



Etude calorimétrique de la réactivité du silicate tricalcique. Influence du mode de broyage et de la dimension des particules

Gérard Thomas, Anne-Marie Vernay, Y. Lejean, V. Saint-Etienne, Bernard Lelong, Bernard Cariou, Serge Marcdargent

► **To cite this version:**

Gérard Thomas, Anne-Marie Vernay, Y. Lejean, V. Saint-Etienne, Bernard Lelong, et al.. Etude calorimétrique de la réactivité du silicate tricalcique. Influence du mode de broyage et de la dimension des particules. Journées de Calorimétrie d'Analyse Thermique et de Thermodynamique Chimique, Oct 1986, Ferrare, Italie. Università degli Studi di Ferrara, Volume XVII, pp.254-258, 1986. <hal-00785264>

HAL Id: hal-00785264

<https://hal.archives-ouvertes.fr/hal-00785264>

Submitted on 5 Feb 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.

ETUDE CALORIMETRIQUE DE LA REACTIVITE DU SILICATE TRICALCIQUE.
INFLUENCE DU MODE DE BROYAGE ET DE LA DIMENSION DES PARTICULES.

G. Thomas, A.M. Roger*
Y. Lejean, V. Saint-Etienne**
B. Lelong, B. Cariou, S. Marcdargent***

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne
158 cours Fauriel, 42023 Saint-Etienne Cedex 02*

C.E.R.I.L.H., 23 rue de Cronstadt, 75015 Paris**

Lafarge Coppée Recherche, 07200 Viviers s/Rhône***

1. PRESENTATION DE L'ETUDE.

L'étude concertée du CERILH, de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne et de Lafarge Coppée a porté sur le silicate tricalcique C₃S.

Le silicate tricalcique (C₃S) est le minéral prépondérant du clinker et peut s'hydrater en système binaire C₃S-eau. La phase comportant le C₃S, qu'on appelle l'alite, a été choisie pour l'étude et a dû être synthétisée séparément, dans le but

- 1) - d'observer les différences sur la morphologie des grains et leur réactivité physico-chimique,
- 2) - de caractériser les différences de réactivité des grains, en surface et en masse, en étudiant leur hydratation et l'acquisition de la résistance mécanique qui en découle.
- 3) - de réaliser ce programme en s'affranchissant de l'effet de finesse et de répartition granulométrique ; ces effets faisant l'objet d'essais complémentaires permettant de mesurer leur importance relative.

2. PREPARATION DES ECHANTILLONS.

L'alite synthétique (70,84% CaO et 25,31% SiO₂) est constituée de 95% de C₃S, stabilisé par du Fer, Aluminium et Magnésium. Cette alite monoclinique a été broyée selon 3 modes de broyage et séparée en trois tranches granulométriques pour chacun d'eux, comme l'indique le tableau 1. Chaque tranche a été contrôlée par granulométrie Laser, mesure de surface spécifique, et étude morphologique.

MODES DE BROYAGE	TOUT VENANT	FRACTIONS GRANULAIRES μm			MELANGE FRACTIONS		
		fine < 10	moyenne 10-30	grosse > 30	90%fine 10%grosse	90%grosse 10%fine	
BOULETS	2000 cm ² /g		4				
	3500 cm ² /g	0	2	3	6	7	
	5000 cm ² /g		5				
AUREC	3500 cm ² /g		8				
PROJECTION	VORTEC		9				

TABEAU 1

Les alites 4, 2 et 5 ont toutes une taille comprise entre 10 et 30 μm, mais sont isolées à partir de lots ayant subi des broyages de plus en plus poussés (surface spécifique BLAINE de 2000 à 5000 cm²/g).

3. REACTIVITE AUX COURTES ECHEANCES

La réaction a été suivie grâce à un calorimètre différentiel "Thermanalyse" spécialement équipé d'un dispositif d'introduction d'eau liquide.

a) Influence de la dimension des particules (alites 1,2,3).

Le tableau 2 regroupe les principaux résultats. L'évolution des surfaces B.E.T des alites 0,1,2 et 3 est conforme à celle des surfaces BLAINE. Par contre, la surface B.E.T est très différente de la surface calculée en supposant des grains sphériques de même dimension. Ceci indique que les grains sont microporeux, fait confirmé par l'étude de microstructure réalisée au CERILH. Les courbes cinétiques d'hydratation obtenues ont une reproductibilité voisine de 10%. Aussi, des écarts de l'ordre de la demi-heure sur la mesure du temps d'hydratation (t_M) correspondant au maximum de vitesse de réaction, ne sont pas significatifs. Pour un type de broyeur donné (broyeur à boulets) et une durée de broyage fixée de façon à ce que la surface BLAINE de l'ensemble des particules soit égale à 3500 cm²/g, l'enthalpie mise en jeu lors de l'hydratation des particules fines (10μm) dans les trois premiers jours est très inférieure à celle des grosses (figure 1). Nous avons vérifié approximativement une relation de proportionnalité entre cette enthalpie et l'aire des grains de C₃S (ou l'inverse du rayon moyen des grains).

ALITE	S.BET (cm ² g ⁻¹)	t _M (heures)	-ΔH _{obs} (joules g ⁻¹)	r̄ (μm)	-r̄ ΔH
(0) sans séparation	8300	20	306		
(1) <10 microns	18100	20,5	520	4,8	2500
(2) 10-30 microns	3200	17,5	128	17	2200
(3) >30 microns	2000	21	78	39	3000

TABEAU 2

b) Influence de la durée de broyage (alites 4,2,5).

Les quantités de chaleur recueillies par calorimétrie après 70 heures de réaction sont comparables alors que les vitesses d'hydratation sont différentes. Ceci indique une influence de l'état de surface des grains sur le mécanisme d'hydratation. Mais la variation du maximum d'hydratation en fonction de la surface du lot initial n'est pas monotone (figure 2).

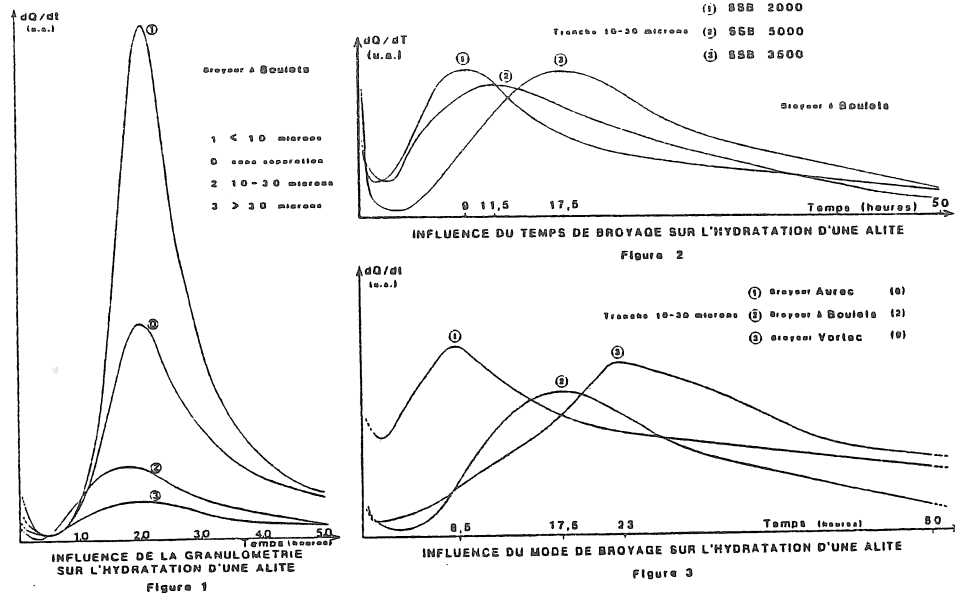
Il semble qu'aucune corrélation simple ne puisse être proposée entre la forme des grains et leurs propriétés d'hydratation. Les alites 4 et 5 qui, d'après les études de microstructure ont les morphologies les plus différentes, présentent pourtant les effets d'hydratation les plus voisins.

c) Influence du broyeur (alites 2,8,9).

Les échantillons 8 et 9 réagissent davantage avec l'eau (ΔH_{72h} = -195 Jg⁻¹) que l'alite 2.

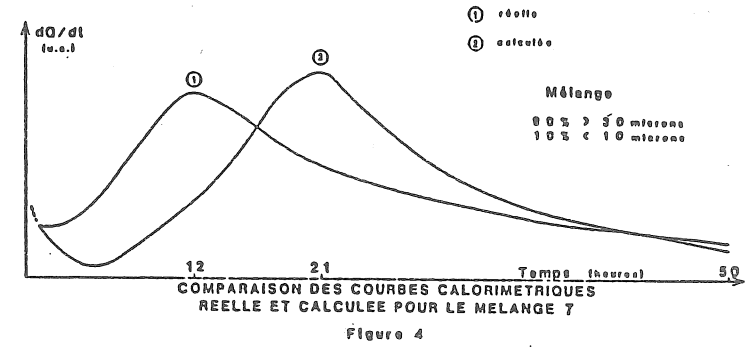
Les états de surface obtenus avec les trois types de broyeurs étudiés sont très différents, les courbes d'hydratation également (figure 3). Notons que les courbes d'hydratation obtenues avec l'alite 8 (broyeur

AUREC) sont très reproductibles alors que les courbes obtenues avec l'alite 9 (broyeur VORTEC) sont d'une reproductibilité médiocre.



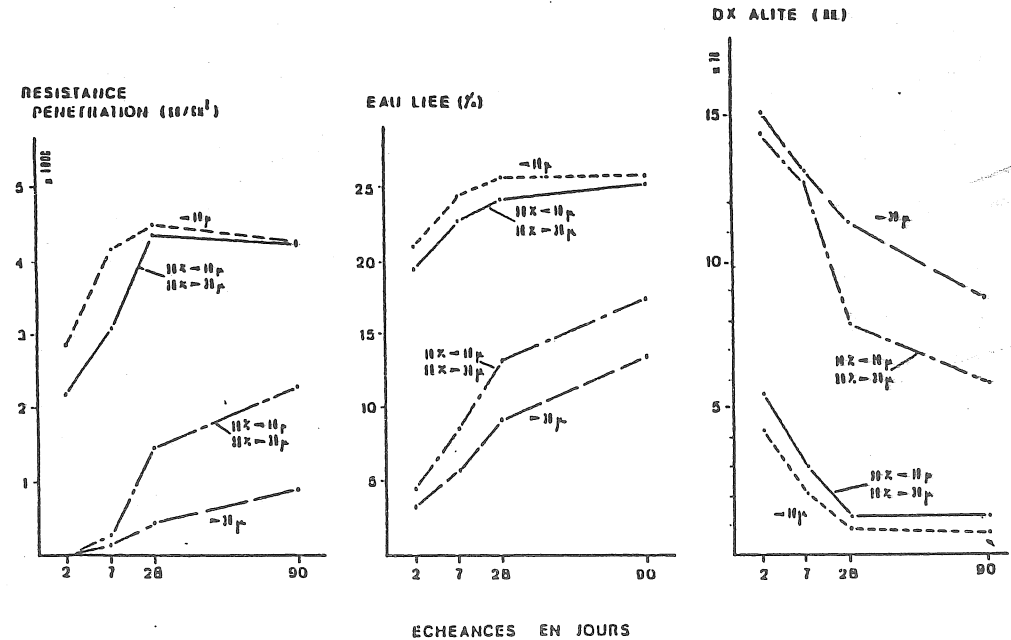
d) Influence des interactions entre fines et grosses particules (alites 6,7). L'introduction de 10% de grosses particules dans un ensemble de fines provoque une interaction peu importante, légèrement défavorable (tableau 3). Par contre, l'alite 7 possède un comportement très différent de celui qu'aurait un mélange pondéré sans interaction (figure 4). Une très forte accélération de la vitesse se produit ; en effet, le maximum d'hydratation est obtenu après 12 heures de réaction, alors que les alites 1 et 3 ayant servi à préparer ce mélange atteignent leur maximum à 21 heures. Les quantités de chaleur dégagées au cours de la réaction, réelle et calculée, sont, quant à elles, très voisines. Des essais ont été réalisés sur un mélange équimassique de grosses et fines particules : les résultats sont identiques ; on constate une accélération du système, cependant moins importante (15 heures pour le maximum d'hydratation) et une quantité de chaleur dégagée très voisine de celle obtenue par le calcul.

L'interprétation suivante peut être avancée : l'addition d'une petite quantité de fines particules à un ensemble de grosses permet d'obtenir après homogénéisation, un réseau de grosses particules dans lequel les espaces intergranulaires contiennent les fines ; on aboutit ainsi à un système plus compact que celui constitué uniquement de gros grains. Les expériences microcalorimétriques étant effectuées sans agitation, après introduction de l'eau, on atteint plus rapidement au sein de la masse du solide, une sursaturation locale en ions dissous issus de l'alite initiale, permettant ainsi une germination et une croissance plus rapides des hydrates finaux.



Tous ces résultats sont confirmés par des études d'eaux liées, de diffraction X sur les produits hydratés, et de résistance à la pénétration (Figure 5).

Figure 5 MELANGES DE FINES (-10 μ) ET GROSSES (-30 μ) PARTICULES ISSUES DU BROYAGE A 3600 SSB AU BROYEUR A BOULETS.



4. CONCLUSION

Les principales conclusions des travaux sont les suivantes :

- 1) - Selon le type de broyeur et la modalité du broyage, les grains d'alite ont une forme et une rugosité différentes.
- 2) - Pour une fraction granulométrique donnée (10-30 μ m), l'hydratation de l'alite ne dépend pas du mode de broyage. On observe, toutefois, des différences de cinétique à court terme liées à la réactivité de surface.
- 3) - Pour le broyeur à boulets, l'hydratation est d'autant plus rapide que la finesse de la tranche étudiée est plus grande. Il en va de même pour l'acquisition des résistances.
- 4) - Toujours pour le broyeur à boulets, une combinaison de fines et de grosses se comporte différemment de leur seul effet d'addition. En particulier, un apport de 10% de fines à des grosses manifeste une synergie particulièrement favorable. Pour un tel mélange, on a fait des observations intéressantes sur la cinétique à court terme.
- 5) - Il existe toujours une "période dormante" quelle que soit la finesse de la fraction granulométrique étudiée (en particulier pour les fines < 10 μ m). La durée de cette période, pendant laquelle toute hydratation semble suspendue - ce qui permet la mise en place du béton - semble plus sensible à des combinaisons de fraction ou à certains modes de broyage, qu'à la finesse des grains.

Ces conclusions, obtenues sur l'alite du clinker mettent l'accent sur l'influence des fractions granulométriques qui semble plus importante que celle des modes de broyages.

ETUDE DE LA REACTIVITE DES CEMENTS EN FONCTION DE LA DIMENSION

DES PARTICULES ET DE LA TENEUR EN C₃A

* V. Saint-Etienne

Centre d'Etudes et de Recherches de l'Industrie des liants Hydrauliques

23, Rue de Cronstadt - 75015 PARIS - FRANCE

* G. Thomas, A.M. Roger

Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne

158, Cours Fauriel - 42023 SAINT-ETIENNE Cedex 02 - FRANCE

L'amélioration des propriétés mécaniques des ciments a toujours été un souci constant. Il est vite apparu qu'en augmentant la finesse de la poudre que constitue le ciment, on obtenait de meilleures résistances mécaniques. La réactivité d'un ciment dépend de ses dimensions, de la façon dont cette dimension a été obtenue, mais aussi de sa composition minéralogique et en particulier de sa teneur en aluminat tricalcique.

La réactivité de deux types de ciment, l'un à basse teneur en C₃A (3 %), noté (B), l'autre noté (H) à haute teneur (13 %) a été suivie par la mesure de flux de chaleur, à l'aide d'un calorimètre "thermanalyse", sur échantillons de pâte pure, gâchés avec un rapport eau sur ciment égal à 0,8.

Les deux clinkers B et H ont été broyés selon trois modes différents (boulets : B, meules : M, projection : P). Les produits obtenus ont été analysés soit tels quels (0), soit après séparation en fractions granulométriques inférieures à 10 micromètres (1) comprises entre 10 et 30 micromètres (2) ou supérieures à 30 micromètres (3), après qu'un gypse au taux optimal ait été réalisé.

De plus, aux échéances 1, 2, 7 et 28 jours, des mesures de diffraction des rayons X, de perte au feu et de résistances mécaniques ont été effectuées sur chacun de ces lots pour suivre l'évolution de l'hydratation.

Il apparaît que la quantité de chaleur, $-\Delta H$, mise en jeu lors de l'hydratation augmente considérablement quand il s'agit de particules fines inférieures à 10 micromètres (1) et ce quels que soient le broyeur et la teneur du clinker en C₃A, ΔH est approximativement proportionnel à l'inverse du rayon des grains. L'enthalpie est supérieure (en valeur absolue) quelle que soit la tranche granulométrique pour le clinker riche en C₃A, ce dernier se comportant comme un catalyseur de l'hydratation de C₃S. (tableau 1).