapport au processus d'hydratation du C_3S , la réaction pouzzolanique sera :

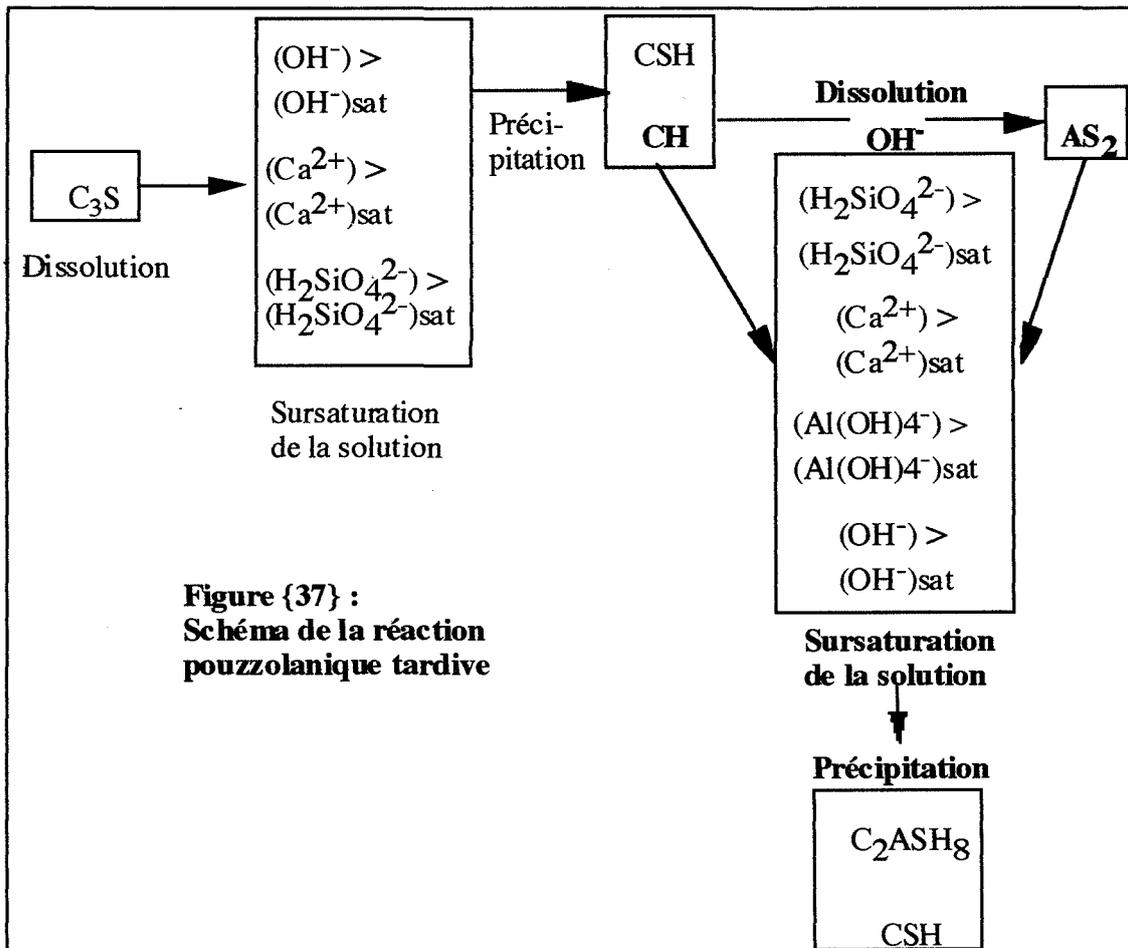
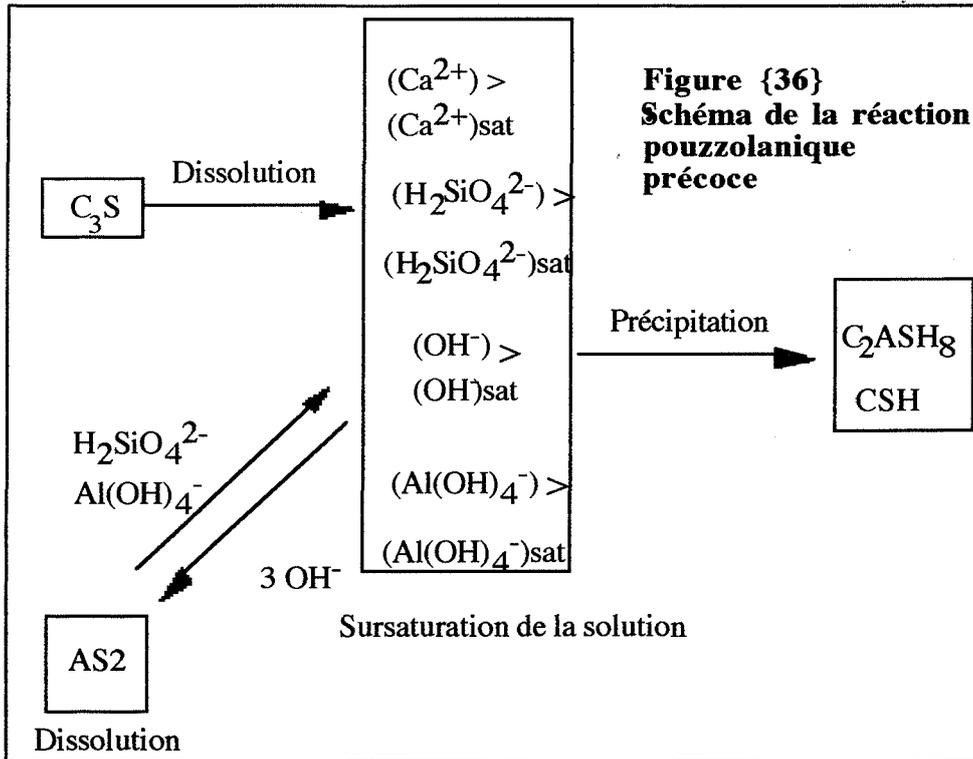
- **une réaction précoce** : la dissolution hydroxylique rapide de la métakaolinite participe à une modification de la solution interstitielle en l'enrichissant en ions $Al(OH)_4^-$ et modifie l'équilibre de précipitation du système : la portlandite n'est plus l'un des produits de précipitation de la solution interstitielle (figure {37}). Ambroise, Maximilien et Pera [55] ont étudié les produits de précipitation du système métakaolinite-silicate tricalcique-eau à 28 jours pour des ratios molaires $\frac{C_3S}{AS_2}$ compris entre 0,6 et 2,4 : quel que soit le rapport molaire utilisé, ils ont trouvé que les produits de précipitation sont la gélhénite hydratée C_2ASH_8 et des gels silico-calciques hydratés (CSH).
- **une réaction tardive** : la réaction pouzzolanique n'est effective qu'une fois la réaction d'hydratation du C_3S terminée. Parmi les hydrates issus de l'hydratation du C_3S c'est la portlandite qui est la plus soluble et qui va se dissocier pour fournir les ions hydroxyle et les ions calcium nécessaires à la dissolution hydroxylique de la métakaolinite et à la précipitation des hydrates (figure {38}).

3.2 Cinétique de la réaction C_3S -métakaolinite en milieu aqueux

Qu'elle soit précoce ou tardive la cinétique de la réaction pouzzolanique en milieu aqueux entre le C_3S et la métakaolinite va être dépendante de la cinétique d'hydratation du C_3S qui produit les ions hydroxyle et les ions calcium nécessaires à la réaction pouzzolanique. Aux paramètres de cinétique physique qui ont été abordé dans le cadre de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite s'ajoutent dans le milieu cimentaire des paramètres de cinétique chimique : la dissolution hydroxylique de la métakaolinite peut être concurrencée par la précipitation des produits de l'hydratation du C_3S .

Pour étudier l'influence de l'hydratation du C_3S sur la réactivité pouzzolanique de la métakaolinite, il est nécessaire d'étudier deux types de mélange :

- des mélanges à base de ciment qui possèdent une fraction réactive en C_3S élevée. Ce type de ciment est caractérisé par une dissolution rapide du C_3S et fabrique des taux de portlandite élevés.
- des mélanges à base de ciment qui possèdent une fraction réactive en C_3S faible. Ce type de ciment est caractérisé par une dissolution plus lente du C_3S et fabrique de plus faibles taux de portlandite.



***PARTIE II : REACTIVITE POUZZOLANIQUE DES
METAKAOLINS***

II-O 4 PRESENTATION DE LA DEUXIEME PARTIE

L'existence de plusieurs schémas réactionnels pour la réaction pouzzolanique nous a incité à diviser cette partie en trois chapitres :

- les chapitres 1 et 2 de cette partie vont consister en une étude de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite dans des domaines de composition où l'on se situe en excès de chaux :

- **dans le chapitre 1**, on va mettre au point un essai de réactivité dans un milieu réactionnel parfaitement agité et proche des conditions d'équilibre.

- **dans le chapitre 2**, on va mettre au point un essai de réactivité dans un milieu réactionnel statique proche des conditions usuelles de fabrication : l'essai en pâte.

- **le chapitre 3** est consacré à la réaction pouzzolanique dans des pâtes ciment-métakaolin. La réaction sera étudiée dans deux types de mélanges :

- des mélanges à base de ciment rapide à fraction réactive en C_3S élevée,
- des mélanges à base de ciment lent à fraction réactive en C_3S faible.

Pour ne pas nuire aux performances mécaniques du mélange, nous n'avons pas dépassé des taux de substitution en métakaolin de 20%.

PARTIE II CHAPITRE 1 : LE SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE-EAU : ESSAI DYNAMIQUE

II-1 INTRODUCTION

Nous allons examiner le système chaux-métakaolinite-eau dans des conditions proches de l'équilibre, grâce :

- × - au choix d'une température d'essai de 100°C qui devrait permettre de converger rapidement vers un équilibre thermodynamique stable,
- à un excès de deux des trois réactifs qui sont l'eau et la chaux. La solution est toujours sursaturée en calcium et le pH est constant pendant l'essai et proche du pH d'une solution sursaturée en chaux. Ainsi, on ne devrait pas observer de trop grandes variations dans le temps des rapports stoechiométriques calcium sur silicium et calcium sur aluminium des hydrates formés.
- à l'agitation permanente assurée par la convection du milieu réactionnel (les transferts des espèces en solution sont accélérés) et qui devrait permettre une homogénéisation de la solution avant la précipitation des hydrates.

Les conditions réactionnelles sont proches de celles utilisées dans l'essai Chapelle [56], mais contrairement à ce dernier on ne se contentera pas de mesurer la quantité de chaux combinée, on analysera aussi, les phases solides néoformées et la solution afin de proposer un équilibre de réaction chaux-métakaolinite à 100°C, qui, compte tenu des conditions expérimentales, pourra être considéré comme proche de l'équilibre thermodynamique de référence.

L'équilibre de réaction déterminé, on pourra mesurer le taux d'avancement de la réaction et proposer un classement de réactivité des six métakaolins (MK1-MK6) obtenus grâce au traitement thermique [735°C-5Heures] et après désagglomération au mortier à pilon.

II-1 1 METHODOLOGIE EXPERIMENTALE

1.1 Description de l'essai

On introduit dans 200ml d'eau distillée portée préalablement à ébullition un gramme de métakaolin désaggloméré et 1,52 grammes de CaO préalablement décarbonatée (2 grammes de $\text{Ca}(\text{OH})_2$). Compte tenu des teneurs en métakaolinite des différents métakaolins (comprises entre 66% et 84%), le ratio molaire chaux sur métakaolinite sera compris approximativement entre 7 et 9. Ce ratio supérieur à 6 nous garantit que la réaction chaux-métakaolinite se fera dans un milieu réactionnel en excès de chaux (figure { 1 }).

La décarbonatation de l'oxyde de calcium est effectuée dans un four à lit fixe à 1050°C pendant 4 heures. On laisse refroidir le produit calciné dans un dessiccateur pour éviter des reprises d'humidité et la formation superficielle de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ et de CaCO_3 .

Le système est agité en permanence grâce au phénomène d'agitation convective dû à l'eau maintenue en ébullition. Un réfrigérant empêche l'évaporation de l'eau et permet de maintenir constant le volume de la solution pendant l'essai.

1.2 Mesure de la chaux non combinée

Pour un temps déterminé, on va solubiliser, par ajout de sucre, la chaux qui n'a pas réagi. Il se forme, alors, un complexe du type saccharate de calcium que l'on peut doser par un dosage complexométrique EDTA-DIETHYLAMINE-CALCON.

La solubilisation est réalisée en deux étapes:

- le volume de la solution est porté à 400 ml en ajoutant 200 ml d'eau à ébullition, on ajoute alors 16 morceaux de sucre. On agite le système avec un barreau aimanté pendant 30 minutes environ, puis on filtre afin de séparer le résidu solide de la solution.
- le résidu solide est de nouveau introduit dans 200 ml d'eau distillée à ébullition avec 8 morceaux de sucre. On agite le système avec un barreau aimanté pendant 15 minutes environ puis on filtre une deuxième fois.

Le volume de la solution est porté à deux litres, 200 ml en seront prélevés pour être dosés. Pour évaluer l'erreur de répétabilité, on doublera systématiquement les essais. De même, pour chaque essai, on prélèvera deux fois 200 ml pour le dosage.

Le titrage est réalisé à l'aide d'une solution d'EDTA à 0,05 mole par litre. L'indicateur coloré utilisé est le Calcon (on en ajoute 5 gouttes environ), le virage se manifeste par le passage d'une couleur violette à une couleur bleue claire. Pendant le dosage, le pH de la solution est tamponné à 12,5 environ par un ajout préalable de 10 ml de diéthylamine.

1.3 Caractérisation du résidu solide

Le résidu solide obtenu est séché à l'acétone, pesé, puis conservé dans un filtre papier immergé dans l'acétone. Les phases solides néoformées contenues dans le filtrat ont été caractérisées à l'aide de deux techniques :

- la diffraction des rayons X pour une analyse qualitative des phases cristallisées,
- l'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (ATD-ATG) pour une analyse qualitative et quantitative de ces phases.

1.4 Analyse de la solution

Pour caractériser l'équilibre qui s'instaure entre la chaux et la métakaolinite il est nécessaire de doser les espèces en solution. Pour cela, on prélève après 24 heures de réaction 100 ml de solution que l'on filtre. On introduit dans cette solution 25 ml de soude concentrée (normalité 8N) et 25 ml d'eau sucrée. Le sucre permet de stabiliser le calcium en solution sous forme de saccharate et la soude permet d'empêcher d'éventuelles précipitations de gels de silice. Ensuite, on complète le volume de la solution à 200 ml. La solution obtenue a été analysée en utilisant la spectrométrie d'émission dans un plasma induit par haute fréquence.

II-1 2 ESSAI DYNAMIQUE 100°C : DETERMINATION DE LA CHAUX COMBINEE

2.1 Quantité de chaux combinée : potentiel pouzzolanique réel

Au cours du titrage, une mole d'EDTA neutralise une mole de Ca^{++} sous forme de saccharate de calcium. Soit V_{eq} le volume d'EDTA (en cm^3) versé, la quantité de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ combinée "Q" est égale à :

$$Q = 2 - V_{\text{eq}} * 10^{-3} * 0,05 * 74 * 10 \text{ [en g de Ca(OH)}_2\text{]}$$

Avec : 0,05 = molarité de la solution d'EDTA (en mol l^{-1}),

74 = masse molaire de la chaux (en g)

10 = facteur de dilution .

La figure {38} illustre l'évolution, au cours du temps, de la quantité de chaux combinée par les métakaolins MK1 et MK5. Après 16 heures de réaction, on tend vers un pseudo-équilibre caractérisé par une valeur asymptotique $Q_{réel}$ que l'on appellera potentiel pouzzolanique réel.

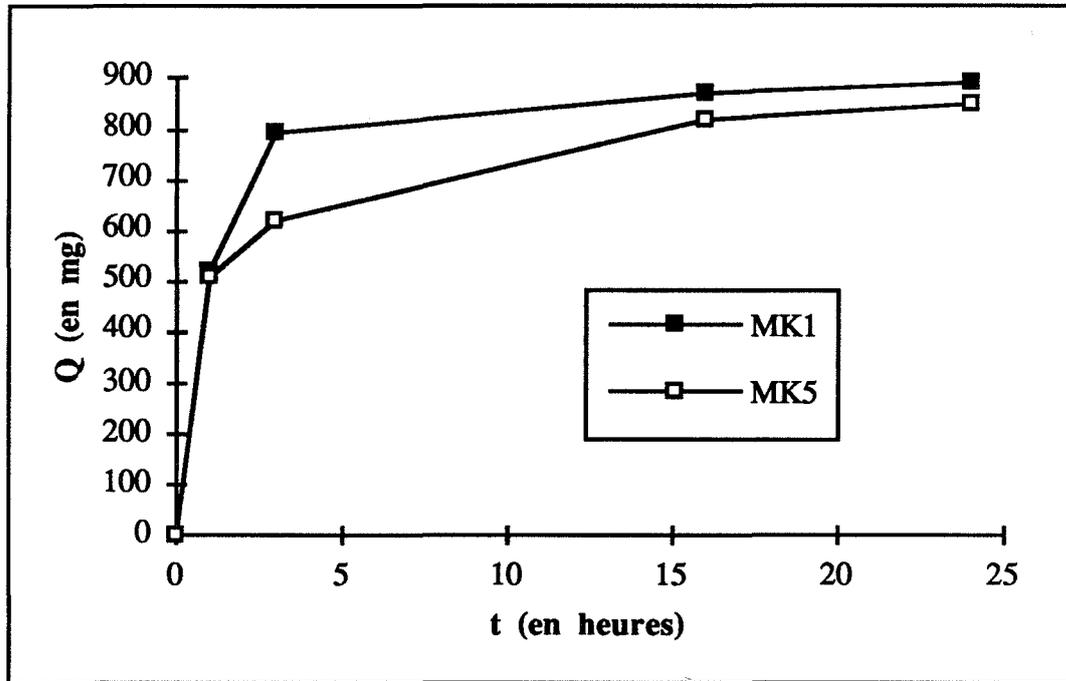
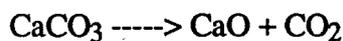


Figure {38} : Courbes d'essai dynamique 100°C des métakaolins MK1 et MK5

2.2 Mesure de la quantité de calcite formée pendant l'essai : potentiel pouzzolanique réel corrigé

La quantité de calcite formée pendant l'essai peut être mesurée à partir de la courbe d'analyse thermogravimétrique du résidu solide. La calcite se décompose entre 600°C et 800°C selon la réaction :



Soit $D_m(600-800)$ la perte de masse entre 600°C et 800°C mesurée par analyse thermogravimétrique (ATG), soient M_f et M_e les masses respectives du résidu solide séché à l'acétone et de l'échantillon passé en ATG, la quantité de calcite Q_c formée pendant l'essai sera égale à :

$$Q_c = D_m(600-800) \frac{100M_f}{44M_e} \quad [\text{en g de CaCO}_3]$$

avec 100 = Masse molaire de CaCO₃ (en g),

44 = Masse molaire de CO₂ (en g)

Ce qui nous intéresse, ce n'est pas la quantité de calcite proprement dite, mais plutôt la quantité de chaux qu'elle représente et qui n'a pu réagir. Soit Q_{ch} cette quantité, on aura :

$$Q_{ch} = Q_c \frac{74}{100} \quad [\text{en g de Ca(OH)}_2]$$

avec 100 = Masse molaire de la calcite (en g),

74 = Masse molaire de la chaux (en g)

On pourra, alors, modifier la quantité de chaux combinée et notamment le potentiel pouzzolanique réel "Q_{réel}", on aura :

$$Q_{réel}^* = Q_{réel} - Q_{ch}(24h) \quad [\text{en g de Ca(OH)}_2]$$

A titre d'exemple, on a présenté dans le tableau (19) des valeurs de Q_c(24h) et Q_{ch}(24h) pour trois essais effectués à des dates différentes sur le métakaolin MK1.

Données en mg	ESSAI 1	ESSAI 2	ESSAI 3
M _f	2140	2043	2146
M _e	21,84	30,13	19,82
D _m (600-800)	0,60	0,73	0,54
Q _c (24h)	116	114	134
Q _{ch} (24h)	100	80	100
Q _{réel}	940	890	1000
Q _{réel} *	850	810	900

**Tableau (19) : Potentiel pouzzolanique réel corrigé du métakaolin MK1 :
essai dynamique 100°C**

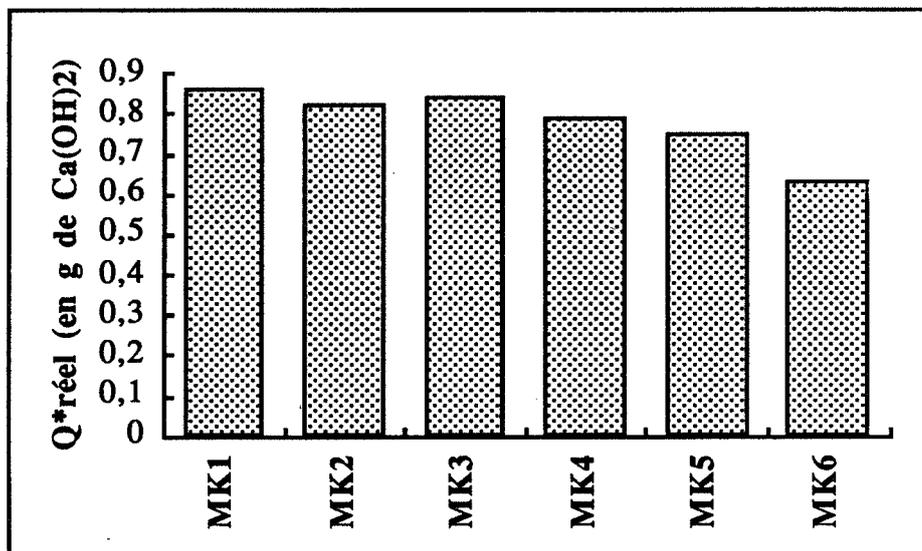
Après 24 heures de réaction on obtient un potentiel pouzzolanique réel moyen de 850 mg de chaux combinée par gramme de métakaolin. L'écart type est de 37 mg, soit une erreur relative de plus ou moins 4%. Deux campagnes d'essais ont été lancées sur les six métakaolins.

Le tableau (20) résume les résultats obtenus. Chaque valeur de potentiel correspond à la valeur moyenne de deux essais lancés simultanément, sur chacun des essais on a réalisé deux titrages complexométriques.

Q _{réel} * (en g de Ca(OH) ₂)	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
ESSAI 1	0,81	0,79	0,79	0,86	0,70	0,59
ESSAI 2	0,90	0,94	0,88	0,72	0,79	0,66
VALEUR MOYENNE	0,86	0,82	0,84	0,79	0,75	0,63

**Tableau (20) : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins :
essai dynamique 100°C**

Compte tenu de l'erreur relative de l'essai (plus ou moins 4%), on distingue trois types de métakaolin (figure {39}):



**Figure {39} : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins :
essai dynamique 100°C**

- les métakaolins MK1, MK2 et MK3 dont le potentiel pouzzolanique réel corrigé est compris entre 0,8 et 0,9 environ.
- les métakaolins MK4 et MK5 dont le potentiel pouzzolanique réel corrigé est compris entre 0,75 et 0,8 environ.
- le métakaolin MK6 dont le potentiel pouzzolanique réel corrigé est de 0,63.

Un classement de réactivité pertinent ne peut pas reposer sur le potentiel pouzzolanique réel car il ne prend pas en compte les différences de composition en phase réactive (la métakaolinite) dans le métakaolin.

Pour chaque métakaolin, il va falloir déterminer l'équilibre global de réaction afin d'estimer le taux d'avancement de la réaction qui s'exprimera en nombre de moles de métakaolinite réactive sur nombre de moles de métakaolinite introduite. La détermination de l'équilibre de réaction nécessite, au préalable, une caractérisation des produits de la réaction.

II.1 3 ESSAI DYNAMIQUE 100°C : LES PHASES SOLIDES NEOFORMEES

3.1 Caractérisation par diffraction des rayons X

On a représenté sur les figures {40} et {41} les diagrammes de diffraction X des résidus solides obtenus après vingt-quatre heures de réaction.

On distingue quatre phases cristallisées :

- un aluminat de calcium hydraté appartenant à la famille des hydrogrossulaires, représenté par le diagramme de diffraction de la katoite (fiche ASTM 38-0368).
- un carbonate de calcium, représenté par le diagramme de diffraction de la calcite (fiche ASTM 5-0586).
- un quartz représenté par le diagramme de diffraction du quartz α (fiche ASTM 5-0490). Le pic principal à 26,8 degrés environ (angle 2θ) est d'autant plus marqué que le kaolin de départ était riche en quartz (MK4 et MK6).
- un mica représenté par le diagramme de diffraction de la muscovite (fiche ASTM 7-0025). La mauvaise définition des pics de muscovite est due au traitement de calcination qui a commencé à "désorganiser" le réseau cristallin de la muscovite. Toutefois, on reconnaît sur les diagrammes de diffraction des résidus solides des métakaolins MK1, MK2 et MK3 l'un des pics principaux de la muscovite à 19,9 degrés environ (angle 2θ).

En plus des composés bien cristallisés, on distingue un large anneau diffus situé entre 15° et 40° (angle 2θ) caractéristique de phases désordonnées et notamment de gels silico-calciqye hydratés.

hydrogrossulaire : H quartz : Q calcite : C muscovite : M

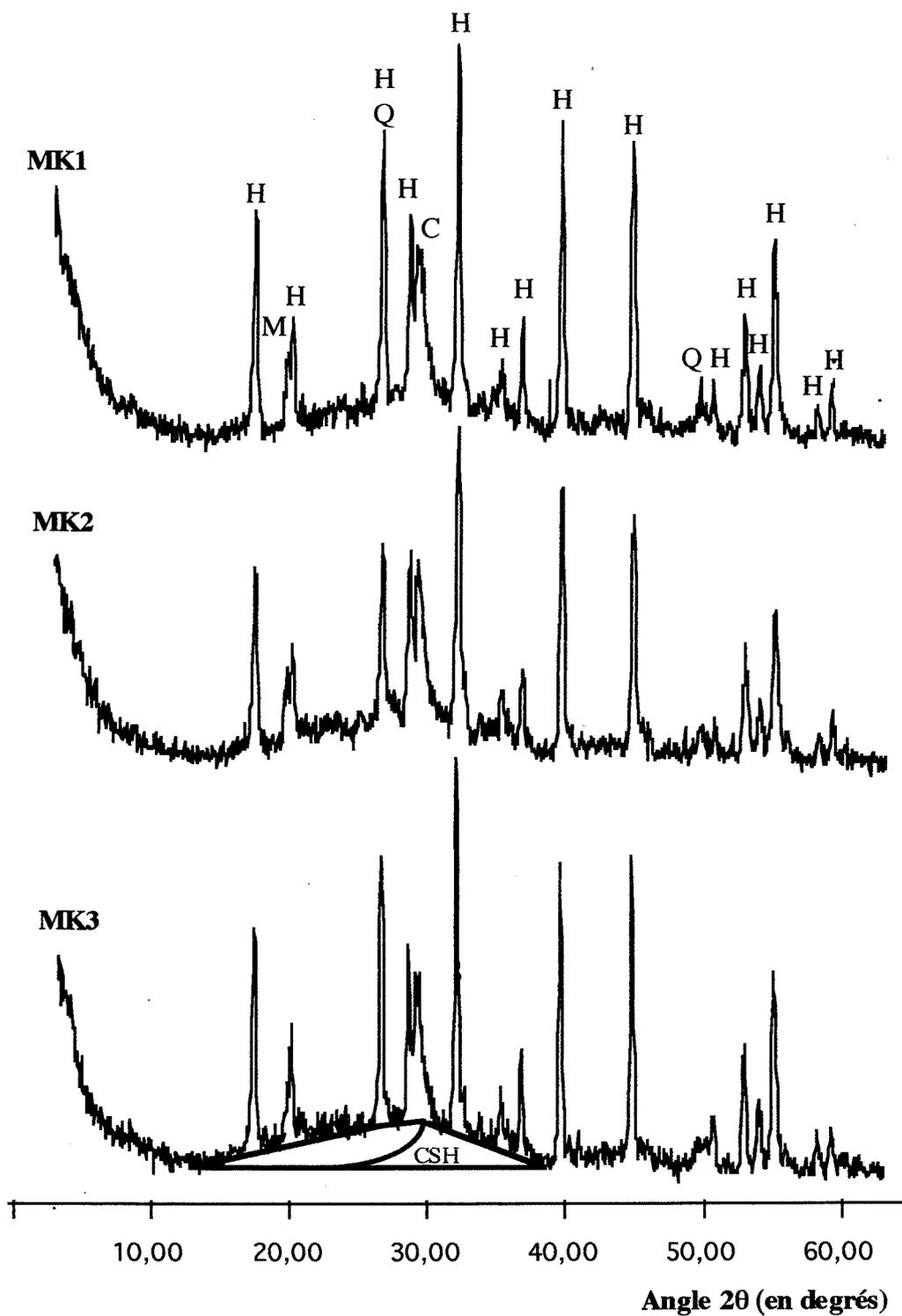


Figure {40} : Diagrammes de diffraction des résidus solides de l'essai dynamique à 100°C : métakaolins MK1-MK2-MK3

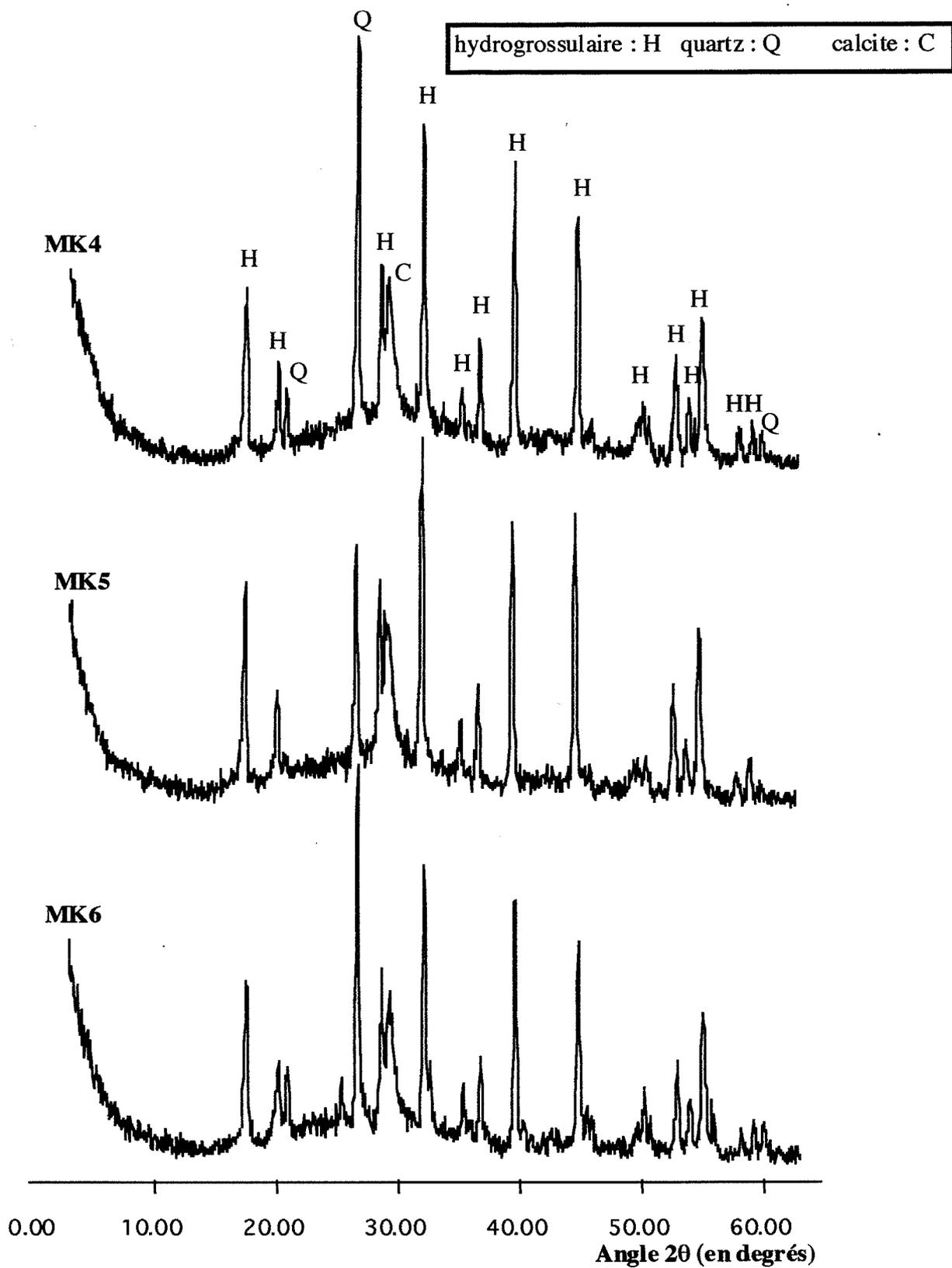


Figure {41} : Diagrammes de diffraction des résidus solides de l'essai dynamique à 100°C : métakaolins MK4-MK5-MK6

D'après l'étude menée en diffraction X les produits de la réaction pouzzolanique sont un hydrogrossulaire et un gel du type silicate de calcium hydraté. Il s'est formé pendant l'essai un peu de calcite qui est prise en compte dans l'estimation du potentiel pouzzolanique réel .

3.2 Caractérisation par analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle

Les courbes d'analyse thermique différentielle des résidus solides (essai à 24 heures) des six métakaolins sont présentés sur la figure {42}. On distingue trois pics endothermiques de décomposition et deux pics exothermiques :

- les pics endothermiques :

- deux pics à 80°C et 140°C qui correspondent respectivement au départ de l'eau physisorbée voire chimisorbée présente à la surface des différents composés et à la décomposition de gels du type silicate de calcium hydraté.

- un pic à 330°C correspondant à la décomposition de l'hydrogrossulaire.

- un pic plus large, moins bien défini, situé entre 500 et 800°C. Il correspond à la décomposition de la calcite.

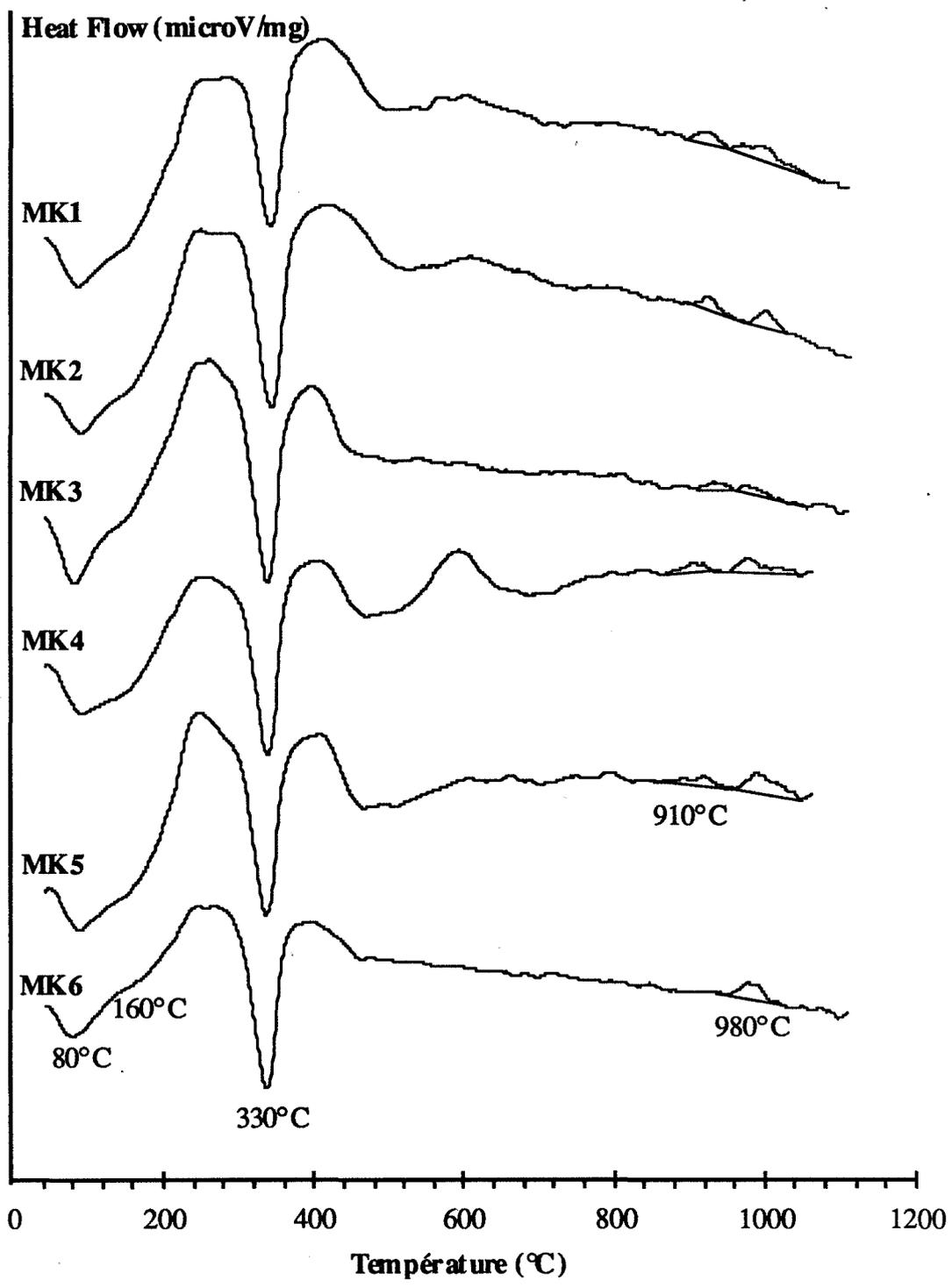
- les pics exothermiques :

- un pic à 900-920°C environ qui correspond à un phénomène complexe de recristallisation dans le système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaO}$.

- un pic dédoublé aux environs de 980°C qui, comme précédemment, pourrait correspondre à un phénomène complexe de recristallisation.

3.3 Caractérisation de l'hydrogrossulaire

La série des hydrogrossulaires a été étudiée par Jappy et Glasser du département de chimie de l'université d'ABERDEEN [57]. Les auteurs ont montré l'existence d'une série de solutions solides entre la grossularite (C_3AS_3) et l'hydrogrenat (C_3AH_6) qui présente toutefois une lacune de miscibilité entre les composés $\text{C}_3\text{AS}_{0,42}\text{H}_{5,16}$ et $\text{C}_3\text{AS}_{0,76}\text{H}_{4,48}$.



**Figure {42} : Essai dynamique 100°C :
Diagrammes ATD des six métakaolins**

Pour les solutions solides il existe une relation linéaire entre le volume de la maille cristalline et la proportion de l'un des deux pôles. Cette relation linéaire est appelée droite de Vegard. Les auteurs ont tracé expérimentalement cette droite (figure {43}).

Le réseau cristallin de la série des hydrogrossulites est de type cubique. La maille d'une structure cubique est caractérisée par un paramètre de maille "a" constant suivant les trois directions de l'espace i,j,k . Le volume de la maille est égal à "a³". Ce paramètre de maille est relié à la distance interréticulaire d_{hkl} d'une famille de plans cristallins d'indice de Miller h,k,l par la formule :

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (1)$$

avec $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin(\theta)}$ (réflexion de Bragg du premier ordre)

$$\lambda = 1,5406 \text{ \AA} \text{ (longueur d'onde de la raie d'émission du cuivre)}$$

On a représenté dans le tableau (21) pour les six métakaolins les valeurs des paramètres de maille "a" ainsi que le pourcentage de grossularite évalué grâce à la droite de Vegard (figure {43}).

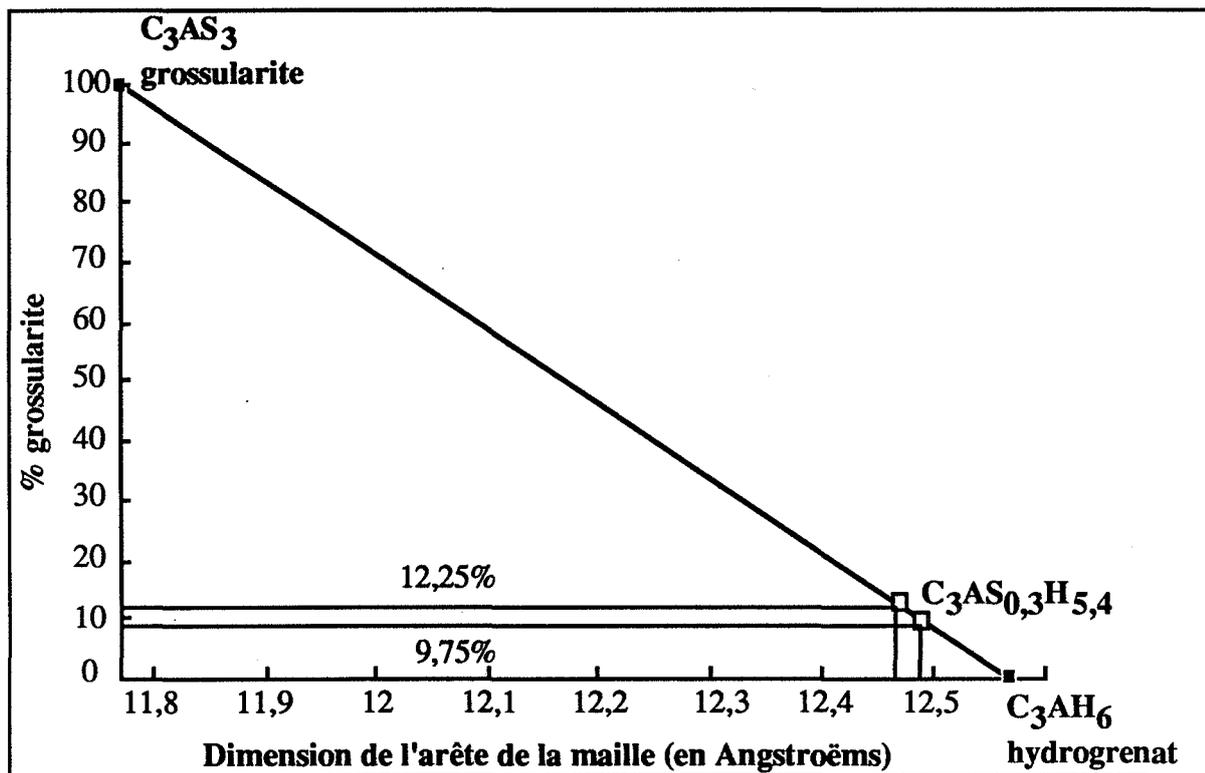


Figure {43} : droite de Vegard de la série des hydrogrossulites d'après Jappy et Glasser [56]

Le paramètre de maille "a" est calculé à partir du pic principal caractéristique de la famille de plans cristallins [420]. On a d'après (1) :

$$a = \frac{1,5406}{2\sin(\theta)} \sqrt{20} \quad (\text{en \AA})$$

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
angle 2θ (en degrés)	32,01	32,06	32,02	32,06	32,05	32,08
a (en \AA)	12,49	12,48	12,49	12,48	12,48	12,47
% C ₃ AS ₃	9,75%	11%	9,75%	11%	11%	12,25%

Tableau (21) : Pourcentage de grossularite dans l'hydrogrossulaire : essai dynamique à 100°C

Un hydrogrossulaire qui contient 9,75% de grossularite a pour stoechiométrie :
C₃AS_{0,29}H_{5,42}

Un hydrogrossulaire qui contient 12,25% de grossularite a pour stoechiométrie :
C₃AS_{0,36}H_{5,27}

Quel que soit le métakaolin, l'hydrogrossulaire formé pendant l'essai dynamique à 100°C a une stoechiométrie moyenne de C₃AS_{0,3}H_{5,4} comprise entre C₃AS_{0,29}H_{5,42} et C₃AS_{0,36}H_{5,27}.

3.4 Caractérisation des gels silico-calciques hydratés

Ces phases sont représentées dans l'anneau diffus situé entre 15° et 40° environ sur le diagramme de diffraction (figures {40} et {41}). On a pu confirmer la présence de ces gels grâce à deux techniques :

- l'ATD-ATG qui nous a permis de mettre en évidence un pic de décomposition endothermique associé à une perte de masse vers 140°C caractéristique de ces gels (figure {42}) .

- le microscope électronique à balayage qui nous a permis d'observer le résidu solide de l'essai à 24 heures du métakaolin MK1 . On distingue clairement sur la photo (17) des structures spongieuses qui entourent des beaux cristaux prismatiques d'hydrogrossulaires. Ces structures spongieuses sont des gels du type C_xSH_k.

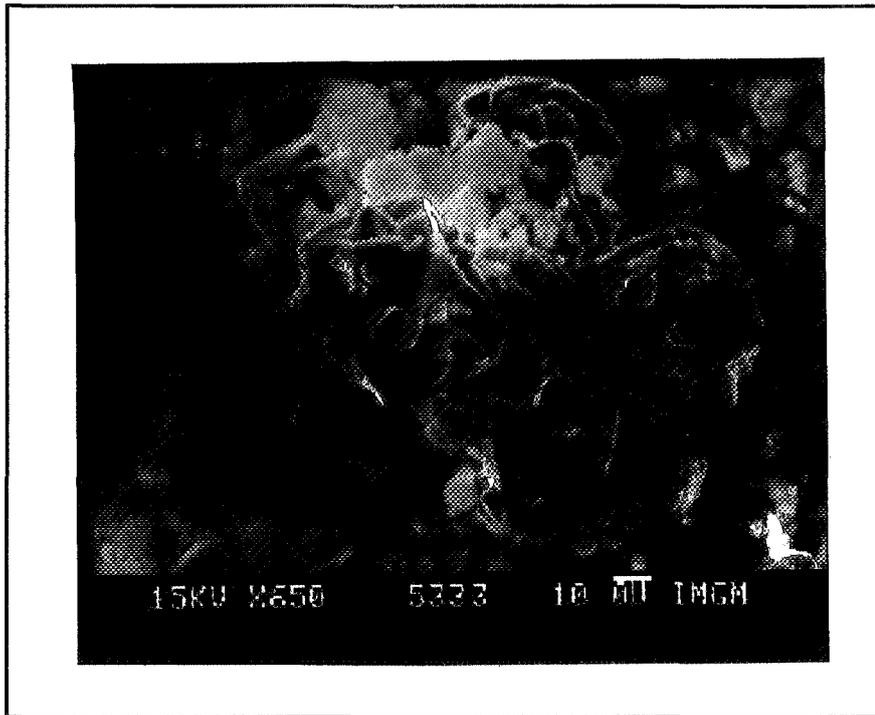


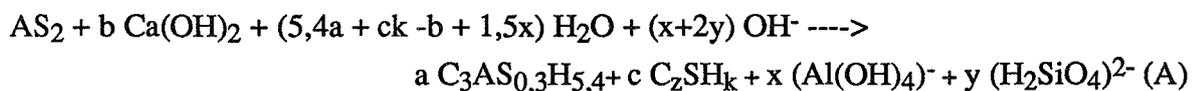
Photo (17) : résidu essai dynamique 100°C : métakaolin MK1

II-1 4 SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE-EAU A 100°C : DETERMINATION DE L'EQUILIBRE DE LA REACTION POUZZOLANIQUE (ESSAI DYNAMIQUE)

4.1 Equilibre général

Benedetto, Wetter et Gaudon [] ont montré en analysant le résidu solide d'un essai dynamique à 100°C effectué sur le métakaolin MK5 (84% de métakaolinite) le caractère congruent de la dissolution de la métakaolinite dans des milieux en excès de chaux : le solide résiduel obtenu après une dissolution ménagée des hydrates à l'acide chlorhydrique dilué a une stoechiométrie en AS_2 et un anneau de diffraction identique à celui de la métakaolinite.

Compte tenu de ces résultats et ne connaissant pas la stoechiométrie du gel silico-calcique hydraté, on peut proposer l'équilibre suivant pour la réaction chaux-métakaolinite en milieu aqueux à 100°C :



La conservation des éléments Al_2O_3 , SiO_2 et CaO permet d'écrire les relations entre les différents coefficients stoechiométriques:

$$\text{- conservation de } \text{Al}_2\text{O}_3 : 1 = a + x/2 \Rightarrow a = 1 - \frac{x}{2}, \quad (1)$$

$$\text{- conservation de } \text{SiO}_2 : 2 = 0,3*a + c + y \Rightarrow c = 2-y - 0,3(1-\frac{x}{2}) \quad (2)$$

$$\text{- conservation de } \text{CaO} : b = 3*a + c*z \Rightarrow cz = b - 3a = b - 3(1-\frac{x}{2}), \quad (3)$$

Les coefficients stoechiométriques x , y et b connus, l'équilibre de la réaction qui caractérise l'essai dynamique à 100°C pourra être explicité.

4.2 aluminium combiné-aluminium en solution, silicium combiné-silicium en solution : équilibre simplifié

Le coefficient "x" correspond au rapport des moles de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ en solution sur les moles de Al_2O_3 introduites initialement sous forme de métakaolinite. Le coefficient "y" correspond au rapport des moles de $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ en solution sur les moles de SiO_2 introduites initialement sous forme de métakaolinite.

A l'équilibre, la concentration molaire en solution de $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ est égale à une constante K_1 caractéristique de la phase alumineuse qui précipite. De même, la concentration molaire en solution de $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ est égale à une constante K_2 caractéristique de la phase siliceuse qui précipite. Initialement on introduit un gramme de métakaolin contenant X gramme de métakaolinite dans un volume V d'eau. On peut donc, à partir de la mesure de K_1 et de K_2 appréhender la valeur de "x" et de "y" en utilisant les formules :

$$x = \frac{K_1 V * 222}{X} \quad \text{et} \quad y = \frac{K_2 V * 222}{2 X}$$

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE
Bibliothèque du Centre SPIN

avec : K_1 et K_2 (en mole par litre),

X = pourcentage massique en métakaolinite,

V = volume de la solution pour un gramme de métakaolin (en l),

222 = masse molaire de la métakaolinite (en g).

Les espèces en solution ont été mesurées suivant le protocole décrit au paragraphe II-1
1.4. Pour le métakaolin MK1 on a trouvé :

$$K_1 = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] \sim 7 * 10^{-5} \text{ mole l}^{-1} \text{ et } [\text{Ca}^{2+}] \sim 7 * 10^{-3} \text{ mole l}^{-1}$$

La concentration en $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ est trop faible pour être prise en compte . La mesure donne une concentration de l'ordre de 10^{-5} molaire qui n'est pas représentative de notre équilibre compte tenu du fait que la solution a été en contact avec des récipients en verre.

A titre comparatif, Glasser [59] propose pour un mélange $\text{C}_3\text{AH}_6\text{-CH}$ à 85°C une concentration en $(\text{Al}(\text{OH})_4)^-$ de $30 * 10^{-5}$ mole l^{-1} . Ces deux valeurs pour des systèmes qui ne sont pas rigoureusement les mêmes, l'hydrogrenat formé par la réaction métakaolinite chaux est plus siliceux, ne sont pas éloignées. `

La concentration en calcium mesurée est proche de celle d'une solution saturée en chaux à 100°C ($\sim 9 * 10^{-3}$ mole l^{-1}) ce qui assure à 24 heures un pH de 11,85 environ.

Connaissant "K1" on va pouvoir calculer ,pour le métakaolin MK1, le ratio molaire "x" :

$$x = \frac{K_1 0,2 222}{X} = \frac{7 10^{-5} 44,4}{0,66} = 4,7 10^{-3} \sim 0,5\%.$$

Cette valeur est négligeable et pourra être considérée comme étant égale à zéro.

Finalement, on peut négliger l'aluminium en solution et considérer que tout l'aluminium dissous précipite ($x=0$). La concentration en silicium étant au mieux du même ordre de grandeur que celle de l'aluminium, on pourra négliger le silicium en solution et considérer que tout le silicium dissous précipite ($y=0$).

Les équations (1),(2) et (3) se simplifient, on obtient :

$$\text{- conservation de } \text{Al}_2\text{O}_3 \Rightarrow a = 1 \quad (1^*)$$

$$\text{- conservation de } \text{SiO}_2 : \Rightarrow c = 1,7 \quad (2^*)$$

$$\text{- conservation de } \text{CaO} : \Rightarrow z = (b - 3) / 1,7 \quad (3^*)$$

L'équilibre A pourra alors s'écrire sous la forme simplifiée A* suivante :



La mesure de "b" va nous permettre d'évaluer la stoechiométrie moyenne "z" des gels silico-calciques hydratés et de caractériser de façon définitive l'équilibre de réaction.

4.3 Equilibre de la réaction

4.3.1 Ratio molaire chaux combinée métakaolinite

Ce ratio molaire correspond au coefficient stoechiométrique "b". Comme on a montré que l'on pouvait négliger l'aluminium en solution, le coefficient b pourra être évalué en mesurant directement le ratio molaire chaux combinée sur hydrogrossulaire qui correspond au ratio molaire chaux combinée sur métakaolinite (équilibre A*).

Le nombre de moles de $C_3AS_{0,3}H_{5,4}$ formées peut être mesuré grâce à la perte de masse de cet hydrate mesurée par analyse thermogravimétrique. Soit "Dm4" la perte de masse associée à l'hydrogrossulaire mesurée par analyse thermogravimétrique (figure {44}), la masse d'hydrogrossulaire M_3 contenue dans le résidu solide est égale à :

$$M_3 = Dm_4 \left[\frac{385,2}{5,4 \cdot 18} \right] \frac{M_f}{M_e}$$

avec : 385,2 = masse molaire de $C_3AS_{0,3}H_{5,4}$ (en g)

18 = masse molaire de H_2O (en g)

M_f = masse du résidu solide

M_e = masse de l'échantillon.

Le ratio molaire "b" est égal à :

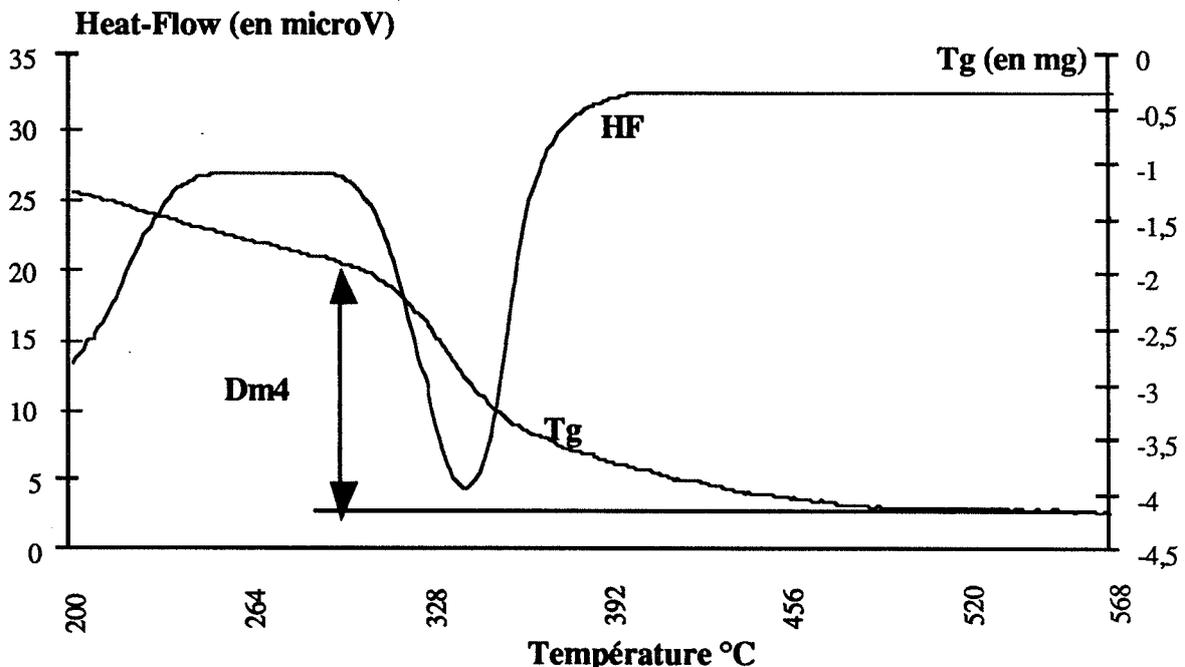
$$b = \frac{385,2 Q^*}{74 M_3}$$

avec : Q^* = quantité de chaux combinée (en g de $Ca(OH)_2$),

M_3 = masse d'hydrogrossulaire contenu dans le résidu solide (en g de $C_3AS_{0,3}H_{5,4}$),

385,2 = masse molaire de $C_3AS_{0,3}H_{5,4}$ (en g),

74 = masse molaire de $Ca(OH)_2$ (en g).



Figure{44} : Essai dynamique 100 °C : Courbes ATD-ATG de la décomposition thermique de l'hydrogrossulaire : métakaolin MK1

On a représenté sur le tableau (22) les valeurs de M_3 , Q et b pour les essais dynamiques à 100°C effectués sur le métakaolin MK1 à 1h, 3h, et 24h. Pour les significations de Q , Q_{ch} et $D_m(600-800)$ voir les paragraphes II-1 2.1 et 2.2. On a notamment : $Q^* = Q - Q_{ch}$.

Données en mg	ESSAI 1h	ESSAI 3h	ESSAI 24h	ESSAI 24h	ESSAI 24h
M_f	1640	1930	2140	2040	2150
M_e	21,57	39,91	21,84	30,13	19,82
D_{m4}	1,41	3,56	2,31	3,25	2,14
M_3	424	684	886	876	922
Q	520	790	940	810	900
$D_m(600-800)$	0,52	1,42	0,60	0,73	0,54
Q_{ch}	90	150	100	80	100
Q^*	430	640	840	810	900
b	5,3	4,9	5,2	4,9	5,1

**Tableau (22) : ratio molaire chaux combinée sur métakaolinite :
essai dynamique 100°C (métakaolin MK1)**

Après une heure d'essai, on tend vers l'équilibre de réaction caractérisé par un rapport molaire "b" moyen de 5,1 compris entre 4,9 et 5,3.

On a regroupé dans le tableau (23) les valeurs du ratio molaire "b" pour les six métakaolins (séries de mesure (1) et (2)).

Données en mg	MK1		MK2		MK3		MK4		MK5		MK6	
	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)	(1)	(2)
M_f	2040	2150	2060	2275	1990	2120	1990	1935	1940	2052	1840	1890
M_e	30,13	19,82	28,90	19,85	30,32	21,02	29,82	20,68	26,48	20,42	30,65	21,12
D_{m3}	3,25	2,14	2,77	2,06	3,18	2,35	3,45	2,08	2,57	2,40	3,54	1,83
M_3	874	922	785	939	829	941	893	774	749	953	845	651
Q^*	810	900	790	940	790	880	860	720	700	790	590	660
b	4,8	5,1	5,3	5,2	5,0	4,9	5,0	4,9	4,9	4,3	3,6	5,3
b moyen	5,0		5,3		5,0		5,0		4,9		5,3	

**Tableau (23) : ratio molaire chaux combinée sur métakaolinite :
essai dynamique 100°C**

L'essai (2) de MK5 et l'essai (1) de MK6 ont été considérés comme aberrants et n'ont pas été comptabilisés dans le calcul du b moyen.

4.3.2 Equilibre de la réaction

L'équation (3*) va nous permettre, connaissant le ratio molaire "b", de calculer la stoechiométrie moyenne "z" des gels silico-calciques hydratés :

$$z = (b - 3) / 1,7 \quad (3^*)$$

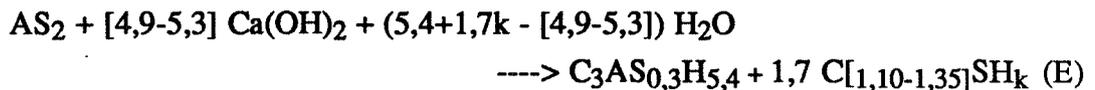
Compte tenu des ratios molaires mesurés (tableau (22)), les gels silico-calciques hydratés auront une stoechiométrie moyenne calcium sur silicium "z" comprise entre :

$$\frac{(4,9-3)}{1,7} < z < \frac{(5,3-3)}{1,7} \text{ soit } 1,10 < z < 1,35$$

Quel que soit le métakaolin, les gels silico-calciques formés pendant l'essai dynamique à 100°C ont une stoechiométrie moyenne comprise entre : $C_{1,10}SH_k$ et $C_{1,35}H_k$.

Cette stoechiométrie moyenne comprise entre 1,10 et 1,35 est représentative de gels silico-calciques hydratés de type I (rapport stoechiométrique $\frac{C}{S} \sim 1$). Ce résultat coïncide avec les microstructures "spongieuses" de gels observées dans le résidu solide de l'essai dynamique à 100°C du métakaolin MK1 (photo «17»). Les gels silico-calciques de type II (rapport stoechiométrique $\frac{C}{S} \sim 2$), eux, se présentent plutôt sous forme d'aiguilles.

Finalement, l'équilibre global de réaction pour l'essai dynamique à 100 °C peut s'écrire sous la forme suivante :



Cet équilibre est en accord, pour ce qui est de la stoechiométrie de la phase alumineuse, avec l'équilibre proposé par De Silva P.S. et Glasser F.P.[6] pour des systèmes chaux-métakaolinite en pâte et en excès de chaux. Par contre les stoechiométries des gels silico-calciques hydratés diffèrent. De Silva P.S. et Glasser F.P.[6] proposent des gels avec un rapport $\frac{C}{S}$ de 2 au lieu de 1,2.

Ces différences de stoechiométries des gels silico-calciques, suivant que l'on travaille dans un milieu statique (essai en pâte) ou dans un milieu dynamique (essai en solution), peuvent s'expliquer par l'influence des conditions de transfert sur l'étape de dissolution de la métakaolinite.

En effet, si l'on suppose que c'est le transfert des ions OH⁻ à travers la zone de volume III qui est l'étape limitante de la dissolution de la métakaolinite (voir I-0 2.1.1), les conditions de transfert vont influencer sur les valeurs des concentrations des espèces au niveau de l'interface solide-liquide (zone IV) et sur les gradients de concentration dans la couche limite de transfert (zone III) :

- les concentrations en ions OH⁻ (C_i⁻) et celles en ions H₂SiO₄²⁻ et Al(OH)₄⁻ (C_i^{Si} et C_i^{Al}) à l'interface IV seront plus élevées pour le milieu agité. En effet C_i⁻(L) est une fonction décroissante de L alors que C^{Si}_i et C^{Al}_i sont des fonctions croissantes de C_i⁻.

On a :

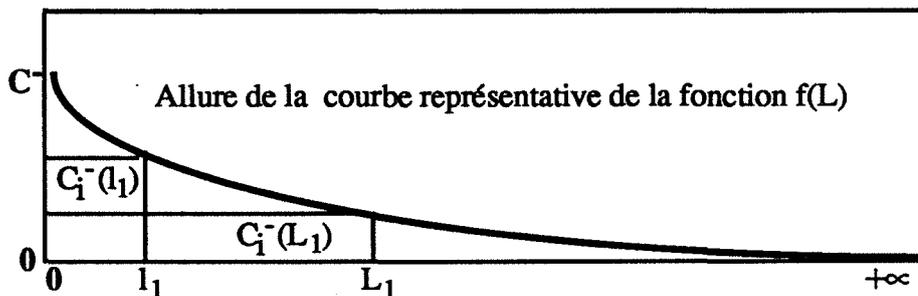
$$- C_i^- = f(L) = \sqrt[3]{\alpha D_{OH^-} [A + B]} \quad (\text{figure } \{45\})$$

$$\text{avec : } \alpha = \frac{K_2}{k_2 K_2 - k'2}$$

$$A = \sqrt[3]{\frac{\sqrt[3]{2K_{ch}}}{2L}} + \sqrt{\frac{27(\sqrt{(2K_{ch})^3 L + 4\alpha D_{OH^-}})}{108L^3}}$$

$$B = \sqrt[3]{\frac{\sqrt[3]{2K_{ch}}}{2L}} - \sqrt{\frac{27(\sqrt{(2K_{ch})^3 L + 4\alpha D_{OH^-}})}{108L^3}}$$

$$- C_i^{Al} = C_i^{Si} = \sqrt{\frac{(C_i^-)^3}{K_2}}$$



[C_i⁻(l₁) et C_i⁻(L₁) représentent respectivement les concentrations en ions hydroxydes au niveau de l'interface IV pour l'essai dynamique et pour l'essai statique]

Figure {45} : Evolution de f(L)

- les gradients de concentration dans la couche de transfert en régime stationnaire de dissolution seront plus élevés pour le milieu agité (figure {46}) :

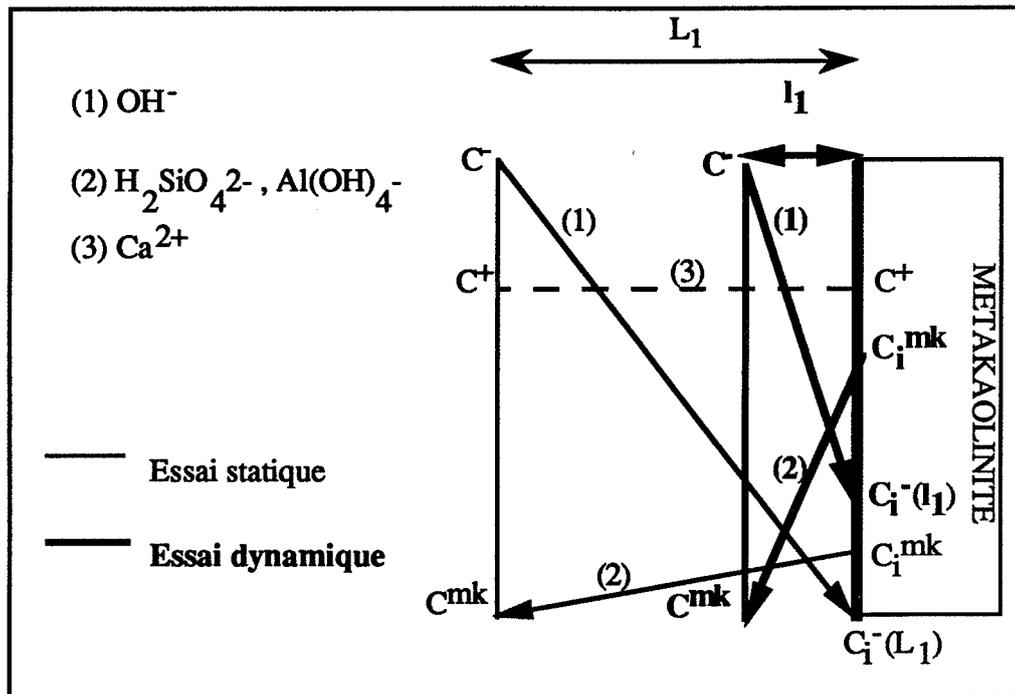


Figure {46} : Gradients de concentration dans la couche limite de transfert

Les mauvaises conditions de transfert de l'essai statique imposent des concentrations en ions H₂SiO₄²⁻, dans la couche limite de transfert, inférieures à celles obtenues pour un essai dynamique (figure {46}). La concentration en ion Ca²⁺ dans la couche limite étant constante et imposée par le produit de solubilité de la chaux, le ratio molaire $\frac{[Ca^{2+}]}{[H_2SiO_4^{2-}]}$ à la sursaturation risque d'être plus élevé pour l'essai statique :

les gels silico-calciques formés pendant l'essai statique (essai en pâte) peuvent être plus calciques que ceux formés pendant l'essai dynamique (essai en solution).

4.4 Taux d'avancement de la réaction

4.4.1 Définition

Le taux d'avancement de la réaction chaux-métakaolinite pour l'essai dynamique à 100°C peut s'exprimer en pourcentage de métakaolinite qui a réagi. En présence d'excès de chaux, un taux d'avancement de 100% correspondrait à une réaction totale de la métakaolinite pendant l'essai.

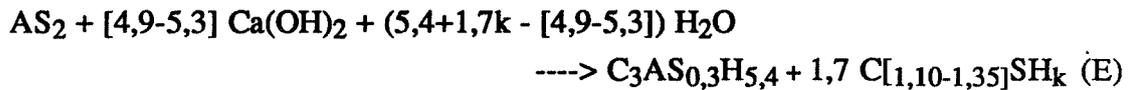
Le taux d'avancement de la réaction "ξ" peut être déduit du rapport des deux grandeurs suivantes :

- le potentiel pouzzolanique réel spécifique "Q_{spé}^{*}" exprimé en gramme de chaux combinée par gramme de métakaolinite. Ce potentiel est évalué à partir du potentiel pouzzolanique réel corrigé "Q_{réel}^{*}" :

$$Q_{spé}^* = \frac{Q_{réel}^*}{X} \quad [\text{en g de Ca(OH)}_2 \text{ par g de AS}_2]$$

avec X = pourcentage massique de la métakaolinite dans le métakaolin

- le potentiel pouzzolanique théorique "Q_{théo}" calculé à partir de l'équilibre global de réaction "E" :



Le potentiel pouzzolanique théorique "Q_{théo}", à savoir, la quantité de chaux qu'est susceptible de combiner suivant l'équilibre (E) un gramme de métakaolinite est compris entre :

$$4,9 \frac{74}{222} < Q_{théo} < 5,3 \frac{74}{222}$$

$$1,63 < Q_{théo} < 1,77 \quad [\text{g de Ca(OH)}_2 \text{ par g de AS}_2]$$

Le taux d'avancement "ξ" de la réaction pouzzolanique est égal à :

$$\xi = \frac{Q_{spé}}{Q_{théo}} = \frac{Q_{réel}^*}{X Q_{théo}} \quad (\text{en \% de AS}_2) \quad \text{avec } Q_{spé} \in [1,63-1,77]$$

4.4.2 Taux d'avancement de la réaction

Les taux d'avancement de la réaction pouzzolanique à 24 heures des six métakaolins, pour l'essai dynamique à 100°C, sont répertoriés dans le tableau (24).

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
Q _{réel} [*] (g de Ca(OH) ₂)	0,86	0,82	0,84	0,79	0,75	0,63
X(%)	0,66	0,72	0,75	0,76	0,84	0,77
ξ (1,63) (%)	80	70	69	64	55	50
ξ (1,77) (%)	74	64	63	59	50	46

Tableau (24) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique :
essai dynamique à 100°C

On distingue trois types de métakaolins (figure {47}) :

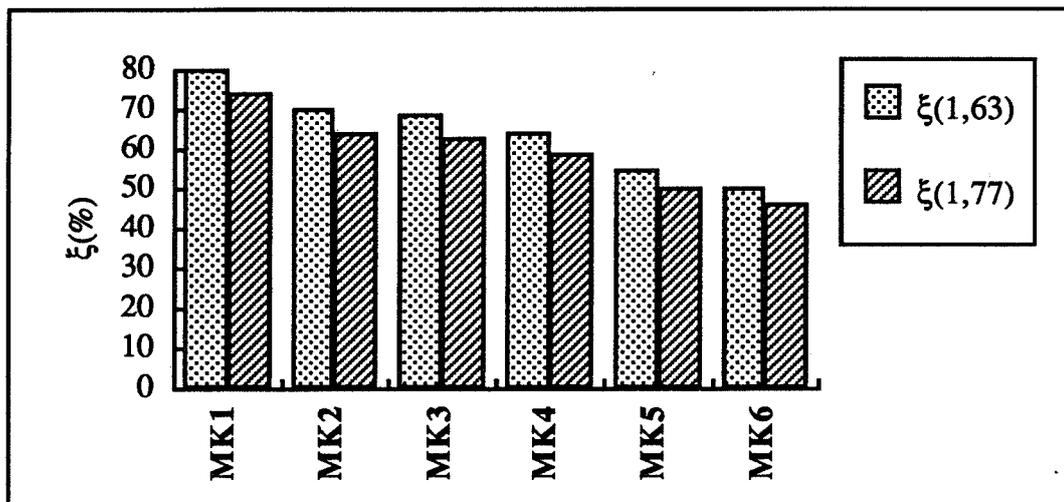


Figure {47} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique :
essai dynamique à 100°C

- le métakaolin MK1 pour lequel entre 75% et 80% de la métakaolinite ont réagi,
- les métakaolins MK2, MK3 et MK4 pour lesquels entre 60% et 70% environ de la métakaolinite ont réagi,
- les métakaolins MK5 et MK6 pour lesquels entre 45 et 55% environ de la métakaolinite ont réagi.

Pour tous les métakaolins le taux d'avancement de la réaction chaux-métakaolinite est inférieur à l'unité. Quel que soit le métakaolin et bien que l'on soit dans des conditions d'essais favorables (milieu agité, température élevée et excès de chaux) on assiste à un **blocage de la réaction chaux-métakaolinite au cours de l'essai dynamique à 100°C.**

Benedetto, Wetter et Gaudon [58] ont étudié ce phénomène de blocage. Ils ont travaillé sur le métakaolin MK5 qui est le plus riche en métakaolinite. Ils ont montré :

- qu'une attaque ménagée à l'acide chlorhydrique du résidu solide permettait une dissolution sélective des hydrates ainsi que de la calcite formés pendant l'essai. Par contre, cette attaque ménagée ne dissout pas la métakaolinite.

- que l'on obtient une superposition quasi totale entre l'anneau de diffraction du métakaolin et ceux des filtrats solides obtenus à 2 heures, 4 heures et 16 heures après attaque HCl ménagée. Un bilan de matière sur l'aluminium et le silicium mené par fluorescence X sur le résidu après attaque HCl leur a permis de déterminer la stoechiométrie du verre résiduel à savoir : $Al_2O_3(SiO_2)_2$. Le verre résiduel est donc de la métakaolinite qui n'a pas réagi. Ce verre résiduel présente la même réactivité, pour l'essai dynamique à 100°C, que la métakaolinite initiale. Une attaque HCl ménagée a permis de dissoudre la couche d'hydrate et de régénérer, ainsi, des surfaces réactives.
- que seulement 50% environ de la métakaolinite initiale a réagi après vingt-quatre heures d'essai. Ce résultat est en accord avec les taux d'avancement calculés à vingt-quatre heures pour le métakaolin MK5 .

II-1 CONCLUSION

L'équilibre de la réaction pouzzolanique , pour l'essai dynamique à 100°C (réaction pouzzolanique en excès de chaux à 100°C dans un milieu agité), a été caractérisé. Il est le même pour les six métakaolins retenus et est du type :



L'essai dynamique à 100°C est un milieu réactionnel pour lequel l'un des réactifs de la réaction pouzzolanique ,la chaux, est en excès. En effet, les ratios molaires chaux-métakaolinite sont compris suivant les métakaolins retenus entre 7 et 9 (point de composition A et B sur la figure {48}). Pour un tel domaine de composition, on devrait observer ,à l'équilibre, un excès de chaux et la disparition complète de la métakaolinite au profit d'un hydrogrenat à 0,3 mole de silice et d'un gel silico-calcique hydraté de type I (région I figure {48}).

Bien que l'on soit dans des conditions d'essai idéales, excès de chaux, rapport liquide sur solide de 100 et agitation permanente, la réaction chaux-métakaolinite subit un blocage de type cinétique après vingt-quatre heures de réaction environ : suivant les métakaolins entre 20 et 50% de la métakaolinite n'ont pas réagi.

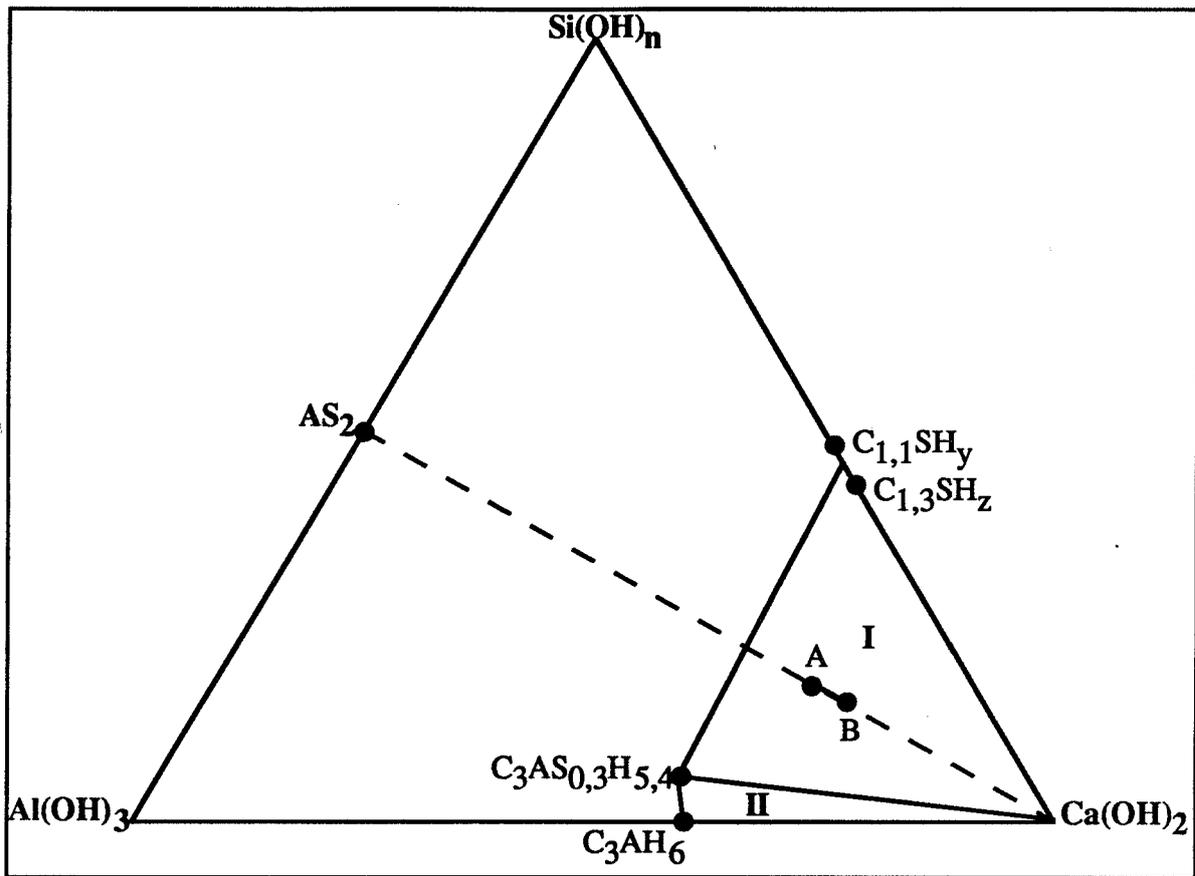


Figure {48} : Système CH-AS₂ à 100°C en excès de CH : essai dynamique

Benedetto, Wetter et Gaudon [58] ont étudié la nature du blocage . Ils ont travaillé sur le métakaolin MK5 qui est le plus riche en métakaolinite. A l'aide d'une dissolution sélective de la couche d'hydrate formée par un premier essai, ils ont réussi à récupérer le verre résiduel qui n'avait pas réagi. Ce verre est de la métakaolinite. Il présente la même réactivité, lors d'un second essai dynamique à 100°C, que la métakaolinite initiale.

Ces résultats montrent, que c'est bien la couche d'hydrates formée au contact des grains de métakaolinite, qui, à terme, bloque la réaction par un phénomène de couche de cendres. En détruisant cette couche à l'aide d'une dissolution sélective on lève le blocage et la métakaolinite peut à nouveau réagir.

PARTIE II CHAPITRE 2 : LE SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE-EAU : ESSAI STATIQUE

II-2 INTRODUCTION

Dans la plupart des cas, les matériaux pouzzolaniques sont incorporés dans des mélanges où la quantité d'eau est strictement limitée (pâtes à base de chaux ou de ciment). La réaction chaux-métakaolinite se déroule dans un milieu réactionnel statique qui nécessite un mélange préalable "à sec" des deux réactifs solides : la chaux et le métakaolin.

Le faible rapport eau sur solide, le défaut d'agitation et la structuration de la pâte au cours du temps peuvent modifier notablement le déroulement des processus et vont conduire à l'instauration de cinétiques de réaction de type diffusionnel qui, à terme, peuvent être responsables d'un fort ralentissement de la cinétique de réaction voire d'un blocage. A cause de l'absence d'agitation et du faible rapport liquide sur solide, on peut atteindre localement des conditions de sursaturation différentes de celles que l'on observerait si l'on homogénéisait la solution. On risque, alors, de précipiter des hydrates métastables.

Pour apprécier la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite en pâte et en excès de chaux, aussi bien en terme de cinétique qu'en terme d'équilibre de réaction, on va alors étudier deux types de pâtes confectionnées avec les six métakaolins (MK1-MK6) obtenus grâce au traitement [735°C-5heures] et après désagglomération au mortier à pilon :

- des pâtes conservées à 100°C qui permettent de comparer l'équilibre de la réaction en pâte à celui que l'on a déterminé pour l'essai dynamique à 100°C.
- des pâtes conservées à 20°C pour mettre au point un classement de réactivité qui correspond aux conditions courantes d'utilisation du métakaolin en tant que matériau pouzzolanique.

II-2 1 SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE A 100°C : ESSAI STATIQUE

1.1 Protocole expérimental

Les pâtes sont confectionnées et caractérisées suivant un protocole que l'on peut diviser en cinq étapes :

- (1) **la préparation des poudres** : l'oxyde de calcium utilisé est un produit Prolabo (92% de CaO). Cet oxyde est calciné à 1050°C pendant quatre heures environ, afin d'éliminer la part de CaCO₃ et de Ca(OH)₂ superficielle qui aurait pu se former. Le produit obtenu est conservé dans un dessiccateur. Le métakaolin est désaggloméré au mortier à pilon puis conservé à l'abri de l'humidité dans une étuve à 80°C.

- (2) **le mélange** : on introduit dans un bêcher de 500 cm³, 6 grammes de métakaolin et 9 grammes CaO (rapport massique $\frac{CaO}{MK} = 1,5$). On malaxe les deux poudres à sec à l'aide d'un mélangeur de laboratoire, 3 minutes à vitesse moyenne puis 2 minutes à grande vitesse. Ensuite, on introduit un volume d'eau de 15 cm³ calculé de façon à ce que le rapport massique eau sur solide soit égal à l'unité ($\frac{E}{C+MK} = 1$). Enfin, on malaxe la pâte liquide obtenue pendant une minute à vitesse moyenne. Compte tenu des teneurs en métakaolinite des différents métakaolins (comprises entre 66% et 84% de métakaolinite), on obtient un ratio molaire chaux sur métakaolinite compris approximativement entre 7 et 9 identique à celui utilisé pour l'essai dynamique à 100°C.

- (3) **la confection des éprouvettes** : la pâte "liquide" obtenue est coulée dans un moule contenant six compartiments parallélépipédiques de dimension 10 mm * 10 mm * 30 mm. Une gâchée permet de remplir les six compartiments. Une fois rempli, le moule est recouvert par un film fin de polyéthylène et conservé dans une chambre régulée en température (20°C) et en hygrométrie (plus de 90% d'humidité).

- (4) **la conservation des éprouvettes** : après un séjour de 24 heures en chambre thermostatée, les éprouvettes sont démoulées et enveloppées d'un film plastique.

- (5) **caractérisation des pâtes** : après 7 jours de conservation en étuve à 100°C, on bloque la cinétique de réaction afin de pouvoir caractériser le mélange. Ce blocage cinétique consiste à chasser l'eau non combinée en séchant vigoureusement l'éprouvette. Pour cela, on micronise l'éprouvette à l'aide d'un microniseur de laboratoire puis on fait percoler de l'acétone sur la poudre. Après trois passages, on conserve la poudre dans un filtre papier immergé dans l'acétone. La veille de la caractérisation, on fait percoler sur la poudre de l'éther afin de chasser l'acétone. Ensuite, l'échantillon est conservé toute la nuit dans une cloche à vide pour désorber tous les composés comme l'éther, l'acétone mais aussi l'eau résiduelle.

1.2 Estimation de la quantité de chaux combinée : potentiel pouzzolanique réel

La quantité de chaux combinée, après sept jours de réaction, par gramme de métakaolin ou potentiel pouzzolanique réel va pouvoir être mesurée grâce à l'analyse thermogravimétrique. En effet, l'oxyde de calcium non combinée va se retrouver sous deux formes solides dans le mélange :

- sous forme de Ca(OH)_2 qui se décompose entre 400 et 600°C environ suivant la réaction : $\text{Ca(OH)}_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$,

- sous forme de CaCO_3 qui se décompose entre 600 et 800°C environ suivant la réaction : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$.

On a représenté sur la figure {49}, la courbe d'analyse thermogravimétrique entre 300°C et 800°C du mélange à 7 jours MK1-chaux conservé à 100°C : Dm_1 représente la perte de masse correspondant à la décomposition de Ca(OH)_2 et Dm_2 représente la perte de masse correspondant à la décomposition de CaCO_3 .

Soit M_1 et M_2 les masses de CaO exprimées respectivement sous forme de Ca(OH)_2 et de CaCO_3 , la quantité de CaO non combinée est égale à :

$$M = M_1 + M_2 = Dm_1 \frac{56}{18} + Dm_2 \frac{56}{44} \quad [\text{g de Ca(OH)}_2]$$

avec: 56 = Masse molaire de CaO (en g),

44 = Masse molaire de CO_2 (en g),

18 = Masse molaire de H_2O (en g).

Soit $M_{\text{CaO}(7j)}$ la quantité de chaux combinée par gramme de métakaolin, soit M_e la masse de l'échantillon et Dm_3 la perte de masse globale de l'échantillon entre 20°C et 1000°C, si l'on néglige les espèces en solution on peut écrire :

$$M_{\text{CaO}(7j)} = \frac{[3/5(M_e - Dm_3) - 0,92 - M] \cdot 56}{[2/5 (M_e - Dm_3)] \cdot 74} \quad [\text{g de Ca(OH)}_2 \text{ par g de MK}]$$

avec: 3/5 = pourcentage massique de CaO dans le mélange initial CaO + MK,

2/5 = pourcentage massique de métakaolin dans le mélange initial CaO + MK,

0,92 = pourcentage massique de CaO dans l'oxyde de calcium utilisé,

74 = masse molaire de Ca(OH)_2 (en g),

56 = masse molaire de CaO (en g).

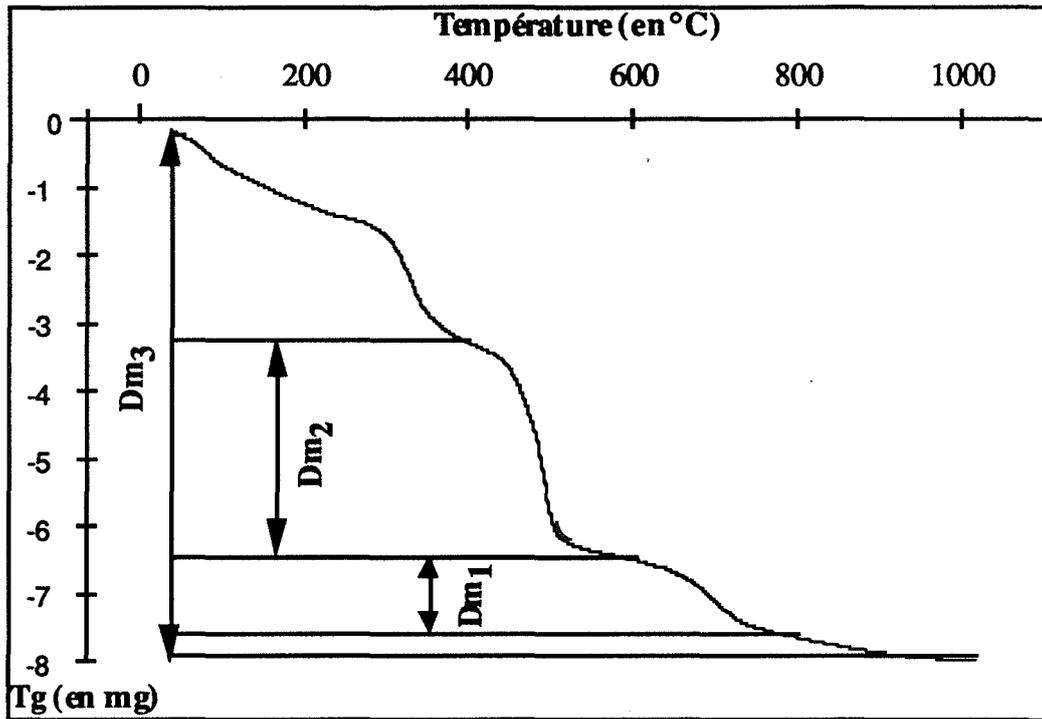


Figure {49} : Courbe ATG du mélange chaux-métakaolin MK1 :
essai statique à 100°C

Le tableau (25) regroupe les valeurs du potentiel pouzzolanique réel " $M_{CaO(7j)}$ " pour les six métakaolins.

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
Me (mg)	39,76	40,05	40,43	40,54	40,44	40,14
Dm1 (mg)	3,10	3,05	3,11	2,39	3,13	2,79
Dm2 (mg)	1,19	1,08	1,35	1,65	0,89	1,92
Dm3 (mg)	7,75	7,55	7,76	7,85	7,66	7,61
$M_{CaO(7j)}$ (g de CH par g de MK)	0,67	0,72	0,67	0,86	0,73	0,69

Tableau (25) : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins :
essai statique 100°C

On distingue deux familles de métakaolins (figure {50}) :

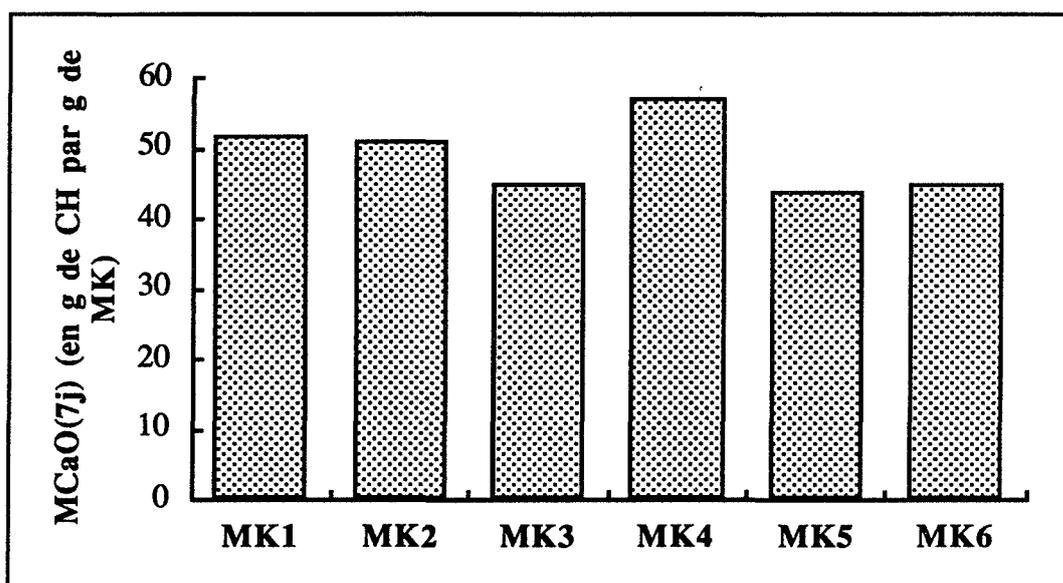


Figure {50} : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins :
essai statique 100°C

- les métakaolins MK1, MK2, MK3, MK5 et MK6 pour lesquels le potentiel pouzzolanique réel est d'environ 700mg de chaux combinée par gramme de métakaolin.
- le métakaolin MK4 pour lequel le potentiel pouzzolanique réel est de 860 mg de chaux combinée par gramme de métakaolin.

Le classement de réactivité ne peut pas se faire par rapport au potentiel pouzzolanique réel car il ne prend pas en compte les différences de composition en phase réactive (% métakaolinite) dans le kaolin calciné. Comme pour l'essai dynamique à 100°C, il va falloir, pour chaque métakaolin, déterminer l'équilibre global de réaction afin d'estimer le taux d'avancement de la réaction qui s'exprimera en nombre de mole de métakaolinite combinée sur nombre de mole de métakaolinite introduite.

1.3 Caractérisation des phases solides

Comme pour l'essai dynamique à 100°C, nous avons caractérisé les phases solides néoformées par la diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique.

1.3.1 Etude diffractométrique

On a représenté sur les figures {51} et {52} les diagrammes de diffraction X des mélanges obtenus après 7 jours de réaction. On distingue quatre phases cristallisées :

- un hydroxyde de calcium représenté par le diagramme de diffraction de la Portlandite synthétique (fiche ASTM 4-0733) qui correspond à la chaux qui n'a pas réagi,
- un aluminat de calcium hydraté appartenant à la famille des hydrogrossulaires, et représenté par le diagramme de diffraction de la katoite (fiche ASTM 38-0368),
- un quartz représenté par le diagramme de diffraction du quartz α (fiche ASTM 5-0490). Ce pic est d'autant plus marqué que le kaolin de départ était riche en quartz (MK4 et MK6).

A ces quatre phases bien identifiées, on peut ajouter la présence probable de muscovite (fiche ASTM 7-0025), mais les pics de diffraction de ce composé sont nettement moins bien définis. Cette phase a été désorganisée par le traitement thermique.

D'après cette étude cristallographique les produits de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite pour l'essai statique à 100°C sont un hydrogrossulaire et des gels du type silicate de calcium hydraté.

1.3.2 Stoechiométrie de l'hydrogrossulaire

La stoechiométrie de l'hydrogrossulaire va être déterminée en utilisant la droite de Vegard (figure {43}) qui relie le paramètre de maille "a" au pourcentage molaire de l'un des pôles de la solution solide, à savoir : la grossularite (C_3AS_3).

On a représenté sur le tableau (26) les valeurs des paramètres de maille "a" ainsi que le pourcentage de grossularite dans la solution solide.

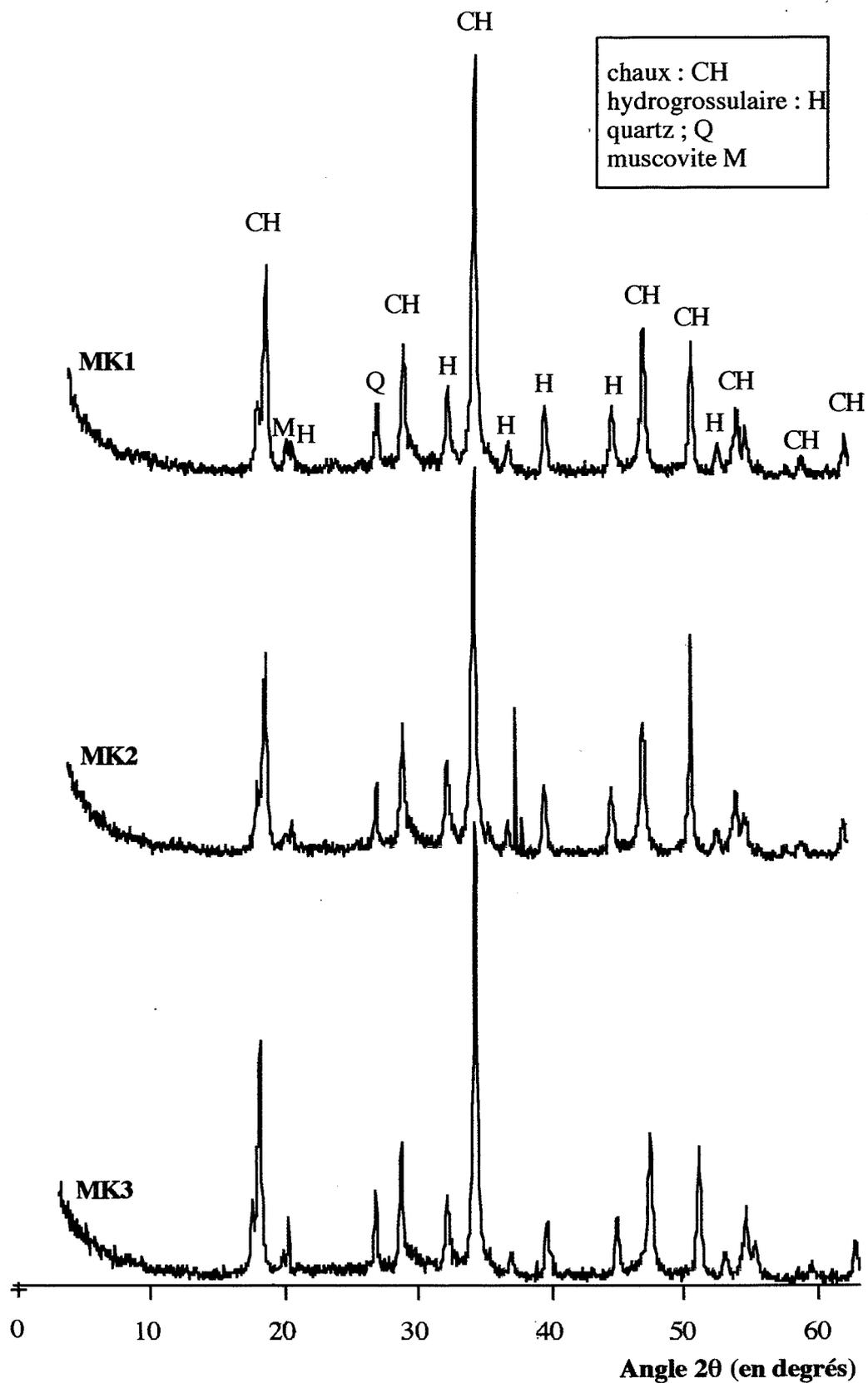
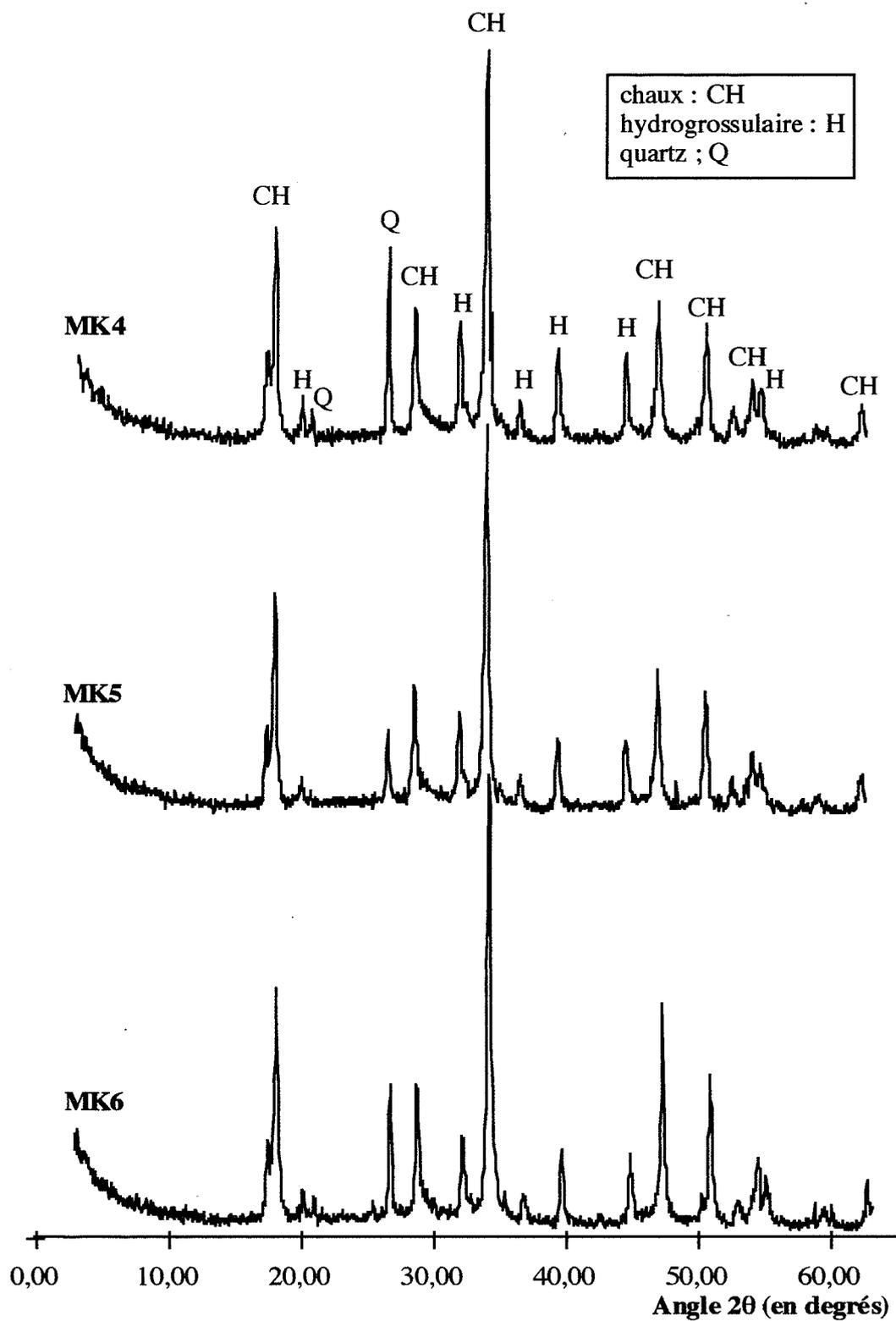


Figure {51} : Diagrammes de diffraction des pâtes chaux-métakaolins :
essai statique 100°C : métakaolins MK1-MK2-MK3



**Figure {52} : Diagrammes de diffraction : pâtes chaux-métakaolins :
 essai dynamique 100°C : métakaolins MK4-MK5-MK6**

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
angle 2 Θ	32,06	32,00	32,05	32,00	32,06	32,01
a	12,48	12,50	12,48	12,50	12,48	12,49
% C3AS3	11	8,5	11	8,5	11	8,5

Tableau (26) : Pourcentage de grossularite dans l'hydrogrossulaire : essai statique 100°C

Un hydrogrossulaire qui contient 8,5% de grossularite a pour stoechiométrie : $C_3AS_{0,26}H_{5,49}$

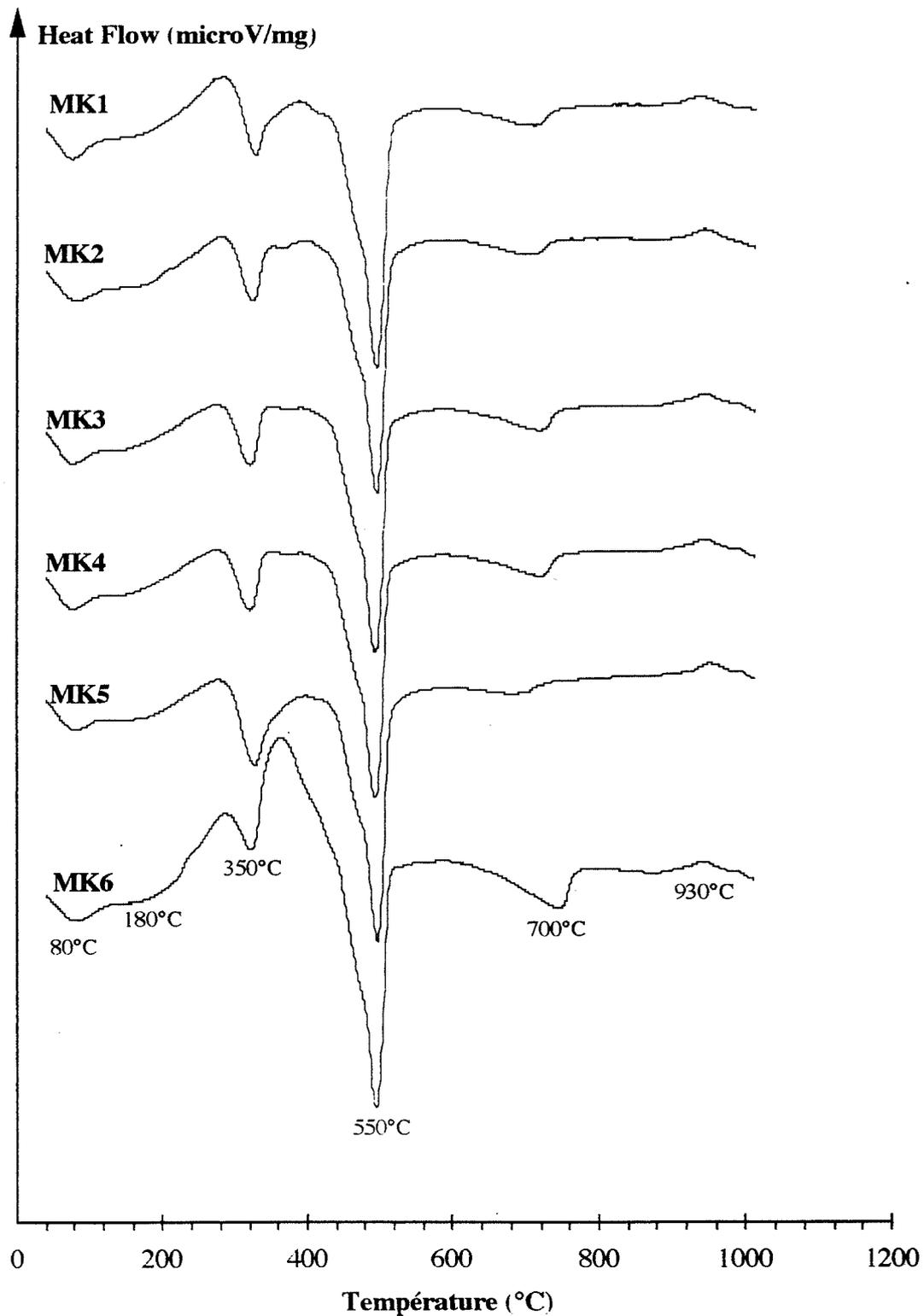
Un hydrogrossulaire qui contient 11% de grossularite a pour stoechiométrie : $C_3AS_{0,33}H_{5,34}$

Comme pour l'essai dynamique à 100°C, on pourra considérer que quel que soit le métakaolin, l'hydrogrossulaire formé pendant l'essai en pâte à 100°C a pour stoechiométrie moyenne : " $C_3AS_{0,3}H_{5,4}$ ". Ces hydrogènes formés au cours de l'essai en pâte à 100°C sont les mêmes que ceux identifiés par De-Silva et Glasser pour des essais en pâte à 85°C [6].

1.3.3 Caractérisation par analyse thermique différentielle couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATD-ATG)

Les courbes d'ATD-ATG des essais en pâte à 100°C et à 7 jours des différents métakaolins sont présentées sur la figure {53}. En plus des pics de décomposition de la chaux (550°C) et de la calcite (700°C) on observe :

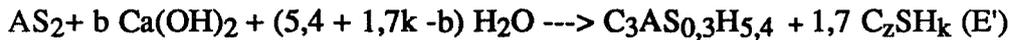
- trois pics de décomposition endothermiques :
 - un pic à 80°C environ qui correspond au départ de l'eau physisorbée voire chimisorbée présente à la surface des différents composés,
 - un large pic diffus centré environ à 180°C qui correspond à la décomposition de gels de type C_xSH_k ,
 - un pic bien défini à 350°C environ qui correspond à la décomposition de l'hydrogrossulaire identifié en diffraction X : $C_3AS_{0,3}H_{5,4}$,
- un pic exothermique à 930°C environ qui correspond à un phénomène complexe de recristallisation dans le système ternaire $SiO_2-CaO-Al_2O_3$.



Figures {53} : Courbes ATD à sept jours des mélanges chaux-métakaolin :
essai statique 100°C

1.4 Caractérisation de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite pour l'essai statique à 100°C.

Les produits de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite ,pour l'essai statique à 100°C, sont un hydrogrossulaire à 0,3 mole de SiO₂ et des gels silico-calciques hydratés. L'équilibre de la réaction pouzzolanique est du même type que celui identifié pour l'essai dynamique à 100°C et peut se mettre sous la forme :



1.4.1 Mesure du ratio molaire "b" : "chaux combinée sur métakaolinite"

Comme pour l'essai dynamique à 100°C, nous avons calculé le ratio molaire "b" en faisant le rapport du nombre de moles d'hydrogrossulaire (mesuré par ATG) sur le nombre de moles de chaux combinée (calculé à partir de "M_{CaO(7j)}").

Soit M₃ la masse d'hydrogrossulaire formé par gramme de métakaolin, on a :

$$M_3 = \frac{Dm_4 \left[\frac{385,2}{5,4 \cdot 18} \right]}{2/5 (M_e - Dm_3)} \quad [\text{en g de } C_3AS_{0,3}H_{5,4} \text{ par g de MK}]$$

avec : 2/5 = pourcentage massique de métakaolin dans le mélange initial CaO + MK,

Dm₄ = perte de masse de C₃AS_{0,3}H_{5,4} (figure {54}),

M_e = masse de l'échantillon,

Dm₃ = perte de masse de l'échantillon entre 20° et 1000°C, (figure {54}),

385,2 = masse molaire de C₃AS_{0,3}H_{5,4} (en g),

18 = masse molaire de H₂O (en g)

Le ratio molaire "b" est égal à :

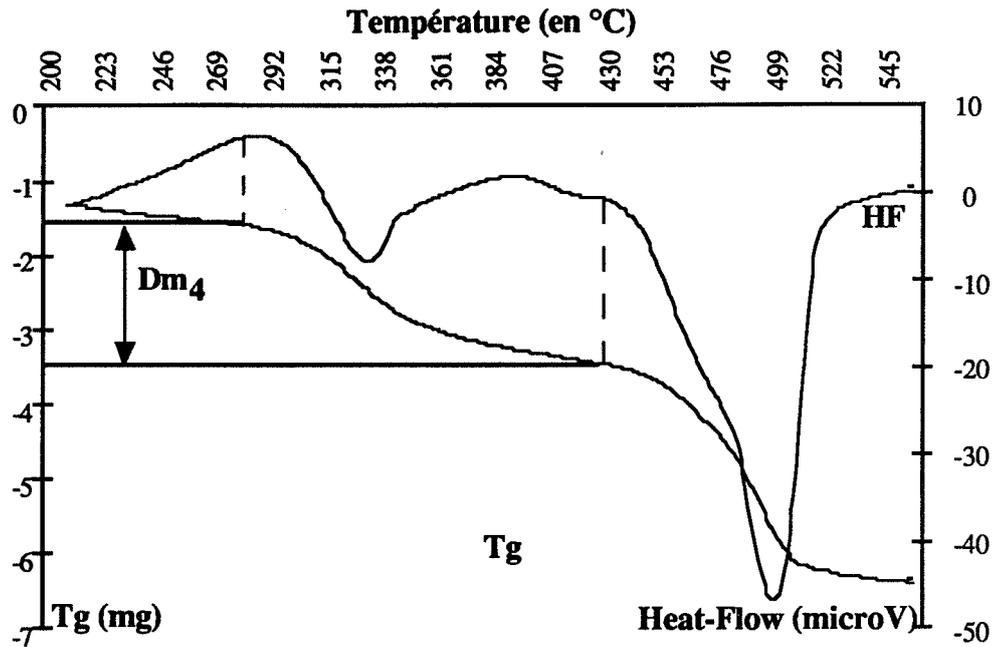
$$b = \frac{385,2 M_{CaO(7j)}}{74 M_3}$$

avec : M_{CaO(7j)} = quantité de chaux combinée par gramme de métakaolin,

M₃ = masse d'hydrogrossulaire formé par gramme de métakaolin,

385,2 = masse molaire de C₃AS_{0,3}H_{5,4} (en g),

74 = masse molaire de Ca(OH)₂ (en g).



Figure{54} : Essai statique 100 °C : Courbes ATD-ATG de la décomposition thermique de l'hydrogrossulaire : métakaolin MK1

On a répertorié sur le tableau (27) les valeurs du ratio molaire "b" pour l'essai en pâte à 100°C des six métakaolins.

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
Me (mg)	39,76	40,05	40,43	40,54	40,44	40,14
Dm3 (mg)	7,75	7,55	7,76	7,85	7,66	7,61
Dm4 (mg)	1,91	1,95	1,74	2,22	2,06	1,80
M ₃ en mg de C ₃ AS _{0,3} H _{5,4} par g de MK	590	591	527	673	623	548
M _{CaO(7j)} en mg de Ca(OH) ₂ par g de MK	670	720	670	860	700	690
b	5,9	6,3	6,6	6,6	5,9	6,6

**Tableau (27) : ratio molaire chaux combinée sur métakaolinite :
essai statique 100°C**

Les valeurs du ratio molaire "b" sont comprises entre 5,9 et 6,6 alors que pour l'essai dynamique à 100°C elles étaient comprises entre 4,9 et 5,3 .

1.4.2 Nature de l'équilibre

Si l'on applique à l'équilibre "E" des rapports molaire b compris entre 5,9 et 6,6, les gels silico-calciques en équilibre avec l'hydrogrossulaire et la chaux auront un rapport molaire "z" silicium sur calcium compris entre :

$$(5,9-3) / 1,7 < z < (6,6-3) / 1,7$$

soit : $1,7 < z < 2,1$

Quel que soit le métakaolin sélectionné, les gels silico-calciques formés en pâte de chaux à 100°C en excès de chaux ont une stoechiométrie moyenne comprise entre : $C_{1,7}SH_k$ et $C_{2,1}SH_k$. La stoechiométrie moyenne silicium sur calcium du gel silico-calcique est tout à fait comparable à celle mesurée par microsonde par Jappy et Glasser [6], qui pour des systèmes en excès de chaux ont déterminé des stoechiométries silicium sur calcium comprises entre 1,7 et 2,1.

Finalement, l'équilibre "E" de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite à 100°C dans des pâtes en excès de chaux peut s'écrire :



1.5 Taux d'avancement de la réaction

Le taux d'avancement de la réaction "ξ", rapport de la quantité de métakaolinite réactive sur la quantité de métakaolinite initiale, est égal au rapport des deux grandeurs suivantes :

- le potentiel pouzzolanique réel spécifique "M_{spé}" exprimé en gramme de chaux combinée par gramme de métakaolinite. Ce potentiel est évalué à partir du potentiel pouzzolanique réel "M_{CaO(7j)}" :

$$M_{spé} = \frac{M_{CaO(7j)}}{X} \quad [\text{en g de } Ca(OH)_2 \text{ par g de } AS_2]$$

avec X: pourcentage massique de la métakaolinite dans le métakaolin.

- le potentiel pouzzolanique théorique "M_{théo}" calculé à partir de l'équilibre global de réaction "E". Pour l'essai en pâte à 100°C, le potentiel pouzzolanique théorique "M_{théo}", à savoir, la quantité de chaux qu'est susceptible de combiner un gramme de métakaolinite est compris entre :

$$5,9 \frac{74}{222} < M_{\text{théo}} < 6,6 \frac{74}{222}$$

$$1,97 < M_{\text{théo}} < 2,20 \quad [\text{g de chaux combinée par gramme de AS}_2]$$

Le taux d'avancement de la réaction "ξ" est égal à :

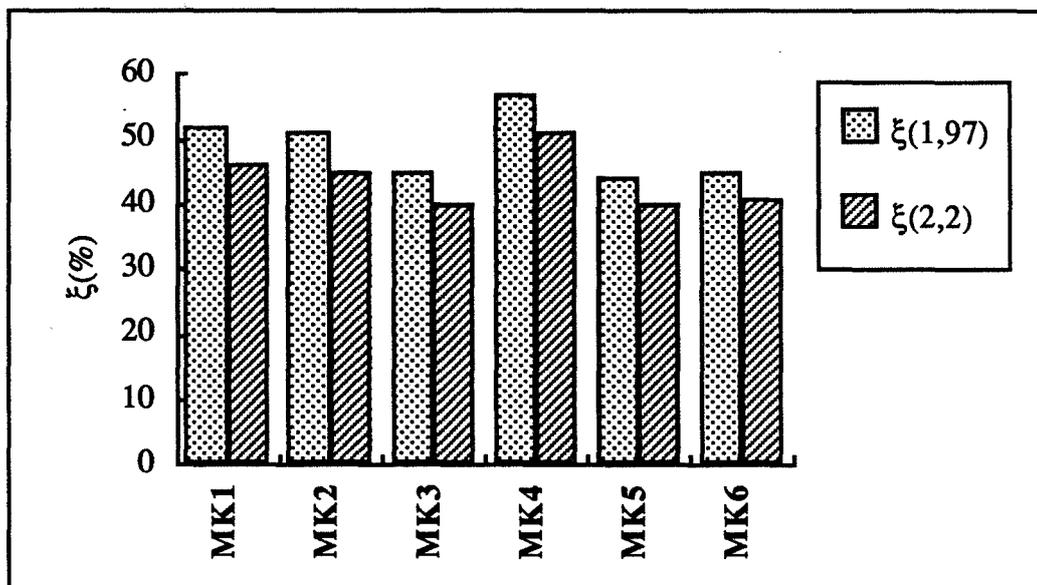
$$\xi = \frac{M_{\text{spé}}}{M_{\text{théo}}} = \frac{M_{\text{CaO(7j)}}}{X M_{\text{théo}}} \quad \text{avec } M_{\text{Théo}} \in [1,97-2,20]$$

Les taux d'avancement des six métakaolins sont répertoriés dans le tableau (28). Les taux d'avancement de réaction ξ(1,97) et ξ(2,20) correspondent respectivement aux taux d'avancement maximum et minimum.

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
$M_{\text{CaO(7j)}}$ (g de Ca(OH)2 par g de MK)	0,67	0,72	0,67	0,86	0,70	0,69
X (%)	66	72	75	76	84	77
ξ (1,97) (%)	52	51	45	57	44	45
ξ (2,20) (%)	46	45	40	51	40	41

**Tableau (28) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique :
essai statique à 100°C**

On distingue trois types de métakaolin (figure {55}) :

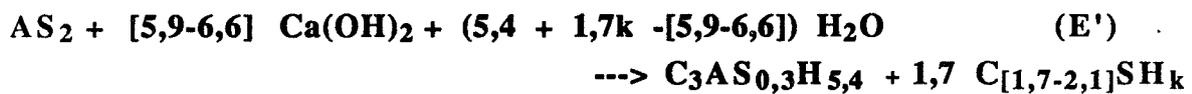


**Figure {55} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique :
essai statique à 100°C**

- le métakaolin MK4 pour lequel entre 51 et 57% environ de métakaolinite ont réagi,
- les métakaolins MK1 et MK2 pour lesquels entre 45 et 52% environ de métakaolinite ont réagi,
- les métakaolins MK3, MK5 et MK6 pour lesquels 40% et 45 % environ de la métakaolinite ont réagi.

1.6 Essai statique à 100°C : Synthèse sur la réaction chaux-métakaolinite

La réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite pour des pâtes en excès de chaux conservées à 100°C obéit à l'équilibre :



Cet équilibre doit, compte tenu des ratios molaires $\frac{\text{CH}}{\text{AS}_2}$ étudiés compris entre sept et neuf (point de composition (A) et (B) figure {56}), conduire à la disparition totale de la métakaolinite au profit d'un hydrogrossulaire à 0,3 mole de SiO₂ et d'un gel silico-calcique hydraté de type II alors qu'il reste de la chaux en excès (région I' figure {56}).

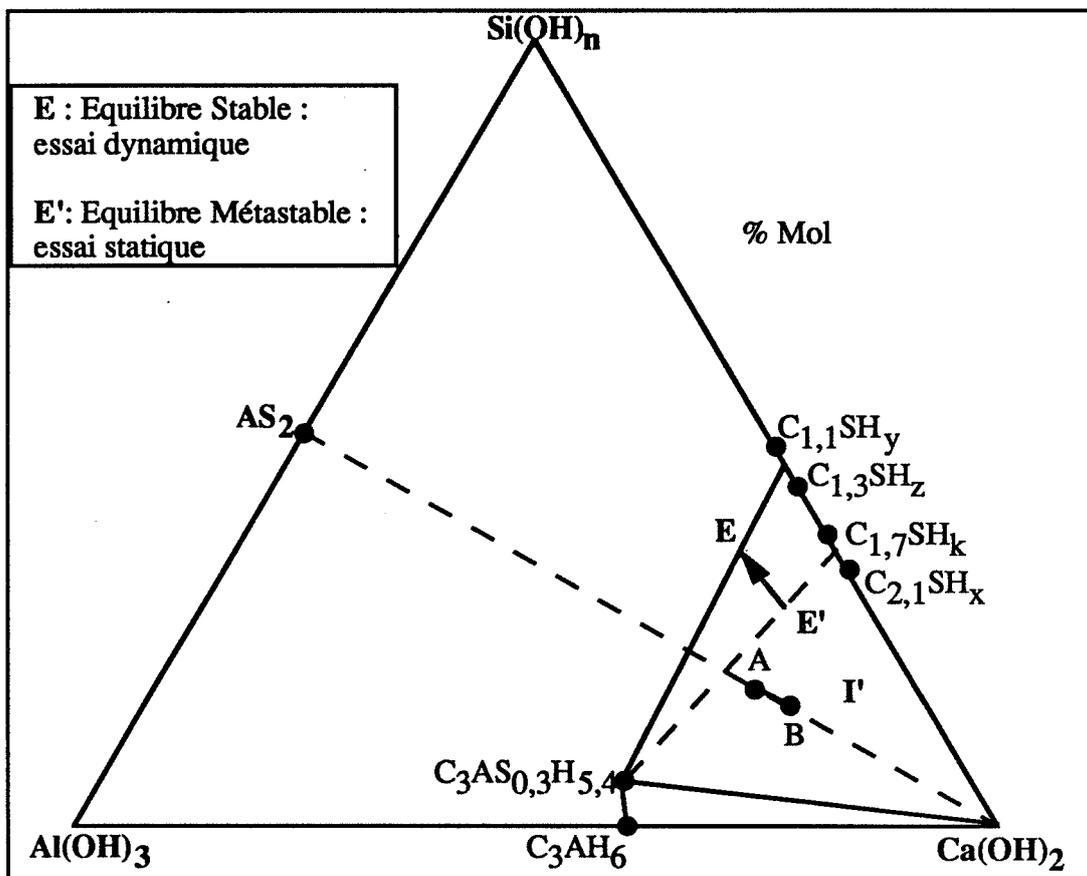
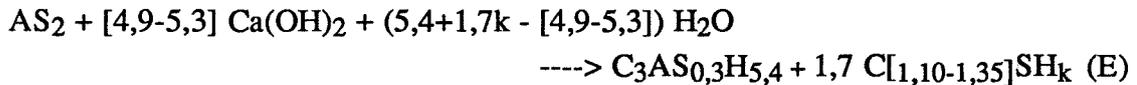
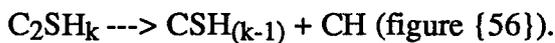


Figure {56} : Système CH-AS₂ 100°C: $7 < \left(\frac{\text{CH}}{\text{AS}_2}\right)_{\text{mol}} < 9$

L'équilibre "E" de la réaction pouzzolanique pour l'essai statique à 100°C apparaît comme un équilibre **métastable** lorsqu'on le compare à l'équilibre "E" de la réaction pouzzolanique pour l'essai dynamique à 100°C :



En effet, les gels silico-calciques hydratés de type II de l'équilibre E' sont des hydrates métastables (Dron [3]) qui se sont formés à cause des plus mauvaises conditions de transfert de l'essai statique et qui sont susceptibles dans le temps d'évoluer vers des gels silico-calciques hydratés de type I en "relarguant" de la chaux dans le milieu réactionnel :



A sept jours, on n'a pas consommé la totalité de la métakaolinite dans l'essai statique à 100°C : au mieux 60% de la métakaolinite a été consommée (métakaolin MK4). Toutefois, n'ayant pas étudié l'évolution du taux d'avancement de la réaction pouzzolanique pour des temps postérieurs à sept jours on ne peut pas affirmer, contrairement à l'essai dynamique à 100°C, que la réaction pouzzolanique subit à sept jours un blocage cinétique pour l'essai statique à 100°C.

II-2 2 SYSTEME CHAUX-METAKAOLINITE A 20°C : ESSAI STATIQUE

2.1 La réaction chaux-métakaolinite à 20°C : synthèse bibliographique

De nombreux auteurs se sont intéressés aux produits de la réaction chaux-métakaolinite à la température ambiante.

2.1.1 La réaction chaux-métakaolinite à 20°C en excès d'eau

Measson [11] a proposé une description qualitative de la réaction chaux-métakaolinite à 20°C : 2,5 grammes de métakaolin sont mélangés à 2,5 grammes de chaux éteinte, puis mis en suspension dans 50 cm³ d'eau déminéralisée (E/(CH+MK) = 10). Chaque jour le mélange est agité pendant quelques minutes. Au bout d'une période allant d'un jour à deux ans, les échantillons sont filtrés et caractérisés par analyse thermique différentielle et diffraction des rayons X.

Le métakaolin utilisé a été obtenu après calcination à 800°C d'un kaolin du Morbihan contenant environ 85% de Kaolinite. Le rapport massique chaux sur métakaolin étant égal à l'unité, le ratio molaire chaux sur métakaolinite vaut approximativement $0.85 \left(\frac{222}{74} \right) \sim 3,5$.

La figure {57} représente schématiquement l'évolution dans le temps des teneurs des différentes phases hydratées produites pour l'essai en excès d'eau $\left(\frac{E}{(CH+MK)} = 10 \right)$.

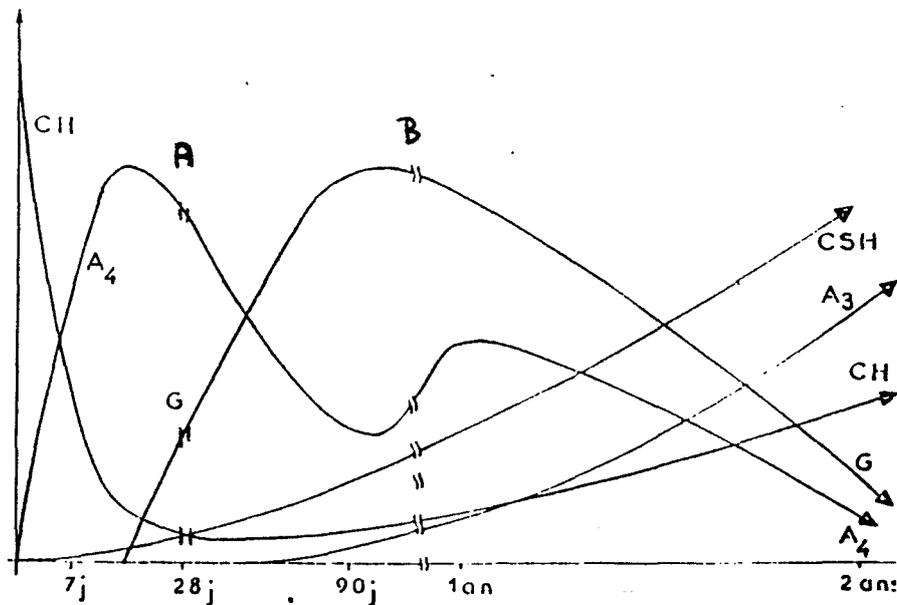


Figure {57} : Evolution schématique jusqu'à deux ans de la proportion des phases hydratées d'un mélange chaux métakaolin à 20°C en excès d'eau d'après Measson [11].

Les notations sont les suivantes :

- CH correspond à l'hydroxyde de calcium : $\text{Ca}(\text{OH})_2$,
- A4 correspond à l'aluminate tétracalcique hydraté : C_4AH_{13} ,
- A3 correspond à l'aluminate tricalcique hydraté : C_3AH_6 ,
- CSH correspond aux silicates de calcium hydratés : CSH_x et C_2SH_y ,
- G correspond à la gélnénite hydratée : C_2ASH_8

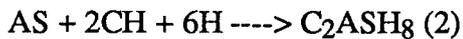
L'auteur propose un mécanisme de réaction en trois étapes où la métakaolinite est considérée comme un mélange biphasique de deux oxydes :

- jusqu'à vingt-huit jours (point A), on observe une combinaison quasi-totale de la chaux initiale sous forme d'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}). L'auteur ne décèle que de faibles quantités de silicates de calcium hydratés (CSH). Cette disparition de la chaux conduit à une sous saturation de la solution en calcium.

- entre vingt-huit jours et approximativement six mois (point B), le C_4AH_{13} phase métastable va se transformer en aluminat tricalcique hydraté (C_3AH_6) :

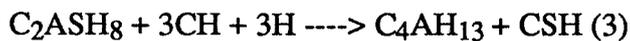


La chaux "libérée" va se combiner à une fraction "silico-alumineuse" de la métakaolinite pour donner naissance à de la géhénite hydratée (C_2ASH_8) :



Parallèlement, il se forme une petite quantité de CSH à partir d'une fraction de la silice restante. Globalement, la quantité de chaux fabriquée entre vingt-huit jours et six mois dans le mélange augmente, l'équilibre (1) l'emporte sur l'équilibre (2). Ceci a pour effet de sursaturer à nouveau la solution en calcium et de stopper le mécanisme de décomposition du C_4AH_{13} .

- après six mois (point B), la solution est de nouveau sursaturée en calcium. La géhénite hydratée n'est plus stable et va se transformer en C_4AH_{13} suivant l'équilibre décrit par Dron [3] :



Par la suite, le C_4AH_{13} métastable va se transformer en C_3AH_6 stable suivant l'équilibre (1). Une fraction de la chaux restituée par la décomposition du C_4AH_{13} va se combiner à la fraction siliceuse de la métakaolinite pour former des gels silico-calciques hydratés : CSH_x et C_2SH_y .

L'auteur privilégie un mécanisme global où la métakaolinite serait un mélange de deux phases :

- une phase alumineuse qui réagirait préférentiellement avant vingt-huit jours sous forme d'aluminat tétracalcique hydraté puis de géhénite hydratée après vingt-huit jours. Les composés géhénite hydratée et aluminat tétracalcique hydraté sont des espèces métastables qui se transforment, si le milieu réactionnel le permet (excès d'eau), en aluminat tricalcique hydraté. Une fraction de la chaux combinée initialement sous forme d'aluminat tétracalcique hydraté peut recristalliser dans le mélange.

- une phase siliceuse qui réagirait essentiellement après vingt-huit jours en précipitant sous forme de géhénite hydratée et de silicates de calcium hydratés.

A aucun moment, l'auteur ne fait la démonstration du caractère "biphasique" de la métakaolinite et de sa "dissolution incongruente".

2.1.2 La réaction chaux-métakaolinite à 20°C en pâte

Measson [11] a confectionné des pâtes chaux-métakaolin qu'il a conservées à la température ambiante et à l'air. Le métakaolin utilisé est le même que précédemment. Le ratio molaire chaux sur métakaolinite est sensiblement de 3,5 et le rapport massique eau sur solide est égal à l'unité. Après quarante jours de conservation, l'auteur constate la disparition, à cause de la dessiccation de l'éprouvette, de la quasi-totalité de l'eau en excès.

La figure (58) représente schématiquement l'évolution des teneurs des différentes phases hydratées qui ont précipité. Les notations sont les mêmes que précédemment.

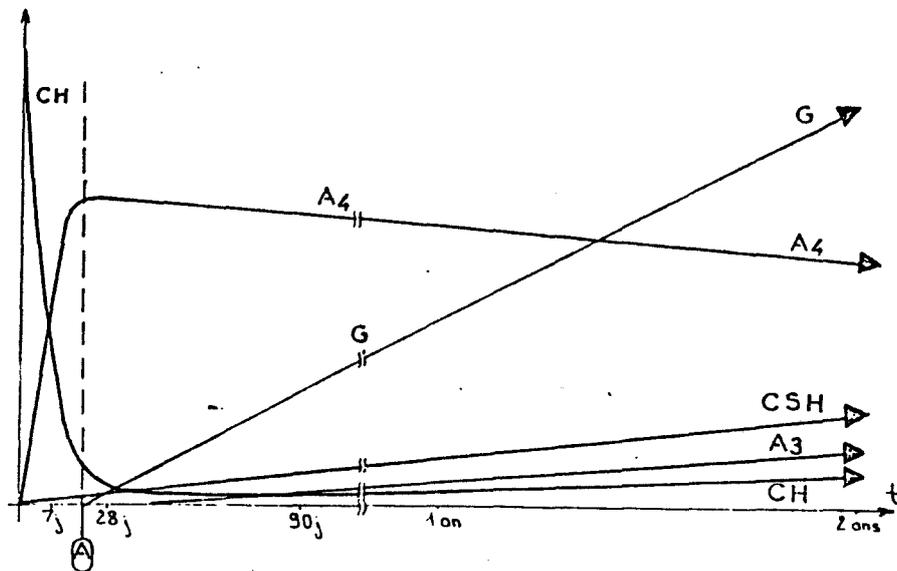


Figure {58} : Evolution schématique jusqu'à deux ans de la proportion des phases hydratées d'une pâte chaux métakaolin à 20°C d'après Measson [11].

La chaux a pratiquement disparu après vingt-huit jours. Ensuite, la proportion de chaux augmente lentement dans le temps. Cette disparition brutale de la chaux s'accompagne d'une forte précipitation de C_4AH_{13} , on ne détecte pratiquement pas de CSH avant 28 jours. Après 28 jours on est en présence d'une solution sous-saturée en calcium. Comme pour l'essai en excès d'eau, on va observer une décomposition du C_4AH_{13} en C_3AH_6 et en chaux. Cette chaux va se combiner à la métakaolinite pour former de la gélnite hydratée et des CSH.

Contrairement à l'essai en excès d'eau, la décomposition du C_4AH_{13} est très lente. La solution reste sous saturée en calcium et la gélnite hydratée demeure stable. Compte tenu du fort ralentissement de la décomposition du C_4AH_{13} et du déficit hydrique, le mélange va vraisemblablement rester dans un état hors équilibre caractérisé par la présence de C_4AH_{13} et de C_2ASH_8 métastable.

Valdir A.Sampieri [60] a caractérisé la réaction chaux-métakaolinite en pâte à 20°C. Pour cela, il a utilisé un kaolin très pur (94% de kaolinite) qu'il a calciné à 750°C pendant une heure. Les mélanges chaux-métakaolin ont été réalisés avec un rapport massique chaux sur métakaolin égal à l'unité (ratio molaire chaux/métakaolinite de 3,2) et un rapport massique eau sur solide de 0,65. Les éprouvettes ont été conservées dans l'eau sur des périodes allant de un jour à six mois. Elles ont fait l'objet d'une caractérisation par ATD-ATG et par diffraction des rayons X. L'auteur distingue deux périodes dans l'évolution de la réaction :

- jusqu'à sept jours, on assiste à une consommation rapide de la chaux initiale (entre 60% et 70% environ). Les produits de la réaction sont le C_4AH_{13} et des CSH. Ces derniers n'apparaissent clairement qu'après deux jours.

- après sept jours, à cause de la sous saturation de la solution en calcium le C_4AH_{13} est remplacé progressivement par le C_2ASH_8 suivant l'équilibre mis en évidence par Dron [3] et cité précédemment. Parallèlement la chaux qui n'est pas encore combinée et la chaux libérée par la décomposition du C_4AH_{13} se combinent lentement à la métakaolinite. Il faut attendre six mois pour constater leur disparition. Les produits de la réaction sont la gélhénite hydratée et des CSH moins calciques que ceux apparus avant sept jours.

- après six mois, les principales phases présentes dans le mélange sont : le C_2ASH_8 et les CSH. On n'observe plus de chaux et de C_4AH_{13} métastable.

De Silva P.S. et Glasser F.P. [6] ont étudié le système AS_2-CH à 20°C en faisant varier le ratio molaire chaux sur métakaolinite de 0,4 à 6. Les éprouvettes ont été confectionnées avec un ratio eau sur solide de un, conservées à l'air et enveloppées dans un film plastique. Il distingue schématiquement deux zones :

- une zone correspondant à un ratio molaire supérieur à trois où coexiste après 180 jours de conservation à l'air des CSH, du C_2ASH_8 et de la chaux. Ce mélange devrait évoluer à terme, si le milieu réactionnel le permet, vers un équilibre hydrogrenat-CSH-CH,

- une zone correspondant à un ratio molaire inférieur à trois où coexiste un mélange C_2ASH_8 et CSH.

Tous les mélanges contiennent initialement du C_4AH_{13} qui se transforme en C_2ASH_8 au fur et à mesure que le taux de chaux dans le mélange diminue. La disparition du C_4AH_{13} est effective à 90 jours.

Les résultats obtenus par De Silva P.S. et Glasser F.P. [6] permettent d'expliquer les différents équilibres observés par Measson [11] et de Valdir [60] pour des ratio molaires chaux sur métakaolinite proches respectivement de 3 et 3,5 :

le ratio molaire égal à 3 correspond, pour des pâtes, à la zone de transition du système AS_2 -CH à 20°C entre des mélanges en excès de métakaolinite où la gélhénite hydratée est stable et des mélanges en excès de chaux où la gélhénite hydratée est métastable et devrait évoluer vers un hydrogrenat et des gels silico-calciques hydratés.

Pour conclure, les produits de la réaction CH- AS_2 en pâte à 20°C sont :

- des gels silico-calciques hydratés de type "CSH", ces phases n'apparaissent clairement qu'après un certain nombre de jours. On ne sait pas si leur précipitation est postérieure aux hydrates alumineux du type " C_4AH_{13} " ou si leurs faibles niveaux de structuration initiaux rendent difficiles leur caractérisation.

- la gélhénite hydratée " C_2ASH_8 ", cette phase semble stable dans des mélanges en excès de métakaolinite. Par contre dans des mélanges en excès de chaux elle devrait évoluer vers un mélange hydrogrenat - gels silico-calciques hydratés si le milieu réactionnel le permet.

- l'aluminate tétracalcique hydraté " C_4AH_{13} ", phase métastable qui précipite initialement lorsque la solution est sursaturée en calcium. Par la suite, elle disparaît plus ou moins rapidement et plus ou moins complètement pour donner de la gélhénite hydratée.

2.2 Système chaux-métakaolinite à 20°C : essai statique

2.2.1 Protocole expérimental

Les pâtes de chaux sont confectionnées suivant le protocole décrit au paragraphe I-2 1.1. Les métakaolins retenus [MK1-MK6] sont obtenus grâce au traitement [735°C-5Heures] et après désagglomération au mortier à pilon. Les rapports massiques $\frac{CaO}{MK}$ et $\frac{eau}{(MK + CaO)}$ utilisés sont égaux à l'unité. Compte tenu des teneurs en métakaolinite des différents métakaolins, les ratios molaires $\frac{CH}{AS_2}$ sont compris entre 4,7 et 6.

Les éprouvettes sont enrobées d'un film plastique puis conservées dans une chambre thermostatée réglée à 20°C. Après un traitement acétone-éther, les mélanges sont caractérisés par ATD-ATG et diffraction des rayons X à 2, 7, 28 et 120 jours.

2.2.2 Mesure de la quantité de chaux combinée : potentiel pouzzolanique réel

Comme pour les pâtes de chaux conservées à 100°C, la quantité de chaux combinée va être mesurée à partir des pertes de masse de la chaux et de la calcite mesurées par analyse thermogravimétrique.

On a représenté sur la figure {59}, la courbe d'analyse thermogravimétrique entre 300°C et 800°C du mélange à 2 jours MK1-chaux conservé à 20°C :

- Dm₁ représente la perte de masse correspondant à la décomposition de Ca(OH)₂
- Dm₂ représente la perte de masse correspondant à la décomposition de CaCO₃.
- Dm₃ représente la perte de masse globale de l'échantillon entre 20°C et 1000°C

Soient M₁ et M₂ les masses de CaO exprimées respectivement sous forme de Ca(OH)₂ et de CaCO₃, la quantité de CaO non combinée est égale à :

$$M = M_1 + M_2 = Dm_1 \frac{56}{18} + Dm_2 \frac{56}{44} \quad [\text{g de Ca(OH)}_2]$$

Soient M_{CaO} la quantité de chaux combinée par gramme de métakaolin et %CaO le pourcentage de chaux combinée par gramme de métakaolin :

$$M_{CaO} = \frac{0,5(M_e - Dm_3) * 0,92 - M}{0,5(M_e - Dm_3)} \left(\frac{74}{56} \right) \quad [\text{g de Ca(OH)}_2 \text{ par g de MK}]$$

$$\%CaO = \frac{M_{CaO} 56}{0,92 74} \quad [\%]$$

avec : 0,5 = pourcentage massique de CaO et de métakaolin dans le mélange initial ,

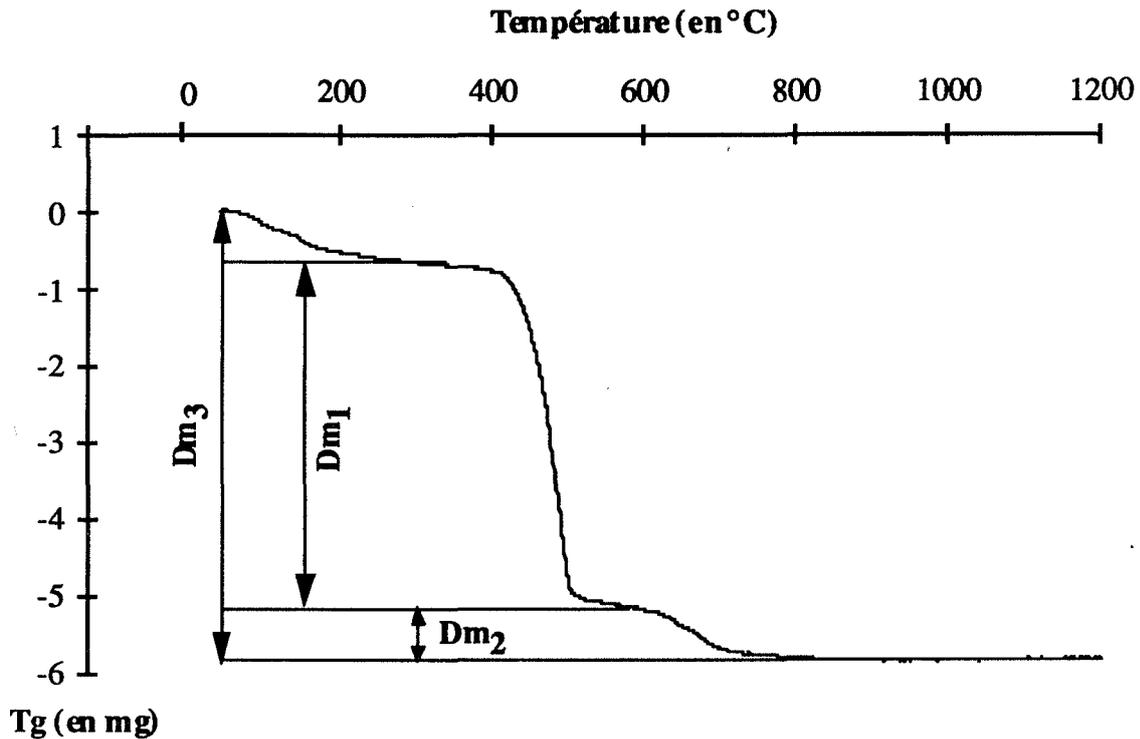
0,92 = pourcentage massique de CaO dans la chaux commerciale utilisée,

74 = masse molaire de Ca(OH)₂ (en g),

56 = masse molaire de CaO (en g),

44 = Masse molaire de CO₂, (en g),

18 = Masse molaire de H₂O, (en g).



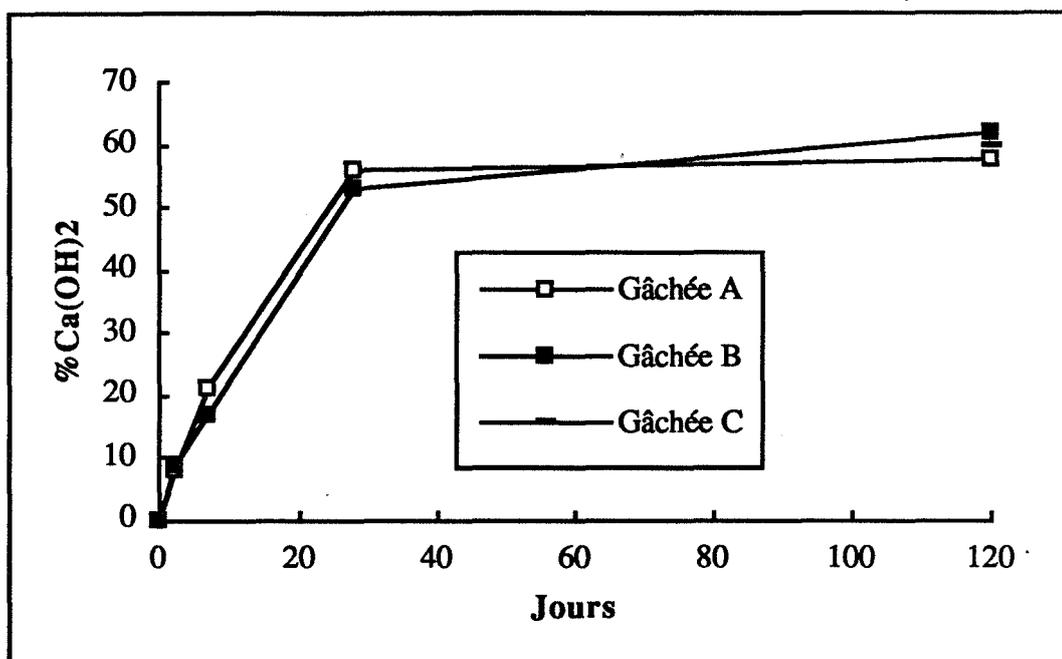
Figure{59} : Essai statique 20°C : Courbe ATD-ATG de la décomposition thermique de la chaux et de la calcite : métakaolin MK1

Les quantités de chaux combinées à 2,7,28 et 120 jours par le métakaolin Beauvoir sont regroupées dans le tableau (29). Les lettres A, B et C correspondent à trois gâchées effectuées à des dates différentes, pour la gâchée C seul le point à 120 jours a été mesuré.

MK 1	2j A	2j B	7j A	7j B	28j A	28j B	120j A	120j B	120j C
Me (mg)	40,62	40,21	39,87	39,76	39,99	39,10	39,94	40,60	29,96
Dm3 (mg)	6,57	5,90	7,37	6,40	10,29	8,67	11,10	11,12	8,13
Dm1 (mg)	4,23	4,36	3,28	3,67	1,31	1,65	1,00	1,18	0,69
Dm2 (mg)	0,95	0,72	1,31	1,00	1,53	1,13	1,90	1,15	1,45
MCaO (mg)	100	110	250	210	680	640	710	750	730
%CaO	8	9	21	17	56	53	58	62	60

Tableau (29) : métakaolin MK1 : % Ca(OH)₂ combinée :
essai statique 20°C

La figure {60} représente l'évolution au cours du temps du pourcentage de chaux combinée par gramme de métakaolin MK1 dans l'essai en pâte de chaux à 20°C :



**Figure {60} : métakaolin MK1 : % Ca(OH)₂ combinée :
essai statique 20°C**

Après 28 jours, la quantité de chaux combinée converge vers une valeur asymptotique de 60% soit 730 mg de chaux combinée par gramme de métakaolin MK1. L'écart type est d'environ 20 mg soit une erreur relative de plus ou moins 3% environ.

La quantité de chaux combinée par gramme de métakaolin après 120 jours de réaction ($M_{CaO}(120j)$) représente le potentiel pouzzolanique réel pour l'essai en pâte de chaux à 20°C. On a répertorié dans le tableau (30) les valeurs des potentiels pouzzolaniques réels des six métakaolins [MK1-MK6].

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
Me (mg)	40,60	40,87	40,86	40,68	40,54	40,89
Dm1 (mg)	11,12	10,70	10,20	11,00	10,60	10,20
Dm2 (mg)	1,18	1,13	1,62	1,00	1,33	1,44
Dm3 (mg)	1,15	0,51	1,11	0,64	0,56	0,87
$M_{CaO}(120j)$ (g de Ca(OH) ₂ par g de MK)	0,76	0,85	0,66	0,88	0,79	0,67

**Tableau (30) : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins :
essai statique 20°C**

On distingue trois familles de métakaolins (figure {61}) :

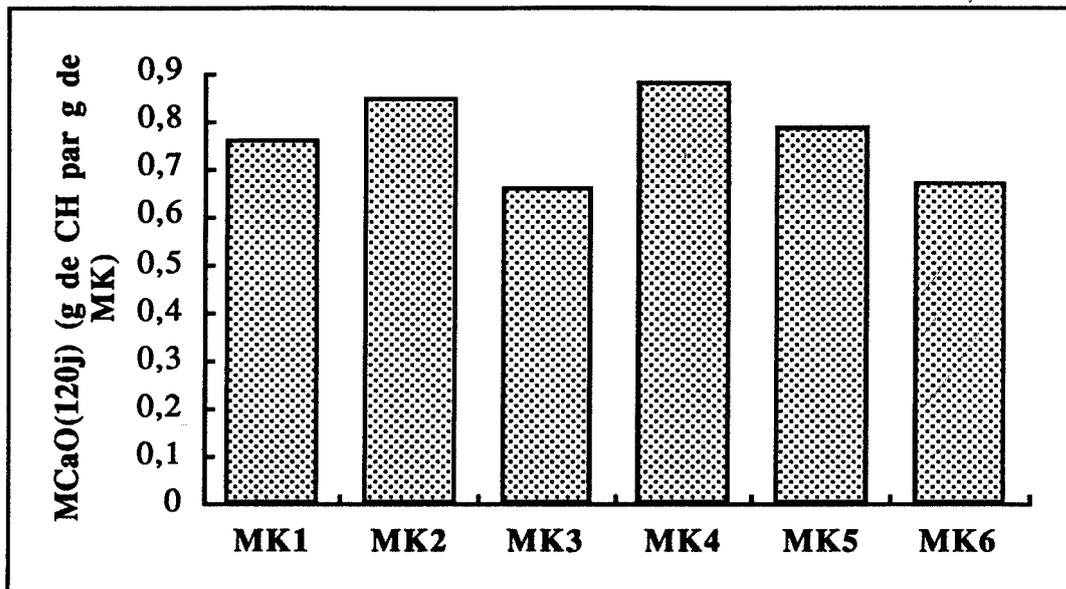


Figure {61} : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins :
essai statique 20°C

- les métakaolins MK2 et MK4 pour lesquels le potentiel pouzzolanique réel est compris entre 850 et 880 mg de chaux combinée par gramme de métakaolin.
- les métakaolins MK5 et MK1 pour lesquels le potentiel pouzzolanique réel est compris entre 750 et 790 mg de chaux combinée par gramme de métakaolin.
- les métakaolins MK3 et MK6 pour lesquels le potentiel pouzzolanique réel est compris entre 660 et 670 mg de chaux combinée par gramme de métakaolin.

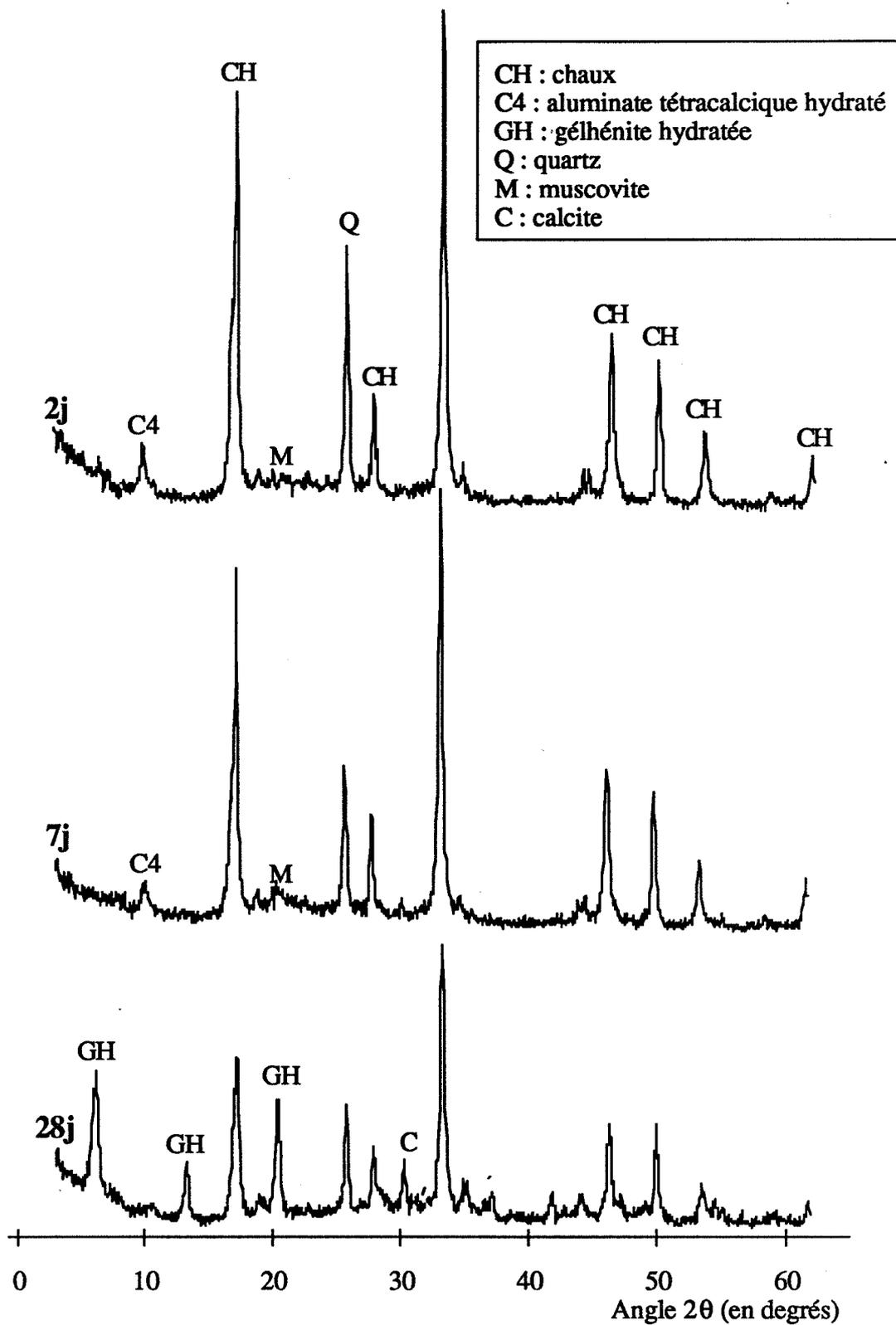
Le classement de réactivité ne peut pas se faire par rapport au potentiel pouzzolanique réel car il ne prend pas en compte les différences de composition en phase réactive (% métakaolinite) dans le kaolin calciné. Comme pour les essais statiques et dynamiques à 100°C, il va falloir, pour chaque métakaolin, déterminer l'équilibre global de réaction afin d'estimer le taux d'avancement de la réaction qui s'exprimera en nombre de mole de métakaolinite combinée sur nombre de mole de métakaolinite introduite.

2.2.3 Equilibre de la réaction pouzzolanique

2.2.3.1 Caractérisation des produits de la réaction pouzzolanique

a) Analyse par diffraction des rayons X

Les diffractogrammes obtenus à 2, 7 et 28 jours pour les mélanges chaux-métakaolin MK1 à 20°C sont regroupés sur la figure {62} :



**Figure {62} : Diffractogrammes à 2, 7, 28 jours :
 essai statique 20°C : métakaolin MK1**

- à deux jours , on observe un pic très net à 10,7 degrés (angle 2θ) que l'on peut attribuer au diagramme de diffraction de l'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}). On n'observe pas d'anneau diffus représentatif de gel du type silicate de calcium hydraté. L'anneau de diffraction observé est celui du métakaolin.

- à sept jours , les pics représentatifs du C_4AH_{13} sont toujours très marqués. Par contre il apparaît un pic peu intense à 7,2 degrés environ (angle 2θ) caractéristique de la présence de gélhénite hydratée (C_2ASH_8).

- à vingt-huit jours , les pics représentatifs du C_4AH_{13} sont peu marqués. Les pics caractéristiques de la gélhénite hydratée sont ,eux, très intenses. On reconnaît assez nettement un anneau de diffraction du type de ceux observés pour les gels C_xSH_k (figure {63}).

A coté de ces phases néoformées on distingue très nettement la présence d'hydroxyde de calcium et de carbonate de calcium. Les pics de diffraction relatifs à la muscovite et au quartz contenus dans le métakaolin sont toujours présents.

b) Analyse par analyse thermique différentielle

Les courbes d'analyse thermique différentielle des pâtes chaux-métakaolin MK1 à 20°C sont présentées sur la figure {64}.

Après deux jours de réaction on observe :

- un pic endothermique centré sur 80°C. Ce pic peut correspondre à la fois à un départ d'eau "physisorbée" qui n'a pu être éliminée par le séchage "acétone-éther", mais aussi à une déshydratation de gel CSH peu structuré.

- un pic endothermique bien défini à 150°C accompagné d'un épaulement à 230°C qui pourraient représenter la double décomposition du C_4AH_{13} identifié en diffraction X. En effet, cet hydrate se décompose en deux étapes. Une première décomposition située avant 200°C correspond au départ de six molécules d'eau, une deuxième décomposition située entre 200°C et 250°C traduit le départ de sept molécules d'eau structurale de type zéolithique.

- deux pics exothermiques situés à 880°C et 920°C. Ce sont des pics de recristallisation dans le système $CaO-SiO_2-Al_2O_3$.

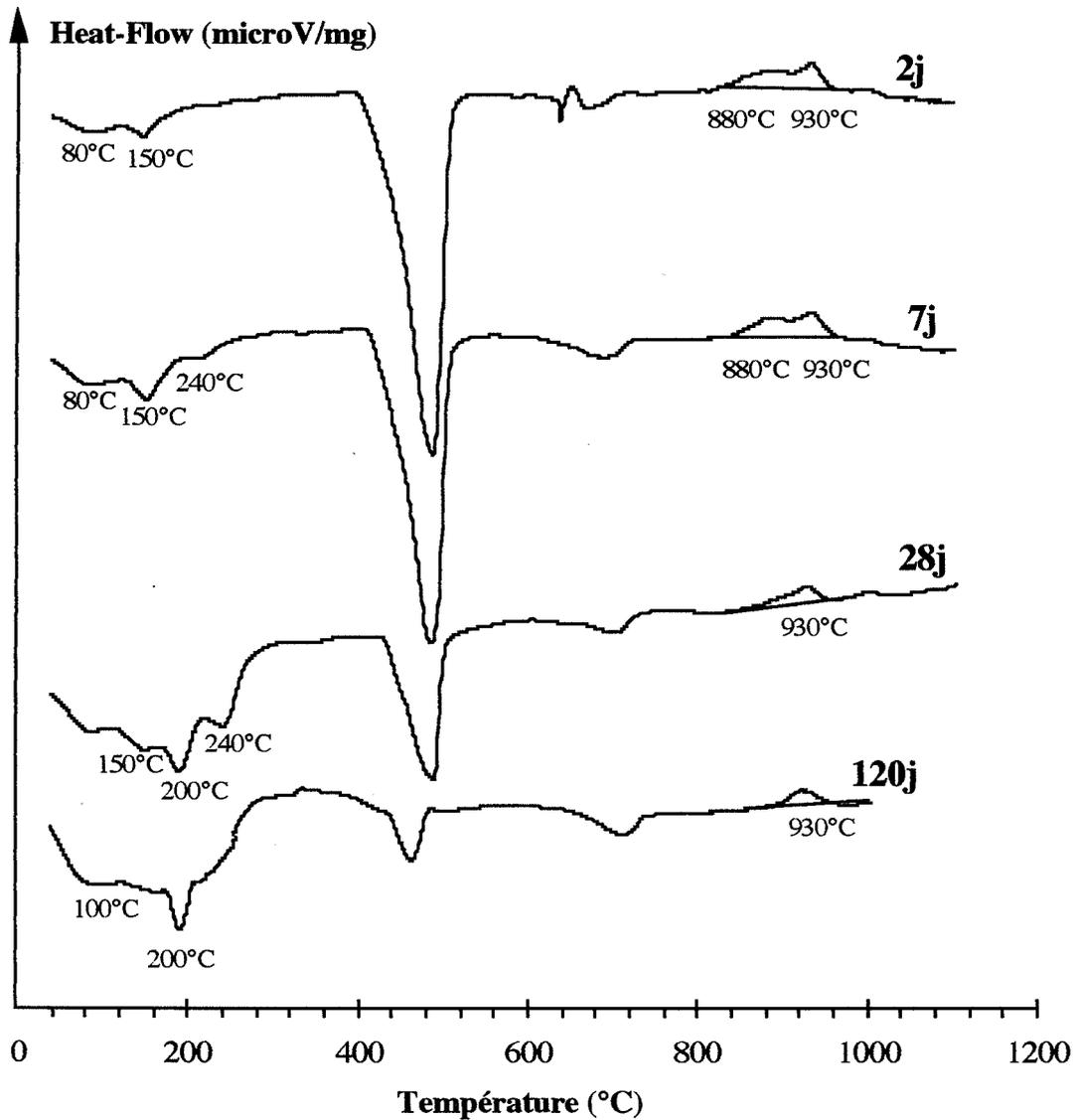
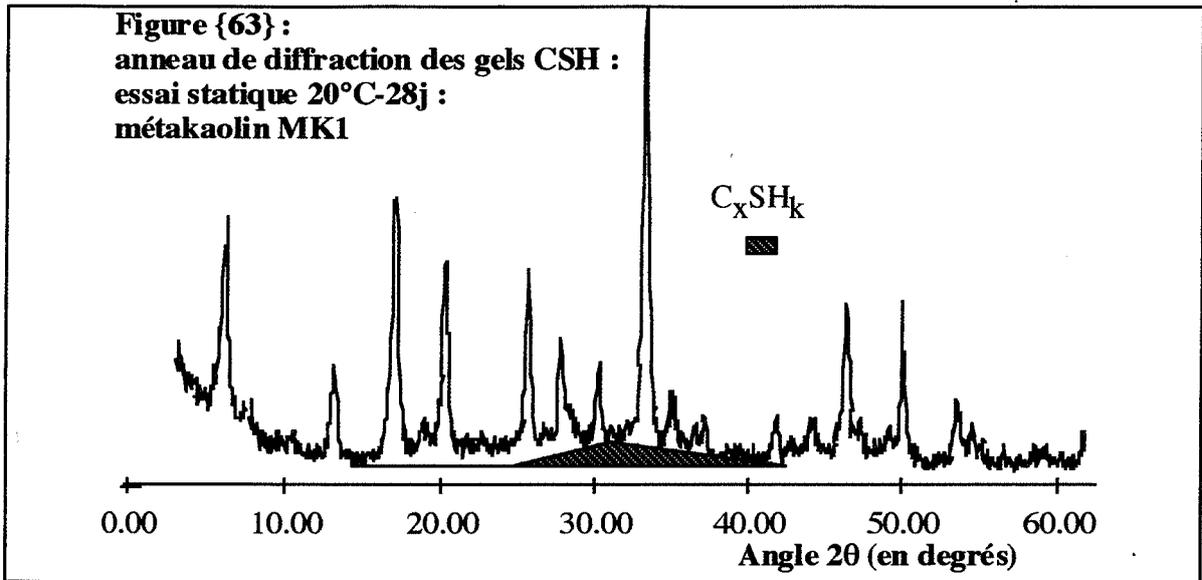


Figure {64} : Courbes ATD à 2, 7, 28 et 120 jours :
Essai statique 20°C : métakaolin MK1

Après sept jours de réaction, on observe les mêmes pics qu'à deux jours mais ils sont plus marqués à cause de l'avancement de la réaction .

Après vingt-huit jours de réaction, on observe :

- un pic beaucoup plus marqué à 80°C, ce qui est en accord avec l'identification d'un anneau de diffraction X représentatif de gels de type CSH.
- un nouveau pic endothermique à 200°C caractéristique de la décomposition de la gélhénite hydratée.
- un seul pic de recristallisation situé à 930°C environ.

Après 120 jours de réaction, on observe les mêmes pics qu'à 28 jours, sauf que le pic de décomposition situé initialement à 80°C s'est déplacé à 100°C et que les pics de la double décomposition du C₄AH₁₃ ont disparus.

2.2.3.2 Pâtes chaux-métakaolin MK1 à 20°C : bilan minéralogique des phases néoformées

La diffraction des rayons X et l'analyse thermique différentielle nous ont permis de mettre en évidence la présence de gélhénite hydratée, de gels silico-calciques hydratés et d'aluminate tétracalcique hydraté dans les pâtes chaux-métakaolinite conservées à 20°C.

Comme cela a été constaté par ailleurs (paragraphe II-2 2.1), l'aluminate tétracalcique hydraté métastable (C₄AH₁₃) précipite initialement puis est remplacé par la gehlenite hydratée (C₂ASH₈) au fur et à mesure que la chaux est combinée par la métakaolinite. Cette disparition du C₄AH₁₃ au profit du C₂ASH₈ est bien illustrée par une analyse semi-quantitative qui consiste en un suivi dans le temps de l'intensité des pics principaux de diffraction X de ces deux composés (tableau (31)).

Intensité des pics de diffraction en coups par seconde	2j	7j	28j
C ₂ ASH ₈ pic à 12,2 Å° (7,3° angle 2θ)	0	10	234
C ₄ AH ₁₃ pic à 7,9 Å° (10,7° angle 2θ)	86	67	10

Tableau (31) : intensité du pic principal de diffraction de l'aluminate tétracalcique hydraté et de la gélhénite hydratée

A 120 jours, la pâte chaux-métakaolinite MK1 (courbe ATD-ATG figure {64}) est constituée essentiellement de :

- gélhénite hydratée, C_2ASH_8 ,
- gels silico-calciques hydratés, C_xSH_k
- chaux non combinée, carbonatée ou non

2.2.4 Equilibre de la réaction

L'analyse minéralogique des produits de la réaction pouzzolanique "chaux-métakaolinite" pour l'essai statique à 20°C a montré que les produits de la réaction sont :

- l'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}),
 - la gélhénite hydratée (C_2ASH_8),
 - des gels silico-calciques hydratés " C_xSH_k " dont on ne connaît pas la stoechiométrie.
- Comme on se situe, pour les six métakaolins, dans des domaines de composition où le rapport molaire entre la chaux et la silice de la métakaolinite est supérieur à deux ($2,35 < (\frac{CH}{S})_{mol} < 3$), on peut considérer que les gels silico-calciques hydratés sont de type II (figure {65}).

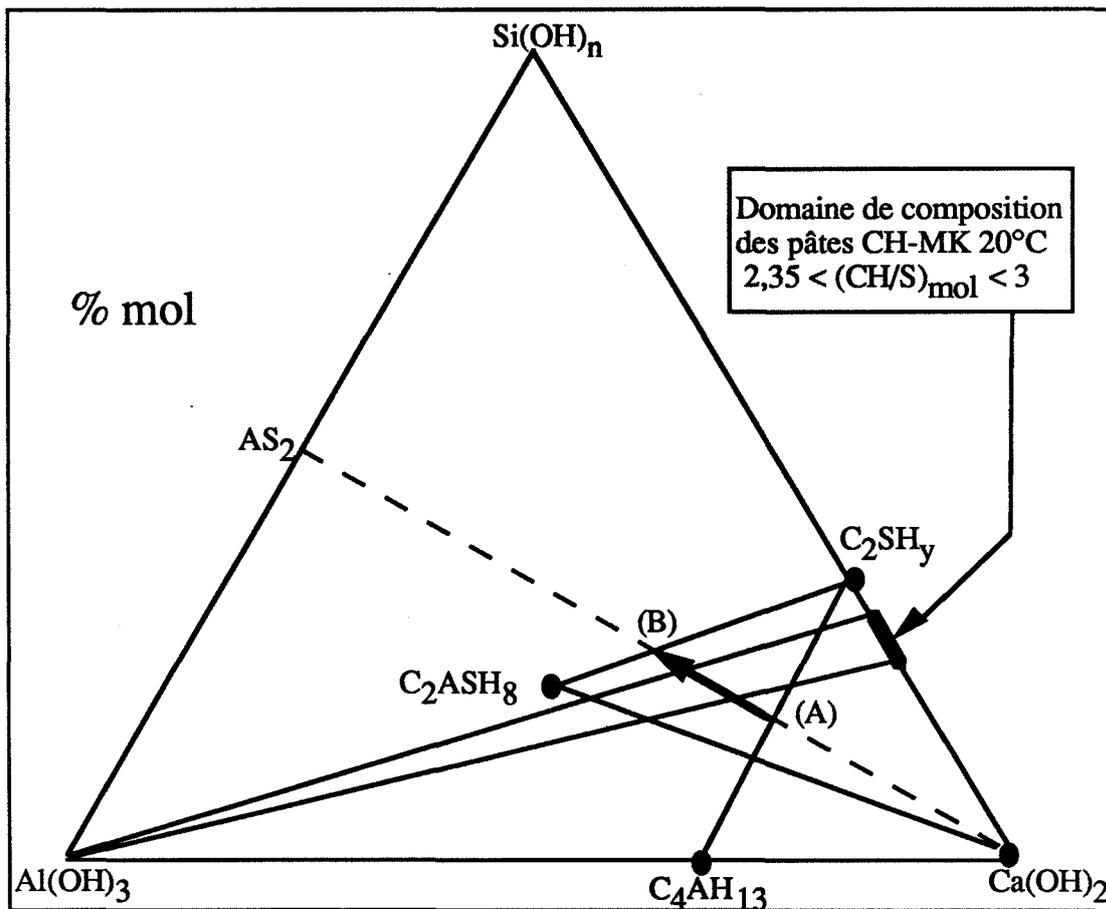


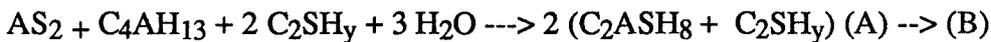
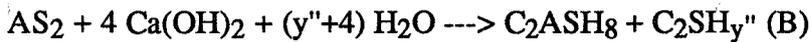
Figure {65} : Système CH- AS_2 20°C : $4,7 < (\frac{CH}{AS_2})_{mol} < 6$

L'équilibre global de la réaction pouzzolanique peut être décrit comme la succession de deux équilibres (A) et (B) dont le premier disparaît ,après sept jours, au profit du second (Figure {65} :

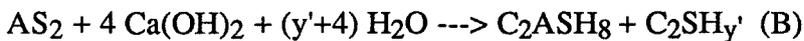
- avant sept jours c'est l'équilibre (A) qui est prépondérant :



- entre sept et vingt-huit jours, on assiste à l'instauration de l'équilibre (B) et à la disparition de l'équilibre (A) au profit de l'équilibre (B) :



- après vingt-huit jours c'est l'équilibre (B) qui est prépondérant :



2.2.5 Taux d'avancement de la réaction

Le taux d'avancement de la réaction chimique de la réaction chaux-métakaolinite pour l'essai en pâte à 20°C peut s'exprimer en pourcentage massique de métakaolinite qui a réagi.

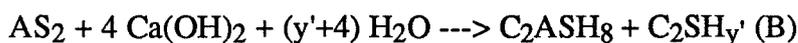
Il est égal au rapport des deux grandeurs suivantes :

- le potentiel pouzzolanique réel spécifique "M_{spé}" exprimé en gramme de chaux combinée par gramme de métakaolinite. Ce potentiel est évalué à partir du potentiel pouzzolanique réel "M_{CaO(120j)}" :

$$M_{spé} = \frac{M_{CaO(120j)}}{X} \quad [\text{en g de Ca(OH)}_2 \text{ par g de AS}_2]$$

avec X = pourcentage massique de la métakaolinite dans le métakaolin.

- le potentiel pouzzolanique théorique "M_{théo}" calculé à partir de l'équilibre global de la réaction . Compte tenu de la disparition de l'équilibre (A) au profit de l'équilibre (B) , tout se passe comme si toute la métakaolinite réactive à 120 jours, a réagi suivant l'équilibre (B) :



D'après l'équilibre (B), "M_{théo}" ,quantité de chaux combinée par gramme de métakaolinite, est égal à :

$$M_{théo} = 4 \frac{74}{222} = 1,33 \text{ grammes de Ca(OH)}_2 \text{ par gramme de AS}_2.$$

Le taux d'avancement de la réaction “ ξ ” est égal à :

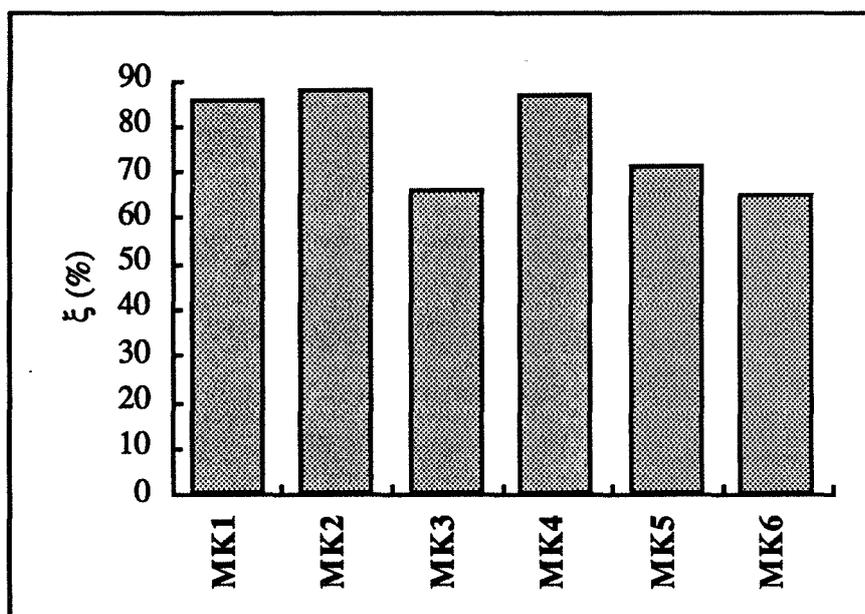
$$\xi = \frac{M_{\text{spé}}}{M_{\text{théo}}} = \frac{M_{\text{CaO}(120\text{j})}}{X \cdot 1,33} \quad [\text{en \%}]$$

Les taux d'avancement de réaction des six métakaolins [MK1-MK6] sont répertoriés dans le tableau (32).

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
$M_{\text{CaO}(120\text{j})}$ (g de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par g de MK)	0,76	0,85	0,66	0,88	0,79	0,67
X (%)	66	72	75	76	84	77
ξ (%)	86	88	66	87	71	65

**Tableau (32) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique :
essai statique à 20°C**

On distingue deux types de métakaolinite (figure {66}) :



**Figure {66} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique :
essai statique à 20°C**

- les métakaolinites MK1, MK2 et MK4 qui ont réagi à 90%.
- les métakaolinites MK3, MK5 et MK6 qui ont réagi à 70%.

La réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite dans l'essai statique à 20°C subit ,à 120 jours, un blocage cinétique : suivant les métakaolins, entre 10 et 30% de la métakaolinite n'ont pas réagi.

II-2 CONCLUSION

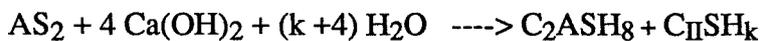
Dans des domaines de composition qui correspondent à un excès de chaux, on a déterminé les équilibres de réaction pouzzolanique suivants pour les essais statiques chaux-métakaolinite :

- essai statique à 100°C :



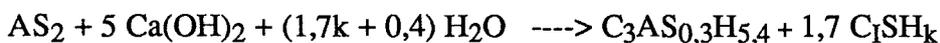
$C_{II}SH_k$ est un gel silico-calcique hydraté de type II au sens de Taylor [61] , le ratio molaire $\frac{CaO}{SiO_2}$ est proche de deux.

-essai statique à 20°C :



$C_{II}SH_k$ est un gel silico-calcique hydraté de type II au sens de Taylor [61] , le ratio molaire $\frac{CaO}{SiO_2}$ est proche de deux.

Ces deux équilibres à 20°C et à 100°C sont respectivement plus "consommateur" de chaux " et moins "consommateur" de chaux que l'équilibre de l'essai dynamique à 100°C :



$C_I SH_k$ est un gel silico-calcique hydraté de type I au sens de Taylor, le ratio molaire $\frac{CaO}{SiO_2}$ est proche de un.

Les triangulations constituées par chacun de ces équilibres et l'excès de chaux sont représentées sur la figure{67}.

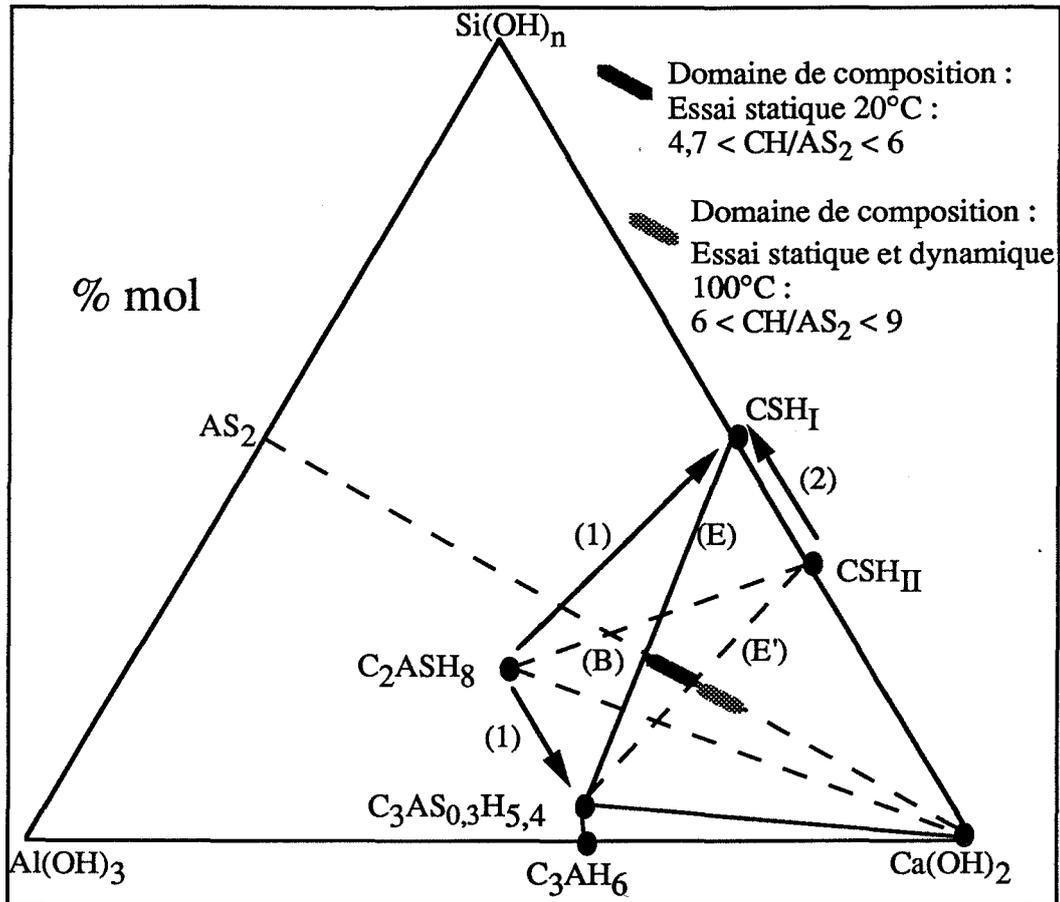
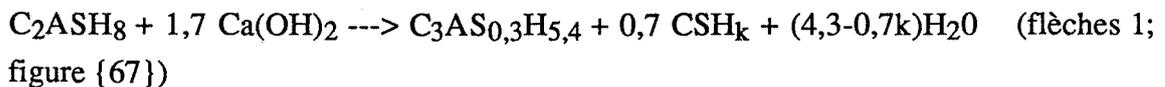


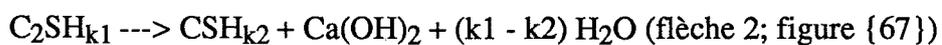
Figure {67} : Système CH-AS₂ à 100°C et 20°C :
 $4,7 < \left(\frac{CH}{AS_2}\right)_{mol} < 9$

A cause des phases qui les composent, les équilibres de la réaction pouzzolanique des essais statiques apparaissent comme des **équilibres métastables** :

- la gélhénite hydratée est instable dans des domaines de composition où l'on est en excès de chaux et tend à se transformer en hydrogrenat est en gel silico-calcique hydraté suivant un équilibre proche de celui étudié par Dron [3] et Measson [11] :



- les gels silico-calciques hydratés de type II sont métastables par rapport aux gels silico-calcique hydratés de type I (Dron [3]). Ils tendent à se décomposer en CSH de type I et en hydroxyde de calcium, suivant l'équilibre :



Tout le problème est de savoir si ces hydrates (C_2ASH_8 et $C_{II}SH_k$) vont rester à l'état métastables où vont évoluer vers les phases stables correspondantes identifiées dans l'essai dynamique à 100°C , à savoir :

- un hydrogrossulaire à 0,3 mole de silice, $C_3AS_{0,3}H_{5,4}$
- un gel silico-calcique de type I, $C_I SH_k$.

Cette évolution pouvant se traduire :

- soit par une combinaison supplémentaire de chaux (pâtes à 20°C),
- soit par un "relargage" de chaux au sein du milieu réactionnel (pâtes à 100°C).

La réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite présente pour l'essai statique à 20°C un blocage de la réaction : suivant les métakaolins entre 10 et 30% de la métakaolinite n'ont pas réagi.

Le même phénomène avait été observé pour l'essai dynamique à 100°C : suivant les métakaolins entre 20 et 50% de la métakaolinite n'avaient pas réagi. Pour l'essai statique à 100°C , nous n'avons étudié que l'échéance "sept jours" , aussi, nous ne pouvons pas affirmer que la réaction pouzzolanique subit un blocage. A cette date, suivant les métakaolins, entre 40 et 60% de la métakaolinite n'ont pas réagi.

Pour aucun des deux essais et bien que l'on soit excès de chaux, nous ne sommes arrivés à faire réagir complètement toute la métakaolinite : la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite en excès de chaux subit ,à terme, un blocage que l'on peut certainement attribuer à la formation d'une "couche de cendre" autour du grain de métakaolinite et qui finit par l'isoler de la solution contenant le "réactif chaux".

PARTIE II : CHAPITRE 3 : LE SYSTEME CIMENT-METAKAOLIN-H₂O, ESSAI STATIQUE.

II-3 INTRODUCTION

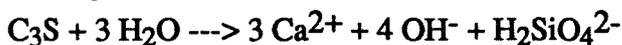
Dans ce chapitre, on se propose d'étudier la réaction chimique entre la portlandite issue de l'hydratation des silicates de calcium du ciment et la métakaolinite afin de définir un essai permettant d'évaluer la pouzzolanité, en milieu cimentaire, d'une métakaolinite.

L'hydratation du ciment correspond à un mécanisme de dissolution-précipitation des silicates et aluminates de calcium du clinker. En première approximation, on considérera que l'hydratation du ciment se résume à l'hydratation du composé anhydre majoritaire, le silicate tricalcique (C₃S).

L'hydratation du C₃S vérifie l'équilibre global (H) que l'on peut subdiviser en deux équilibres de dissolution-précipitation (d) et (p) respectivement producteur et consommateur d'ions OH⁻ :



(1) étape de dissolution (d) du C₃S,



(2) étape de précipitation (p) : formation de portlandite et d'orthosilicate de calcium hydraté,



La dissolution hydroxylique de la métakaolinite va modifier le processus global d'hydratation du C₃S en consommant les ions OH⁻ produits par la dissolution du C₃S et en enrichissant la solution interstitielle en ions Al(OH)₄⁻ et H₂SiO₄²⁻ :



Deux types de réaction pouzzolanique seront à envisager, selon que la réaction de dissolution de la métakaolinite sera précoce ou différée :

- si la dissolution de la métakaolinite est précoce et effective alors que l'hydratation du C₃S n'est pas terminée, on va assister à une réaction pouzzolanique précoce entre la métakaolinite et le C₃S pour laquelle l'hydroxyde de calcium (portlandite) peut ne plus être l'un des produits de précipitation de la solution interstitielle.

- si la dissolution de la métakaolinite est différée par rapport à l'hydratation du C₃S, on assistera à une réaction pouzzolanique tardive entre la métakaolinite et la portlandite fabriquée par l'hydratation du C₃S.

Pour étudier l'influence de l'hydratation du C₃S sur la dissolution de la métakaolinite et donc sur le type de réaction pouzzolanique (réaction précoce ou réaction tardive), on a choisi deux types de ciment :

- un CPA 55 de l'usine de La Malle des ciments Lafarge (CPA55L), l'hydratation de ce ciment conduit à des taux élevés de portlandite (fraction réactive de C₃S élevée).
- un CPA 55 Gris Rumelange (CPA55GR), ce ciment "peu nerveux" produit des quantités plus faibles de portlandite (fraction réactive de C₃S faible).

Compte tenu des problèmes rhéologiques inhérents à l'incorporation de fines métakaolinitiques dans des matériaux à base de ciment, on limitera volontairement la proportion de métakaolin dans le mélange à vingt pour cent en masse (Introduction générale).

II-3 1 MESURE DE LA REACTIVITE POUZZOLANIQUE

1.1 Confection des éprouvettes

Les pâtes ciment-métakaolin sont confectionnées suivant le même protocole que celui utilisé pour les pâtes chaux-métakaolin décrit au paragraphe II-2 1.1. Les points spécifiques au système ciment-métakaolin sont les suivants :

- **la préparation des poudres** : le ciment est conservé dans un bidon étanche. Le métakaolin est désaggloméré au mortier à pilon, puis conservé à l'abri de l'humidité dans une étuve à 80°C.

- **l'opération de mélange** : elle est la même que pour les pâtes chaux-métakaolinite, seules les proportions massiques d'eau et de solides seront différentes. Le rapport massique $\frac{\text{Ciment}}{\text{métakaolin}}$ est de 4 et le rapport massique $\frac{\text{Eau}}{\text{Ciment}}$ est de 0,625. Grâce à ce rapport massique $\frac{\text{Eau}}{\text{Ciment}}$ élevé, on espère lever le blocage cinétique dû à un manque en eau dans le mélange et favoriser la réaction portlandite-métakaolinite. Une gâchée témoin est préparée, elle est constituée exclusivement de ciment hydraté avec un rapport massique $\frac{\text{Eau}}{\text{Ciment}}$ de 0,625.

- la confection des éprouvettes : les pâtes "liquides" mélange et témoin sont coulées dans les moules parallélépipédiques utilisés pour les pâtes chaux-métakaolin.

- la conservation des éprouvettes : après 24 heures de chambre thermostatée, les éprouvettes sont démoulées puis enveloppées d'un film plastique. Grâce au fort rapport $\frac{\text{Eau}}{\text{Ciment}}$, les éprouvettes enrobées d'un film plastique vont se trouver rapidement dans une atmosphère saturée en humidité à cause du phénomène de dessiccation. Les éprouvettes sont stockées dans une chambre réglée en température (20°C).

Avant chaque caractérisation, l'éprouvette est micronisée puis on lui fait subir un blocage cinétique qui consiste en un séchage acétone-éther .

1.2 Mesure de la portlandite

La portlandite présente à une date donnée dans le mélange est dosée grâce à l'analyse thermogravimétrique (ATG). On a représenté sur la figure {68} les courbes d'analyse thermogravimétrique couplées à l'analyse thermique différentielle pour le témoin CPA55L et le mélange CPA55L-métakaolin MK1 à deux jours.

Soit $M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{TEM})}$ la quantité de portlandite produite par gramme de ciment dans le témoin, on a :

$$M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{TEM})} = \frac{\frac{74}{18}Dm_1 + \frac{74}{44}Dm_2}{Me - Dm} \quad [\text{g de portlandite par g de ciment}]$$

avec : Dm_1 = perte de masse de la portlandite (figure {68}),

Dm_2 = perte de masse de la calcite (figure {68}),

Dm = perte de masse globale entre 20°C et 1000°C (figure {68}),

Me = masse de l'échantillon ,

44 = masse molaire de CO_2 (en g),

18 = masse molaire de H_2O (en g),

74 = masse molaire de Ca(OH)_2 (en g).

Soit $M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{MEL})}$ la quantité de portlandite produite par gramme de ciment dans le mélange, on a :

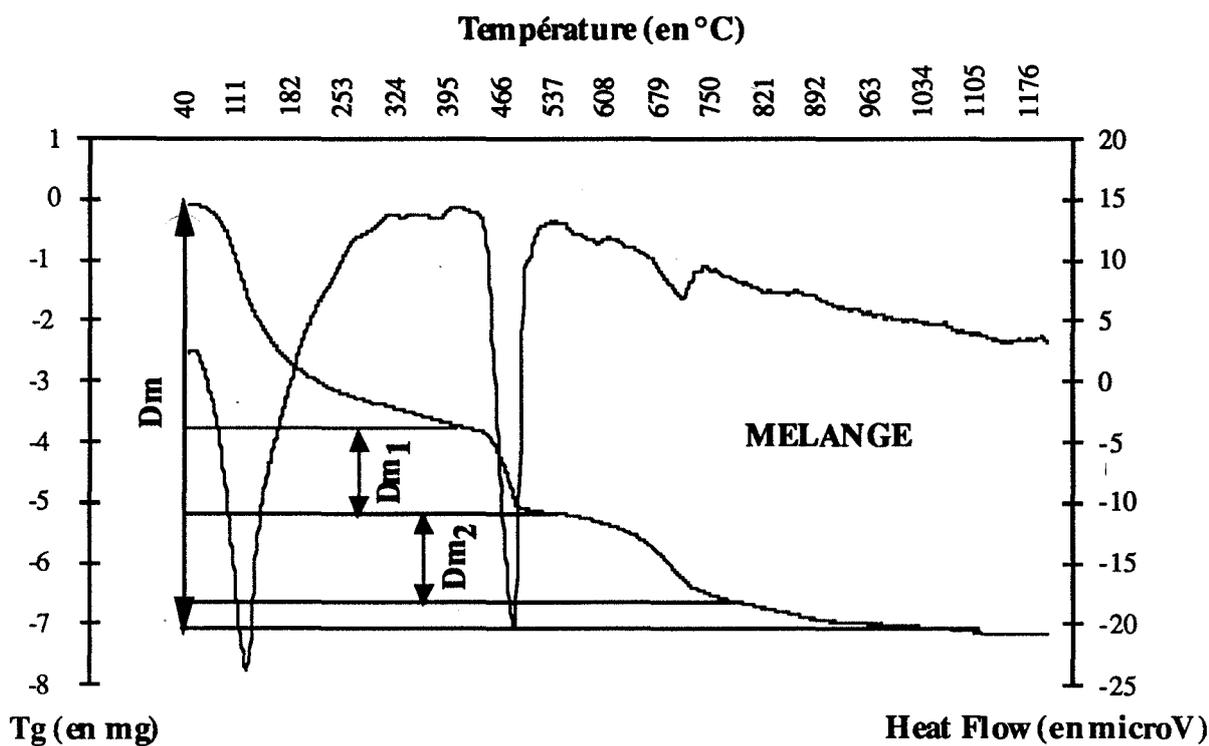
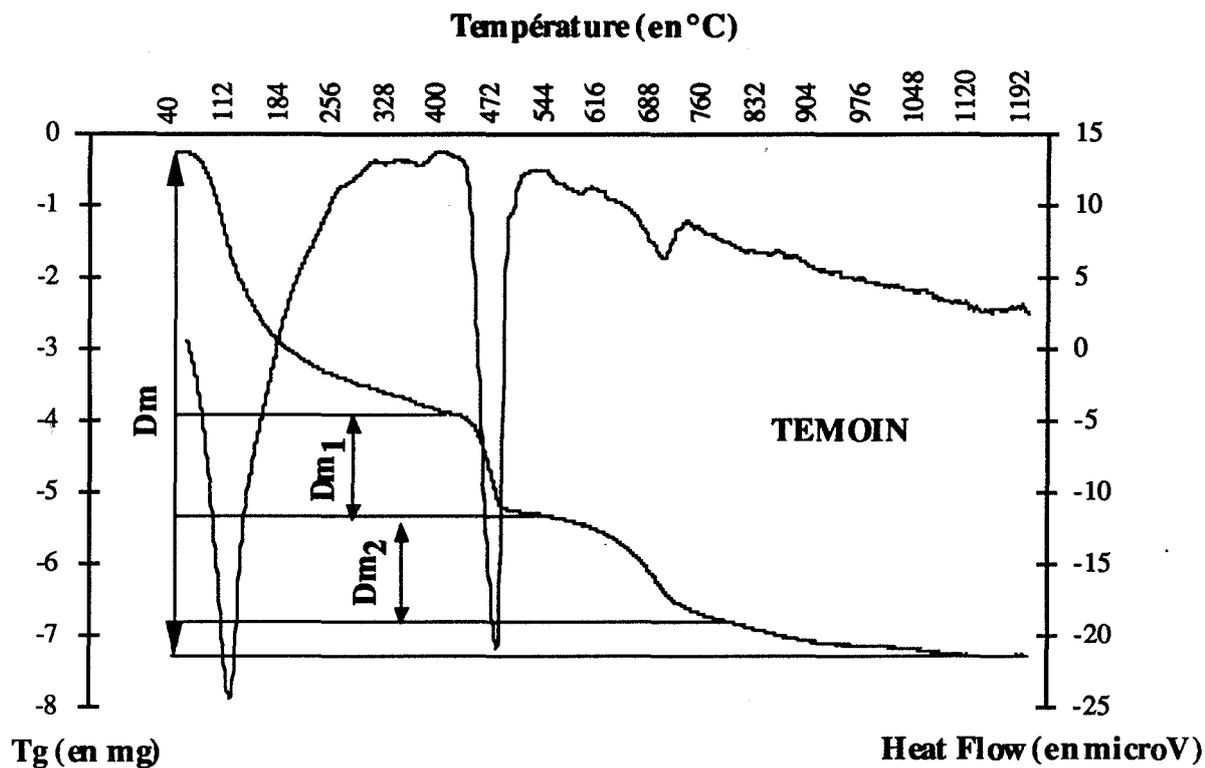


Figure {68} : Courbes ATD-ATG du témoin CPA55L et du mélange CPA55L-métakaolin MK1 à deux jours

$$M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{MEL})} = \frac{74}{18Dm_1} + \frac{74}{44Dm_2} \quad [\text{g de portlandite par g de ciment}]$$

avec : Dm_3 = perte de masse de la portlandite (figure {68}),

Dm_4 = perte de masse de la calcite (figure {68}),

Dm = perte de masse globale entre 20°C et 1000°C (figure {68}),

Me = masse de l'échantillon ,

44 = masse molaire de CO_2 (en g)

18 = masse molaire de H_2O (en g),

74 = masse molaire de Ca(OH)_2 (en g),

0,8 = pourcentage massique de ciment dans le mélange.

On a présenté dans le tableau (33), à titre d'exemple, les valeurs de $M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{TEM})}$ et $M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{MEL})}$ pour des mélanges ciment CPA55-métakaolin MK1. Les lettres A, B et C correspondent à trois gâchées effectuées à des dates différentes.

	2 j A	2 j B	7 j A	7 j B	28 j A	28 j B	120 j A	120 j B	120 j C
Me (mg)	37,27	40,08	39,85	39,66	41,07	40,43	40,36	40,35	40,53
Dm (mg)	5,70	6,86	7,73	8,30	9,07	8,68	10,85	10,59	10,33
Dm1 (mg)	0,88	1,07	1,47	1,29	1,73	1,63	1,67	1,63	1,36
Dm2 (mg)	0,92	0,95	1,33	1,51	1,20	1,25	1,43	1,50	2,10
$M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{TEM})}$	0,16	0,18	0,26	0,25	0,29	0,28	0,31	0,31	0,30
	T	E	M	O	I	N			
Me (mg)	39,58	37,69	40,09	40,15	40,35	40,74	39,58	40,17	40,67
Dm (mg)	6,19	5,55	6,88	7,81	8,50	7,88	6,19	7,69	9,56
Dm3 (mg)	1,00	0,80	1,19	1,09	1,00	0,9	1,00	0,91	0,77
Dm4 (mg)	0,88	1,32	1,00	1,26	1,00	1,35	0,88	1,09	1,23
$M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{MEL})}$	0,21	0,21	0,26	0,25	0,24	0,23	0,21	0,21	0,21
	M	E	L	A	N	G	E		

-32%

Tableau (33) : teneur en portlandite :
mélanges métakaolin MK1- ciment CPA55L (Lafarge)

II-3 2 REACTION POUZZOLANIQUE DANS UN MELANGE A BASE DE CIMENT CPA 55 "FAIBLE PRODUCTEUR DE PORTLANDITE"

2.1 Description du milieu réactionnel

Une gâchée constituée par un mélange de ciment CPA55 Gris Rumelange (CPA55GR) et du métakaolin MK1 a été préparée suivant le protocole décrit au paragraphe II-3 1.1. Les quantités de portlandite par gramme de ciment présentes dans le témoin et le mélange figurent dans le tableau (34). On a représenté sur la figure {69} les évolutions de $M_{Ca(OH)_2}(MEL)$ et $M_{Ca(OH)_2}(TEM)$ en fonction du temps.

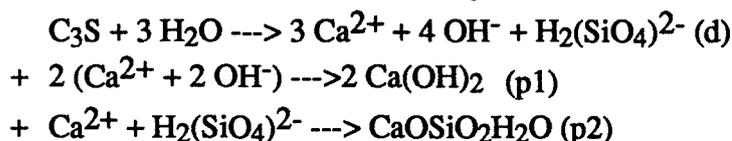
La figure {69} montre :

- qu'avant deux jours la courbe de précipitation de la portlandite est la même dans le mélange et dans le témoin : l'hydratation du C_3S dans le mélange n'est pas perturbée par la présence de la métakaolinite
- qu'après deux jours la quantité de portlandite est constante dans le mélange alors qu'elle continue d'augmenter dans le témoin : "tout se passe comme si la portlandite qui aurait dû précipiter entre deux et sept jours est consommée".
- qu'après vingt-huit jours et alors que l'hydratation du C_3S est terminée, la quantité de portlandite reste constante dans le mélange.

Les trois constatations précédentes nous amènent à proposer la séquence de réaction suivante :

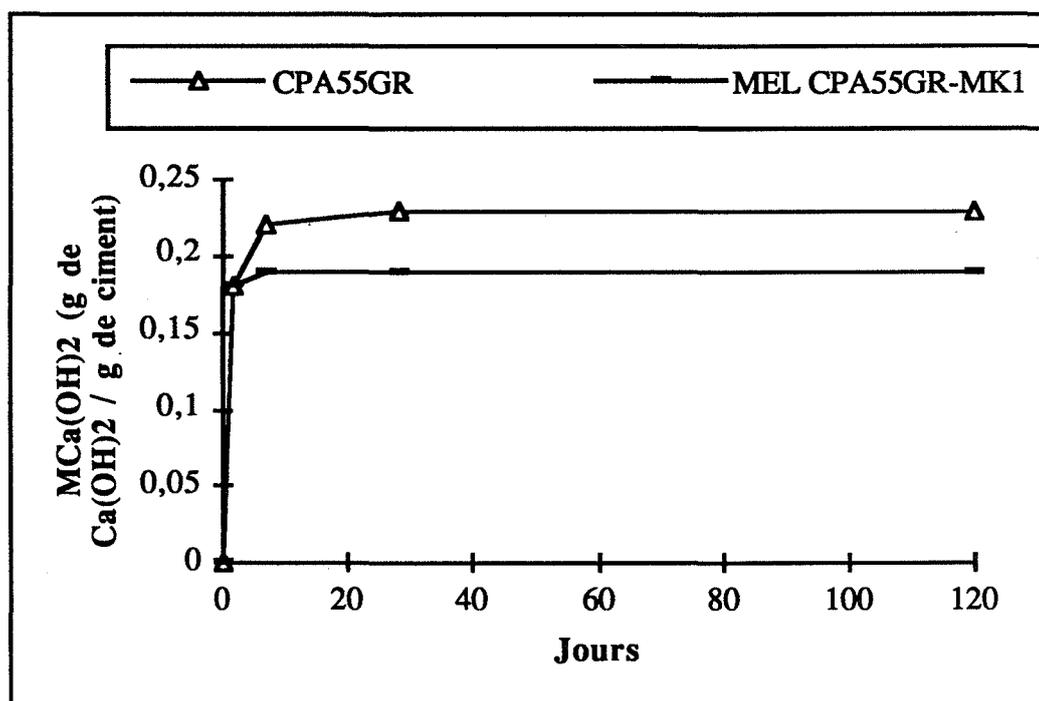
- avant deux jours :

- le C_3S s'hydrate suivant une réaction de dissolution-précipitation pour former de la portlandite et des silicates de calcium hydratés :



	2j	7j	28j	120j
Me (mg)	40,24	40,15	40,48	39,93
Dm (mg)	8,03	9,53	9,86	10,80
Dm1 (mg)	0,83	1,07	1,20	1,41
Dm2 (mg)	1,38	1,47	1,20	0,58
M _{Ca(OH)₂} (TEM)	0,18	0,22	0,23	0,23
TEMOIN				
Me (mg)	40,21	40,59	39,79	40,09
Dm (mg)	6,93	8,60	8,77	9,77
Dm3 (mg)	0,6	0,6	0,6	0,54
Dm4 (mg)	1,33	1,33	1,27	1,31
M _{Ca(OH)₂} (MEL)	0,18	0,19	0,19	0,19
MELANGE				

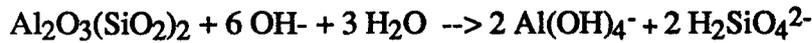
**Tableau (34) : teneur en portlandite :
mélanges métakaolin MK1- ciment CPA55GR**



**Figure {69} : Teneur en portlandite :
Mélanges métakaolin MK1- ciment CPA55GR**

- entre deux et vingt-huit jours :

- l'hydratation du C₃S impose une concentration élevée en ions OH⁻ dans la solution interstitielle, le pH est constant et vaut sensiblement le pH d'une solution saturée en chaux. Cette valeur élevée du pH provoque la dissolution de la métakaolinite et contribue à un enrichissement de la solution en ions Al(OH)₄⁻ et H₂SiO₄²⁻ :



- l'enrichissement de la solution en ions Al(OH)₄⁻ et H₂SiO₄²⁻ modifie l'équilibre de précipitation de la solution interstitielle et contribue à la formation de silicates, de silico-aluminates voire d'aluminates de calcium hydratés au détriment de la portlandite. Il s'agit de la réaction pouzzolanique précoce.

- après vingt-huit jours:

- on n'observe pas de réaction pouzzolanique tardive entre la portlandite qui a précipité avant deux jours et la métakaolinite. Le taux de portlandite reste constant dans le mélange et se situe à un niveau qui correspond au taux de portlandite qui a précipité avant deux jours.

Finalement , avant vingt huit jours, la solution interstitielle va être le siège de deux équilibres de précipitation :

- l'hydratation du C₃S :

$\text{C}_3\text{S} + 5 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CaOSiO}_2\text{H}_2\text{O}$, cet équilibre est prépondérant avant deux jours et a pour conséquence directe une augmentation rapide de la quantité de portlandite dans le mélange.

- la réaction pouzzolanique précoce :



--->

{ silicates de calcium hydratés - silico-aluminates de
calcium hydratés - aluminates de calcium hydratés }

Cet équilibre est prépondérant après deux jours et maintient constant le taux de portlandite dans le mélange.

2.2 Identification de la réaction pouzzolanique précoce

2.2.1 Produits de la réaction

On peut identifier la fraction réactive en C₃S contenue dans le ciment CPA55GR à partir de la quantité de portlandite qui a précipité à 120 jours dans le témoin. En effet d'après l'équilibre d'hydratation (H) du C₃S on a :

$$\begin{aligned}\% \text{ C}_3\text{S (réactif)} &= \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2\text{TEM}(120\text{j})} * 228}{2 * 74} \\ &= \frac{0,23 * 228}{2 * 74} \text{ (tableau (34))} \\ &= 0,35 \text{ g de C}_3\text{S par g de ciment}\end{aligned}$$

avec : $M_{\text{Ca(OH)}_2\text{TEM}(120\text{j})}$ = quantité de portlandite qui a précipité à 120 jours (en g de Portlandite par g de ciment),

228 = masse molaire du C₃S (en g),

74 = masse molaire de la portlandite (en g).

Cette fraction active peut se décomposer en fraction qui s'est hydratée avant deux jours "% C₃S (réactif<2j)" et fraction qui s'est hydratée après deux jours "% C₃S (réactif >2j)" :

$$\begin{aligned}\% \text{ C}_3\text{S (réactif)} &= \% \text{ C}_3\text{S (réactif<2j)} + \% \text{ C}_3\text{S (réactif >2j)} \\ &= \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2\text{TEM}(2\text{j})} * 228}{2 * 74} + \frac{(M_{\text{Ca(OH)}_2\text{TEM}(120\text{j})} - M_{\text{Ca(OH)}_2\text{TEM}(2\text{j})}) * 228}{2 * 74} \\ &= \frac{0,18 * 228}{2 * 74} + \frac{(0,23 - 0,18) * 228}{2 * 74} \text{ (tableau (34))} \\ &= (0,28 + 0,07) \text{ g de C}_3\text{S par g de ciment}\end{aligned}$$

Compte tenu de la composition du mélange en métakaolin MK1(20%) et de la teneur en métakaolinite du métakaolin (66%) les rapports molaires C₃S(réactif) et C₃S(réactif<2j) sur métakaolinite sont égaux à :

$$\begin{aligned}\text{mol } \frac{\text{C}_3\text{S(réactif)}}{\text{AS}_2} &= \frac{0,35 * 222 * 0,8}{0,2 * 0,66 * 228} = 2,06 \\ \text{mol } \frac{\text{C}_3\text{S(réactif<2j)}}{\text{AS}_2} &= \frac{0,28 * 222 * 0,8}{0,2 * 0,66 * 228} = 1,65\end{aligned}$$

avec : 0,8 = pourcentage massique de ciment dans le mélange,

0,2 = pourcentage massique de métakaolin dans le mélange,

222 = masse molaire de la métakaolinite (en g),

228 = masse molaire du C₃S (en g).

On a placé sur la droite de conjugaison (AS₂-C₃S), les point A et B qui correspondent aux rapports molaires "mol $\frac{C_3S(\text{réactif})}{AS_2}$ " et "mol $\frac{C_3S(\text{réactif}<2j)}{AS_2}$ ".

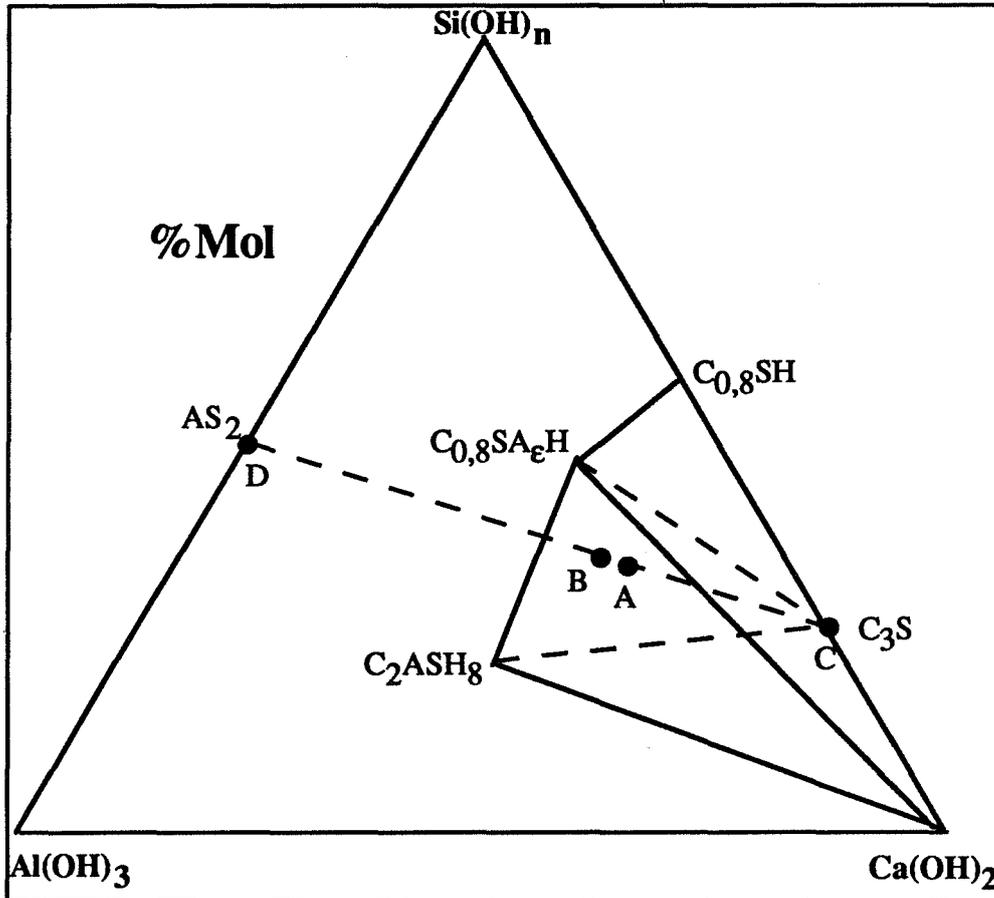


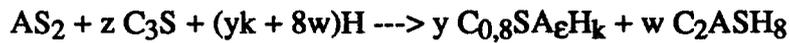
Figure {70} : Système C₃S-AS₂-H₂O : 20°C
mélange métakaolin MK1 - ciment CPA55GR

La fraction de C₃S qui réagit avant deux jours réagit suivant l'équilibre d'hydratation du C₃S pour donner de la portlandite et des gels silico-calciques hydratés:



Cette fraction (rapport $\frac{DB}{DA}$, figure {70}) représente environ 80% du C₃S réactif.

La fraction de C₃S qui réagit entre deux et cent-vingt jours réagit avec la métakaolinite. Cette réaction pouzzolanique précoce se déroule dans une solution maintenue dans un état de sursaturation en Ca²⁺ et H₂SiO₄²⁻ par la portlandite et les gels silico-calciques hydratés qui ont précipité avant deux jours. La présence simultanée de ces deux phases va imposer les produits de la réaction pouzzolanique précoce qui seront un gel silico-calcique-hydraté fortement substitué en Al₂O₃ et de la gélnite hydratée :

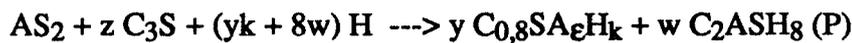


Cette fraction (rapport $\frac{BA}{DA}$, figure {70}) représente environ 20% du C_3S réactif.

L'équilibre de la réaction pouzzolanique précoce proposé est en accord avec les travaux de Ambroise, Maximilien et Pera [55] qui ont étudié les produits de la réaction $AS_2-C_3S-H_2O$ à 28 jours pour des ratios molaires $\frac{C_3S}{AS_2}$ compris entre 0,6 et 2,4 : quel que soit le rapport molaire, ils ont trouvé que les produits de la réaction sont le C_2ASH_8 et des gels CSH.

2.2.2 Discussion sur l'équilibre de la réaction : estimation du taux d'avancement de la réaction pouzzolanique précoce

L'équilibre (P) de la réaction pouzzolanique précoce est du type :



Si l'on écrit la conservation des éléments Al_2O_3 , SiO_2 et CaO on obtient un système de trois équations à quatre inconnues dont la résolution permet d'écrire les inconnues x , y et z en fonction de l'inconnue " ϵ " taux de substitution en Al_2O_3 dans le silicate de calcium hydraté. On trouve :

$$-z = 4 - \frac{6}{2,2 - \epsilon} \quad -y = \frac{5}{2,2 - \epsilon} \quad -w = 1 - \frac{5\epsilon}{2,2 - \epsilon}$$

Les travaux de De-Silva et Glasser [6], nous permettent en première approximation de préciser les valeurs possibles pour " ϵ " : ils ont montré que les produits de la réaction pouzzolanique, en pâte de chaux, lorsqu'on se situe dans des régions où l'on est en excès de métakaolinite étaient la gélhénite hydratée et des gels silico-calciques hydratés de rapport $\frac{C}{S}$ moyen proche de 0,8 et dont le taux de substitution en Al_2O_3 va de 0,1 à 0,4. Cependant, la présence de C_2ASH_8 dans l'équilibre (P) nous oblige à limiter la valeur de ϵ à 0,3 environ. En effet w n'est strictement positif que pour $\epsilon < 0,37$. On retiendra, donc, comme intervalle de valeurs possibles pour " ϵ " l'intervalle [0,1-0,3].

Si l'on considère que combiner une mole de C_3S revient à combiner deux moles de portlandite (l'hydratation du C_3S conduit à la formation de deux moles de portlandite), la quantité de portlandite " $Q_{théo}$ " qu'est susceptible de combiner suivant l'équilibre (P) un gramme de métakaolinite est :

$$Q_{\text{théo}} = z \frac{2 * 74}{222} = 0,67z \text{ [g de portlandite par g de AS}_2\text{]}$$

avec : 74 = masse molaire de la portlandite (en g)

222 = masse molaire de la métakaolinite (en g),

z = nombre de moles de C₃S combinées par mole de métakaolinite.

La quantité réelle de portlandite combinée à 120 jours par la métakaolinite "Qréel(120j)" est égale à :

$$Q_{\text{réel}}(120j) = \frac{0,8 (M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{TEM})}(120j) - M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{MEL})}(120j))}{0,2 * 0,66}$$

$$= \frac{0,8 (0,23 - 0,19)}{0,2 * 0,66} \text{ (tableau (34))}$$

$$= 0,24 \text{ gramme de portlandite par gramme de métakaolinite.}$$

avec : M_{Ca(OH)₂(TEM)(120j)} = quantité de portlandite présente à 120 jours dans le témoin (en g de portlandite par g de ciment),

M_{Ca(OH)₂(MEL)(120j)} = quantité de portlandite présente à 120 jours dans le mélange (en g de portlandite par g de ciment),

0,8 pourcentage massique de ciment dans le mélange,

0,2 pourcentage massique du métakaolin MK1 dans le mélange,

0,66 pourcentage massique de la métakaolinite dans le métakaolin MK1.

Le taux d'avancement de la réaction "ξ" exprimé en pourcentage de métakaolinite qui a réagi sera égal à :

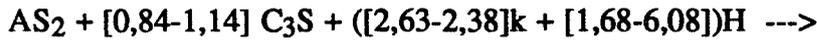
$$\xi = \frac{Q_{\text{réel}}(120j)}{Q_{\text{théo}}} = \frac{0,24}{0,67z} = \frac{0,36}{z}$$

On a représenté dans le tableau (35), les valeurs de "z", "y", "w" et "ξ" pour les valeurs de "ε" :

ε	0,1	0,2	0,3
y	2,38	2,5	2,63
w	0,76	0,5	0,21
z	1,14	1	0,84
ξ	0,32	0,36	0,43

Tableau (35) : Coefficients stoechiométriques de la réaction pouzzolanique précoce : mélange métakaolin MK1- ciment CPA55GR

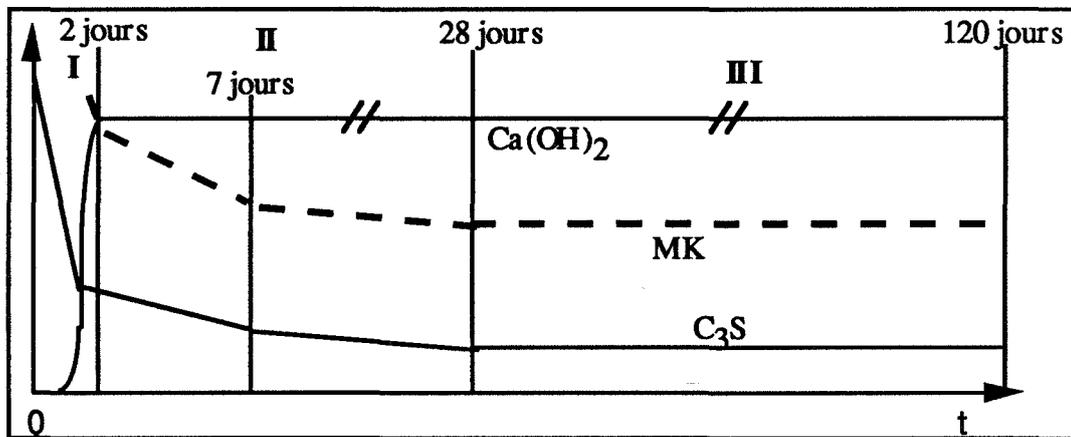
Finalement, l'équilibre global de la réaction pouzzolanique précoce est du type :



Cette réaction pouzzolanique précoce consomme entre 30 et 40% environ de la quantité de métakaolinite présente initialement dans le mélange.

2.3 Synthèse sur la réaction portlandite-métakaolinite en milieu "faible producteur de portlandite"

La figure {71} est une représentation schématique de l'évolution dans le temps du milieu réactionnel d'un mélange hydraté constitué par un ciment faible producteur de portlandite et de métakaolinite. On a représenté l'allure des courbes de dissolution du C₃S et de la métakaolinite ainsi que l'allure de la courbe de précipitation de la portlandite.



Figure{71} : Système Ciment CPA55GR - métakaolin MK1 - Eau : schéma de synthèse.

On distingue trois périodes dans l'évolution du milieu réactionnel du mélange ciment-métakaolin :

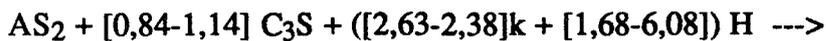
- la période I (avant deux jours) caractérisée par l'hydratation du C₃S :



A la fin de cette période on assiste au début de la dissolution différée de la métakaolinite par les ions hydroxydes produits par l'hydratation du C₃S :



- la période II (entre deux et vingt-huit jours) caractérisée par la réaction pouzzolanique précoce entre la métakaolinite et le C₃S :



Cette réaction pouzzolanique précoce correspond à un déplacement de l'équilibre de précipitation de la solution interstitielle qui s'est enrichie en ions $Al(OH)_4^-$ et $H_2SiO_4^{2-}$. La conséquence directe de cette réaction est que le C_3S ne fabrique plus de portlandite : le taux de portlandite est constant et bloqué à un niveau correspondant à la quantité de portlandite qui a précipité avant deux jours.

- la période III (après vingt-huit jours) pour laquelle le milieu réactionnel n'évolue plus : on n'observe pas de réaction pouzzolanique tardive entre la portlandite qui a précipité avant deux jours et la métakaolinite qui n'a pas réagi.

II-3 3 REACTION POUZZOLANIQUE DANS UN MELANGE A BASE DE CIMENT CPA 55 "FORT PRODUCTEUR DE PORTLANDITE"

3.1 Description du milieu réactionnel

Une gâchée constituée d'un mélange de ciment CPA55 de l'usine de La Malle des ciments Lafarge (CPA55L) et du métakaolin MK1 a été préparée suivant le protocole décrit au paragraphe II-3 1.1. Les quantités de portlandite par gramme de ciment dans le témoin et le mélange " $M_{Ca(OH)_2}(MEL)$ " et " $M_{Ca(OH)_2}(TEM)$ " sont présentées dans le tableau (36). On a représenté sur la figure {72} les évolutions de $M_{Ca(OH)_2}(MEL)$ et $M_{Ca(OH)_2}(TEM)$ en fonction du temps.

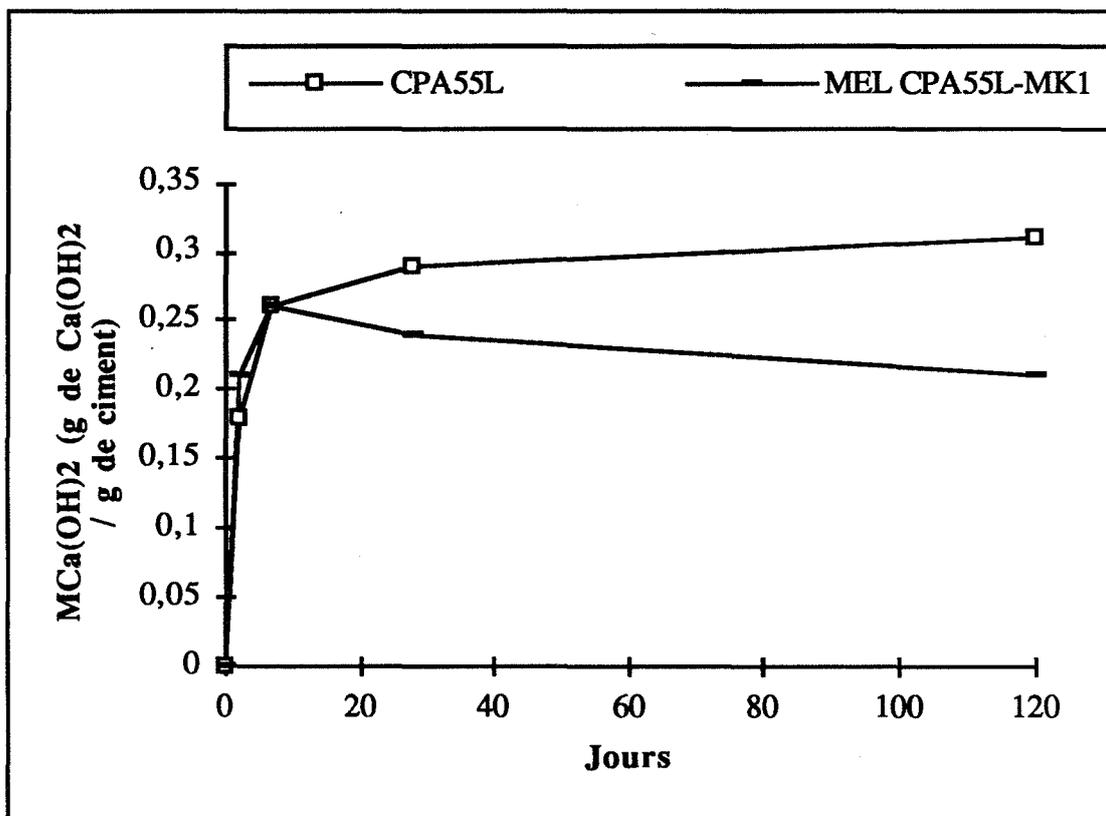
Pour le témoin CPA55L, on remarque :

- que la quantité de portlandite qui a précipité après 120 jours est de 310 mg par gramme de ciment alors qu'elle n'était que de 230 mg par gramme de ciment pour le ciment GR
- que la quantité de portlandite augmente jusqu'à 120 jours alors que pour le ciment GR elle était bloquée après 7 jours environ.

Ces deux observations confirment le caractère "fort producteur de portlandite" du ciment CPA55L lorsqu'on le compare au ciment CPA55GR.

	2j	7j	28j	120j
Me (mg)	37,27	39,85 /	41,07 /	40,36
Dm (mg)	5,70	7,73	9,07 /	10,85
Dm1 (mg)	0,88	1,47	1,73 /	1,67
Dm2 (mg)	0,92	1,33	1,20 /	1,43
M _{Ca(OH)₂} (TEM)	0,16	0,26	0,29 /	0,31
TEMOIN				
Me (mg)	39,58	40,09	40,35 /	39,58
Dm (mg)	6,19	6,88	8,50 /	6,19
Dm3 (mg)	1,00	1,19	1,00 /	1,00
Dm4 (mg)	0,88	1,00	1,00 /	0,88
M _{Ca(OH)₂} (MEL)	0,21	0,26	0,24 /	0,21
MELANGE				

**Tableau (36) : teneur en portlandite :
mélanges métakaolin MK1- ciment CPA55L**



**Figure {72} : Teneur en portlandite :
Mélanges métakaolin MK1- ciment CPA55L**

Pour le mélange, on remarque :

- qu'à deux jours, la quantité de portlandite qui a précipité par gramme de ciment est plus importante dans le mélange que dans le témoin. L'incorporation de fines minérales accélère l'hydratation du C_3S .

- qu'après sept jours et jusqu'à cent-vingt jours, la quantité de portlandite qui a précipité par gramme de ciment est moins importante dans le mélange que dans le témoin. Le mélange ciment-métakaolin est le siège ,après sept jours, d'une réaction pouzzolanique.

3.2 Milieu réactionnel avant sept jours

Avant sept jours le milieu réactionnel du mélange hydraté ciment-métakaolin est le siège d'une accélération de l'hydratation du C_3S (figure {73}) : cette accélération se traduit par une surproduction de portlandite dans le mélange.

Cette accélération du C_3S est due à un effet physique de germination hétérogène des fines du métakaolin qui sont des sites de cristallisation de la portlandite et des silicates de calcium hydratés. En favorisant l'étape de précipitation, ces fines activent la dissolution du C_3S .

A cause de cet effet de germination, il précipite sur les grains de métakaolinite des cristaux de portlandite et de silicates de calcium hydratés que l'on qualifiera de cristaux "automorphes" pour les différencier des cristaux "xénomorphes" de portlandite et de silicates de calcium hydratés qui précipitent au sein de la solution interstitielle ou au contact des grains de C_3S (figure {74}). Il est à noter que l'on a pas observé de phénomène de "surproduction" de portlandite pour le ciment CPA55GR , la fraction réactive en C_3S de ce ciment étant trop faible.

Paradoxalement, avant sept jours, les fines du métakaolin sont responsables d'une surproduction de portlandite qui peut retarder l'étape préalable à la réaction pouzzolanique : la dissolution hydroxylique de la métakaolinite. En effet, une forte précipitation de silicates de calcium hydratés et de portlandite au voisinage des particules de métakaolinite peut consommer la quasi-totalité des ions OH^- nécessaires à la dissolution de la métakaolinite.

3.3 Milieu réactionnel après sept jours

Après sept jours, la quantité de portlandite dans le mélange diminue alors que la quantité de portlandite dans le témoin continue d'augmenter, le milieu réactionnel est le siège d'une double réaction pouzzolanique (figure {75}) :

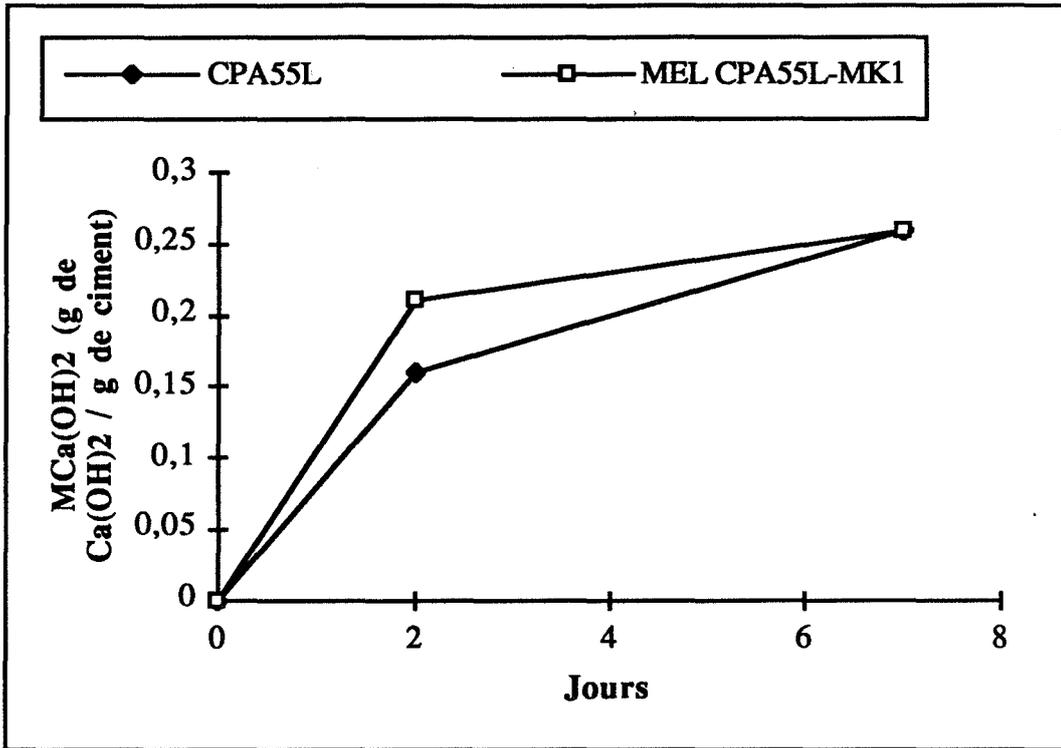


Figure {73} : Teneur en portlandite avant sept jours :
Mélange MK1-CPA55L et Témoin CPA55L

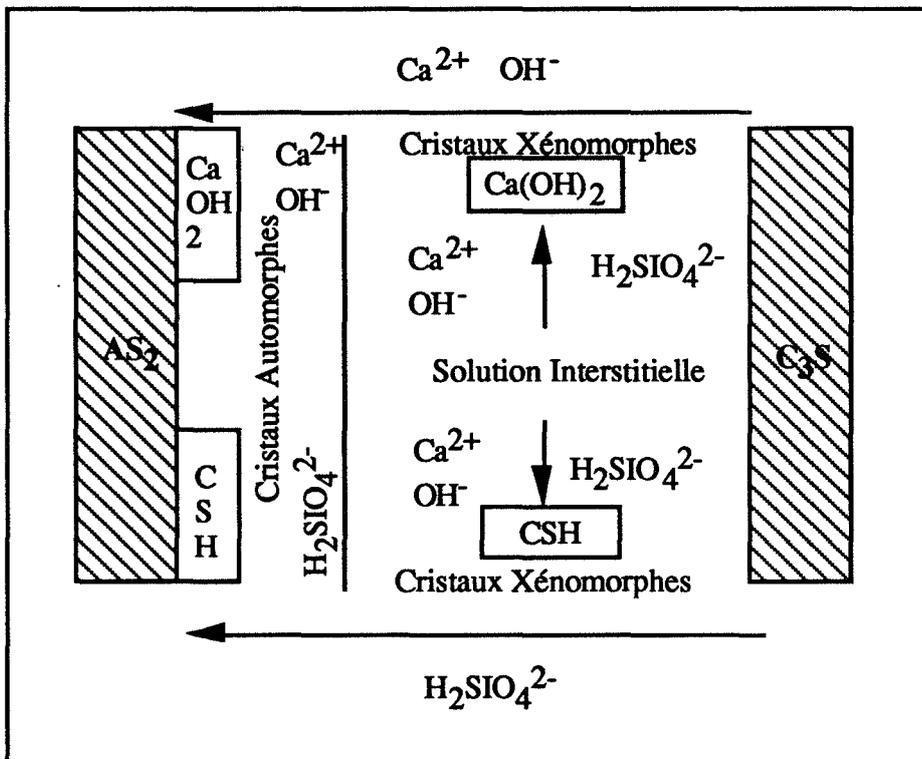


Figure {74}: Schéma réactionnel de l'hydratation du C_3S avant sept jours
(Ciment CPA55L)

- une réaction pouzzolanique de type précoce entre la métakaolinite et la fraction réactive du C₃S qui s'hydrate après sept jours. Cette réaction maintient constant le taux de portlandite dans le mélange grâce à un déplacement de l'équilibre de précipitation de la solution interstitielle et empêche, ainsi, la formation d'une quantité de portlandite égale à :

$$0,8Q_1 = 0,8(M_{Ca(OH)_2TEM(120j)} - M_{Ca(OH)_2MEL(7j)})$$

[g de portlandite par g de mélange]

- une réaction pouzzolanique tardive entre une fraction de la portlandite qui a précipité avant sept jours et la métakaolinite. Cette réaction est responsable de la diminution du taux de portlandite dans le mélange d'une quantité égale à :

$$0,8Q_2 = 0,8(M_{Ca(OH)_2MEL(7j)} - M_{Ca(OH)_2MEL(120j)})$$

[g de portlandite par g de mélange]

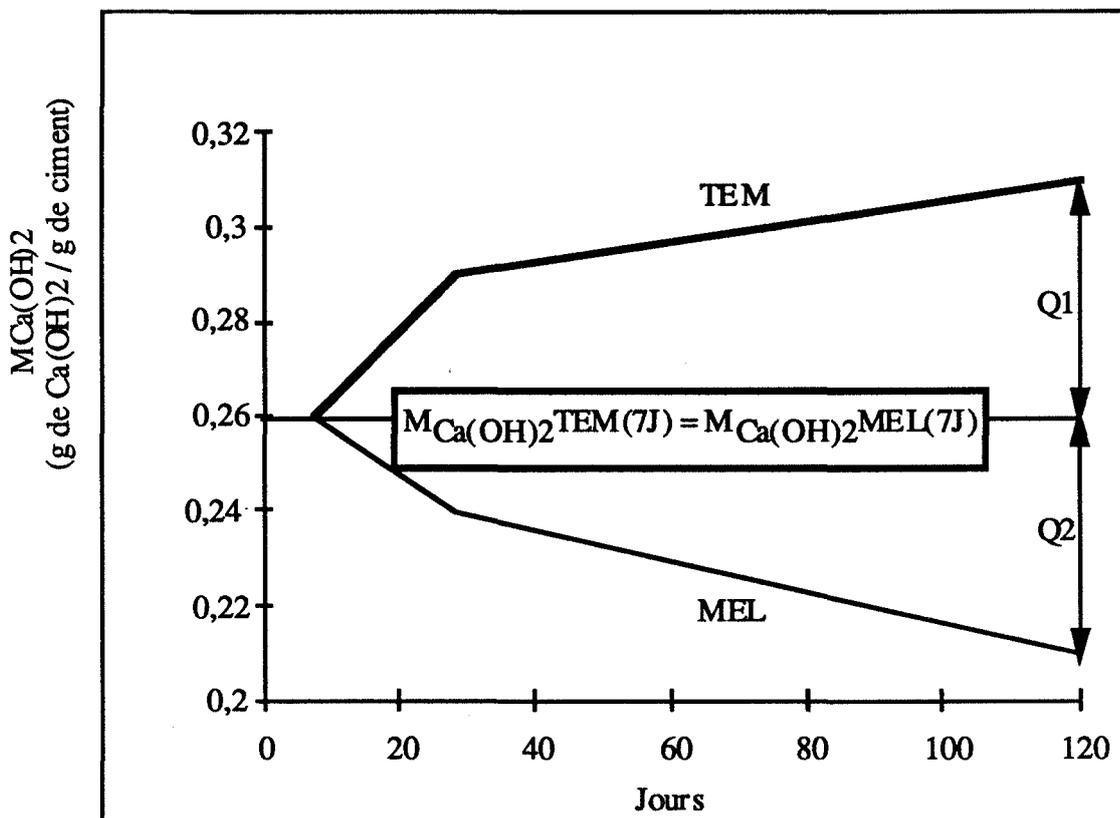


Figure {75} : Teneur en portlandite après sept jours :
Mélange MK1-CPA55L et Témoin CPA55L

3.3.1 Réaction pouzzolanique précoce

Cette réaction est de même nature que celle identifiée pour le ciment CPA55GR. Il s'agit d'une réaction entre la métakaolinite et le C₃S en milieu aqueux dont les produits sont des hydrates autres que la portlandite (Figure {76}).

Soient % C₃S la fraction totale de C₃S réactif et % C₃S (<7j) la fraction de C₃S réactif avant sept jours, on a :

$$\begin{aligned} \% \text{ C}_3\text{S} &= \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2} \text{TEM}(120\text{j}) * 228}{2 * 74} \\ &= \frac{0,31 * 228}{2 * 74} \text{ (tableau (36))} \\ &= 0,48 \text{ gramme de C}_3\text{S par gramme de ciment} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \% \text{ C}_3\text{S} (<7\text{j}) &= \frac{M_{\text{Ca(OH)}_2} \text{TEM}(7\text{j}) * 228}{2 * 74} \\ &= \frac{0,26 * 228}{2 * 74} \text{ (tableau (36))} \\ &= 0,401 \text{ gramme de C}_3\text{S par gramme de ciment} \end{aligned}$$

Soient " mol $\frac{\text{C}_3\text{S}}{\text{AS}_2}$ " et " mol $\frac{\text{C}_3\text{S}(<7\text{j})}{\text{AS}_2}$ " les rapports molaires C₃S réactif sur métakaolinite et C₃S réactif avant sept jours sur métakaolinite, on a :

$$\text{mol } \frac{\text{C}_3\text{S}}{\text{AS}_2} = \frac{0,48 * 222 * 0,8}{0,2 * 0,66 * 228} = 2,83 \text{ (point A sur la figure {77})}$$

$$\text{mol } \frac{\text{C}_3\text{S}(<7\text{j})}{\text{AS}_2} = \frac{0,401 * 222 * 0,8}{0,2 * 0,66 * 228} = 2,37 \text{ (point B sur la figure {77})}$$

On se retrouve dans la même configuration réactionnelle que celle déjà étudiée pour le ciment CPA55GR , à savoir :

- la fraction de C₃S qui réagit avant sept jours, s'hydrate suivant l'équilibre (H) pour donner des CSH et de la portlandite:



Cette fraction (rapport $\frac{\text{DB}}{\text{DA}}$, figure {77}) représente environ 84% du C₃S réactif.

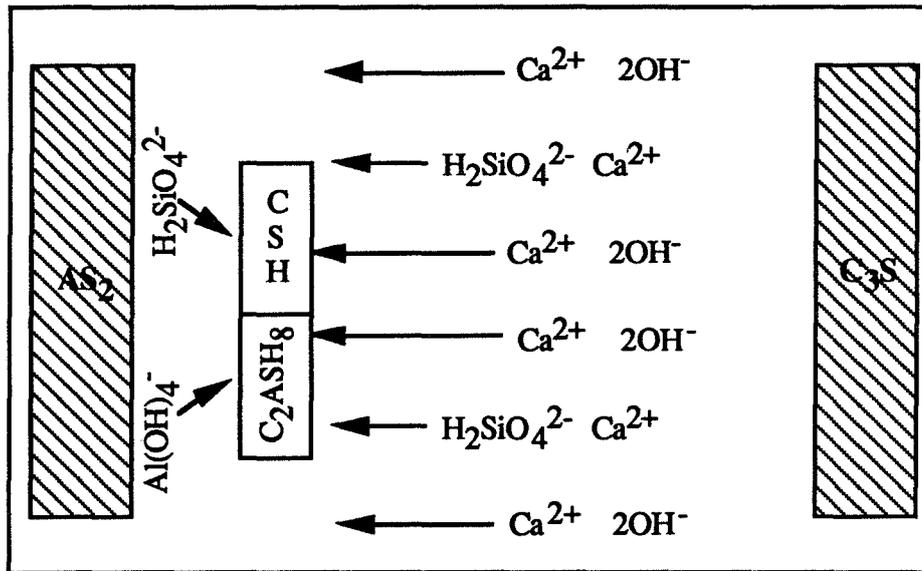


Figure {76}: Schéma réactionnel de la réaction pouzzolanique précoce

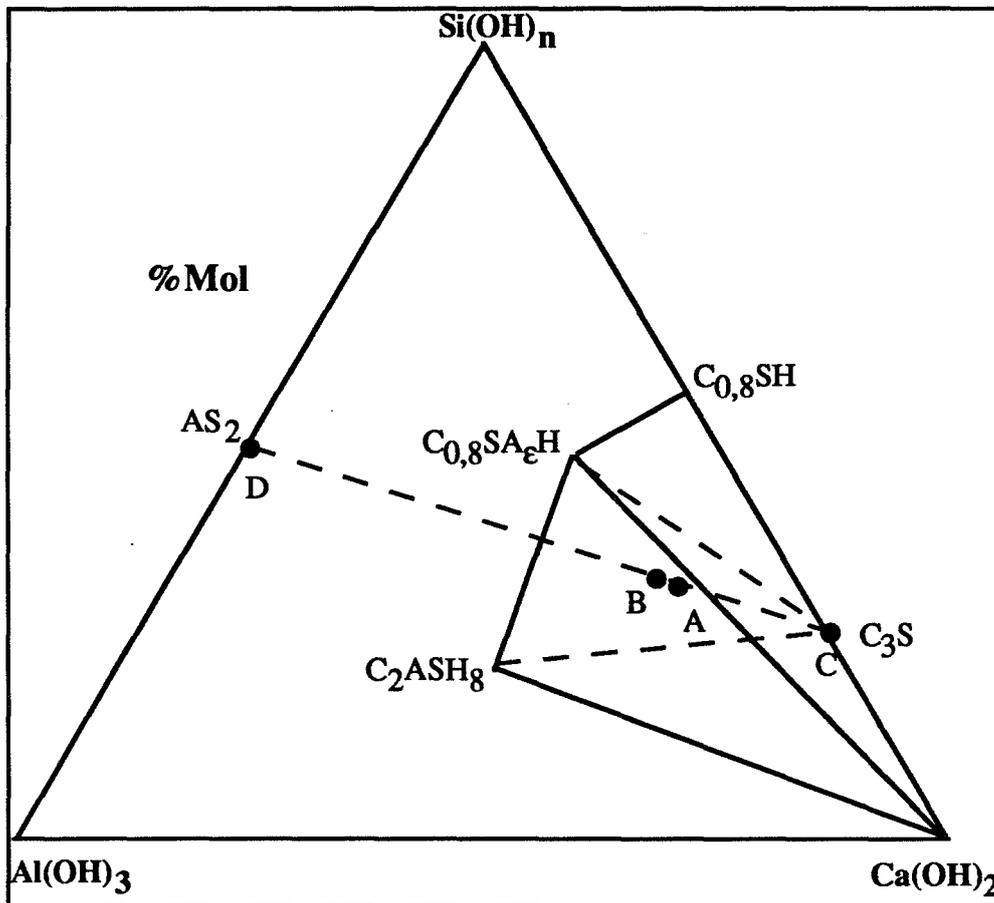
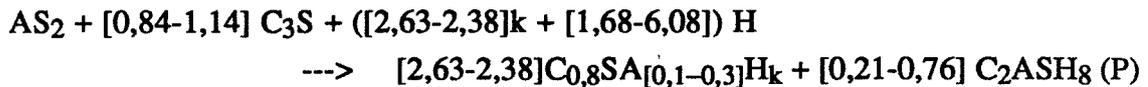


Figure {77} : Système C_3S - AS_2 - H_2O : 20°C
mélange métakaolin MK1 - ciment CPA55L

- la fraction de C₃S qui réagit entre sept et cent-vingt jours, réagit avec la métakaolinite suivant l'équilibre (P) de la réaction pouzzolanique précoce :



Cette fraction (rapport $\frac{BA}{DA}$, figure {77}) représente environ 16% du C₃S réactif.

La connaissance de l'équilibre (P) nous permet d'estimer le taux d'avancement " $\xi_{\text{pré}}$ " de la réaction pouzzolanique précoce. Ce taux d'avancement exprimé en pourcentage de métakaolinite qui a réagi est égal à :

$$- \xi_{\text{pré}} = \frac{Q_{\text{réel}}}{Q_{\text{théo}}}$$

$$- Q_{\text{théo}} = z \frac{2 \cdot 74}{222} = 0,67z \quad [\text{en g de portlandite par g de métakaolinite}]$$

avec : 74 = masse molaire de la portlandite (en g),

222 = masse molaire de la métakaolinite (en g),

z = nombre de moles de C₃S combinées par mole de métakaolinite, z ∈ [0,84;1,14]

$$- Q_{\text{réel}} = \frac{0,8Q_1}{0,2 \cdot 0,66} = \frac{0,8(M_{Ca(OH)_2(TEM)}(120j) - M_{Ca(OH)_2(MEL)}(7j))}{0,2 \cdot 0,66}$$

$$= \frac{0,8(0,31-0,26)}{0,2 \cdot 0,66} \quad (\text{tableau (36)})$$

= 0,30 gramme de Ca(OH)₂ par gramme de métakaolinite.

avec : 0,8 = pourcentage massique de ciment dans le mélange,

0,2 = pourcentage massique du métakaolin MK1 dans le mélange,

0,66 = pourcentage massique de la métakaolinite dans le métakaolin MK1.

Le taux d'avancement de la réaction " $\xi_{\text{pré}}$ " exprimé en pourcentage de métakaolinite qui a réagi sera égal à :

$$\xi_{\text{pré}} = \frac{Q_{\text{réel}}}{Q_{\text{théo}}} = \frac{0,30}{0,67z} = \frac{0,45}{z}$$

On a représenté dans le tableau (37), les valeurs de " ξ " pour les différentes valeurs de "z".

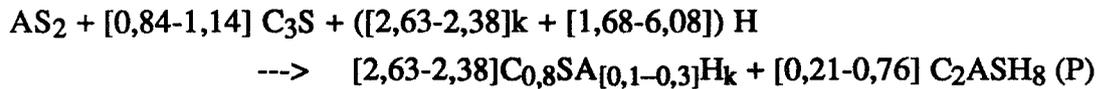
z	1,14	1	0,84
$\xi_{\text{pré}}$	0,39	0,45	0,54

Tableau (37) :

Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique précoce :
mélange métakaolin MK1- ciment CPA55L

Cette réaction pouzzolanique précoce consomme entre 40 et 55% environ de la quantité de métakaolinite présente initialement dans le mélange.

Que le ciment soit un fort ou un faible producteur de portlandite, la réaction pouzzolanique précoce entre la métakaolinite et le C₃S en milieu aqueux est caractérisée par le même équilibre de réaction (P) :



Cette réaction démarre à deux jours pour les mélanges "ciment faible producteur de portlandite-métakaolin MK1" et à sept jours pour les mélanges "ciment fort producteur de portlandite-métakaolin MK1". Elle consomme entre 30 et 40% de la métakaolinite dans des mélanges à base de ciment faible producteur de portlandite et entre 40 et 55% de la métakaolinite dans des mélanges à base de ciment fort producteur de portlandite.

3.3.2 Réaction pouzzolanique tardive

Contrairement à la réaction pouzzolanique précoce qui correspond à un déplacement de l'équilibre de précipitation de la solution interstitielle vers des régions où la portlandite n'est plus un des produits de la précipitation, la réaction pouzzolanique tardive est une réaction chimique en milieu aqueux entre la métakaolinite et les phases qui ont précipité avant sept jours lorsque l'hydratation du C₃S en gels silico calciques hydratés et portlandite était prédominante. Cette réaction nécessite la redissolution préalable des produits de l'hydratation du C₃S.

L'absence de réaction pouzzolanique tardive dans les mélanges à base de ciment faible producteur de portlandite alors que seulement 30 à 40% de la métakaolinite avait réagi, nous amène à penser que ce sont plutôt les cristaux automorphes de CSH et de portlandite absents dans les mélanges à base de ciment faible producteur de portlandite qui vont être concernés par cette réaction (Figure {78}). En effet, ces cristaux ont la particularité d'avoir précipité sur les fines du métakaolin et du fait de la réaction pouzzolanique précoce concomitante vont se retrouver dans des conditions d'instabilité thermodynamiques. Ils vont donc pouvoir se redissoudre et participer, ainsi, à l'équilibre de précipitation qui régit le milieu réactionnel après sept jours.

$$\begin{aligned}
 - Q_{\text{réel}} &= \frac{0,8Q_2}{0,2 * 0,66} = \frac{0,8(M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{TEM})(7j)} - M_{\text{Ca(OH)}_2(\text{MEL})(120j)})}{0,2 * 0,66} \\
 &= \frac{0,8(0,26-0,21)}{0,2 * 0,66} \quad (\text{tableau (36)}) \\
 &= 0,30 \text{ gramme de portlandite par gramme de métakaolinite.}
 \end{aligned}$$

avec : 0,8 = pourcentage massique de ciment dans le mélange,

0,2 = pourcentage massique du métakaolin MK1 dans le mélange,

0,66 = pourcentage massique de la métakaolinite dans le métakaolin MK1.

Le taux d'avancement de la réaction " ξ_{tard} " exprimé en pourcentage de métakaolinite qui a réagi sera égal à :

$$\xi_{\text{tard}} = \frac{Q_{\text{réel}}}{Q_{\text{théo}}} = \frac{0,30}{0,67z} = \frac{0,45}{z}$$

On a représenté dans le tableau (38), les valeurs de " $\xi_{\text{pré}}$ " et " ξ_{tard} " pour les différentes valeurs de "z" ainsi que le taux d'avancement total " ξ " : $\xi = \xi_{\text{pré}} + \xi_{\text{tard}}$.

z	1,14	1	0,84
$\xi_{\text{pré}}$	0,39	0,45	0,54
ξ_{tard}	0,39	0,45	0,54
ξ	0,78	0,90	1,1

Tableau (38) :

**Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique :
mélange métakaolin MK1- ciment CPA55GR**

L'hypothèse $z=0,84$ (précipitation d'un CSH à 0,3 mole d' Al_2O_3) n'est pas réaliste dans la mesure où elle conduit à un taux d'avancement total supérieur à l'unité pour la métakaolinite MK1. Par contre les valeurs $z=1,14$ (précipitation d'un CSH à 0,1 mole d' Al_2O_3) et $z=1$ (précipitation d'un CSH à 0,2 mole d' Al_2O_3) sont cohérentes. Elles conduisent à des taux d'avancement de réaction compris entre 80 et 90% qui sont du même ordre de grandeur que celui mesuré à 120j en pâte de chaux à 20°. Pour la métakaolinite MK1, on avait trouvé un taux d'avancement de 86% .

3.4 Synthèse sur la réaction portlandite-métakaolinite en milieu "fort producteur de portlandite"

La figure {79} est une représentation schématique de l'évolution dans le temps du milieu réactionnel d'un mélange hydraté constitué par un ciment "fort producteur de portlandite" et de métakaolin.

On a représenté l'allure des courbes de dissolution du C₃S et de la métakaolinite ainsi que l'allure de la courbe de précipitation de la portlandite.

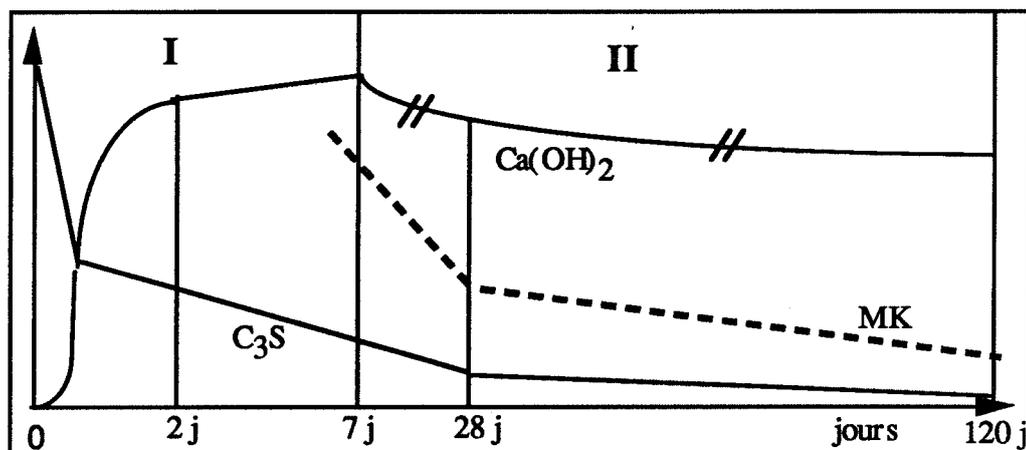


Figure {79} : Système Ciment CPA55L - métakaolin MK1 - Eau : schéma de synthèse.

On distingue deux périodes dans l'évolution du milieu réactionnel du mélange ciment-métakaolin :

- la **période I** (avant sept jours) caractérisée par l'hydratation "accélérée" du C₃S avant sept jours qui se traduit par une surproduction de portlandite à deux jours et par la précipitation sur les fines du métakaolin de cristaux "automorphes" de portlandite et de CSH. Ambroise et all [55] ont ,aussi, mis en évidence ce phénomène d'accélération précoce de l'hydratation du ciment par le métakaolin en étudiant par conductimétrie des suspensions ciment-métakaolin.

A la fin de cette période on assiste au début de la dissolution différée de la métakaolinite par les ions hydroxyles produits par l'hydratation du C₃S :



- la **période II** (entre sept et cent-vingt jours) caractérisée :

- par la **réaction pouzzolanique précoce** entre la métakaolinite et la fraction de C₃S qui réagit entre sept et cent-vingt jours :

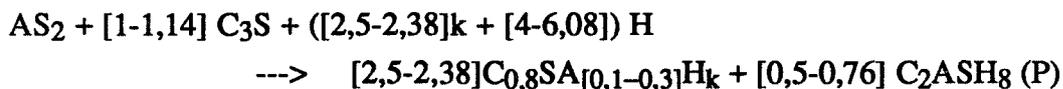
cette réaction pouzzolanique précoce correspond à un déplacement de l'équilibre de précipitation de la solution interstitielle qui s'est enrichie en ions Al(OH)₄⁻. La conséquence directe de cette réaction est que le C₃S ne fabrique plus de portlandite.

Le taux de portlandite est constant et bloqué à un niveau correspondant à la quantité de portlandite qui a précipité avant sept jours.

- par la réaction pouzzolanique tardive entre la métakaolinite et les cristaux automorphes de portlandite et de CSH qui ont précipité avant sept jours :

cette réaction est responsable de la diminution du taux de portlandite dans le mélange après sept jours.

Ces deux réactions pouzzolaniques consomment pratiquement toute la métakaolinite (la métakaolinite a réagi à 80 voire à 90%) et obéissent à l'équilibre suivant :



Les mélanges constitués de 80 pour cent de "ciment fort Producteur de portlandite" sont des milieux réactionnels, qui, compte tenu de l'équilibre (P) peuvent être considérés comme en excès de C₃S : la quantité de métakaolinite n'est pas suffisante pour combiner tout le C₃S et donc toute la portlandite susceptible de précipiter.

Pour un mélange constitué de 80% de ciment et de 20% métakaolinite et compte tenu que l'équilibre (P) fait réagir sensiblement une mole de C₃S avec une mole de métakaolinite, cet excès de C₃S est égal à :

$$\begin{aligned} Ex(C_3S) &= 0,8 \%C_3S - 0,2 \frac{223}{222} \\ &= 0,8(0,48) - 0,2(1,03) \\ &= 0,178 \text{ g de } C_3S \text{ par gramme de mélange.} \end{aligned}$$

avec : %C₃S = pourcentage massique de C₃S réactif (en g de C₃S par g de ciment),

223 = masse molaire de C₃S (en g),

222 = masse molaire de la métakaolinite (en g),

0,2 = pourcentage massique de la métakaolinite dans le mélange,

0,8 = pourcentage massique de ciment dans le mélange.

Cette hypothèse de milieu réactionnel en excès de C₃S est confirmée par l'estimation du taux d'avancement de la réaction pouzzolanique : entre 80 et 90% de la métakaolinite MK1 a réagi. Ce taux d'avancement comparable à celui obtenu à 120 jours en pâte de chaux à 20°C pour la métakaolinite MK1 est très élevé (presque toute la métakaolinite a réagi) et montre que la réaction n'a pas été bloquée par un déficit de C₃S réactif.

La grande similitude entre la pâte de chaux à 20°C et le mélange "ciment fort producteur de portlandite"-métakaolin, nous amène à choisir le ciment "fort producteur de portlandite" comme ciment d'étude pour évaluer la réactivité pouzzolanique des métakaolins en milieu cimentaire.

II-3 4 REACTIVITE POUZZOLANIQUE A LONG TERME DES METAKAOLINS EN MILIEU CIMENTAIRE FORT PRODUCTEUR DE PORTLANDITE

4.1 Mesure de la réactivité pouzzolanique

Six gâchées constituées d'un mélange de ciment CPA55L et des métakaolins MK1 à MK6 ont été préparées suivant le protocole décrit au paragraphe II-3 1.1. Les quantités de portlandite par gramme de ciment dans le témoin et le mélange à 120 jours " $M_{Ca(OH)_2}(MEL)(120)$ " et " $M_{Ca(OH)_2}(TEM)(120)$ " sont présentées dans le tableau (39).

	TEM		MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
Me (mg)	40,53	Me (mg)	40,67	40,25	39,97	40,34	41,2	40,18
Dm (mg)	10,33	Dm (mg)	9,56	8,38	8,63	8,5	10	9,9
Dm1 (mg)	1,36	Dm1 (mg)	0,77	0,71	0,81	0,54	0,61	0,61
Dm2 (mg)	2,1	Dm2 (mg)	1,23	1,29	1,36	1,53	1,63	1,63
$M_{Ca(OH)_2}(MEL)$	0,3	$M_{Ca(OH)_2}(MEL)$	0,21	0,20	0,23	0,19	0,2	0,21

Tableau (39) : teneur en portlandite : mélanges CPA55L-métakaolin

Les quantités de portlandite dans les différents mélanges sont comprises entre 190 et 230 mg de portlandite par gramme de ciment. Elles sont toutes inférieures à la quantité de portlandite par gramme de ciment dans le témoin : tous les mélanges sont le siège d'une réaction pouzzolanique.

4.2 Potentiel pouzzolanique réel spécifique

Le potentiel pouzzolanique réel est la quantité de portlandite qui a réagi par gramme de métakaolin à 120 jours.

On a vu au paragraphe II-3 3.3 que la portlandite qui a réagi à 120 jours, pour le ciment fort producteur de portlandite, est de deux types :

- la portlandite consommée par la réaction pouzzolanique précoce dont la quantité correspond à :

$$0,8Q1 = 0,8(M_{Ca(OH)_2(TEM)}(120j) - M_{Ca(OH)_2(MEL)}(7j)) \quad (\text{figure } \{75\})$$

- la portlandite consommée par la réaction pouzzolanique tardive dont la quantité correspond à :

$$0,8Q2 = 0,8(M_{Ca(OH)_2(MEL)}(7j) - M_{Ca(OH)_2(MEL)}(120j)) \quad (\text{figure } \{75\})$$

Le potentiel pouzzolanique réel spécifique "Q*_{spé}" sera égal à :

$$Q^*_{spé} = \frac{0,8(Q1+Q2)}{0,2*222*X} \quad [\text{g de portlandite par g de métakaolinite}]$$

$$= \frac{0,8(M_{Ca(OH)_2(TEM)}(120j) - M_{Ca(OH)_2(MEL)}(120j))}{0,2*222*X}$$

avec : $M_{Ca(OH)_2(TEM)}(120j)$ = quantité de portlandite présente à 120 jours dans le témoin (en g de portlandite par g de ciment).

$M_{Ca(OH)_2(MEL)}(120j)$ = quantité de portlandite présente à 120 jours dans le mélange (en g de portlandite par g de ciment).

0,8 = pourcentage massique de ciment dans le mélange,

0,2 = pourcentage massique du métakaolin MK1 dans le mélange,

X = pourcentage massique de la métakaolinite dans le métakaolin.

Les valeurs de Q*_{spé} des six métakaolins sont regroupées dans le tableau (40), ainsi que les potentiels réels spécifiques "M_{spé}" obtenus dans les pâtes de chaux à 20°C :

$$M_{spé} = \frac{M_{CaO}(120j)}{X} \quad [\text{en g de Ca(OH)}_2 \text{ par g de métakaolinite}]$$

avec: $M_{CaO}(120j)$ = potentiel pouzzolanique réel (g de Ca(OH)₂ par g de métakaolin)

X = pourcentage massique de la métakaolinite dans le métakaolin.

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
0,8(Q1+Q2)	0,17	0,16	0,18	0,15	0,16	0,17
X	0,66	0,72	0,75	0,76	0,84	0,77
Q* _{spé}	0,56	0,56	0,4	0,59	0,46	0,45
M _{spé}	1,15	1,18	0,88	1,16	0,94	0,87

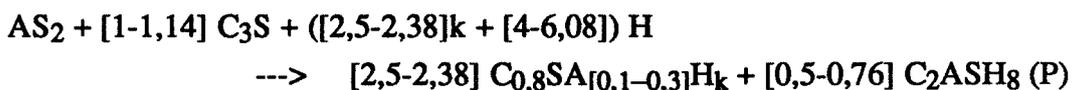
Tableau (40) : potentiel pouzzolanique spécifique des métakaolins : système ciment-CPA55L - métakaolinite - eau : essai statique

Les classements de réactivités basés sur les potentiels pouzzolaniques réels spécifiques en pâtes de ciment à 20°C et en pâtes de chaux à 20°C sont les mêmes. On distingue deux familles de métakaolins :

- les métakaolins MK1, MK2 et MK4 dont les métakaolinites associées consomment sensiblement 600 mg de portlandite par gramme de métakaolinite dans la pâte de ciment et 1,2 grammes de chaux par gramme de métakaolinite dans la pâte de chaux.
- les métakaolins MK3, MK5 et MK6 dont les métakaolinites associées consomment sensiblement 450 mg de portlandite par gramme de métakaolinite dans la pâte de ciment et 900 mg de chaux par gramme de métakaolinite dans la pâte de chaux.

4.3 Taux d'avancement de la réaction

La réaction pouzzolanique dans un mélange à base de ciment fort producteur de portlandite obéit à l'équilibre suivant :



Si l'on considère que combiner une mole de C_3S revient à combiner deux moles de portlandite (l'hydratation du C_3S conduit à la formation de deux moles de portlandite), la quantité de chaux "Q_{théo}" en gramme qu'est susceptible de combiner suivant l'équilibre (P) un gramme de métakaolinite est :

$$Q_{théo} = z \frac{2 \cdot 74}{222} = 0,67z \text{ [g de portlandite par g de métakaolinite]}$$

avec : 74 = masse molaire de la portlandite (en g),

222 = masse molaire de la métakaolinite (en g),

z = nombre de moles de C_3S combinées par mole de métakaolinite, $z \in [1-1,14]$.

Le taux d'avancement de la réaction pouzzolanique à 120 jours (exprimé en pourcentage de métakaolinite qui a réagi) sera égal à :

$$\xi = \frac{Q^*_{spé}}{Q_{théo}} = \frac{Q^*_{spé}}{0,67z}$$

avec : $Q^*_{spé}$ potentiel pouzzolanique réel spécifique (en g de portlandite par g de métakaolinite),

$Q_{théo}$ potentiel pouzzolanique théorique (en g de portlandite par g de métakaolinite).

Les valeurs des taux d'avancement " ξ " de la réaction pouzzolanique dans des mélanges à base de ciment "fort producteur de portlandite" pour les valeurs limites de "z" (1 et 1,14) sont répertoriées dans le tableau (41). On a représenté ,aussi, dans le tableau (41) les taux d'avancement de la réaction pouzzolanique pour les pâtes de chaux à 20°C " ξ_{ch} ".

ξ	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
$z=1$	0,84	0,84	0,60	0,88	0,69	0,67
$z = 1,14$	0,74	0,74	0,53	0,77	0,61	0,59
ξ_{ch}	0,86	0,88	0,66	0,87	0,71	0,65

Tableau (41) :

**taux d'avancement de la réaction pouzzolanique des métakaolins :
système ciment-CPA55L - métakaolinite - eau : essai statique**

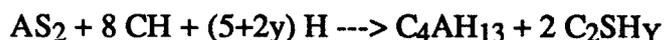
Pour chaque métakaolinite, les taux d'avancement de la réaction pouzzolanique en pâtes de chaux et en pâtes de ciment "fort producteur de portlandite" sont du même ordre de grandeur. Pour z égal à 1, on obtient un accord remarquable entre les deux taux d'avancement .

II-3 CONCLUSION

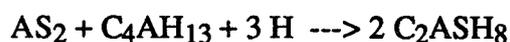
La réaction pouzzolanique ,suivant que l'on se situe dans des systèmes en excès de chaux ou en excès de silicate tricalcique, va présenter des équilibres de précipitation différents à 20°C dans des milieux statiques :

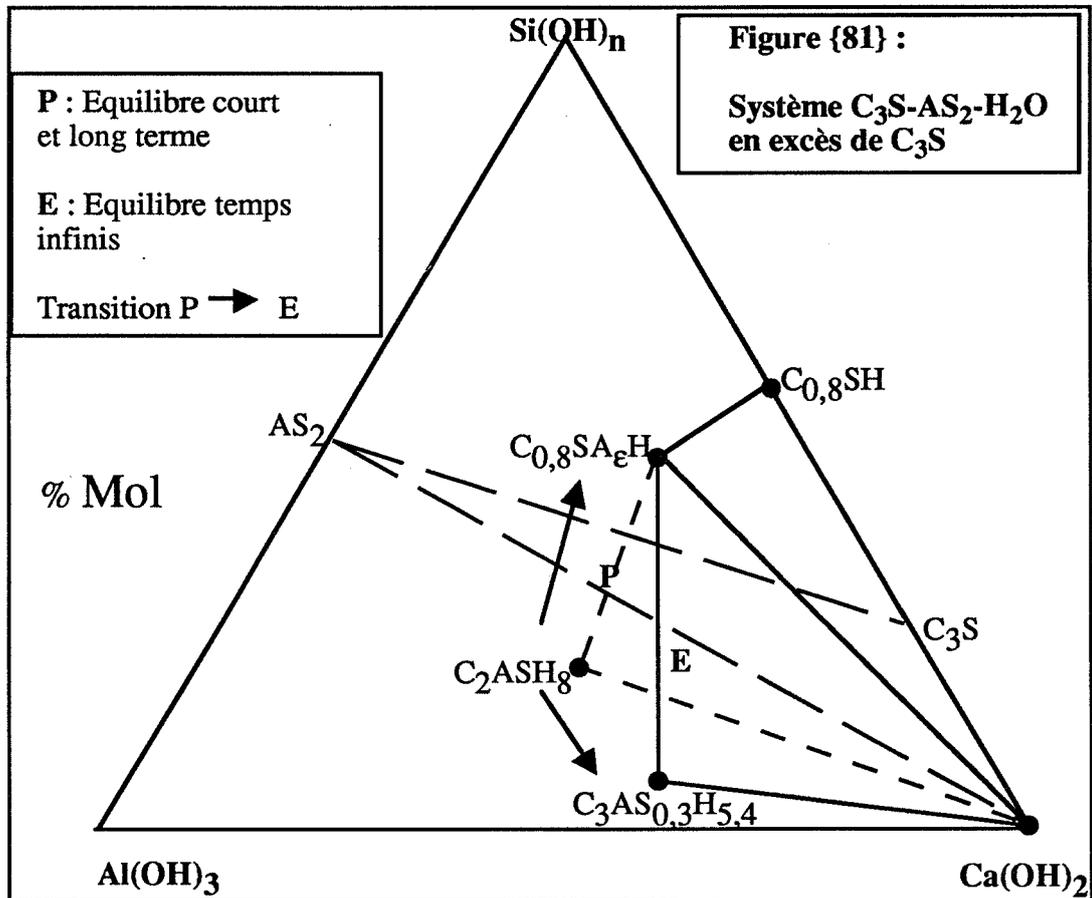
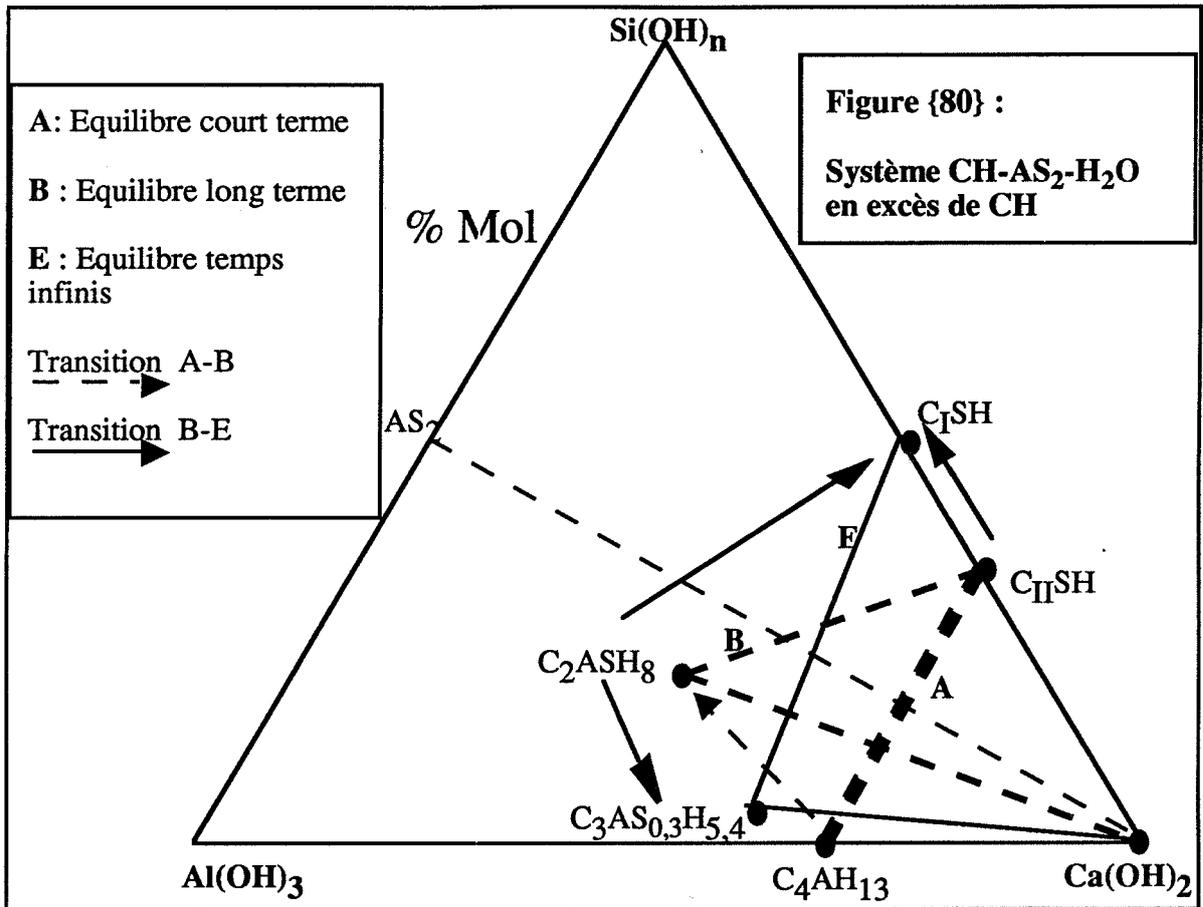
-la solution du milieu réactionnel en excès de chaux est caractérisée par **une sursaturation initiale en ions Ca^{2+}** : la présence de chaux pendant le déroulement de la réaction pouzzolanique impose l'équilibre de la réaction (figure { 80) :

- **aux temps courts** : on observe un **équilibre métastable** caractéristique des systèmes "sursaturés" en calcium constitué d'aluminate tétracalcique hydraté (C_4AH_{13}) et de gels silico-calciques hydratés de type II $C_{II}SH$ (Equilibre (A)) :

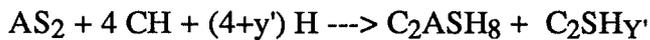


Cet équilibre qui consomme des quantités importantes de chaux conduit à des sous-saturations locales en calcium de la solution interstitielle qui provoque la disparition progressive de l'aluminate tétracalcique hydraté au profit de la gélhénite hydratée :





- **aux temps longs** : on observe un **équilibre métastable** caractéristique d'un système "sous-saturé" en calcium constitué de gélhénite hydratée (C₂ASH₈) de gels silico-calciques hydratés de type II C_{II}SH (Equilibre (B)) :

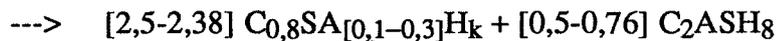
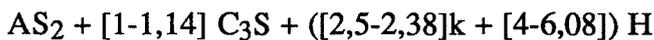


En présence de chaux, cet équilibre peut se transformer progressivement en un **équilibre stable** (équilibre pour des temps infinis) caractéristique des systèmes en excès de chaux constitué d'un hydrogrossulaire à 0,3 mole de silice (C₃AS_{0,3}H_{5,4}) et d'un gel silico-calcique hydraté de type I (C_ISH_k) (Equilibre P) :

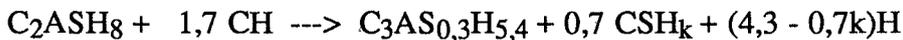


-la solution du milieu réactionnel en excès de silicate tricalcique est caractérisée par une **sursaturation initiale en ions Ca²⁺ et H₂SiO₄²⁻** : la présence simultanée de portlandite et de CSH de type I pendant le déroulement de la réaction impose l'équilibre de la réaction pouzzolanique constitué :

- d'un gel silico-calcique hydraté de type I substitué en aluminium et de gélhénite hydratée (équilibre P, figure {81}) :



En présence de portlandite et si les conditions de transfert le permettent, la gélhénite hydratée devrait évoluer pour des temps infinis vers un mélange d'hydrogrossulaire à 0,3 mole de silice et de gels silico-calciques hydratés de type I :



Dans les mélanges à base de ciment "**fort producteur de portlandite**", la formation sur les grains de métakaolinites de "**micro-réacteurs automorphes**" lève le blocage cinétique de transfert observé dans les mélanges à base de ciment "**faible producteur de portlandite**". Toutefois, même si les taux d'avancement de la réaction sont élevés dans ces types de mélange on constate, comme pour les différents essais pouzzolaniques en excès de chaux, un **blocage de la réaction pouzzolanique à 120 jours** : suivant les métakaolins, entre 10 et 40% environ de la métakaolinite n'ont pas réagi. Ces taux d'avancement sont les même que ceux mesurés dans les pâtes de chaux à 20°C.

Il convient maintenant de s'interroger sur la nature de ce blocage en corrélant ces taux d'avancement à des caractéristiques "structurales" et "morpho-granulométriques" des différents métakaolins. Ces corrélations vont faire l'objet de la troisième partie.

***PARTIE III : CORRELATIONS ENTRE LA REACTIVITE
POUZZOLANIQUE DES METAKAOLINITES ET LES
CARACTERISTIQUES GRANULOMETRIQUES ET
STRUCTURALES DES KAOLINITES ET DES
METAKAOLINITES***

PARTIE III : PRESENTATION

Dans des domaines de composition où l'on est en excès de chaux, on a vu précédemment que la réaction pouzzolanique subissait, à terme, un blocage que l'on peut apprécier en mesurant le taux d'avancement de la réaction. L'objectif de cette troisième partie est d'étudier l'influence que peuvent avoir certaines caractéristiques des kaolinites et des métakaolinites sur le blocage de la réaction.

On a retenu deux types de caractéristiques :

- **des caractéristiques structurales** dont le choix s'impose à partir de l'étude bibliographique et dont Ambroise [12], Murat [13] [62] et Martin-Calle [8] ont souligné l'importance. Il s'agit :

- du niveau de cristallinité des kaolinites,
- du niveau de désordre des métakaolinites.

- **des caractéristiques dimensionnelles** dont l'influence sur la réactivité a été peu étudiée mais dont on a vu qu'elles étaient fortement modifiées par le traitement thermique et la désagglomération. Il s'agit :

- de la granulométrie, de la surface externe et de la surface totale des métakaolins désagglomérés,
- de l'indice d'agglomération "f" des métakaolins désagglomérés, rapport de la surface interne sur la surface totale de la poudre.

Cette troisième partie va comporter deux chapitres :

- **le chapitre I** sera consacré aux relations qui peuvent exister entre les caractéristiques structurales des kaolinites et métakaolinites sélectionnées et la réactivité pouzzolanique à long terme.

- **le chapitre II** sera consacré aux relations qui peuvent exister entre certaines caractéristiques dimensionnelles et la réactivité pouzzolanique.

PARTIE III - CHAPITRE I : REACTIVITE POUZZOLANIQUE DE METAKAOLINITES : CORRELATION AVEC LES PROPRIETES STRUCTURALES.

III-1 INTRODUCTION

Dans ce chapitre, on va aborder les relations qui peuvent exister entre la réactivité pouzzolanique des métakaolinites que l'on a pu apprécier à partir des différents essais pouzzolaniques et les propriétés structurales des kaolinites et des métakaolinites, comme :

- le taux de cristallinité de la kaolinite,
- le taux de désordre de la métakaolinite.

Il s'agit de vérifier si ,pour des systèmes en excès de chaux ou de portlandite, les classements habituellement proposés sont toujours vrais, à savoir :

- les métakaolinites issues des kaolinites bien cristallisées sont plus réactives à long terme (Ambroise [12], Martin-Calle [8], Murat [62]).
- les métakaolinites qui présentent ,après traitement thermique, le taux de désordre le plus élevé sont les plus réactives (Murat et all [13]).

III-1 1 REACTIVITE POUZZOLANIQUE DES METAKAOLINITES EN EXCES DE CHAUX : INFLUENCE DE LA CRISTALLINITE DE LA KAOLINITE.

1.1 Introduction

Un certain nombre de travaux concernant les relations entre les propriétés des kaolinites et la réactivité pouzzolanique de métakaolinites ont été menés :

- **Ambroise [12]** a étudié la pouzzolanité de trois métakaolinites issues de trois kaolins plus ou moins bien cristallisés. La pouzzolanité des métakaolinites a été évaluée à partir des résistances en compression du liant mixte chaux-métakaolin. Il arrive aux conclusions suivantes :

- “ Alors que le kaolin K3 est le mieux cristallisé des trois et bien que son produit de cuisson présente un état d’amorphisation moins marqué que MK2, c’est lui qui réagit le mieux avec la chaux”.

- “ Un métakaolin préparé à partir d’une kaolinite bien cristallisée serait donc plus réactif, au niveau de l’hydraulicité, qu’un métakaolin préparé à partir d’une kaolinite mal cristallisée. Une étude systématique mérite d’être menée sur une série plus complète de kaolinite.”

- **Martin-Calle [8]** a étudié la pouzzolanité de différentes métakaolinites à partir d’un suivi des résistances à la compression et d’une analyse semi-quantitative de la chaux d’un liant mixte chaux-métakaolinite. Il distingue deux types de réactivité :

- **la réactivité à court terme** : pour la réactivité à court terme (avant vingt-huit jours), le produit idéal serait une métakaolinite obtenue après traitement d’une kaolinite désordonnée. Un fort taux d’amorphisation, une proportion élevée de défauts de surface et une fine granulométrie confèrent à ce type de métakaolinite une réactivité à court terme élevée.

- **la réactivité à long terme (après vingt-huit jours)**: pour la réactivité à long terme, le produit idéal serait une métakaolinite obtenue après traitement d’une kaolinite ordonnée. D’après l’auteur, le meilleur comportement à long terme d’une métakaolinite issue d’une kaolinite ordonnée pourrait s’expliquer par une amorphisation totale lors de la calcination alors que pour les kaolinites désordonnées, des quantités importantes de fer substitué finiraient par bloquer le mécanisme d’amorphisation.

Ces études de réactivité ont été menées dans des domaines de composition où l’on est en excès de métakaolinite : la réactivité d’une métakaolinite est appréciée par rapport à la vitesse de disparition de la chaux. Il est extrêmement difficile de différencier les réactivités pouzzolaniques des différentes métakaolinites puisque la plupart conduisent à une élimination totale de la chaux à 28 jours.

Nous avons tenté de confirmer ou d’infirmer ces classements de réactivité ,en corrélant, pour les différents essais, le taux d’avancement de la réaction à long terme à l’un des indices les plus performants : la surface du pic de recristallisation rapportée à la teneur en kaolinite (surface spécifique de recristallisation). Plus la valeur de cette surface est élevée plus la kaolinite est bien cristallisée.

1.2 Corrélation entre le taux d'avancement à long terme de la réaction pouzzolanique et la surface spécifique de recristallisation

L'essai dynamique à 100°C chaux-métakaolin, l'essai statique à 20°C chaux-métakaolin et l'essai statique à 20°C "ciment fort producteur de portlandite"-métakaolin présentent respectivement à 24 heures et 120 jours des taux d'avancement de la réaction pouzzolanique élevés compris suivant les métakaolins et les essais entre 50 et 90%.

Pour chacun de ces essais, on va corrélérer le taux d'avancement de la réaction pour les six métakaolinites aux surfaces de recristallisation des six kaolinites (figures {82}, {83} et {84}). Les taux d'avancement de la réaction pouzzolanique pour l'essai dynamique à 100°C et pour l'essai en pâte de ciment ont été calculés en supposant qu'une mole de métakaolinite réagissait respectivement avec 4,9 moles de chaux et avec une mole de silicate tricalcique (voir paragraphes II-1 4.4 et II-3 4.3).

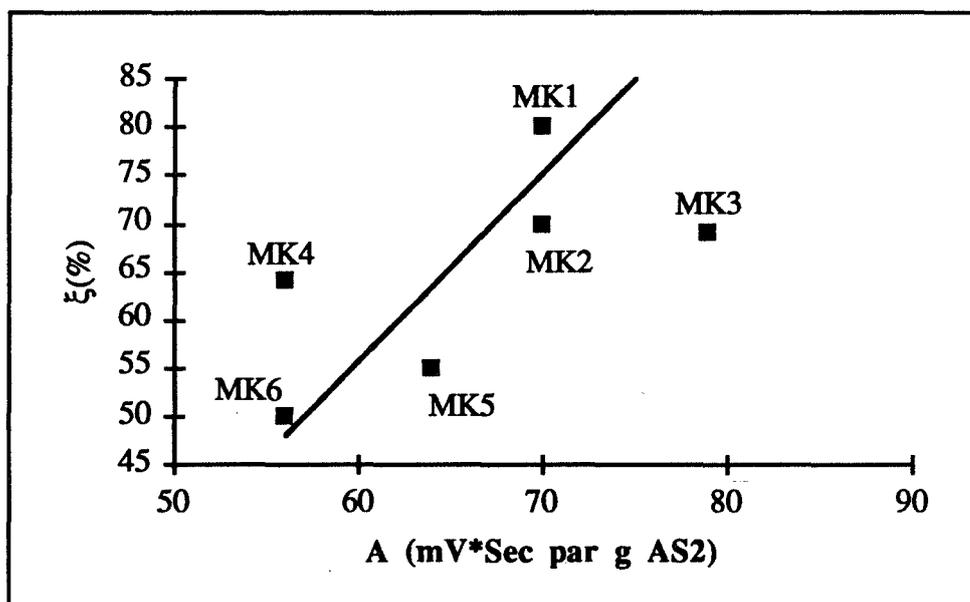


Figure {82} : Corrélation ξ -A : essai dynamique chaux-métakaolin 100°C

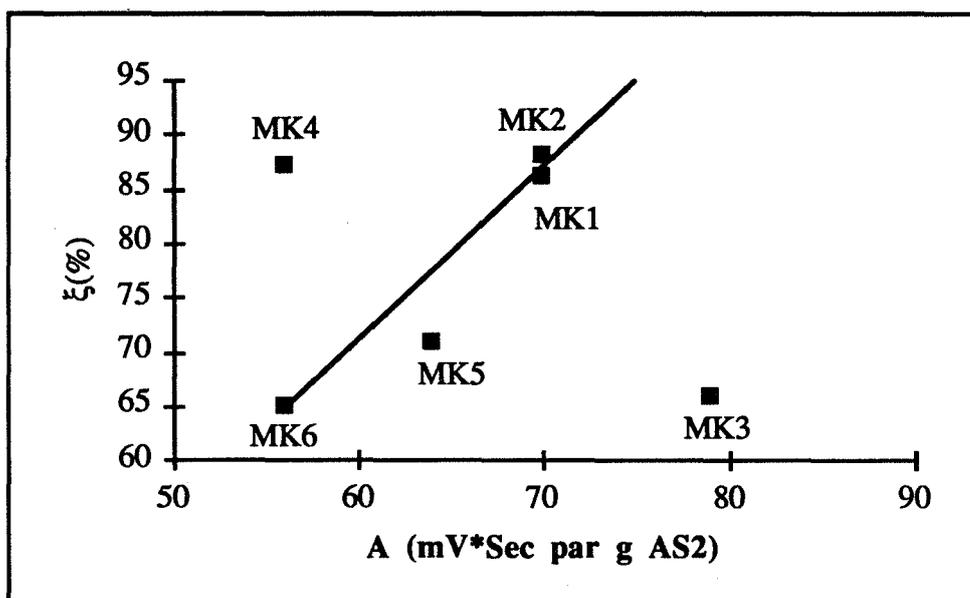


Figure {83} : Corrélation ξ -A : essai statique chaux-métakaolin 20°C

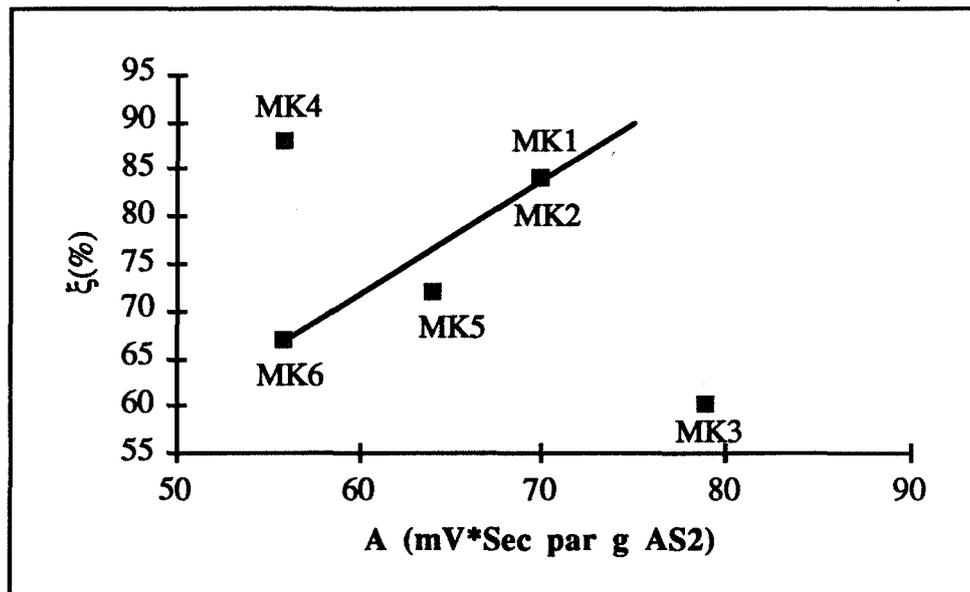


Figure {84} : Corrélation ξ -A : essai statique ciment "fort producteur de portlandite"-métakaolin 20°C

Quel que soit l'essai de réactivité, on n'observe pas de corrélation forte entre le taux d'avancement de la réaction pouzzolanique et l'indice de cristallinité :

- les métakaolinites MK1, MK2, MK5 et MK6 obéissent au classement de réactivité à long terme proposé par Martin-Calle [8] : les métakaolinites issues de kaolinites bien cristallisées sont les plus réactives à long terme.

- les métakaolinites MK3 et MK4 n'obéissent pas au classement de réactivité à long terme proposé par Martin-Calle [8].

1.3 Conclusion

Pour les systèmes en excès de chaux et de portlandite et contrairement au classement de réactivité pouzzolanique proposé par Martin-Calle [8], on peut trouver des métakaolinites issues de kaolinites faiblement cristallisées (MK4) qui présentent des réactivités à long terme élevées et à l'opposé des métakaolinites issues de kaolinites bien cristallisées (MK3) qui présentent des réactivités à long terme parmi les plus faibles.

III-1 2 REACTIVITE POUZZOLANIQUE DES METAKAOLINITES EN EXCES DE CHAUX : INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE.

2.1 Introduction

Murat et Bachiorrini [13] ont fait varier le taux de désordre d'une métakaolinite obtenue à partir d'une kaolinite désordonnée en calcinant cette kaolinite à différentes températures. Ils ont ensuite étudié l'influence du taux de désordre sur la pouzzolanité de la métakaolinite.

Ces traitements thermiques ont été réalisés dans un four à lit fixe : 80 grammes de produit ont été calcinés à différentes températures pendant six heures.

Les auteurs ont obtenu des relations étroites entre les résistances à la compression des liants mixtes chaux-métakaolinite et un certain nombre de données représentatives de l'état de désordre de la métakaolinite comme le coefficient de désordre C_d mesuré par spectroscopie infra-rouge et l'enthalpie de dissolution ΔH_{e1} dans l'acide fluorhydrique dilué.

Ces relations en fonction de la température, sont représentées sur la figure {85}.

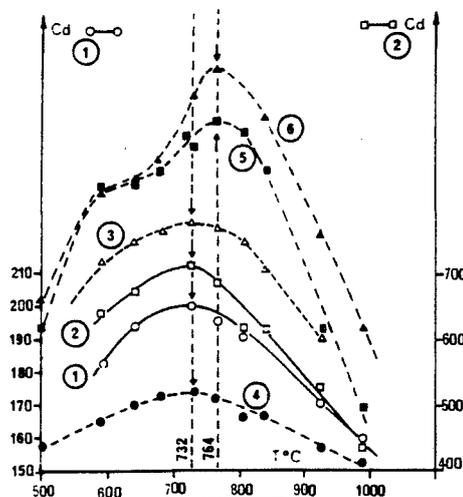


Fig. 2. — Influence de la température de préparation sur les caractéristiques de la métakaolinite (degré de désordre C_d — courbes 1 et 2 —; enthalpie de dissolution dans l'acide fluorhydrique — courbe 3 — Ref. [9]-[11]) et sur la résistance mécanique en compression pure à 7, 28, et 90 jours. (respectivement courbes 4, 5, et 6, réf. [12]) des géomatériaux obtenus par consolidation hydraulique en présence d'hydroxyde de calcium comme activateur chimique (courbes 3 à 6 en échelle arbitraire).

Figure {85} :

Corrélations entre les résistances à la compression de liants mixtes chaux-métakaolin et le coefficient de désordre de la métakaolinite d'après Murat et Bachiorrini [13]

Comme les surfaces spécifiques des métakaolinites sont sensiblement les mêmes que celles de la kaolinite de départ, les auteurs concluent que la réactivité pouzzolanique d'une métakaolinite est fortement liée à son état de désordre : plus la métakaolinite est désordonnée (plus C_d est élevé), plus sa réactivité est importante. L'optimum de réactivité est obtenu pour une température moyenne comprise entre 700 et 800°C.

Notre méthodologie va être sensiblement différente. En jouant sur le couple température-temps, on va définir à partir des cinétiques de déshydroxylation du kaolin K1 trois types de traitements thermiques pour lesquels les taux de déshydroxylation de la kaolinite seront équivalents:

- un traitement long à basse température (560°C),
- un traitement intermédiaire à température moyenne (735°C),
- un traitement court à haute température (850°C).

Il s'agira, par la suite, de mesurer l'influence de ces traitements thermiques sur les différents essais de réactivités et sur le taux de désordre de la métakaolinite.

2.2 Définition des traitements thermiques.

L'idée est de définir pour trois températures 560°C, 735°C et 850°C et en jouant sur le paramètre temps, trois traitements thermiques pour lesquels les taux de déshydroxylation de la kaolinite du kaolin K1 soient équivalents et suffisamment élevés pour qu'il ne reste plus de kaolinite résiduelle. Pour cela, il va falloir mesurer les cinétiques de déshydroxylation du kaolin K1 à ces températures et vérifier qu'il ne reste pas de kaolinite résiduelle.

2.2.1 Cinétiques de déshydroxylation.

2.2.2.1 Protocole expérimental.

Deux coupelles dont on a mesuré le poids sec et contenant 5 grammes de kaolin K1 sont placées pendant 15 heures dans une étuve à 80°C. A la sortie de l'étuve, les coupelles sont pesées avant leur introduction dans un four qui a été préalablement chauffé à la température convenue. Au bout d'un certain temps "t", les coupelles sont retirées du four chaud puis introduites dans un dessiccateur où on les laisse refroidir avant de les peser à nouveau.

On apprécie le taux de déshydratation du kaolin K1 grâce à la différence des poids avant et après traitement thermique (valeur moyenne des deux coupelles).

2.2.2.2 Cinétiques de déshydratation du kaolin K1 : choix des traitements thermiques.

Les taux de déshydratation moyens sont présentés pour les différents traitements thermiques dans le tableau (42). Ils sont exprimés en pourcentage, un taux de 100% correspond à la perte de masse mesurée à 1050°C pendant 4 heures.

L'écart de mesure entre les deux coupelles n'a jamais excédé 2 %, le pourcentage de déshydratation mesuré est valable à plus ou moins 1%. La perte de masse mesurée après un traitement de quatre heures à 1050°C est de 10,8% (% massique).

	10 min	20 min	30 min	1h	5h	8h	16h
560°C				55%	80%	83%	83%
735°C	56%		92%	92%	92%		92%
850°C	88%	90%	92%	92%	99%		99%

Tableau (42) : taux de déshydroxylation du kaolin K1

La figure {86} représente l'évolution des cinétiques de déshydratation du kaolin K1 aux trois températures.

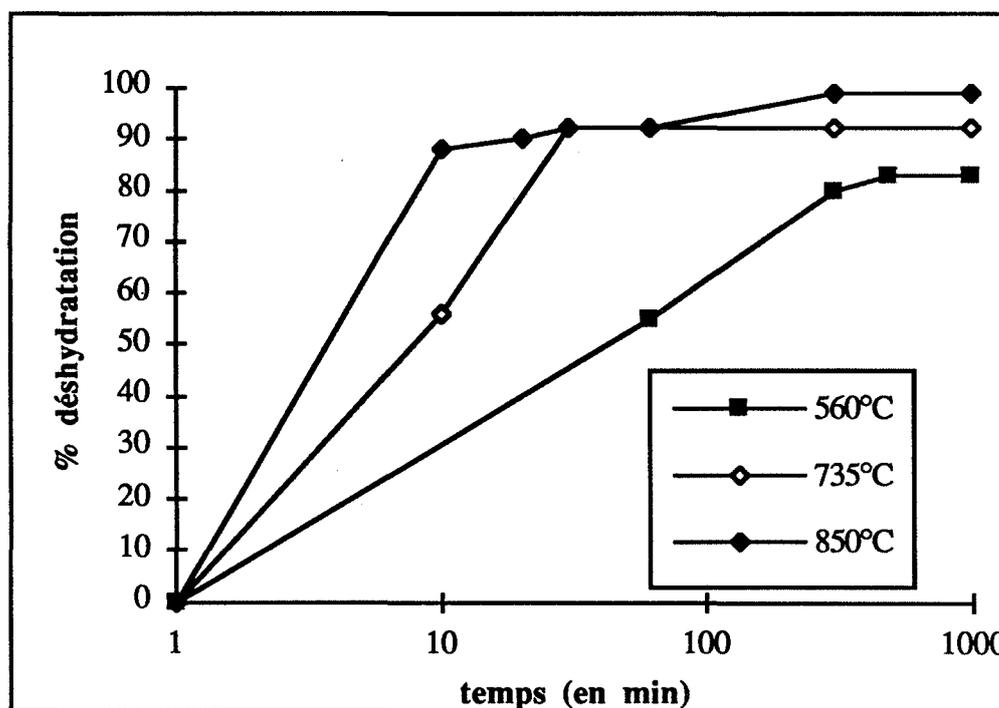


Figure {86} : Cinétiques de déshydroxylation du kaolin K1

Si l'on désire obtenir des taux de déshydratation comparables aux trois températures, il va falloir faire les choix suivants pour le paramètre temps :

- un traitement de 8 heures à 560°C (83% de déshydratation). Il serait dangereux de calciner moins longtemps, on risquerait d'obtenir des produits contenant un taux important de kaolinite non déshydroxylée (60% de déshydratation à une heure).
- un traitement de 5 heures à 735°C (92% de déshydratation),
- un traitement de 30 min à 850°C (92% de déshydratation). Il serait dangereux de calciner plus longtemps, on risquerait d'amorcer le mécanisme de recristallisation (99% de déshydratation après cinq heures).

2.2.3 Estimation du taux de déshydroxylation de la kaolinite.

Le kaolin K1 est un kaolin constitué essentiellement de :

- kaolinite : $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{SiO}_2)_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (70%), Masse molaire = 258 g,
- muscovite : $(\text{Al}_2\text{O}_3)_3(\text{SiO}_2)_6\text{K}_2\text{O}(\text{H}_2\text{O})_2$ (21%), Masse molaire = 796g,
- quartz : SiO_2 (7%), Masse molaire = 60g.

La déshydratation totale de la kaolinite et de la muscovite correspond à un pourcentage massique de :

$$0,7 \frac{36}{258} + 0,21 \frac{36}{796} = 0,977 + 0,099 = 0,1076 \text{ (10,8\% massique).}$$

On retrouve la perte de masse correspondant au traitement de quatre heures à 1050°C (10,8% massique).

A 560°C, on peut considérer que la muscovite est stable et ne s'est pas déshydratée. On peut, alors, calculer le taux de déshydratation de la kaolinite :

$$\tau(560^\circ\text{C}-8 \text{ heures}) = 0,83 \frac{10,8}{9,77} = 0,92 \text{ soit } 8\% \text{ d'eau résiduelle.}$$

Cette valeur de 8% d'hydroxyles résiduels est à rapprocher des 11% d'hydroxyles résiduels que l'on a l'habitude de retrouver dans des structures de type métakaolinite [45] [50]. Elle confirme que, même à 560°C et à condition de calciner longtemps, on peut obtenir des taux de déshydroxylation compatibles avec des structures de type métakaolinite.

A 735°C et à 850°C, le taux de déshydratation de la kaolinite est difficile à évaluer. A ces températures la décomposition de la muscovite est effective. Pour les traitements sélectionnés, 735°C-5h et 850°C-30 minutes, si l'on considère que le taux de déshydroxylation de la kaolinite est sensiblement le même que celui évalué pour le traitement à 560°C-8 heures (92% de déshydratation), on peut estimer le taux de déshydratation de la muscovite :

$\tau(735^{\circ}\text{C}-3\text{h}, 850-30 \text{ min}) = \frac{(0,92 \cdot 0,1076 - 0,92 \cdot 0,0977)}{0,099} = 0,92$, soit, 92% de déshydroxylation.

Les trois traitements thermiques sélectionnés 560°C-8 heures, 735°C-5heures et 850°C-30 minutes conduisent à des kaolinites présentant des taux de déshydroxylation à hauteur de 90% .

2.3 Mesure du coefficient de désordre des métakaolinites.

2.3.1 Définition du coefficient de désordre.

Le coefficient de désordre "Cd" a été mis au point par Bachiorrini A. et Murat M.[63] pour caractériser le "désordre" à courte distance des solides minéraux. Il s'agit d'un critère calculé à partir d'une bande d'absorption infra-rouge caractéristique du "désordre" du solide.

Le spectre infra-rouge d'une métakaolinite présente entre 200 et 1400 cm^{-1} trois larges bandes caractéristiques d'un silico-aluminate désordonné :

- une large bande à 1080 cm^{-1} caractéristique de la vibration de valence des groupements SiO_4 ,
- une large bande à 810 cm^{-1} caractéristique des vibrations de valence symétrique des groupements SiO_4 et antisymétrique des groupements AlO_6 ,
- une large bande à 460 cm^{-1} caractéristique des vibrations de déformation symétrique des groupements SiO_4 et AlO_6 .

Le coefficient de désordre de la métakaolinite est calculé à partir des vibrations 460 et 810 cm^{-1} (figure {87}). Il répond à l'expression :

$$Cd = \frac{\Delta\nu}{\log (T_0/T)} \quad Cd \text{ en } \text{cm}^{-1}$$

$\Delta\nu$ est la largeur mesurée au tiers de la hauteur de la bande d'absorption caractéristique.

T_0 et T sont respectivement les intensités incidentes et transmises.

La référence zéro pour la transmittance est la bande de valence antisymétrique des groupements SiO_4 .

Plus le coefficient de désordre est élevé, plus la métakaolinite est désordonnée.

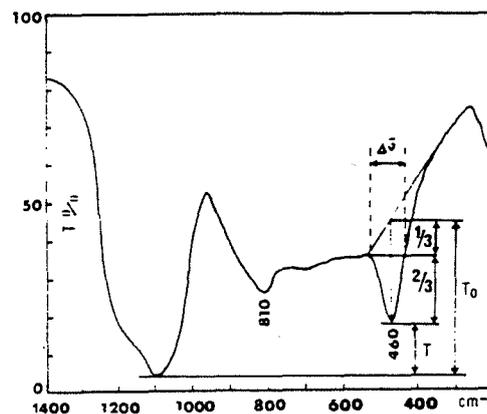


Figure {87} : Coefficient de désordre "Cd"

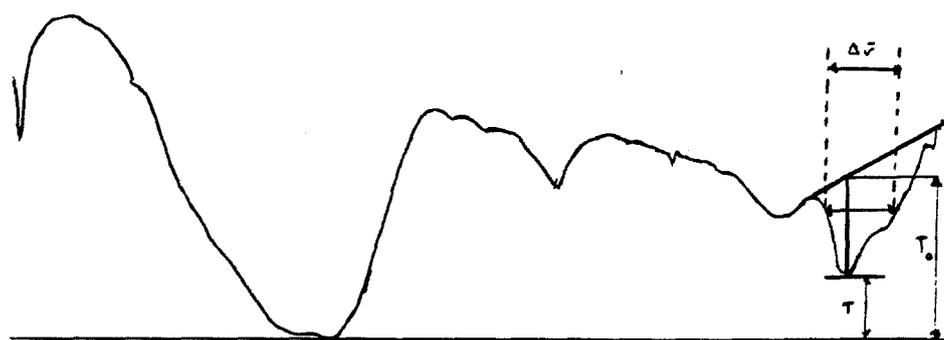
2.3.2 Coefficient de désordre à 460 cm^{-1}

La mauvaise définition de la large bande centrée sur 810 cm^{-1} ne nous a pas permis de calculer avec précision le coefficient de désordre. Par contre, on a pu le calculer sur la bande centrée sur 460 cm^{-1} (figure {88}). Les résultats sont présentés dans le tableau (43).

Trait Thermique	560°C 8 heures	735°C 5 heures	850°C 30 minutes
Cd(460 cm^{-1}) (cm^{-1})	194	233	206

Tableau (43) : Coefficients de désordre de la métakaolinite MK1

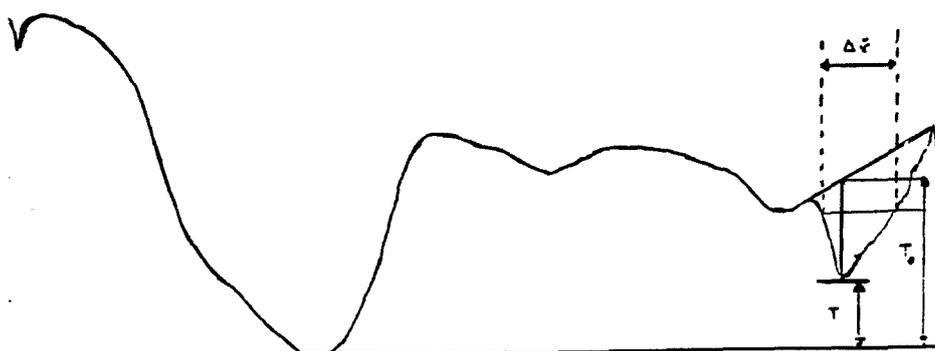
Ces valeurs de coefficient de désordre sont en accord avec celles trouvées par Bachiorrini et Murat [63] à différentes températures pour une kaolinite mal cristallisée (tableau (44)).



MK560



MK735



MK850

**Figure {88} : coefficient de désordre "Cd"
des métakaolinites MK560, MK735 et MK850.**

Temp de pré (°C)	590	638	732	764	805	837	926	987
Cd(460cm ⁻¹)(cm ⁻¹)	183	194	200	195	190	191	530	438

Tableau (44) : Coefficients de désordre (d'après Bachiorrini et Murat [63])

Les trois traitements thermiques sélectionnés conduisent à des métakaolinites dont les taux de déshydroxylation sont du même ordre de grandeur (90% de déshydroxylation) mais qui présentent des coefficients de désordre différents :

la métakaolinite synthétisée à 735°C est plus "désordonnée" que les métakaolinites synthétisées à 560°C et 850°C dont les niveaux de désordre sont équivalents.

2.4 Réactivité pouzzolanique en excès de chaux des trois métakaolinites issues du kaolin K1

2.4.1 Système chaux-métakaolinite : essai statique à 20°C.

Les métakaolins obtenus à partir du kaolin K1 grâce aux traitements thermiques 560°C-8 heures, 735°C-5 heures et 850°C-30 minutes seront notés MK560, MK735 et MK850.

Avec chacun des métakaolins désagglomérés, on a confectionné des pâtes chaux-métakaolin suivant le protocole décrit au II-2 1.1. Ces pâtes ont été conservées à l'air et 100% d'humidité.

Sur chacun des mélanges, on a mesuré la réactivité pouzzolanique à 7, 28 et 120 jours (tableau (45) et figure {89}).

On rappelle que :

$$- M_{CaO} = \frac{[0,5(M_e - Dm_3) 0,92 - M] 74}{[0,5(M_e - Dm_3)] 56}$$

[g de chaux combinée par gramme de métakaolin]

$$- \%CaO = \frac{M_{CaO} 56}{0,92 74}$$

[pourcentage de chaux combinée par gramme de métakaolin]

avec : $M = M_1 + M_2 = Dm_1 * 56/18 + Dm_2 * 56/44$

Dm1 = perte de masse de la chaux,

Dm2 = perte de masse de la calcite,

56 = Masse molaire de CaO (en g)

44 = Masse molaire de CO₂ (en g)

18 = Masse molaire de H₂O (en g).

Me = masse de l'échantillon,

Dm3 = perte de masse entre 20 et 1000°C,

0,5 = pourcentage massique de CaO et de métakaolin dans le mélange initial ,

0,92 = pourcentage massique de CaO dans la chaux commerciale utilisée.

74 = masse molaire de Ca(OH)₂ (en g)

56 = masse molaire de CaO (en g).

MK	MK560	MK735	MK850	MK560	MK735	MK850	MK560	MK735	MK850
jours	7j	7j	7j	28j	28j	28j	120j	120j	120j
Me (mg)	40,09	39,87	39,86	40,18	39,99	40,11	29,62	29,96	29,7
Dm3 (mg)	7,67	7,37	7,74	10,52	10,29	9,33	7,88	8,13	8,13
Dm1 (mg)	3,48	3,28	2,96	1,4	1,31	1,48	0,71	0,69	0,64
Dm2 (mg)	1,62	1,31	2	2	1,53	1,48	1,33	1,45	1,53
M _{CaO} (mg de Ca(OH) ₂)	170	250	250	600	680	660	740	730	730
%CaO (%)	14	21	21	49	56	54	61	60	60

Tableau (45) : Influence du traitement thermique sur la cinétique de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite MK1 : essai statique 20°C

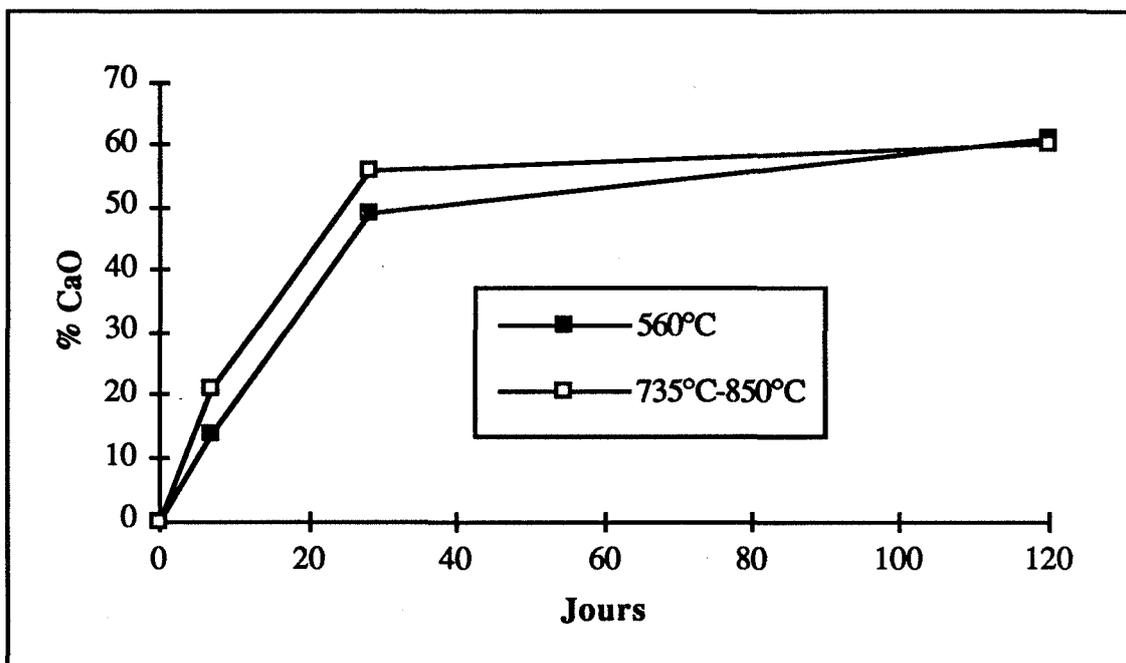


Figure {89} :

Influence du traitement thermique sur la cinétique de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite MK1 : essai statique 20°C

Les trois traitements thermiques sélectionnés conduisent à des métakaolinites dont les potentiels pouzzolaniques réels (réactivité à 120 jours) sont équivalents et représentent 60% de la chaux initiale.

Pour des métakaolinites issues du kaolin K1, on a vu précédemment qu'à un potentiel pouzzolanique spécifique de 60% en pâte de chaux à 20°C correspondait un taux d'avancement de la réaction pouzzolanique proche de 90% (90% de la métakaolinite a réagi).

En pâte de chaux à 20°C, le taux d'avancement à long terme de la réaction pouzzolanique ne dépend pas du coefficient de désordre : bien qu'elles aient des coefficients de désordre faibles, les métakaolinites MK560 et MK850 ont des taux d'avancement élevés proches de 90%. Par contre, les cinétiques de captation de chaux ne sont pas équivalentes pour les trois traitements thermiques (figure {89}).

Les métakaolinites MK735 et MK850 ont des cinétiques de combinaison de chaux identiques alors que la cinétique de combinaison de chaux de la métakaolinite MK560 est plus lente.

Ces différences, en terme de cinétique, ne sont pas à relier aux taux de désordre :

les métakaolinites MK735 et MK850 n'ont pas le même coefficient de désordre (MK735 est plus désordonnée que MK850) et ont des cinétiques identiques alors que MK560 et MK850 ont le même coefficient de désordre et ont des cinétiques différentes.

2.4.2 Système portlandite-métakaolinite : essai statique à 20°C.

On a réalisé trois mélanges ciment CPA55L-MK560, CPA55L-MK735 et CPA55L-850 suivant le protocole expérimental décrit au II-3 1. Sur chacun des mélanges, on a évalué la réactivité pouzzolanique à 7, 28 et 120 jours (tableau (46)).

On rappelle que :

$$- Q_{Ca(OH)_2} = \frac{[0,8 M_{Ca(OH)_2(TEM)} - M_{Ca(OH)_2(MEL)}]}{0,2}$$

[quantité de portlandite combinée par gramme de métakaolin dans le mélange]

avec : 0,8 = pourcentage massique de ciment dans le mélange,

0,2 = pourcentage massique du métakaolin dans le mélange.

$$- M_{Ca(OH)_2(TEM)} = \frac{\frac{74 Dm_1}{18} + \frac{74 Dm_2}{44}}{(Me - Dm)}$$

[quantité de portlandite présente dans le témoin, en g de portlandite par g de témoin]

avec : Dm_1 = perte de masse de la portlandite ,
 Dm_2 = perte de masse de la calcite ,
 Dm = perte de masse globale entre 20°C et 1000°C ,
 Me = masse de l'échantillon ,
44 = masse molaire de CO_2 , (en g),
18 = masse molaire de H_2O , (en g),
74 = masse molaire de $Ca(OH)_2$, (en g).

$$- M_{Ca(OH)_2(TEM)} = \frac{\frac{74 Dm_3}{18} + \frac{74 Dm_4}{44}}{(Me - Dm)}$$

[quantité de portlandite présente dans le mélange, en g de portlandite par g de mélange]

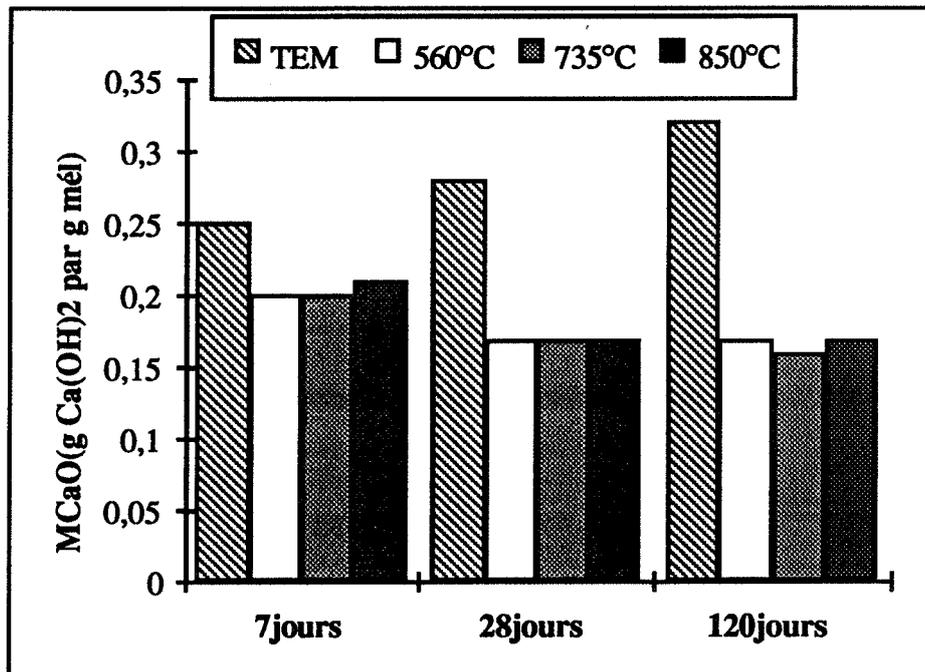
Dm_3 = perte de masse de la portlandite dans le mélange,
 Dm_4 = perte de masse de la calcite dans le mélange,
 Dm = perte de masse globale entre 20°C et 1000°C,
 Me = masse de l'échantillon ,
44 = masse molaire de CO_2 , (en g),
18 = masse molaire de H_2O , (en g),
74 = masse molaire de $Ca(OH)_2$, (en g).

MK	MK560	MK735	MK850	MK560	MK735	MK850	MK560	MK735	MK850
jours	7j	7j	7j	28j	28j	28j	120j	120j	120j
Me (mg)		39,66			40,43			40,35	
Dm (mg)		8,3			8,68			10,59	
Dm1 (mg)		1,29			1,63			1,63	
Dm2 (mg)		1,51			1,25			1,62	
MTEM		0,25			0,28			0,32	
		T	E	M	O	I	N		
Me (mg)	40,76	40,15	40,8	39,67	40,74	40,51	39,99	40,17	40,28
Dm (mg)	8,38	7,81	8,76	8,38	7,88	8,38	7,7	7,69	8,06
Dm3 (mg)	0,97	1,09	1,11	0,75	0,9	0,78	0,74	0,91	0,84
Dm4 (mg)	1,43	1,26	1,23	1,41	1,35	1,28	1,17	1,09	1,17
MMEL	0,2	0,2	0,21	0,17	0,17	0,17	0,16	0,17	0,17
QCa(OH)2	0	0	0	0,22	0,22	0,22	0,48	0,43	0,43
		M	E	L	A	N	G	E	S

Tableau (46) :

Influence du traitement thermique sur la teneur en portlandite
des mélanges métakaolin MK1- ciment "fort producteur de portlandite"

On a représenté sur la figure {90} les quantités de portlandite présentes dans le témoin " $M_{Ca(OH)_2}(TEM)$ " et dans les trois mélanges " $M_{Ca(OH)_2}(MEL)$ " à 7, 28, et 120 jours.



Figure{90} : Influence du traitement thermique sur la teneur en portlandite des mélanges métakaolin MK1- ciment "fort producteur de portlandite"

Les trois traitements thermiques sélectionnés conduisent à des métakaolinites dont les cinétiques de réaction pouzzolanique en milieu cimentaire sont équivalentes :

les quantités de portlandite par gramme de mélange " $M_{CaO}(MEL)$ " ou les quantités portlandite combinée par gramme de métakaolin " $Q_{Ca(OH)_2}$ " à un jour "j" donné sont les mêmes pour les trois mélanges. Il n'y a pas d'influence du coefficient de désordre "Cd" sur la réactivité pouzzolanique des métakaolinites en milieu cimentaire en excès de portlandite.

2.5 Conclusion

Le coefficient de désordre "Cd" mis au point par Murat et Bachiarrini [63] n'apparaît pas comme une variable discriminante pour la réactivité pouzzolanique à long terme de la métakaolinite dans des systèmes en excès de chaux ou de portlandite.

III-1 CONCLUSION

Les propriétés structurales des kaolinites et des métakaolinites que sont l'état de cristallinité de la kaolinite et le taux de désordre de la métakaolinite n'influent pas sur la réactivité pouzzolanique de la métakaolinite dans des systèmes en excès de chaux ou de portlandite :

- parmi les métakaolinites présentant des taux d'avancement de réaction à long terme élevés, on trouve des métakaolinites issues de kaolinite mal cristallisée (MK4) et des métakaolinites issues de kaolinite bien cristallisée (MK1). De même, parmi les métakaolinites présentant les taux d'avancement de réaction à long terme les plus faibles, on trouve des métakaolinites issues de kaolinite bien cristallisée (MK3) et des métakaolinites issues de kaolinite mal cristallisée (MK6).

- parmi les trois métakaolinites obtenues à partir du kaolin K1, on a obtenu une métakaolinite dont le taux de désordre est maximum "MK735" ($Cd(460\text{cm}^{-1}) = 220\text{ cm}^{-1}$) et deux métakaolinites "MK-560 et MK850" dont le taux de désordre est plus faible ($Cd(460\text{ cm}^{-1}) = 200\text{ cm}^{-1}$). Ces trois métakaolinites présentent les mêmes cinétiques de réaction pouzzolanique en milieu cimentaire en excès de portlandite.

Pour expliquer les différences de réactivité pouzzolanique des métakaolinites dans des milieux en excès de chaux ou de portlandite, il va falloir étudier l'influence ,que peuvent avoir sur cette réactivité, d'autres variables comme :

- la granulométrie, la surface totale et la surface externe,
- l'indice d'agglomération "f".

PARTIE III-CHAPITRE 2 : REACTIVITE POUZZOLANIQUE DE METAKAOLINITES : CORRELATIONS AVEC LES PROPRIETES GRANULO-MORPHOLOGIQUES.

III-2 INTRODUCTION

La cinétique de la réaction pouzzolanique, réaction solide-liquide en milieu hétérogène, est une fonction :

- de surface "S(t)" de la région interfaciale solide-liquide
- de la dimension principale "L(t)" du volume de transfert des solutés.

Si l'on suppose que l'étape limitante de la réaction est le transfert des ions OH⁻ vers l'interface solide-liquide, la vitesse de formation v1 "du complexe activé" peut se mettre sous la forme :

$$v1 = F(L(t)) = \frac{D^{ap}OH^-}{L(t)} \left[1 - \frac{f(L(t))}{\sqrt[3]{2K_{ch}}} \right] \quad (\text{voir II-0 2.1})$$

avec : $D^{ap}OH^-$ = coefficient de diffusion de l'ion OH⁻ dans le volume de transfert,
 K_{ch} = produit de solubilité de la chaux,
 $f(L(t))$ = concentration en ions OH⁻ à l'interface solide liquide :

Les fonctions $f(L(t))$ et $F(L(t))$ sont des fonctions décroissantes de la dimension principale du volume de transfert "L(t)" :

$$f(L(t)) \rightarrow \sqrt[3]{2K_{ch}} \text{ pour } L \rightarrow 0 \implies F(L(t)) \rightarrow \infty \text{ pour } L \rightarrow 0,$$
$$f(L(t)) \rightarrow 0 \text{ pour } L \rightarrow \infty \implies F(L(t)) \rightarrow 0 \text{ pour } L \rightarrow \infty.$$

La vitesse globale de la réaction pouzzolanique peut, alors, se mettre sous la forme :

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{2}{n_0} [v1] S(t) = \frac{2}{n_0} [F(L(t))] S(t)$$

avec : ξ = taux d'avancement de la réaction exprimé en pourcentage de métakaolinite qui a réagi à l'instant t,
 n_0 = nombre de mole initial de métakaolinite,
 $S(t)$ = surface de l'interface solide-liquide à l'instant t.

Deux types de régimes cinétiques seront à envisager :

-un régime à court terme, avant qu'il ne s'instaure tout autour du grain de métakaolinite une couche d'hydrate suffisante pour limiter le transfert des solutés. La réaction va être limitée par le transfert des ions OH⁻ à travers la couche limite de transfert. On pourra considérer en première approximation que la dimension du volume de transfert varie peu pendant cette période :

- la cinétique de la réaction sera une fonction directe de la surface $S(t)$.

- un régime à long terme, après qu'il se soit déposé une couche d'hydrate suffisante. La réaction va être limitée par le transfert des ions OH⁻ à travers la couche d'hydrate :

- la cinétique de la réaction sera une fonction complexe de la surface $S(t)$ et de l'épaisseur de la couche d'hydrate $L(t)$.

L'objectif de ce chapitre est d'essayer d'identifier pour chacun des essais pouzzolaniques mis en place dans la deuxième partie et pour lesquels on a constaté des blocages de la réaction, les différents régimes cinétiques en distinguant la réactivité à long terme et la réactivité à court terme :

- pour la réactivité à long terme, on cherchera à mettre en évidence des relations entre le taux d'avancement de la réaction et des dimensions caractéristiques de la distribution granulaire de la métakaolinite. Si la réaction est régie à long terme par un phénomène de couche de cendre, les grains dont la dimension principale est inférieure à une valeur limite devraient réagir complètement alors que les autres grains ne réagiront que partiellement. Les grains de métakaolinite étant, en réalité, des agglomérats poreux de plaquettes, il faudra, aussi, envisager de corrélérer le taux d'avancement à long terme et l'indice d'agglomération. A partir d'un certain niveau d'agglomération la fermeture de la porosité par la couche d'hydrate peut conduire à un blocage de la réaction.

- pour la réactivité à court terme, on cherchera, plutôt, des corrélations entre le taux d'avancement de la réaction et la "finesse" du produit. Cette finesse pourra être caractérisée :

- soit par la surface externe si l'on suppose que les transferts de la solution à l'intérieur du grain sont lents,

- soit par la surface totale si l'on suppose que les transferts de la solution à l'intérieur du grain sont rapides.

III-2 1 REACTION POUZZOLANIQUE EN EXCES DE CHAUX : TAUX D'AVANCEMENT DE LA REACTION A LONG TERME

1.1 Introduction

Tous les essais de réactivité mis en place dans la deuxième partie que ce soit dans le système chaux-métakaolinite ou dans le système portlandite-métakaolinite subissent à terme un blocage cinétique : bien que l'on soit en excès de chaux ou de portlandite, toute la métakaolinite ne réagit pas.

Si l'on fait l'hypothèse que la réaction pouzzolanique est limitée , à terme, par un phénomène de blocage cinétique dû à une "couche de cendre" constituée par les produits de la réaction, on devrait observer des corrélations :

- entre des dimensions caractéristiques de la distribution granulométrique en volume (d50 et d90 par exemple) du métakaolin désaggloméré et le taux d'avancement de la réaction. Plus le métakaolin est "grossier" plus le taux d'avancement de la réaction à long terme devrait être faible.
- entre l'indice d'agglomération "f" qui caractérise le niveau d'agglomération des agglomérats poreux de plaquettes du métakaolin désaggloméré et le taux d'avancement de la réaction. Plus le métakaolin est aggloméré plus le taux d'avancement de la réaction à long terme devrait être faible.

1.2 Essais statiques à 20°C

1.2.1 Taux d'avancement à long terme et granulométrie

Les taux d'avancement à 120 jours de la réaction pouzzolanique en pâte de chaux " ξ_{ch} " et en pâte de ciment " ξ_{cim} ", pour les six métakaolins sélectionnés, ainsi que les d50 et d75 de la distribution granulométrique en volume mesurée en milieu défloculant sont présentés dans le tableau (47).

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
ξ_{ch} (%)	86	88	66	87	71	65
ξ_{cim} (%)	84	84	60	88	69	67
d75 (microns)	14,23	15,4	12,4	8,2	9,4	9,8
d50 (microns)	7,4	8,3	6,6	4,3	5,4	5

Tableau (47): Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique et caractéristiques granulométriques : essais statiques 20°C

Compte tenu de la présence de grandes plaquettes de micas dans MK1, MK2 et MK3 et de gros cristaux de quartz dans MK6, le d75 est plus représentatif que le d90 des dimensions extrêmes de la distribution granulométrique de la métakaoline.

Les figures {91} et {92} représentent les corrélations entre le taux d'avancement de la réaction et le d50 et le d75.

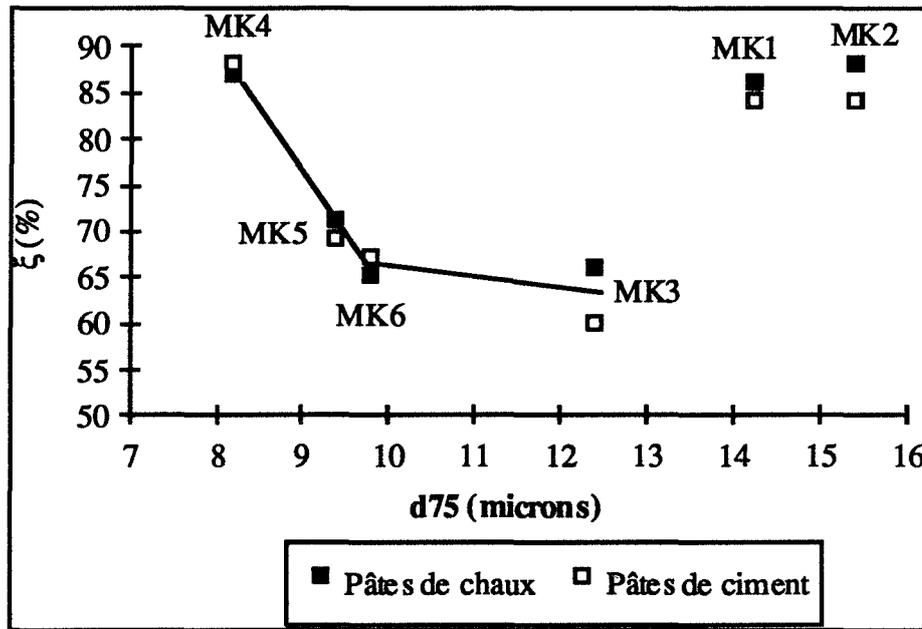


Figure {91} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - d75 : essais statiques 20°C

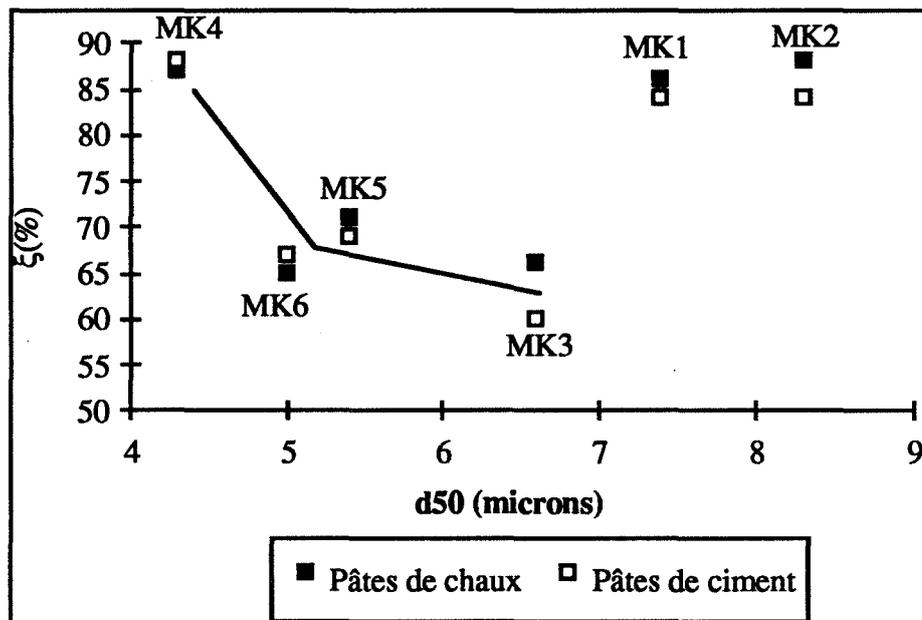


Figure {92} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - d50 : essais statiques 20°C

Pour les métakaolins MK4, MK5, MK6 et MK3 on obtient la corrélation attendue : le taux d'avancement de la réaction pouzzolanique est une fonction décroissante du d50 et du d75 volumique.

Par contre, les métakaolins MK1 et MK2 n'obéissent pas à la corrélation : bien qu'ils aient une granulométrie "grossière", leurs taux d'avancement à 120 jours pour les essais statiques à 20°C sont élevés.

L'absence de corrélations entre le taux d'avancement de la réaction et les variables de dimension, va nous amener à étudier les relations qui peuvent exister entre le taux d'avancement et le niveau d'agglomération du métakaolin.

1.2.2 Taux d'avancement à long terme et indice d'agglomération

On a vu au chapitre 2 de la deuxième partie que les métakaolins désagglomérés présentaient des niveaux différents d'agglomération que l'on pouvait caractériser par une grandeur macroscopique empirique, le rapport "f" de la surface interne de la poudre sur la surface totale de la poudre :

$$- f = 1 - \frac{S_{ext}}{S_{totale}} = 1 - \frac{S_{env}}{S_{BET}}$$

avec : S_{env} , surface enveloppe estimée à partir de la distribution granulométrique.

S_{BET} , surface obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption BET.

Les valeurs en pourcentage de l'indice "f" des six métakaolins désagglomérés sélectionnés et les valeurs du taux d'avancement de la réaction à 120 jours sont présentées dans le tableau (48).

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
ξ_{ch} (%)	86	88	66	87	71	65
ξ_{cim} (%)	84	84	60	88	69	67
f (%)	91,9	92,5	94,8	92,5	93,7	95,2

Tableau (48) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique et indice d'agglomération : essais statiques 20°C

On observe une bonne corrélation entre le taux d'avancement de la réaction à 120 jours et l'indice d'agglomération "f" (voir figure {93}) : Une régression linéaire appliquée au nuage de points donne un coefficient de corrélation de 0,96.

Plus la proportion de surface interne est élevée ou plus la métakaolinite est agglomérée, plus la réactivité pouzzolanique à long terme de la métakaolinite pour les essais statiques à 20°C est faible.

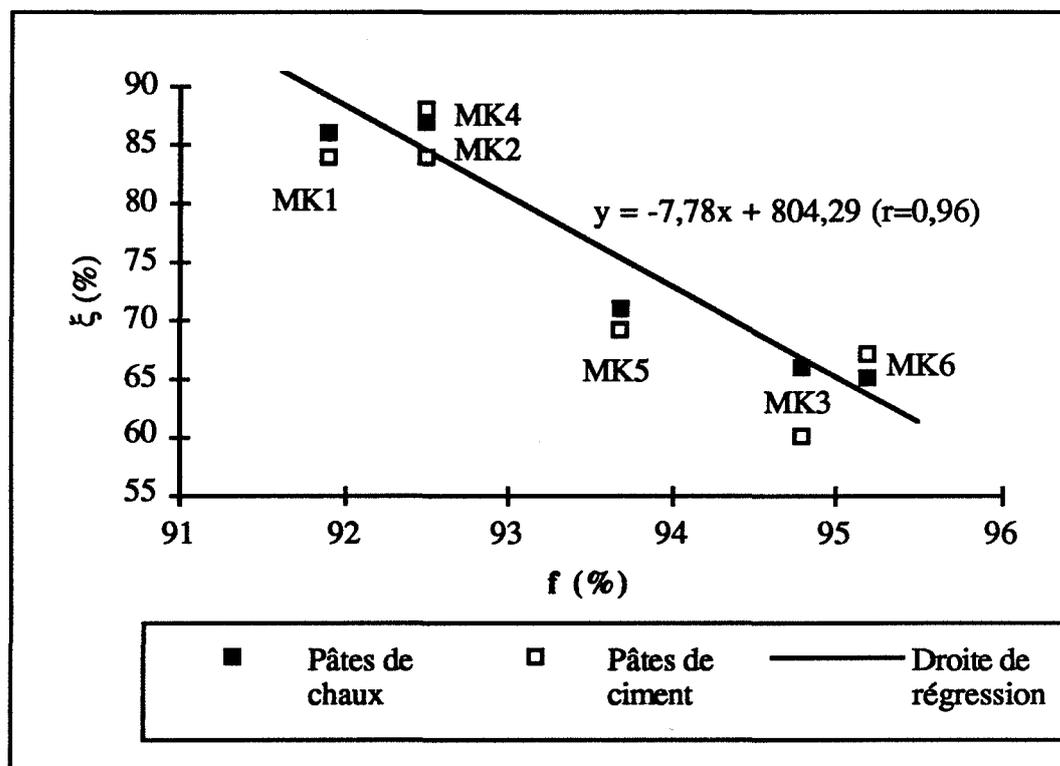


Figure {93} :

Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération :
essais statiques 20°C

1.3 Essai dynamique à 100°C

Pour l'essai dynamique à 100°C, on introduit un gramme de métakaolin dans un volume de 200 ml d'une solution saturée en chaux. Le caractère très basique de la solution (pH = 12,5), un rapport solide sur liquide infini et une solution saturée par le cation Ca^{2+} , font que le milieu réactionnel de l'essai dynamique à 100°C a un pouvoir flocculant élevé et risque dans un premier temps de modifier très fortement la granulométrie du métakaolin.

1.3.1 Etude du phénomène de floculation

Pour étudier le phénomène de floculation du métakaolin dans une solution saturée de chaux, on a comparé les surfaces externes déduites des distributions granulométriques du métakaolin obtenues respectivement dans :

- le milieu défloculant de référence (utilisation d'ultrason et de dispersant),
- la solution saturée en chaux.

Pour mesurer la distribution granulométrique, on introduit 0,5 gramme de métakaolin dans 100 ml d'une solution saturée de chaux que l'on a filtré trois fois afin d'éliminer l'essentiel de l'hydroxyde de calcium sous forme solide. Après deux minutes d'agitation mécanique, on prélève 2 cm³ de suspension que l'on introduit immédiatement dans le granulomètre. La mesure granulométrique se fait sans utilisation préalable d'ultrason, elle dure deux minutes environ.

On a représenté dans le tableau (49) et sur la figure {94}, les surfaces externes pour le milieu défloculant et la solution saturée de chaux, notées respectivement S_{ext} et S_{bas} .

Le paramètre "a" correspond à la réduction de la surface externe lorsqu'on passe du milieu défloculant à la solution saturée de chaux :

$$a = \frac{S_{ext} - S_{bas}}{S_{ext}}$$

avec : S_{ext} , surface externe en milieu défloculant (en m²/g),

S_{bas} , surface externe en solution saturée de chaux (en m²/g).

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
S_{ext} (m ² /g)	0,64	0,64	0,68	1,06	0,84	0,96
S_{bas} (m ² /g)	0,53	0,53	0,6	0,63	0,58	0,23
a (%)	17%	17%	10%	41%	31%	76%

Tableau (49) :

Surface externe des métakaolins dans une solution saturée de chaux

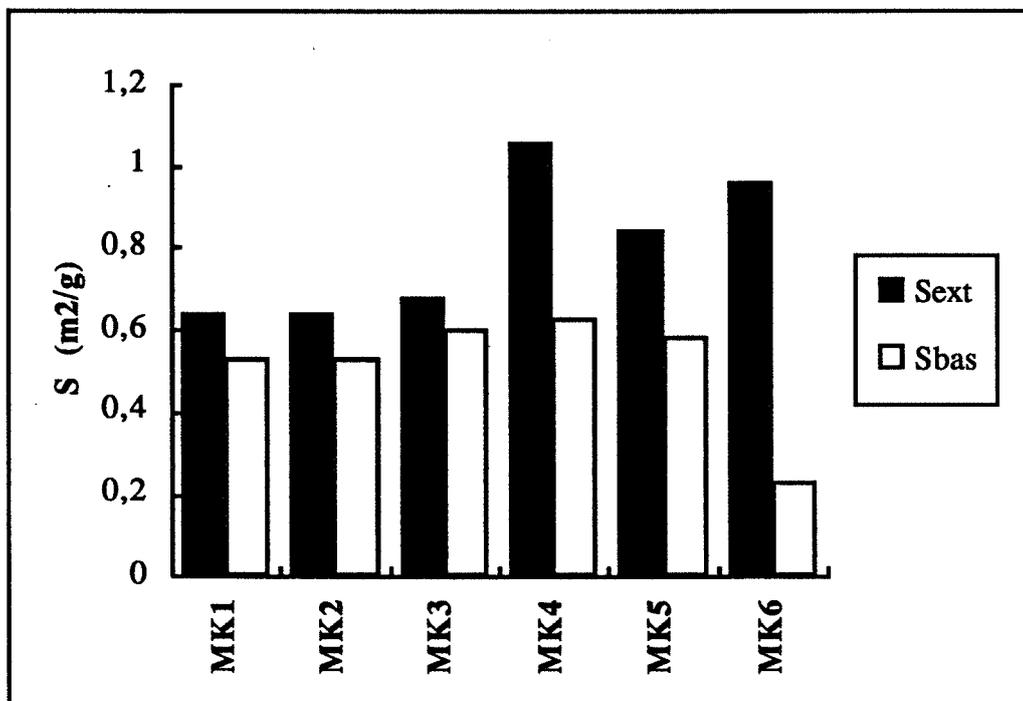


Figure {94} :

Surface externe des métakaolins dans une solution saturée de chaux

La solution saturée de chaux est un milieu flocculant qui contribue à des modifications importantes de la distribution granulométrique des métakaolins:

- entre 10 et 20% de réduction de surface externe pour les métakaolins grossiers,
- entre 30 et 80% de réduction de surface externe pour les métakaolins fins.

Il est à noter que la réduction la plus spectaculaire de la surface externe est observée pour le métakaolin MK6 constitué exclusivement d'agglomérats poreux de plaquettes submicroniques. Ce métakaolin issu par traitement thermique du kaolin K6 est, aussi, celui qui a subi la plus forte agglomération pendant le traitement thermique.

Le phénomène de floculation dans la solution saturée de chaux est instantané (mesure à deux minutes) et va modifier fortement l'indice d'agglomération "f" du métakaolin qui augmente (voir tableau (50)). Le nouvel indice est noté f_{bas} :

$$- f_{bas} = (1 - S_{ext}) / S_{totale} = (1 - S_{bas}) / S_{BET}$$

avec : S_{bas} , surface externe estimée à partir de la distribution granulométrique en solution saturée de chaux,

S_{BET} , surface obtenue à partir de l'isotherme d'adsorption BET.

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
f (%)	91,9	92,5	94,8	92,5	93,7	95,2
f_{bas} (%)	93,4	93,4	95,4	95,5	95,5	98,9

Tableau (50) : Indice d'agglomération des métakaolins dans une solution saturée de chaux

1.3.2 Taux d'avancement et indice d'agglomération

Comme pour les essais statiques à 20°C, on va tenter de corréler le taux d'avancement de la réaction à vingt-quatre heures " ζ " et l'indice d'agglomération " f_{bas} ".

Les valeurs de " ζ " et " f_{bas} " exprimées en % sont présentées dans le tableau (50 bis).

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
ζ (%)	80	70	69	64	55	50
f_{bas} (%)	93,3	93,9	95,4	95,5	95,6	98,9

Tableau (50 bis) :

**Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération :
essai dynamique 100°C**

On a représenté sur la figure {95}, l'évolution du taux d'avancement en fonction de l'indice d'agglomération. On retrouve une relation linéaire décroissante. La corrélation est moins bonne que pour l'essai en pâte de chaux à 20°C, le coefficient de corrélation n'est que de 0,88 au lieu de 0,96. Toutefois, elle permet de vérifier la tendance observée dans la pâte pour des domaines d'agglomération plus élevés ($0,95 < f_{bas} < 0,99$).

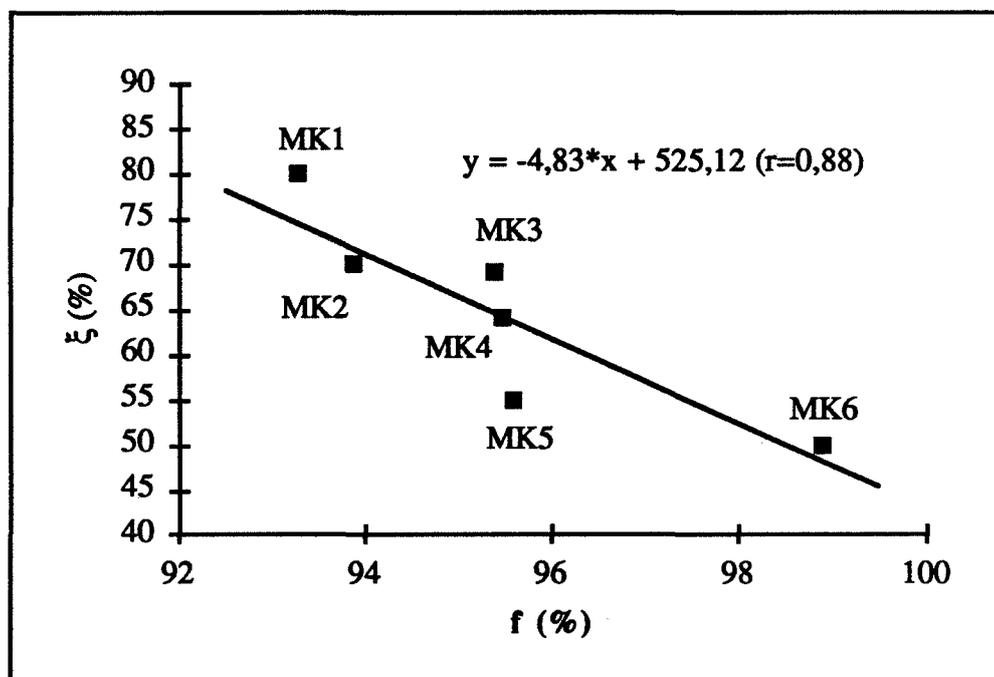


Figure {95} :

**Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération :
essai dynamique 100°C**

1.4 Essai statique à 100°C

Contrairement aux essais statiques à 20°C et à l'essai dynamique à 100°C pour lesquels on a réalisé un suivi dans le temps de la réactivité pouzzolanique, on n'a mesuré, pour l'essai statique à 100°C, que la réactivité à sept jours. Aussi, nous ne pouvons pas affirmer qu'à cette date la réaction pouzzolanique est bloquée.

On a représenté dans le tableau (51) et la figure {96} les valeurs du taux d'avancement à sept jours de la réaction pouzzolanique en fonction de l'indice d'agglomération.

	MK1	MK2	MK3	MK4	MK5	MK6
ζ (%)	46	45	40	51	40	41
f (%)	91,9	92,5	94,8	92,5	93,7	95,2

Tableau (51) :

**Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération :
essai statique 100°C**

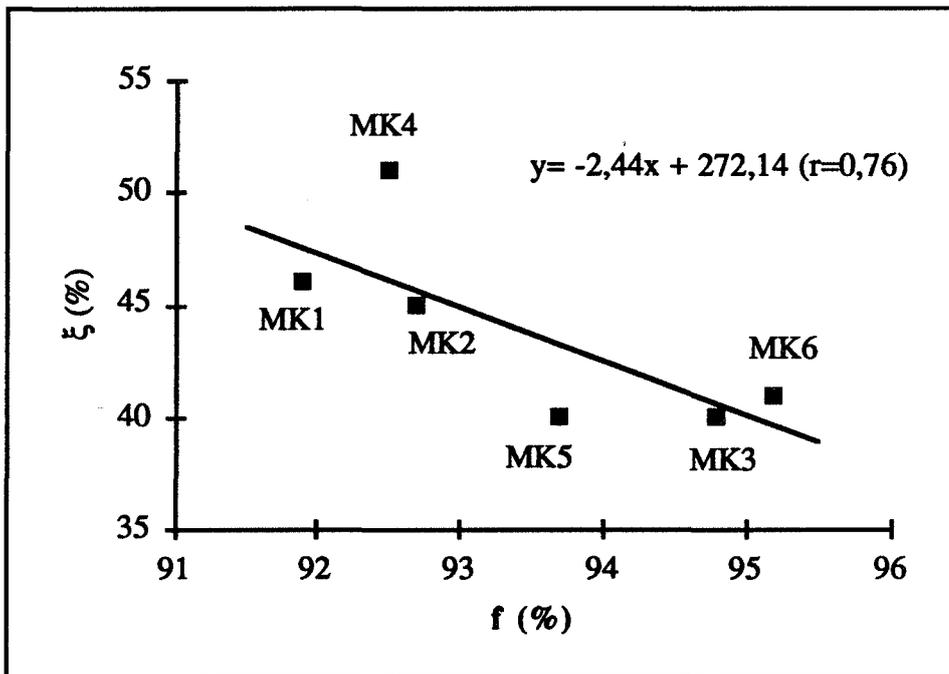


Figure {96} :

Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération :
essai statique 100°C

Comme pour les essais statiques à 20°C à cent vingt jours et l'essai dynamique à 100°C à vingt quatre heures, le taux d'avancement à sept jours est une fonction décroissante de l'indice d'agglomération. Le caractère linéaire de la fonction est beaucoup moins marqué, le coefficient de corrélation n'est que de 0,76.

Ce mauvais coefficient de corrélation est surtout dû au métakaolin MK4 pour lequel la réactivité mesurée semble trop élevée. Or ce métakaolin présente la surface externe initiale la plus élevée (1,06 m²/g environ) :

pour des taux d'avancement de la réaction "moyens" compris entre 40 et 50% environ, le taux d'avancement de la réaction pouzzolanique n'est pas une fonction de la seule variable indice d'agglomération mais dépend encore de la surface externe initiale du métakaolin. Après sept jours de réaction, la réaction pouzzolanique pour l'essai statique à 100°C n'est pas encore bloquée.

1.5 Conclusion

Pour les essais qui présentent à long terme des taux d'avancement de la réaction pouzzolanique élevés et pour lesquels on a constaté un blocage cinétique, on a mis en évidence de fortes corrélations entre l'indice d'agglomération et le taux d'avancement de la réaction :

plus la proportion de surface interne du métakaolin désaggloméré est élevée plus le taux d'avancement à long terme est faible.

On a représenté sur la figure {97} les différents résultats obtenus pour les six métakaolins dans les essais statiques à 20°C et l'essai dynamique à 100°C.

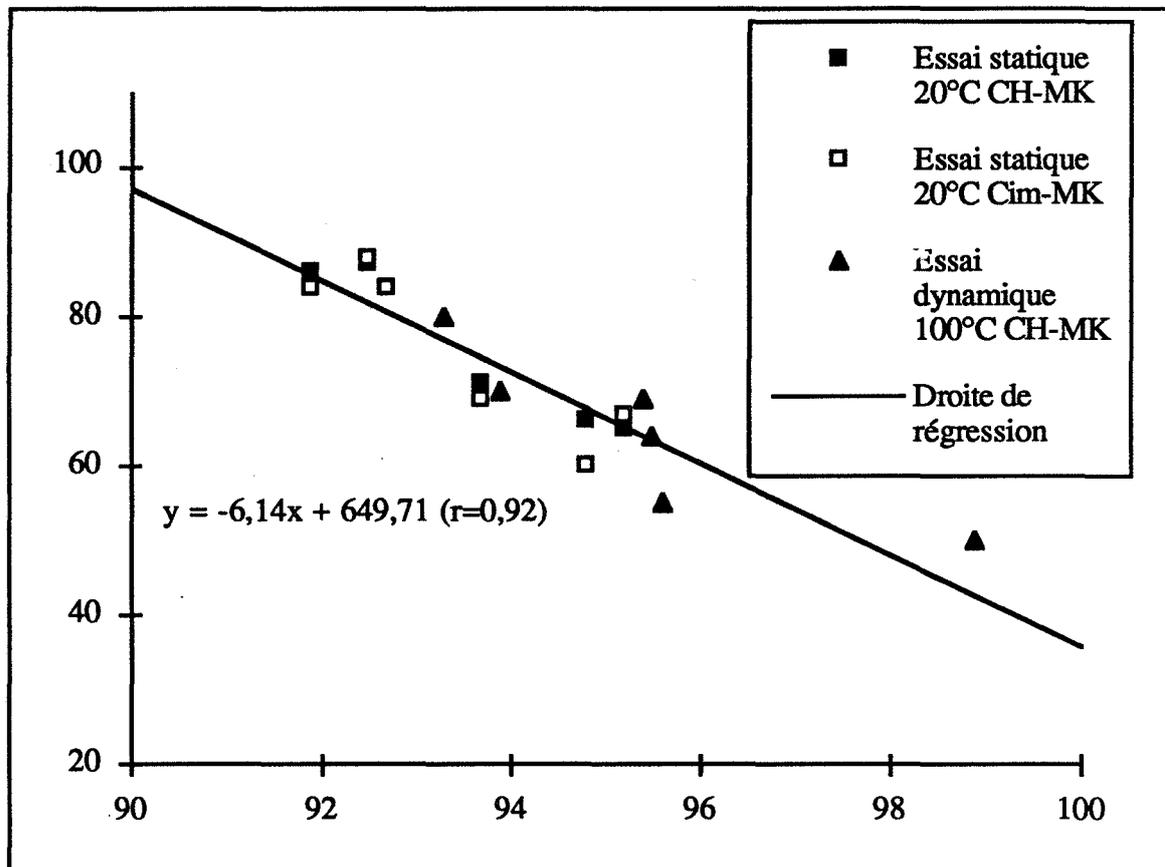


Figure {97} :

**Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération :
essais statiques 20°C - essai dynamique 100°C**

Le bon coefficient de corrélation obtenu ($r=0,92$) nous conduit à proposer une relation qui régit l'évolution du taux d'avancement à long terme en fonction de l'indice d'agglomération. Cette relation qui est indépendante, dans une large mesure de la nature de l'essai, peut se mettre sous la forme :

$$\xi(f) = \frac{\xi(X) - \xi(100)}{(100 - f)} (100 - f) + \xi(100) \quad (\xi \text{ et } f \text{ en } \%)$$

avec : X = indice d'agglomération pour lequel on obtient un taux d'avancement de 100%,
 $\xi(100)$ = taux d'avancement pour des métakaolinites pour lesquelles l'essentiel de la surface s' exprime sous forme de surface interne ($S_{\text{tot}} \sim S_{\text{int}} \gg S_{\text{ext}}$)

Les valeurs limites X et $\xi(100)$ sont obtenues en extrapolant l'équation obtenue à partir de la régression linéaire, on trouve :

- X ~ 90% : les métakaolinites qui présentent après désagglomération des indices inférieur ou égal à 90% devraient réagir totalement dans des milieux en excès de chaux ou de portlandite.

- $\xi(100) = 36\% \sim 40\%$: les métakaolinites qui présentent après désagglomération des indices proche de 100% (métakaolinite très agglomérée) ne pourront réagir qu'à 40% environ dans des milieux en excès de chaux ou de portlandite.

Finalement, le taux d'avancement de la réaction pouzzolanique à long terme dans des milieux en excès de chaux ou de portlandite est une fonction linéaire décroissante de l'indice d'agglomération, on obtient :

$$\begin{array}{lll} \xi(f) = 6(100-f) + 40 & \text{pour} & 90\% < f < 100\% \\ \xi(f) = 100 & \text{pour} & f < 90\% \\ (\xi \text{ et } f \text{ en } \%) & & \end{array}$$

III-2 2 REACTION POUZZOLANIQUE EN EXCES DE CHAUX : TAUX D'AVANCEMENT DE LA REACTION A COURT TERME

2.1 Introduction

Afin d'étudier la réaction pouzzolanique à court terme de la métakaolinite en excès de chaux, on a sélectionné trois métakaolins MK1, MK4 et MK5 qui diffèrent par les valeurs de leur surface externe et de leur surface totale (tableau (52)) :

	MK1	MK5	MK4
Stot (m2/g)	8	13	14
Sext (m2/g)	0,64	0,84	1,06

Tableau (52) Surfaces des métakaolins MK1, MK5 et MK4

- la surface totale donne le classement suivant : MK4 et MK5 sont équivalents, MK1 est un produit plus "grossier".

- la surface externe donne le classement suivant : MK4 est le produit le plus "fin", MK1 le plus "grossier" et MK5 est un produit intermédiaire.

Pour chacun de ces métakaolins on a mesuré la réactivité pouzzolanique en pâte de chaux à 20°C à 7, 28 et 120 jours. On cherchera à vérifier si les réactivités à 7 jours sont, comme les réactivités à 120 jours, corrélées au niveau d'agglomération ou si plutôt elles sont liées aux variables extensives de surface (surface externe ou surface totale).

2.2 Réactivité pouzzolanique à court terme : essai statique 20°C

2.2.1 Cinétique de combinaison de chaux

On a représenté sur le tableau (53) et la figure {98} les cinétiques de combinaison de chaux des métakaolins MK1, MK4 et MK5. La réactivité pouzzolanique est représentée sous la forme de la réactivité spécifique " M_{CaO}^* " exprimée en gramme de chaux combinée par gramme de métakaolinite :

$$M_{CaO}^* = \frac{M_{CaO}}{X} \quad [\text{g de Ca(OH)}_2 \text{ par g de AS}_2]$$

avec : M_{CaO} = quantité de chaux combinée par gramme de métakaolin, (g de Ca(OH)₂ par g de MK)

X = pourcentage massique de métakaolinite dans le métakaolin (%).

On rappelle que :

$$-M_{CaO} = \frac{(0,5 (M_e - Dm_3) * 0,92 - M) 74}{0,5(M_e - Dm_3) 56}$$

$$-M = M_1 + M_2 = Dm_1 \frac{56}{18} + Dm_2 \frac{56}{44}$$

avec: Dm1 = perte de masse de la chaux,

Dm2 = perte de masse de la calcite,

Me = masse de l'échantillon,

Dm3 = perte de masse entre 20 et 1000°C,

56 = Masse molaire de CaO (en g),

44 = Masse molaire de CO₂ (en g),

18 = Masse molaire de H₂O (en g),

74 = masse molaire de Ca(OH)₂ (en g),

0,5 = pourcentage massique de CaO et de métakaolin dans le mélange initial ,

0,92 = pourcentage massique de CaO dans la chaux commerciale utilisée.

MK	MK1	MK5	MK4	MK1	MK5	MK4	MK1	MK5	MK4
jours	7j	7j	7j	28j	28j	28j	120j	120j	120j
Me (mg)	39,76	46,12	40,42	39,1	45,5	40,18	40,6	40,54	40,68
Dm3 (mg)	6,4	9,54	8,53	8,67	12,39	9,9	11,12	10,6	11
Dm1 (mg)	3,67	2,78	2,4	1,65	0,83	1,16	1,18	1,33	1
Dm2 (mg)	1	2,78	1,47	1,13	2,3	0,91	1,15	0,56	0,64
M _{CaO} mg de Ca(OH) ₂ par g de MK	210	335	442	640	780	800	750	790	880
X (%)	66	84	76	66	84	76	66	84	76
M _{CaO} * mg de Ca(OH) ₂ par g de AS ₂	318	399	582	967	929	1052	1136	940	1157

Tableau (53) : Réactivité spécifique des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 :
essai statique 20°C

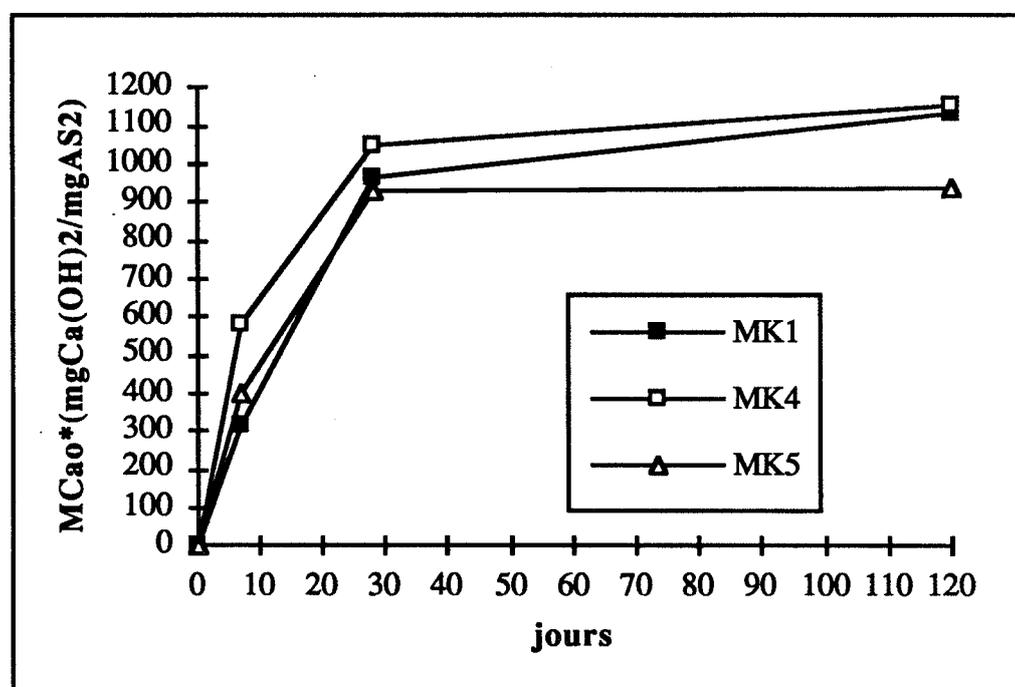


Figure {98} : Réactivité spécifique des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 :
essai statique 20°C

Sur la figure {98} on distingue deux types de courbes que l'on peut différencier à partir de l'étude de la réactivité à long terme (120 jours) que l'on a déjà corrélée à l'indice d'agglomération :

- les deux courbes relatives au métakaolin MK1 et MK4 qui sont caractéristiques des courbes de combinaison de chaux des métakaolinites présentant des réactivités à long terme élevées,
- la courbe du métakaolin MK5 caractéristique des courbes de combinaison de chaux des métakaolinites présentant des réactivités à long terme faibles.

Ce classement de réactivité basé sur l'étude à long terme n'est plus vrai à sept jours où le métakaolin MK5 vient s'intercaler entre les métakaolins MK1 et MK4. Il est donc, nécessaire de trouver des caractéristiques autres que l'indice d'agglomération pour expliciter le comportement à court terme de la métakaolinite.

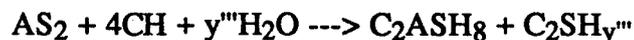
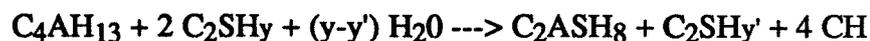
2.2.2 Réactivité pouzzolanique à sept jours : relations avec les surfaces.

2.2.2.1 Mesure du taux d'avancement de la réaction

La réaction pouzzolanique de la métakaolinite en pâte à 20°C et en excès de chaux met en jeu deux équilibres (A) et (B) dont un équilibre plus métastable (A) qui disparaît dans le temps au profit de (B) :



(A) : réaction à court terme



(B) : réaction à long terme

L'étude des courbes ATD-ATG à sept jours des mélanges chaux-métakaolinite des métakaolins MK1, MK3 et MK4 montre que les équilibres de précipitation à sept jours des trois métakaolinites ne sont pas les mêmes (voir figure {99}) :

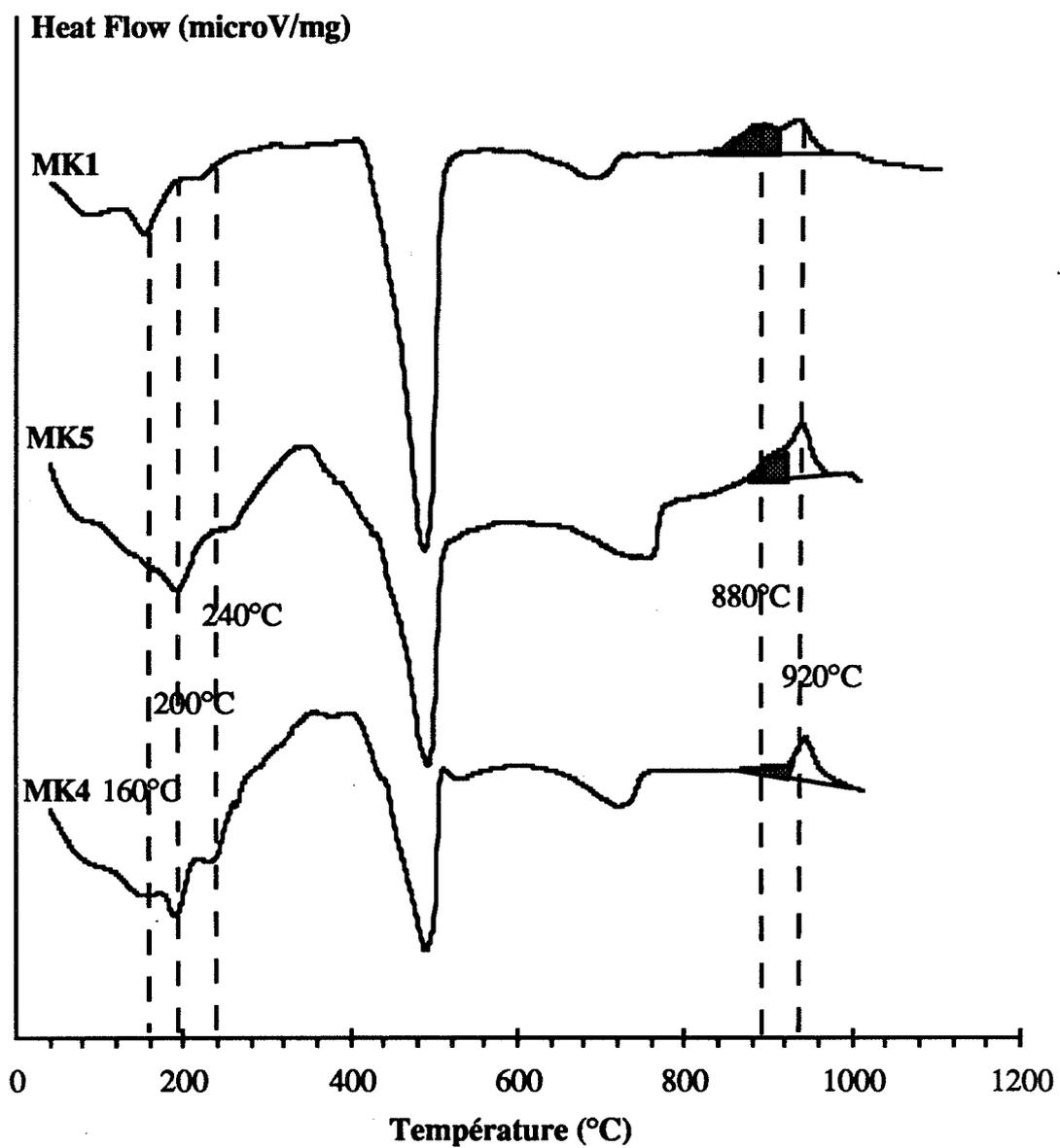


Figure {99} : Courbes ATD-ATG à sept jours des mélanges MK1-chaux, MK4-chaux et MK5-chaux : essai statique 20°C

- le métakaolin MK1 présente une courbe ATD plutôt caractéristique de la réaction pouzzolanique à court terme et de l'équilibre (A). On distingue :

- un pic endothermique centré sur 80°C. Ce pic peut correspondre à la fois à un départ d'eau "physisorbée" qui n'a pu être éliminée par le séchage "acétone-éther", mais aussi à une déshydratation de gel CSH peu structuré :

- un pic endothermique bien défini à 150°C accompagné d'un pic à 230°C qui représente la double décomposition du C_4AH_{13} .

- deux pics exothermiques dits de recristallisation situés à 880°C et 920°C.

- les métakaolin MK5 et surtout MK4 présentent une courbe ATD plutôt caractéristique de la réaction pouzzolanique à long terme et de l'équilibre (B). On distingue :

- un nouveau pic endothermique à 200°C caractéristique de la décomposition de la géhénite hydratée (C_2ASH_8).

- un seul pic de recristallisation situé à 930°C environ.

Toutefois l'équilibre (A) n'a pas complètement disparu, les pics caractéristiques de la double décomposition du C_4AH_{13} sont encore marqués (métakaolin MK5).

Le taux d'avancement de la réaction pouzzolanique " ξ " est égal au rapport de la quantité de chaux réellement combinée par un gramme de métakaolinite sur la quantité de chaux que peut combiner un gramme de métakaolinite suivant les équilibres (A) et (B) :

$$\xi = \frac{M_{CaO}^*}{2,66} \text{ (équilibre (A))}$$

[ξ en % de métakaolinite réactive]

$$\xi = \frac{M_{CaO}^*}{1,33} \text{ (équilibre (B))}$$

Comme il est très difficile de doser la proportion d'équilibre (A) par rapport à l'équilibre (B), on va être amené à faire des simplifications pour évaluer les taux d'avancement :

- l'équilibre de précipitation de la métakaolinite MK1 est de type (A).

- les équilibres de précipitation des métakaolinites MK4 et MK5 sont de type (B).

Cette simplification nous conduit à surestimer le taux d'avancement de la métakaolinite MK5.

Les taux d'avancement de la réaction pouzzolanique à sept jours pour les métakaolinites MK1, MK4 et MK5 sont présentés dans le tableau (54).

	MK1	MK5	MK4
Equilibre prépondérant	A	A	B
ξ (%)	12	30	44

Tableau (54) :

**Taux d'avancement à sept jours des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 :
essai statique à 20°C**

2.2.2.2 Taux d'avancement à court terme et surface

Les figures {100} et {101} représentent le taux d'avancement de la réaction à sept jours en fonction de la surface externe et de la surface totale des métakaolins.

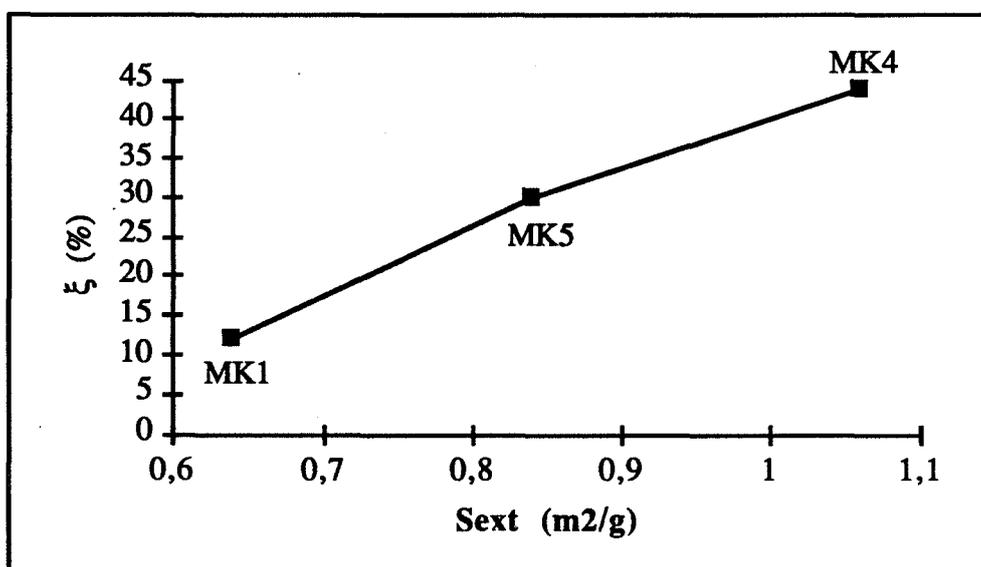


Figure {100} :

**Corrélation entre le taux d'avancement à sept jours
et la surface externe des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 :
essai statique à 20°C**

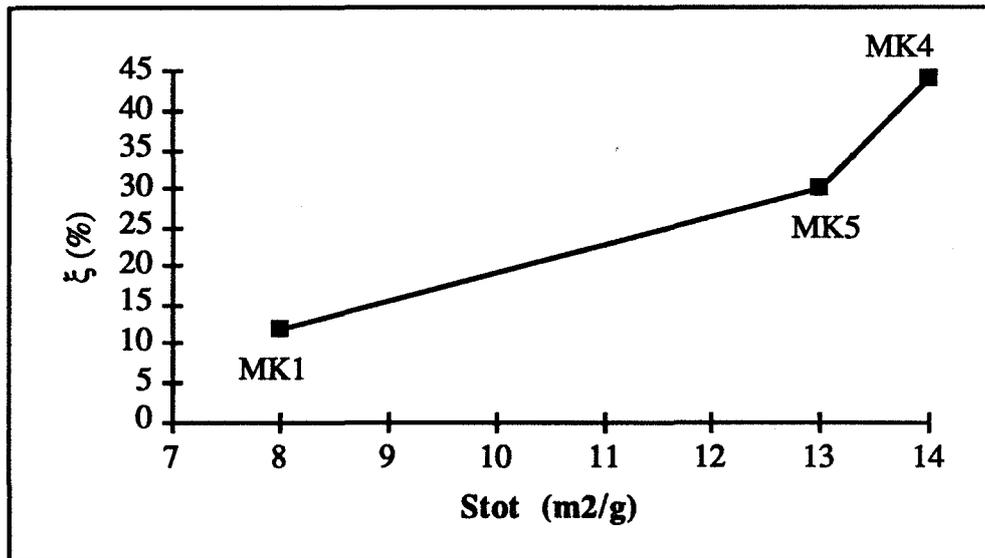


Figure {101} :
Corrélation entre le taux d'avancement à sept jours
et la surface totale des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 :
essai statique à 20°C

Des deux classements de réactivité basés sur la mesure de la "finesse initiale" du métakaolin, c'est celui relatif à la surface externe qui est le plus cohérent. D'après ce classement, c'est bien le produit "MK4" initialement le plus fin qui aura la réactivité à sept jours la plus élevée et qui, de plus, présente un équilibre de précipitation caractéristique d'un comportement à long terme.

2.3 Conclusion

La réactivité à court terme de la métakaolinite dans les pâtes de chaux à 20°C est directement reliée à la variable surface externe : plus la finesse initiale du métakaolin est élevée, plus la réactivité à court terme est importante.

Ce résultat montre que :

- la réaction pouzzolanique à court terme n'est pas limitée par des processus de transfert à travers une "couche de cendre".
- le front de précipitation va se propager de la surface du grain vers l'intérieur en "empruntant" le réseau poreux de l'agglomérat. Il n'y a pas de transfert rapide préalable de la solution saturée en chaux dans l'agglomérat poreux, sinon on aurait trouvé une relation directe entre le taux d'avancement de la réaction (quantité de métakaolinite dissoute) et la surface totale de la poudre.

L'étude minéralogique des hydrates formés à sept jours dans des pâtes de chaux à 20°C pour les métakaolins MK1, MK2 et MK3 confirme l'existence d'un équilibre métastable ($C_4AH_{13}-C_2SH$) qui précipite initialement et qui se transforme, par la suite, en l'équilibre ($C_2ASH_8-C_2SH$) en "relarguant" deux moles de $Ca(OH)_2$.

Les pâtes à sept jours vont contenir les deux équilibres dont les proportions relatives seront dépendantes du degré de finesse du métakaolin.

III-2 CONCLUSION

On a identifié deux types de régime cinétique pour la réaction pouzzolanique entre la chaux et la métakaolinite pour des systèmes en excès de chaux:

- ✗ - un régime à long terme caractérisé par la pénétration ~~du front~~ du front réactionnel à l'intérieur de l'agglomérat poreux pour lequel le taux d'avancement de la réaction pouzzolanique est une fonction linéaire décroissante de l'indice d'agglomération "f". Ce régime a été mis en évidence pour tous les essais de réactivité pouzzolanique définis dans la deuxième partie.

- un régime à court terme pour lequel le taux d'avancement de la réaction pouzzolanique est une fonction croissante de la surface externe initiale du métakaolin. Ce régime n'a été étudié que pour les pâtes de chaux à 20°C.

Le passage du régime à court terme au régime à long terme se fait pour une valeur donnée du taux d'avancement qui correspond à la valeur théorique du taux d'avancement à long terme des Métakaolins totalement agglomérés ($\xi(f) \rightarrow 40\%$ quand $f \rightarrow$ vers 100).

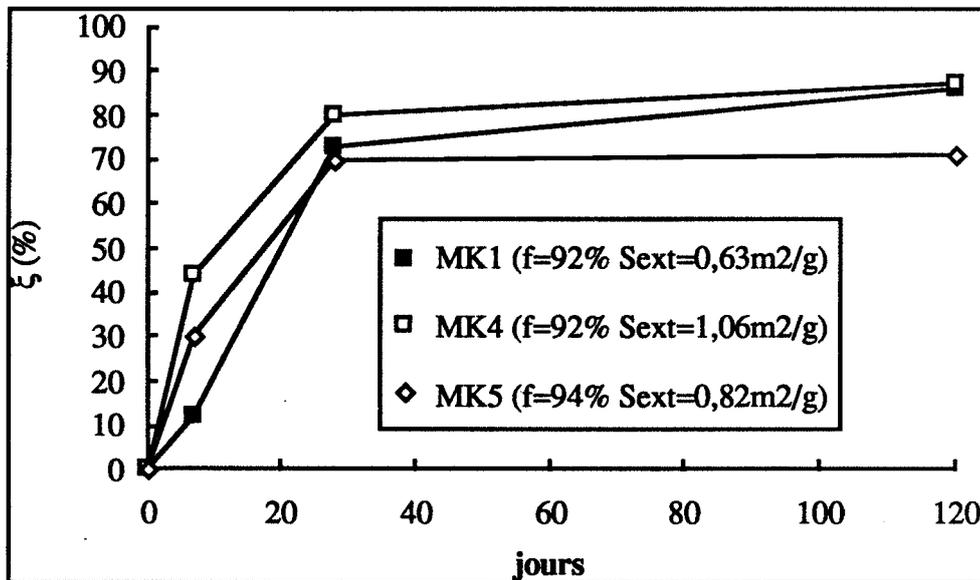
Pour illustrer la succession de ces deux régimes cinétiques, on a représenté l'évolution du taux d'avancement de la réaction pouzzolanique entre la métakaolinite et la chaux dans des pâtes à 20°C pour les trois métakaolins MK1, MK4 et MK5 (voir tableau (55) et figure {102}).

Les taux d'avancement ont été calculés en faisant les hypothèses suivantes :

- pour les métakaolinites MK4 et MK5, c'est l'équilibre (B) qui est prépondérant à 7, 28 et 120 jours,
- pour la métakaolinite MK1, c'est l'équilibre (A) qui est prépondérant à sept jours et l'équilibre (B) qui est prépondérant à 28 et 120 jours.

MK	MK1	MK5	MK4	MK1	MK5	MK4	MK1	MK5	MK4
jours	7j	7j	7j	28j	28j	28j	120j	120j	120j
Equilibre prépondérant	A	B	B	B	B	B	B	B	B
ξ (%)	12	30	44	73	70	80	85	71	87

**Tableau (55) : Taux d'avancement des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 :
essai statique à 20°C**



**Figure {102}: Taux d'avancement des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 :
essai statique à 20°C**

Le métakaolin le "plus réactif" est le métakaolin MK4 qui présente la surface externe initiale la plus grande et l'indice d'agglomération le plus faible.

Le métakaolin MK1 a une bonne réactivité à long terme car il est peu aggloméré, par contre sa réactivité à court terme est limitée par une surface externe trop faible.

Le métakaolin MK5 a un mauvais comportement à long terme car il est très aggloméré par contre sa surface externe initiale est suffisamment élevée pour lui conférer une bonne réactivité à court terme.

CONCLUSION GENERALE

Nous avons examiné des corrélations entre la réactivité pouzzolanique des métakaolinites et les caractéristiques minéralo-gitologiques de kaolinites. Deux types de caractéristiques ont été particulièrement étudiées :

- des caractéristiques dimensionnelles comme les distributions granulaires et les surfaces externes et totales des kaolinites et des métakaolinites,
- des caractéristiques structurales comme le degré de cristallinité de la kaolinite et le degré de désordre de la métakaolinite.

La caractérisation des kaolins nous a permis de mettre en évidence le risque d'ambivalence entre la dimension des plaquettes de kaolinite et leur degré de cristallinité :

les kaolinites résultant de processus d'altération résiduels sont constituées de plaquettes polymicroniques bien cristallisées alors que les kaolinites qui ont subi un transport et de fortes transformations diagénétiques sont constituées de plaquettes microniques voire submicroniques mal cristallisées.

On note, toutefois, une exception : le kaolin primaire K3 qui contient une proportion élevée de plaquettes submicroniques.

La caractérisation de la "finesse" des kaolins et les différences entre la surface externe et la surface totale de la poudre nous ont amené à définir un indice d'agglomération du kaolin qui correspond au rapport entre la surface interne et la surface totale.

La transformation kaolinite-métakaolinite n'induit pas seulement des modifications structurales (transition kaolinite-métakaolinite) mais modifie ,aussi, fortement la granulométrie et contribue à perpétuer l'ambivalence entre la structure et la dimension. La calcination du kaolin provoque un phénomène d'agglomération des plaquettes de kaolinites et conduit à la formation d'agglomérats poreux de plaquettes : la surface externe de la poudre diminue alors que la surface totale est conservée. Cette agglomération est d'autant plus marquée que le kaolin de départ est riche en plaquettes submicroniques.

Une désagglomération permet de restituer tout ou partie de la surface externe du kaolin. Le métakaolin désaggloméré dont on va mesurer la réactivité pouzzolanique présente un niveau d'agglomération qui sera fonction de l'indice d'agglomération du kaolin de départ, de l'indice d'agglomération du métakaolin et de "l'efficacité" du traitement de désagglomération: plus le kaolin de départ est riche en plaquettes submicroniques plus le métakaolin présentera après désagglomération un niveau élevé d'agglomération .

La caractérisation minéralogique des produits de la réaction pouzzolaniques dans le système chaux-métakaolinite et les résultats de la bibliographie ([6][11]) nous permettent de proposer la séquence de réaction suivante pour des systèmes chaux-métakaolinite à 20°C en excès de chaux :

- aux temps courts, la réaction entre la chaux et la métakaolinite donne l'aluminate tétracalcique hydraté et des gels silico-calciques de type II (rapport stoechiométrique CaO/SiO₂ voisin de 2) :



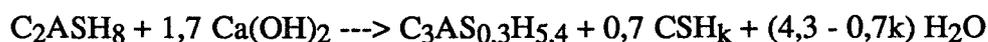
- aux temps intermédiaires, on assiste au fur et à mesure que la chaux est combinée à la disparition de l'aluminate tétracalcique hydraté au profit de la gélnite hydratée :



Il s'instaure alors un nouvel équilibre pour la réaction pouzzolanique dont les produits sont, en présence d'un excès de chaux, la gélnite hydratée et des gels silico-calciques hydratés de type II :

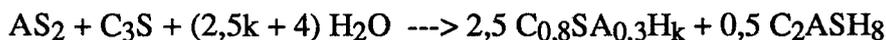


Pour des temps longs et en présence d'un excès de chaux, la gélnite hydratée et les gels silico-calciques hydratés métastables pourraient évoluer vers les phases d'équilibres déterminées grâce à l'essai dynamique à 100°C, que sont : un hydrogrenat à 0,3 mole de silice et un gel silico-calcique hydraté de type I (rapport stoechiométrique CaO/SiO₂ voisin de 1) :



L'examen des mélanges ciment-métakaolin nous a amené à distinguer les ciments "forts producteurs de portlandite" qui conduisent à un excès de portlandite conséquence d'un phénomène de nucléation sur les grains de métakaolinites. Cette nucléation hétérogène crée des associations locales entre la portlandite "automorphe" et la métakaolinite.

L'hydratation préalable du silicate tricalcique en portlandite et en gels silico-calciques hydratés de type I impose les produits de la réaction pouzzolanique entre la métakaolinite et le C₃S en milieu aqueux. Les produits de la réaction sont des gels silico-calciques hydratés de type I dont on suppose qu'ils sont substitués en aluminium et la gélnite hydratée :



A cette réaction pouzzolanique précoce se superpose pour des ciments "forts producteurs" de portlandite, une réaction pouzzolanique tardive entre la métakaolinite et la portlandite "automorphe".

La détermination des équilibres de réactions pouzzolaniques dans les systèmes chaux-métakaolin et ciment métakaolin en excès de chaux ou de silicate tricalcique, nous a permis de calculer le taux d'avancement de la réaction pouzzolanique. Pour tous les essais de réactivité, on constate à terme un blocage de la réaction pouzzolanique : toute la métakaolinite n'a pas réagi alors que l'on est en excès de chaux ou de portlandite.

Le taux d'avancement à court terme se corrèle à la surface externe du métakaolin et non pas à sa surface totale.

Le taux d'avancement à long terme ne se corrèle pas aux variables structurales comme le niveau de cristallinité de la kaolinite et le coefficient de désordre de la métakaolinite. Par contre, on obtient une excellente corrélation entre le taux d'avancement à long terme et l'indice d'agglomération du métakaolin désaggloméré : le taux d'avancement à long terme est une fonction linéaire décroissante de l'indice d'agglomération.

Ces deux résultats montrent que le front de précipitation se déplace de l'extérieur vers l'intérieur de l'agglomérat en empruntant son réseau poreux. La fermeture de la porosité intra-granulaire par les produits de la précipitation conduit, à terme, à un blocage de la réaction.

La proportion de métakaolin dans des formulations à base de ciment étant limitée pour des raisons rhéologiques (difficulté de mise en oeuvre) mais aussi économiques (matière première coûteuse) à 20% environ, un métakaolin efficace à court terme (surface externe élevée) et à long terme (indice d'agglomération faible) sera obtenu à partir d'un kaolin constitué de plaquettes microniques auquel on aura fait subir un double traitement de calcination-désagglomération.

Dans la perspective où l'emploi de super-plastifiant permettrait d'incorporer couramment des proportions de métakaolin supérieures à 40% dans des formulations à base de ciment, il serait intéressant de vérifier, si pour des systèmes chaux-métakaolin et ciment-métakaolin où le réactif en excès serait la pouzzolane, le classement de réactivité proposé dans ce travail est toujours valide.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Sersale R., "Structure et caractérisation des pouzzolanes et des cendres volantes", 7ème Cong. Ind. Ciments, Paris 1980, Chap IV-1, 5-6, Septima Ed.(1980)
- [2] Vénuat M. , "La pratique des ciments mortiers et bétons", 81-83, Edition du moniteur, (1989)
- [3] Dron R., "Mécanisme de la prise du laitier granulé sous activation alcaline", Thèse de Docteur Ingénieur, Université Paris VI, 122 p, (1973)
- [4] Dron R., "Les pouzzolanes et la pouzzolanité", Rev. Mat. Constr. Trav. Publ., janv févr, 27-30, (1975)
- [5] De-Silva P.S., Glasser F.P., "Pozzolanic activation of metakaolin", Adv. Cem. Res., 16 (4), 167-178, (1992)
- [6] De-Silva P.S., Glasser F.P., "Phase relations in the system CaO-Al₂O₃-SiO₂-H₂O relevant to metakaolin - calcium hydroxyde hydration", Cem. Concr. Res., 23, 627-639, (1993)
- [7] Dejean J., "Composites ciment-verre E : amélioration de la durabilité par ajout de métakaolin ", Thèse de doctorat , Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 182 p, (1989)
- [8] Martin Calle S., "Pouzzolanité d'argiles thermiquement activées : influence de la minéralogie et des conditions de calcination", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 211 p, (1989)
- [9] Campo M., "Milieux poreux et modification de la porosité : influence de l'incorporation de fines minérales et organiques dans les matrices cimentaires", Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, 178 p, (1993)
- [10] Srinivasan N.R., "Probable factors governing pozzolanic action", J. Sc. Ind. Research, 15 A, 500-504, (1956)
- [11] Measson M., "Etude de l'activité pouzzolanique de matériaux naturels traités thermiquement, en vue de la réalisation de liants hydrauliques", Thèse de troisième cycle, université Paul Sabatier de Toulouse, 207 p, (1993)

- [12] Ambroise J., "Elaboration de liants pouzzolaniques à moyenne température et étude de leurs propriétés physico-chimiques et mécaniques", Thèse de Doctorat d'Etat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 165 p, (1984)
- [13] Murat M., Bachiorrini A., "Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydraulicité du métakaolin", Bull Minéral, 105, 543-555, (1982)
- [14] Caillère S., Hénin S., Rautureau M., "Minéralogie des argiles", Tomes 1 et 2, Inra Actualités scientifiques et agronomiques, Masson Paris, (1982)
- [15] Bayley S.W., "Polymorphism of the kaolin minerals", Am Mineral., 48, 1196-1209, (1963)
- [16] Costanzo P.M., Giese R.F., Lipsicas Jr and M., "Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. I the static structure", Clays and Clay Miner., 5 (32), 419-428, (1984)
- [17] Straley C., Costanzo P.M., Giese R.F., "Static and dynamic structure of water in hydrated kaolinites. II the dynamic structure", J. Colloid Interface Sci., 1 (107), 221-230 , (1985)
- [18] Brindley G. W., Robinson K. , "XRD study of some kaolinitic fire-clays", Trans. Brit. Ceram. Soc., 46, 49-62, (1947)
- [19] Murray H.H., "Structural variations of some kaolinites in relation to dehydrated hallosite", Am Mineral., 39, 97-108, (1954)
- [20] Plançon A., Tchoubar C., "Determination of structural defects in phyllosilicates by X-RAY powder diffraction -I principle of calculation of the diffraction phenomenon", Clays and Clay Miner., 25 , 430-435, (1977)
- [21] Plançon A., Tchoubar C., "Determination of structural defects in phyllosilicates by X-RAY powder diffraction -II nature and proportion of defects in natural kaolinites", Clays and Clay Miner., 25 , 436-450, (1977)
- [22] Plançon A., Giese R.F., Snyder R., Drits V.A., Bookin A.S., "Stacking faults in the kaolin-group minerals : defect structure of kaolinite", Clays and Clay Miner., 3 (37) , 203-210, (1989)

- [23] DeLuca S., Slaughter M., "Existence of multiple kaolinite phases and their relationship to disorder in kaolin minerals", *Am Mineral.*, 70, 149-158, (1985)
- [24] Keller W.D., Haenni R.P. , "Effect of micro-sized mixtures of kaolin minerals on properties of kaolinites", *Clays and Clay Miner.*, 6 (26) , 384-396, (1978)
- [25] Ermakoff P., Besson G., "Identification des défauts structuraux : rôle du fer -modélisation des diffractogrammes X", *Journées valorisation des ressources minérales 3-4 déc 91*, 439-460, (1991)
- [26] Plançon A., Zacharie C., "An expert system for the structural characterization of kaolinites", *Clay Miner.*, 25 , 249-260, (1990)
- [27] Mestdagh M., Herbillon A.J., Rodrigue L. Rouxhet P.G. "Evaluation du rôle du fer structural sur la cristallinité des kaolinites", *Bull Minéral*, 105, 457-466, (1982)
- [28] Brindley G.W., Chih-Chun Kao, Harrison J.L., Lipsicas M., Raythatha R., "Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites", *Clays and Clay Miner.*, 3 (34) , 239-249, (1986)
- [29] Hinckley D.N., "Variability in "cristallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina", *Clays and Clay Miner.*, 11 Nat Conf, 229-235, Pergamon Press, Oxford, (1963)
- [30] Petit S., Decarreau A., "Hydrothermal (200°C) synthesis and crystal chemistry of iron-rich kaolinite", *Clay Miner.*, 25, 181-196, (1990)
- [31] Aubouin J., Brousse R., Lehman J.P., "Précis de géologie. 1 Pétrologie", 266-275, Dunod Université, (1975)
- [32] Tardy Y., "Géochimie des altérations. Etude des arènes et des eaux de quelques massifs cristallins d'Europe et d'Afrique", *Mém. Serv. Carte géol. Alsace Lorraine*, 31, 199 p (1969)
- [33] Tardy Y., "Pétrologie des latérites et des sols tropicaux", 54, Masson, (1993)
- [34] Keller W.D., "Classification of kaolins exemplified by their textures in scan electron micrograph", *Clays and Clay Miner.*, 1 (26) , 1-20, (1978)

- [35] Cases J.M., Lietard O., Yvon J., Delon J.F., "Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées", *Bull Minér.*, 105, 439-455, (1982)
- [36] Ambroise J., Martin Calle S., Péra J., "Pozzolanic behavior of thermally activated kaolin", 4ème conf. inter. fly ash, silica fume, slag, natural pozzolans in concrete (Istanbul), S.P. 132-20, 730-748, (1992)
- [37] Camp T.R., *J. Sanit. Eng. Div., Am Soc Civ Eng.*, 95, 1210 (1969)
- [38] Chakraborty A.K., "Supplementary alkali extraction studies of 980°C-heated kaolinite by X-ray diffraction analysis", *J. Mater. Sci.*, 27, 2075-2082, (1992)
- [39] Okada K., Otsuka M., Otsuka J., "Characterization of spinel phase formed in the metakaolinite-mullite thermal sequence", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 69 (10), 251-253, (1986)
- [40] Sonuparlak B., Sarikaya M., Aksay A.I., "Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite to mullite reaction series", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 70 (11), 837-842, (1987)
- [41] Brown I.W.M., MacKenzie K.J.D., Bowden M.E., Meinhold R.H. , "Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigation by ²⁹Si and ²⁷Al solid state nuclear resonance : II high temperature formation of metakaolinite", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 68 (6), 298-301, (1985)
- [42] Jalajakumari B., Krishna Pillai P., Warriar K.G.K., Satyanarayana K.G., "Surface modification of kaolinite by controlled thermal treatment", *J. Mater. Sci. Lett*, 5, 865-868, (1986)
- [43] Jalajakumari B., Warriar K.G.K., Satyanarayana K.G., "Thermal dehydroxylation in surface modified kaolinite", *J. Mater. Sci.*, 24, 2653-2659, (1989)
- [44] Brindley G. W., Nakahira M., "The kaolinite-mullite reaction series: II metakaolin", *J. Amer. Ceram. Soc.*, 42 (7), 314-318, (1959)
- [45] Pampuch R., "Infrared study of thermal transformation of kaolinite and the structure of metakaolin", *Pr. Mineral*, 6, 53-70, (1965)

- [46] Leonard A.J., "Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence", J. Amer. Ceram. Soc., 60 (1-2) , 37-43, (1978)
- [47] Fripiat J.J., "Protonic structure of kaolinite during dehydroxylation studied by proton nuclear magnetic resonance", Dev Sedimentol, 35, 73-85, (1982)
- [48] Giese R.F., Datta P., "Hydroxyl orientation in kaolinite, dickite and nacrite", Am. Miner., 58 , 471-479, (1973)
- [49] Suitch P.R., " Mechanism for the dehydroxylation of the kaolinite, dickite and nacrite from room temperature to 455°C", J. Amer. Ceram. Soc., 69 (1) , 61-65, (1986)
- [50] MacKenzie K.J.D., Meinhold R.H., "Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigation by ^{29}Si and ^{27}Al solid state nuclear resonance : I metakaolinite", J. Amer. Ceram. Soc., 68 (6), 239-297, (1985)
- [51] Lambert J.F., Milman W.S., Fripiat J.J., "Revisiting kaolinite dehydroxylation : a ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study", J. Amer. Chem. Soc., 111, 3517-3522, (1989)
- [52] Murat M., Bachiarrini A., "Spectroscopie d'absorption infrarouge appliquée à la détermination de l'état de désorganisation des solides minéraux", Industrie Minérale-Mines et Carrières-les Techniques, novembre-décembre 1989, 17-22, (1989)
- [53] Le Roux, Zelwer, Dron, Salomon, "Ionic evolution of pore solution with alkali-reactivity", 9th Int. Conf. on Alkali-Reaction in concrete (London), Vol 2, 607-613, (1992)
- [54] Urhan S., "Alkali silica and pozzolanic reaction in concrete. Part 1 : interpretation of published results and hypotheses concerning the mechanism", j.c.c.r., 1 (17), 141-152, (1987)
- [55] Ambroise J., Maximilien S., Pera J., "Properties of metakaolin blended cements", Adv. Cem. Bas. Mat., 1, 161-168, (1994)
- [56] "Méthode Chappelle modifiée", Doc du CERILH, 4p
- [57] Jappy T.G., Glasser F.P., "Synthesis and stability of silica-substituted hydrogarnet $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_{3-x}\text{O}_{12-x}(\text{OH})_{4x}$ ", Adv. Cem. Res., 1 (4), 1-8, (1992)

[58] Glasser F.P.; "Theoretical and experimental study of degradation mechanism of cement in the repository environment", Contrat CCE N° FI 2W-CT.90-0035, rapport semestriel juillet 92, (1992)

[59] Benedetto P., Wetter L., Gaudon P., "Etude de la phase amorphe du métakaolin", rapport interne ENSTIMA, (1993)

[60] Zampieri V.A., "Mineralogy and activation and reaction mechanism of burnt clay pozzolans", Master Degree Dissertation, Universidade de Sao Paulo (Instituto de Geociencias), 191 p, (1989)

[61] Taylor H.F.W., "Structure et composition des hydrates", 7ème Cong. Ind. Ciments, Paris 1980, III-2, 99-104 , Septima Ed.(1980)

[62] Murat M., "Hydration reaction and hardening of calcinated clays and related minerals. II influence of mineralogical properties of the raw kaolinite on the reactivity of metakaolinite", Cem. Concr. Res., 13, 511-518, (1983)

[63] Murat M., Bachiorrini A., "Spectroscopie d'absorption infrarouge appliquée à la caractérisation de l'état d'amorphisation de la métakaolinite", C.R. Acad Sc., Sér. II, 303, 1783-1786, (1986)

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GENERALE

Figure {1} : Système hydroxyde de calcium-métakaolinite-eau [55°C-85°C] d'après De Silva et Glasser [6]

PARTIE I : CHAPITRE 1

Figure {2} : Feuille élémentaire de la kaolinite [14]

Figure {3} : Projection de la couche tétraédrique sur le plan de clivage [14]

Figure {4} : Projection de la couche octaédrique sur le plan de clivage [14]

Figure {5} : Position du site octaédrique vacant d'après Bailey [15]

Figure {6} : Feuille énantiomorphe [22]

Figure {7} : Signal RPE de la kaolinite d'après Mestdagh et all [27]

Figure {8} : Corrélation Fer structural - η_D d'après Mestdagh et all [27]

Figure {9} : Corrélation Index de Hinckley - Fer structural d'après Brindley et all [28]

Figure {10} : Relations entre les domaines de cohérence cristalline de la kaolinite et la teneur en fer structural d'après Ermakoff et Besson [25]

Figure {11} : règle d'altération différentielle des minéraux des granites d'après Tardy [32]

Figure {12} : Description d'un profil latéritique d'après Tardy [33]

Figure {13} : Diffractogrammes des kaolins K1, K2, K3

Figure {14} : Diffractogrammes des kaolins K1, K2, K3

Figure {15} : Index de Hinckley [29]

Figure {16} : Spectres infra-rouge de kaolinites d'après Brindley [28]

Figure {17} : Indice P2

Figure {18} : Courbe ATD d'une kaolinite

Figure {19} : Corrélation P2-A

Figure {20} : Distributions granulométriques en volume des kaolins K1, K2 et K3

Figure {21} : Distributions granulométriques en volume des kaolins K4, K5 et K6

Figure {22} : Distributions granulométriques en surface des kaolins K1, K2 et K3

Figure {23} : Distributions granulométriques en surface des kaolins K4, K5 et K6

PARTIE I : CHAPITRE 2

Figure {24} : Déshydroxylation de la kaolinite d'après Brindley et Nakahyra [44]

Figure {25} : Structure de la métakaolinite d'après Pampuch [45]

Figure {27} : Structure de la métakaolinite d'après Mac-Kenzie et all [50]

Figure {26} : Spectre RMN Al^{27} et Si^{29} de la kaolinite en fonction de la température d'après Mac-Kenzie et all [50]

Figure {28} : Schéma du four de calcination

Figure {29} : Distributions granulométriques en surface des kaolins K1, K2 et K3 et des métakaolins MK1, MK2 et MK3

Figure {30} : Distributions granulométriques en surface des kaolins K4, K5 et K6 et des métakaolins MK4, MK5 et MK6

Figure {31} : Distributions granulométriques en surface des kaolins K1 et K3 et des métakaolins désagglomérés MK1 et MK3

Figure {32} : Distributions granulométriques en surface du kaolin K6 et du métakaolin désaggloméré MK6

PARTIE II : PRESENTATION

Figure {33} : Schéma réactionnel de l'étape de dissolution

Figure {34} Schéma réactionnel de l'étape de précipitation

Figure {35}: Schéma de l'hydratation du C_3S

Figure {36}: Schéma de la réaction pouzzolanique précoce

Figure {37}: Schéma de la réaction pouzzolanique tardive

PARTIE II : CHAPITRE 1

Figure {38} : Courbes d'essai dynamique $100^\circ C$ des métakaolins MK1 et MK5

Figure {39} : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins :essai dynamique $100^\circ C$

Figure {39} : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins :essai dynamique $100^\circ C$

Figure {40} : Diagrammes de diffraction des résidus solides de l'essai dynamique $100^\circ C$: métakaolins MK1, MK2 et MK3

Figure {41} : Diagrammes de diffraction des résidus solides de l'essai dynamique $100^\circ C$: métakaolins MK1, MK2 et MK3

Figure {42} : Essai dynamique $100^\circ C$: Diagrammes ATD des six métakaolins

Figure {43} : droite de Vegard de la série des hydrogrossulaires d'après Jappy et Glasser [56]

Figure{44} : Essai dynamique $100^\circ C$: Courbes ATD-ATG de la décomposition thermique de l'hydrogrossulaire : métakaolin MK1

Figure {45} : Evolution de $f(L)$

Figure {46} : Gradients de concentration dans la couche limite de transfert

Figure {47} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique : essai dynamique à $100^\circ C$

Figure {48} : Système $CH-AS_2$ à $100^\circ C$ en excès de CH : essai dynamique

PARTIE II : CHAPITRE 2

Figure {49} : Courbe ATG du mélange chaux-métakaolin MK1 : essai statique à 100°C

Figure {50} : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins : essai statique 100°C

Figure {51} : Diagrammes de diffraction X des pâtes chaux-métakaolin : essai statique 100°C : métakaolins MK1, MK2, MK3

Figure {52} : Diagrammes de diffraction X des pâtes chaux-métakaolin : essai statique 100°C : métakaolins MK4, MK5, MK6

Figures {53} : Courbes ATD à sept jours des mélanges chaux-métakaolin : essai statique 100°C

Figure {54} : Essai statique 100 °C : Courbes ATD-ATG de la décomposition thermique de l'hydrogrossulaire : métakaolin MK1

Figure {55} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique : essai statique à 100°C

Figure {56} : Système CH-AS₂ 100°C: $7 < \left(\frac{CH}{AS_2}\right)_{mol} < 9$

Figure {57} : Evolution schématique jusqu'à deux ans de la proportion des phases hydratées d'un mélange chaux métakaolin à 20°C en excès d'eau d'après Measson [11].

Figure {58} : Evolution schématique jusqu'à deux ans de la proportion des phases hydratées d'une pâte chaux métakaolin à 20°C d'après Measson [11].

Figure {59} : Essai statique 20°C : Courbe ATD-ATG de la décomposition thermique de la chaux et de la calcite : métakaolin MK1

Figure {60} : métakaolin MK1 : % Ca(OH)₂ combinée : essai statique 20°C

Figure {61} : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins : essai statique 20°C

Figure {62} : Diffractogrammes à 2, 7, 28 jours : essai statique 20°C : métakaolin MK1

Figure {64} : Courbes ATD à 2, 7, 28 et 120 jours : essai statique 20°C

Figure {65} : Système CH-AS₂ 20°C : $4,7 < \left(\frac{CH}{AS_2}\right)_{mol} < 6$

Figure {66} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique : essai statique à 20°C

Figure {67} : Système CH-AS₂ à 100°C et 20°C : $4,7 < \left(\frac{CH}{AS_2}\right)_{mol} < 9$

PARTIE II : CHAPITRE 3

Figure {68} : Courbes ATD-ATG du témoin CPA55L et du mélange CPA55L-métakaolin MK1 à deux jours

Figure {69} : Teneur en portlandite : Mélanges métakaolin MK1- ciment CPA55GR

Figure {70} : Système C₃S-AS₂-H₂O : 20°C mélange métakaolin MK1 - ciment CPA55GR

Figure {71} : Système Ciment CPA55GR - métakaolin MK1 - Eau : schéma de synthèse.

Figure {72} : Teneur en portlandite : Mélanges métakaolin MK1- ciment CPA55L

Figure {73} : Teneur en portlandite avant sept jours : Mélange MK1-CPA55L et Témoin CPA55L

Figure {74}: Schéma réactionnel de l'hydratation du C₃S avant sept jours (Ciment CPA55L)

Figure {75} : Teneur en portlandite après sept jours :Mélange MK1-CPA55L et Témoin CPA55L

Figure {76}: Schéma réactionnel de la réaction pouzzolanique précoce

Figure {77} : Système C₃S-AS₂-H₂O 20°C : mélange métakaolin MK1 - ciment CPA55L

Figure {78}: Schéma réactionnel de la réaction pouzzolanique tardive

Figure {79} : Système Ciment CPA55L - métakaolin MK1 - Eau : schéma de synthèse.

Figure {80} : Système CH-AS₂-H₂O en excès de CH

Figure {81} : Système C₃S-AS₂-H₂O en excès de C₃S

PARTIE III : CHAPITRE 1

Figure {82} : Corrélation ξ -A : essai dynamique chaux-métakaolin 100°C

Figure {83} : Corrélation ξ -A : essai statique chaux-métakaolin 20°C

Figure {84} : Corrélation ξ -A : essai statique ciment "fort producteur de portlandite"- métakaolin 20°C

Figure {85} : Corrélations entre les résistances à la compression de liants mixtes chaux-métakaolin et le coefficient de désordre de la métakaolinite d'après Murat et Bachiorrini [13]

Figure {86} : Cinétiques de déshydroxylation du kaolin K1

Figure {87} : Coefficient de désordre "Cd"

Figure {88} : coefficient de désordre "Cd" des métakaolinites MK560, MK735 et MK850.

Figure {89} : Influence du traitement thermique sur la cinétique de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite MK1 : essai statique 20°C

Figure{90} : Influence du traitement thermique sur la teneur en portlandite des mélanges métakaolin MK1- ciment "fort producteur de portlandite"

PARTIE III: CHAPITRE 2

Figure {91} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - d75 : essais statiques 20°C

Figure {92} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - d50 : essais statiques 20°C

Figure {93} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération : essais statiques 20°C

Figure {94} : Surface externe des métakaolins dans une solution saturée de chaux

Figure {95} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération : essai dynamique 100°C

Figure {96} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération : essai statique 100°C

Figure {97} : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération :
essais statiques 20°C - essai dynamique 100°C

Figure {98} : Réactivité spécifique des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 : essai statique
20°C

Figure {99} : Courbes ATD-ATG à sept jours des mélanges MK1-chaux, MK4-chaux et
MK5-chaux : essai statique 20°C

Figure {100} : Corrélation entre le taux d'avancement à sept jours et la surface externe des
métakaolinites MK1, MK5 et MK4 : essai statique à 20°C

Figure {101} : Corrélation entre le taux d'avancement à sept jours et la surface totale des
métakaolinites MK1, MK5 et MK4 : essai statique à 20°C

Figure {102} : Taux d'avancement des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 : essai statique à
20°C

LISTE DES TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE

Tableau (1): espèces minérales du système CaO-SiO₂-Al₂O₃-H₂O : notations usuelles - notations cimentières

PARTIE I: CHAPITRE 1

Tableau (2): Composition chimique des kaolins

Tableau (3) : Composition minéralogique des kaolins

Tableau (4) : Indices de cristallinité des kaolinites

Tableau (5) : Caractéristiques des distributions granulométriques en volume des kaolins

Tableau (6) : Surfaces externes et totales des kaolins

Tableau (7) : Indices d'agglomération des kaolins

PARTIE I: CHAPITRE 2

Tableau (8) : Pourcentage d'eau structurale des kaolins K1, K2 et K4

Tableau (9) : Taux de déshydroxylation des kaolins K1, K2 et K4

Tableau (10) : Composition minéralogique des métakaolins

Tableau (11) : Surface totale des métakaolins

Tableau (12) : densité absolue de kaolinites et de kaolinites calcinées d'après Measson [11]

Tableau (13) : Surface externe des métakaolins

Tableau (14) : Indice d'agglomération des métakaolins

Tableau (15) : Surfaces totales et externes des métakaolins désagglomérés

Tableau (16) : Rapport de la surface externe du métakaolin sur la surface externe du métakaolin désaggloméré

Tableau (17) : Répétabilité du traitement thermique et de la désagglomération sur les kaolins K1, K2 et K3

Tableau (18) : Indice d'agglomération des métakaolins désagglomérés

PARTIE II: CHAPITRE 1

Tableau (19) : Potentiel pouzzolanique réel corrigé du métakaolin MK1 : essai dynamique 100°C

Tableau (20) : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins : essai dynamique 100°C

Tableau (21) : Pourcentage de grossularite dans l'hydrogrossulaire : essai dynamique à 100°C

Tableau (22) : ratio molaire chaux combinée sur métakaolinite : essai dynamique 100°C (métakaolin MK1)

Tableau (23) : ratio molaire chaux combinée sur métakaolinite : essai dynamique 100°C

Tableau (24) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique : essai dynamique à 100°C

PARTIE II: CHAPITRE 2

Tableau (25) : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins : essai statique 100°C

Tableau (26) : Pourcentage de grossularite dans l'hydrogrossulaire : essai statique 100°C

Tableau (27) : ratio molaire chaux combinée sur métakaolinite : essai statique 100°C

Tableau (28) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique : essai statique à 100°C

Tableau (29) : métakaolin MK1 : % Ca(OH)₂ combinée : essai statique 20°C

Tableau (30) : Potentiel pouzzolanique réel des métakaolins : essai statique 20°C

Tableau (31) : intensité du pic principal de diffraction de l'aluminate tétracalcique hydraté et de la gélnérite hydratée

Tableau (32) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique : essai statique à 20°C

PARTIE II: CHAPITRE 3

Tableau (33) : teneur en portlandite : mélanges métakaolin MK1- ciment CPA55L

Tableau (34) : teneur en portlandite : mélanges métakaolin MK1- ciment CPA55GR

Tableau (35) : Coefficients stoechiométriques de la réaction pouzzolanique précoce : mélange métakaolin MK1- ciment CPA55GR

Tableau (36) : teneur en portlandite : mélanges métakaolin MK1- ciment CPA55L

Tableau (37) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique précoce : mélange métakaolin MK1- ciment CPA55L

Tableau (38) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique : mélange métakaolin MK1- ciment CPA55GR

Tableau (39) : teneur en portlandite : mélanges CPA55L-métakaolin

Tableau (40) : potentiel pouzzolanique spécifique des métakaolins : système ciment-CPA55L - métakaolinite - eau : essai statique

Tableau (41) : taux d'avancement de la réaction pouzzolanique des métakaolins : système ciment-CPA55L - métakaolinite - eau : essai statique

PARTIE III: CHAPITRE 1

Tableau (42) : taux de déshydroxylation du kaolin K1

Tableau (43) : Coefficients de désordre de la métakaolinite MK1

Tableau (44) : Coefficients de désordre (d'après Bachiorrini et Murat [63])

Tableau (45) : Influence du traitement thermique sur la cinétique de la réaction pouzzolanique chaux-métakaolinite MK1 : essai statique 20°C

Tableau (46) : Influence du traitement thermique sur la teneur en portlandite des mélanges métakaolin MK1- ciment "fort producteur de portlandite"

PARTIE III: CHAPITRE 2

Tableau (47): Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique et caractéristiques granulométriques : essais statiques 20°C

Tableau (48) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique et indice d'agglomération : essais statiques 20°C

Tableau (49) : Surface externe des métakaolins dans une solution saturée de chaux

Tableau (50) : Indice d'agglomération des métakaolins dans une solution saturée de chaux

Tableau (50 bis) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération : essai dynamique 100°C

Tableau (51) : Taux d'avancement de la réaction pouzzolanique - Indice d'agglomération : essai statique 100°C

Tableau (52) Surfaces des métakaolins MK1, MK5 et MK4

Tableau (53) : Réactivité spécifique des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 : essai statique 20°C

Tableau (54) : Taux d'avancement à sept jours des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 : essai statique à 20°C

Tableau (55) : Taux d'avancement des métakaolinites MK1, MK5 et MK4 : essai statique à 20°C

LISTE DES PHOTOS

- Photo (1) : kaolin K3
- Photo (2) : kaolin K1
- Photo (3) : kaolin K2
- Photo (4) : kaolin K1
- Photo (5) : kaolin K5
- Photo (6) : kaolin K4
- Photo (7) : kaolin K6
- Photo (8) : kaolin K4
- Photo (9) : kaolin K3
- Photo (10) : kaolin K3
- Photo (11) : kaolin K3
- Photo (12) : kaolin K6
- Photo (13) : métakaolin K3
- Photo (14) : métakaolin K3
- Photo (15) : métakaolin K3
- Photo (16) : métakaolin K3
- Photo (17) : résidu solide essai dynamique 100°C : métakaolin MK1

