

ÉTUDE DU CLINKER AU MICROSCOPE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

N. BEN JAMAA, R. SAADA, H. BAHRINI

École Nationale d'Ingénieurs de Gabès, Route de Médenine, 6029 Gabès

(Soumis en novembre 1997, accepté en mars 1999)

RESUME:

Dans ce travail, nous avons essayé de déterminer la composition des quatre phases principales du clinker: C3S, C2S, C3A et C4AF à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB). Nous avons préparé des sections polies à partir de huit nodules de clinker provenant des fours I et II. L'analyse quantitative au MEB a permis de déterminer les fourchettes de variations des oxydes constituant ces phases principales. La sélection des analyses a été basée sur les rapports CaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃ et Al₂O₃/Fe₂O₃ selon la phase considérée. Ces rapports s'éloignent parfois de leurs valeurs théoriques. Toutefois, au cours de l'analyse des cristaux de C3S et C2S on n'a pas rencontré des difficultés parce qu'ils étaient gros et abondants. Cependant, quelques difficultés apparaissaient dans le cas de C3A et C4AF.

Mots clés: clinker - MEB - composition - phases.

ABSTRACT:

In the present work, we tried to determine the composition of the four main phases of the clinker: C3S, C2S, C3A and C4AF by using the scanning electron microscope (SEM). For this purpose, we have made polished sections of eight nodules of clinker from the two kilns I and II. The variation intervals of phase oxides were determined. The selection of analyses is based on the ratios CaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃ and Al₂O₃/Fe₂O₃ depending on the phase. In many cases, these ratios differ from their theoretical values. We did not have difficulties in the analysis of C3S and C2S crystals because of their abundance and large size. Whereas, some difficulties were found in the analysis of C3A and C4AF.

Key words: clinker - SEM - composition - phases.

1- INTRODUCTION

Cette étude est une suite à l'étude qualitative au microscope optique du clinker et permet de suivre le partage des éléments chimiques entre les phases principales [1]. Le but de ce travail est de déterminer la composition des différentes phases du clinker à l'aide de microanalyses réalisées au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB). Cette étude nous servira de base de données pour calibrer une méthode d'estimation de la composition modale du clinker en utilisant le microscope optique et le traitement d'images. En effet, en combinant les analyses aux rayons X faites en routine à la cimenterie et celles du MEB, nous obtenons une base de données pour l'estimation de la

composition modale. Cette dernière méthode est très utilisée pour le contrôle de la qualité du clinker [2]. Elle a l'avantage d'être très rapide et ne nécessite pas d'équipements lourds.

On appelle composition potentielle l'ensemble des teneurs en composés formés c'est à dire en silicates et aluminates. Le clinker se compose essentiellement de quatre phases qui sont: l'alite (C3S), la bélite (C2S), l'aluminate (C3A) et l'alumino-ferrite (C4AF) (tableau 1) [3].

Tableau 1: Désignations et abréviations des principales phases du clinker.

Désignation des minéraux purs	Formules chimiques	Abréviations utilisées	Désignation du minéral présent dans le clinker
Silicate tricalcique	3CaO SiO_2	C3S	Alite
Silicate bicalcique	2CaO SiO_2	C2S	Bélite
Aluminate tricalcique	$3\text{CaO Al}_2\text{O}_3$	C3A	Aluminate
Ferro-aluminate tétracalcique	$4\text{CaO Al}_2\text{O}_3 \text{Fe}_2\text{O}_3$	C4AF	Alumino-ferrite

Ces minéraux sont constitués par les quatre oxydes principaux du clinker: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , et Fe_2O_3 qui représentent environ 95 %. Les autres composants du clinker reconnus par plusieurs auteurs sont: MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , Cl^- , P_2O_5 , Cr_2O_3 et TiO_2 . Les phases pures C3S, C2S n'existent pas dans le clinker industriel. Elles forment en fait des solutions solides avec d'autres oxydes. Les deux phases C3A et C4AF constituent la masse interstitielle. L'alite (C3S) est le minéral le plus important puisqu'il confère au clinker la résistance initiale très élevée. Tandis que la résistance à long terme est assurée par la bélite. La teneur en minéraux du clinker d'un ciment portland normal calculée d'après Bogue se situe dans les fourchettes suivantes [4]:

- C3S: 42.9 à 75.4 %
- C2S: 0.1 à 27.6 %
- C3A: 0.4 à 10.9 %
- C4AF: 0.6 à 11.4 %

2- PREPARATION DES ECHANTILLONS:

Le clinker étudié provient des fours I et II de la Société des Ciments de Gabès. Ces fours sont rotatifs et fonctionnent à voie sèche au gaz naturel. Ce clinker sert à la fabrication du ciment Portland artificiel CPAC 450. Nous avons sélectionné huit nodules de clinker ayant des diamètres différents, qu'on a coupés en deux à l'aide d'une petite tronçonneuse de façon à obtenir des surfaces planes. La moitié d'un nodule a été placée dans un moule cylindrique de 25 ou de 30 mm de diamètre et de 20 mm de hauteur. Puis on a rempli partiellement ce moule par une résine d'enrobage à froid. Après une vingtaine de minutes on obtient une pastille de clinker. La surface plane subit un polissage sur disque en fonte en utilisant du carbure de silicium. La phase finale de polissage se fait sur draps en utilisant une suspension d'alumine. Puis la section est lavée dans un laveur à ultrasons. L'épaisseur de l'échantillon ne doit pas dépasser 6 mm. L'échantillon est ainsi prêt pour l'observation au microscope optique et l'analyse au MEB.

L'autre moitié du nodule est broyée et analysée aux rayons X pour avoir une idée sur la composition potentielle calculée du clinker en question. La composition des différents échantillons ainsi que le module silicique (MS), le module alumino-ferrique (MAF) et le facteur de saturation en chaux sont donnés dans le tableau 2.

Tableau 2: Composition potentielle des différents échantillons:

	ECH1	ECH2	ECH3	ECH4	ECH5	ECH6	ECH7	ECH8
C3S %	73.15	58.69	75.91	73.16	70.83	71.67	70.69	72.78
C2S %	4.03	19.39	3.73	5.78	8.59	8.45	8.00	5.72
C3A %	9.04	7.94	7.51	7.87	7.45	7.18	7.94	7.98
C4AF %	9.18	9.57	8.57	9.18	8.63	8.18	8.97	8.99
MS	2.40	2.69	2.84	2.69	2.88	3.02	2.71	2.64
MAF	1.71	1.57	1.63	1.60	1.61	1.62	1.64	1.61
FSC %	102.08	94.48	101.8	100.93	99.38	99.40	99.76	100.85

3- PROCEDURE D'ANALYSE:

En premier lieu, l'échantillon est observé au microscope optique en lumière réfléchie pour identifier les différentes phases du clinker et sélectionner les zones à analyser au MEB. Cette étude comprend l'observation de :

- la taille des cristaux,
- la répartition des cristaux,
- la forme des cristaux et leurs bordures,
- la cristallisation de la phase interstitielle (C3A et C4AF),
- la forme, dimension et répartition des pores.

Toutes ces caractéristiques sont intimement liées aux conditions de fabrication du clinker telles que la finesse, l'homogénéité, la chimie du cru, la courbe temps-température dans le four et la vitesse de refroidissement [5] et [6].

Les cristaux d'alite sont automorphes à sub-automorphes avec des bords sub-rectilignes. Ils sont équidimensionnels et parfois allongés (fig.1). La taille de ces cristaux varie de 13 à 70 μm avec une taille moyenne de 30 μm . Ils contiennent parfois des inclusions arrondies de bélite ayant une taille moyenne de 7 μm .

Les cristaux de bélite sont arrondis et montrent parfois un début de digitation (fig.2). La taille de ces cristaux varie de 10 à 40 μm avec une taille moyenne de 20 μm . Ils sont le plus souvent groupés en amas réguliers et irréguliers (fig.1). La taille moyenne des amas est 200 μm . L'intervalle de variation des amas est compris entre 80 et 300 μm .

La phase interstitielle est cristallisée et montre une prédominance de C4AF sur C3A (fig.3 et 4). CaO est très rare et on n'a pas observé de MgO.

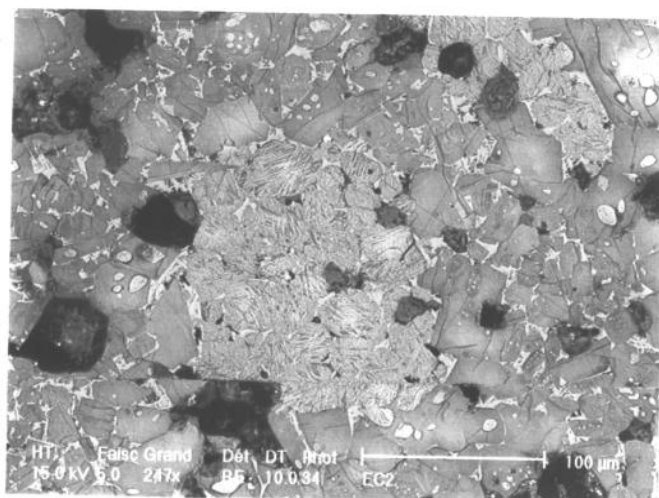


Fig. 1: Micrographie d'un clinker obtenue au MEB. L'amas de C2S en gris clair de forme arrondie et présentant des stries apparaît au sein d'une matrice constituée de C3S en gris foncé et de la masse interstitielle blanche. Echantillon N° 2, grossissement x 247.

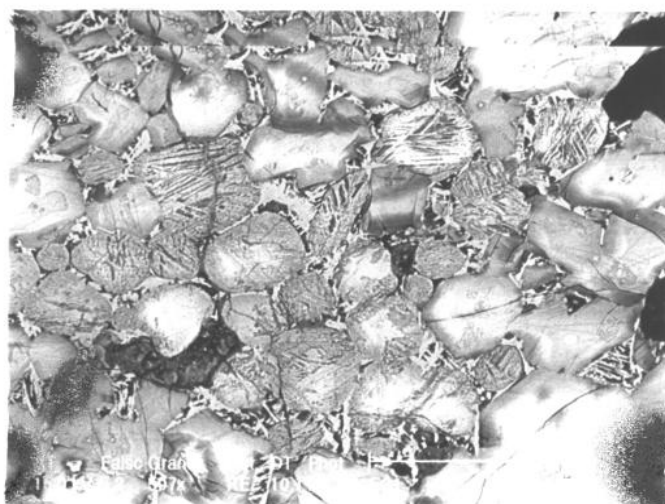


Fig. 2: Micrographie d'un clinker obtenue au MEB. Répartition relativement homogène de C2S et de C3S. C2S est arrondi et strié. Echantillon N° 1, grossissement x 507.

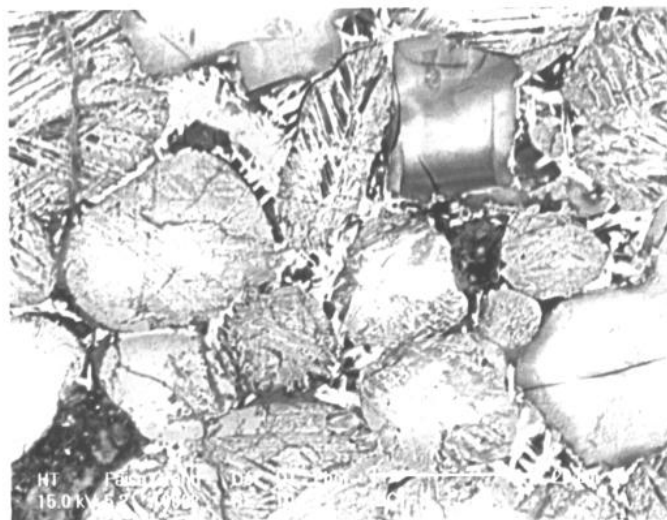


Fig. 3: Micrographie d'un clinker obtenue au MEB. En haut à gauche, C3A en noir apparaît au sein de C4AF en blanc. La croix montre la sélection de C4AF à analyser. Echantillon N° 1, grossissement x 1050.

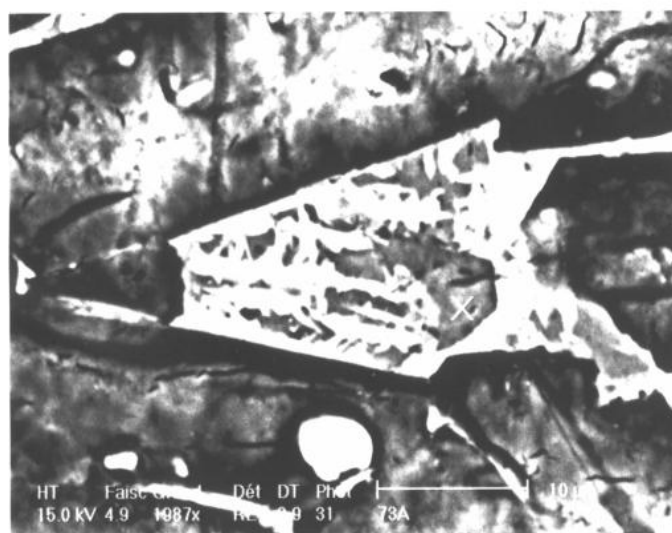


Fig. 4: Micrographie d'un clinker obtenue au MEB. Au centre, on observe C3A en noir au sein de C4AF en blanc. La croix montre la sélection de C3A à analyser. Echantillon N° 7, grossissement x 1987.

La forme des pores est irrégulière. Ils sont individualisés et leur taille peut atteindre dans certains cas 200 μm .

Le MEB utilisé est de type XL 30 de marque Philips équipé d'une sonde à dispersion d'énergie EDAX. Il travaille sans standard. Cette méthode d'analyse à l'avantage d'être non destructive, permettant ainsi l'utilisation d'un même échantillon à l'étude au MEB et au microscope optique. En plus, nous avons la possibilité d'accéder directement aux différentes phases à l'opposé de l'analyse chimique aux rayons X destructive et qui doit supposer leur formation. Ce MEB permet à l'aide d'une souris de sélectionner le cristal à analyser en faisant apparaître une croix sur l'écran (fig.4). On peut aussi analyser une plage de dimensions bien définies. Il permet en plus de l'analyse quantitative ponctuelle des micrographies soit sur du papier soit sur un film. Lors de l'analyse, un spectre apparaît pour identifier les éléments chimiques existants. On peut quantifier soit en oxydes soit en éléments. A chaque fois on a accès aux concentrations massiques et atomiques.

Dans cette étude, on a choisi de doser onze oxydes pour tenir compte des majeurs et des traces. En effet, en plus des quatre oxydes principaux du clinker: CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , et Fe_2O_3 on a dosé les autres composants du clinker: MgO , SO_3 , K_2O , Na_2O , P_2O_5 , CO_2 et TiO_2 . La tension d'accélération est de 15 kV et le temps de comptage est compris entre 100 et 130 secondes. Au cours de l'analyse, aucun balayage n'est effectué. Pour la vérification des résultats, on a analysé des pyroxènes, des olivines et des grenats provenant des pyroxénites et des péridotites du Cap Ortégal. Ces minéraux ont été déjà analysés à la microsonde électronique [7]. Pour chaque échantillon, au moins deux cristaux de chaque phase sont analysés. On a ainsi effectué une cinquantaine d'analyses.

4- COMPOSITION DES DIFFÉRENTES PHASES:

Nous avons essayé de déterminer pour ces échantillons les variations de composition de chaque phase séparément en représentant sous forme de diagrammes leurs pourcentages massiques des oxydes. Grâce à leurs tailles et abondances, les cristaux d'alite et de bélite sont facilement identifiables et ne présentent pas de difficultés d'analyse. Cependant, les cristaux de C3A et de C4AF présentent des difficultés quant au choix de la zone à analyser parce qu'ils sont moins abondants et finement cristallisés. Dans certains cas, leur analyse peut englober une partie d'un autre cristal et se manifeste par de fortes teneurs en SiO_2 ou en Fe_2O_3 . La sélection des analyses se base sur quelques critères élémentaires tels que le rapport CaO/SiO_2 pour C2S et C3S et les rapports $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ et $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Fe}_2\text{O}_3$ pour faire la distinction entre C3A et C4AF [8].

La figure 5 représente les variations de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O et Na_2O dans C3S. CaO et SiO_2 varient respectivement de 64.2 à 76.8 % et de 21.0 à 30.9 %. MgO et Al_2O_3 varient respectivement de 0.5 à 1.5 % et de 0.6 à 2.1 %. K_2O et Na_2O sont toujours inférieurs à 0.5 et 0.2 % respectivement.

La figure 6 représente les variations de CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , MgO , K_2O et Na_2O dans C2S. CaO et SiO_2 varient respectivement de 57.3 à 69.9 % et de 26.3 à 35.7 %. Al_2O_3 et MgO varient respectivement de 0.8 à 3.1 % et de 0.2 à 0.7 %. K_2O et Na_2O sont toujours inférieurs à 1.0 et 0.3 % respectivement. Fe_2O_3 est nul dans C3S, mais il varie de 0.0 à 0.64 % dans C2S.

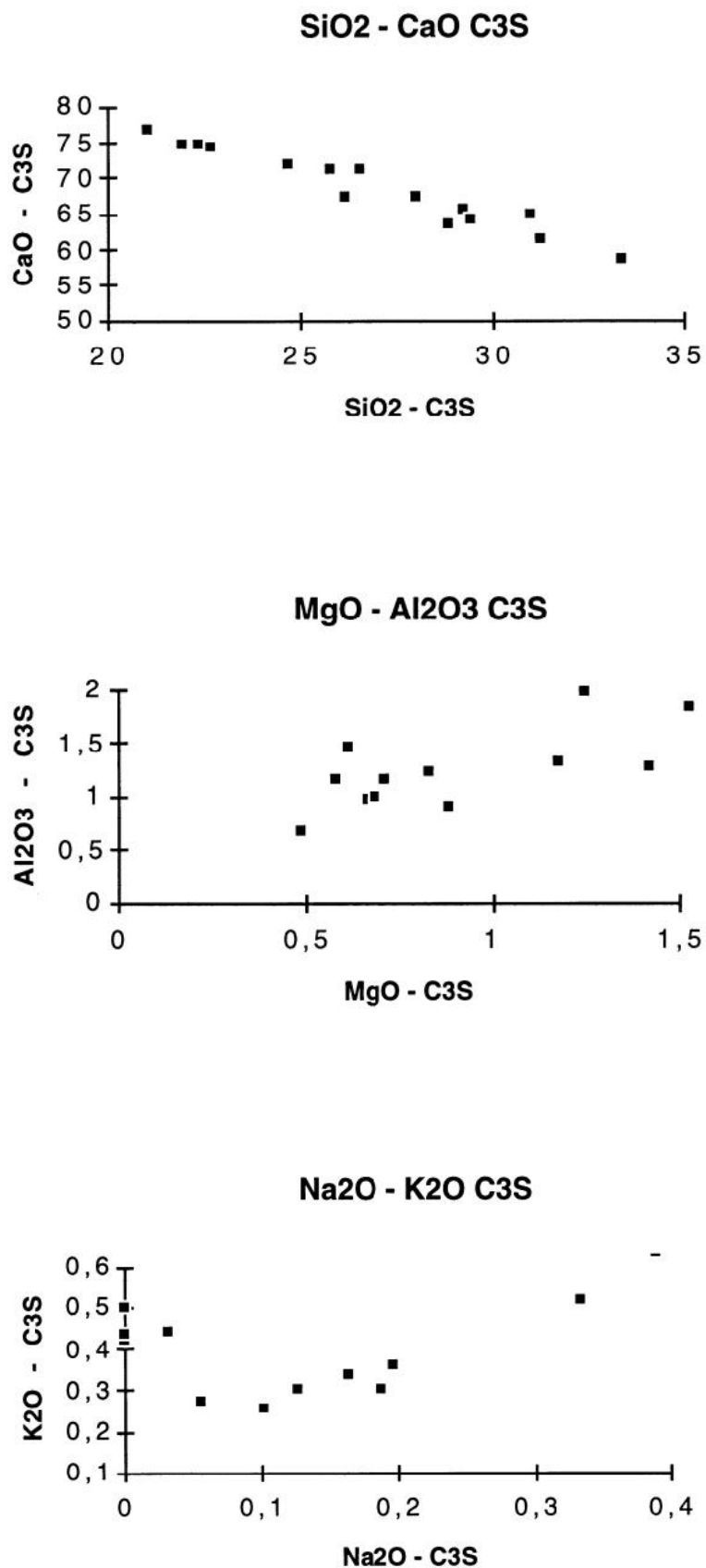


Fig. 5: Variation des compositions (en % massique des oxydes) du silicate tricalcique C3S.

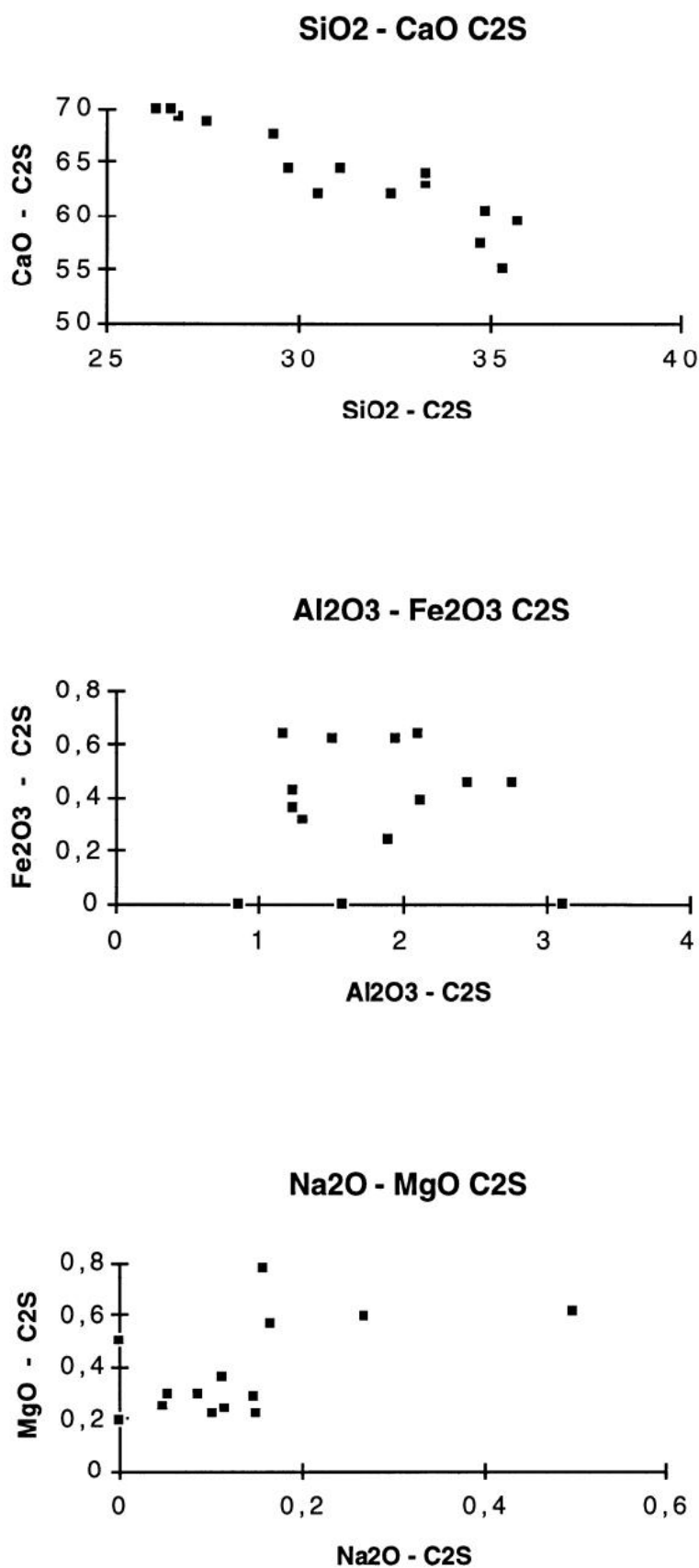


Fig. 6: Variation des compositions (en % massique des oxydes) du silicate bicalcique C2S.

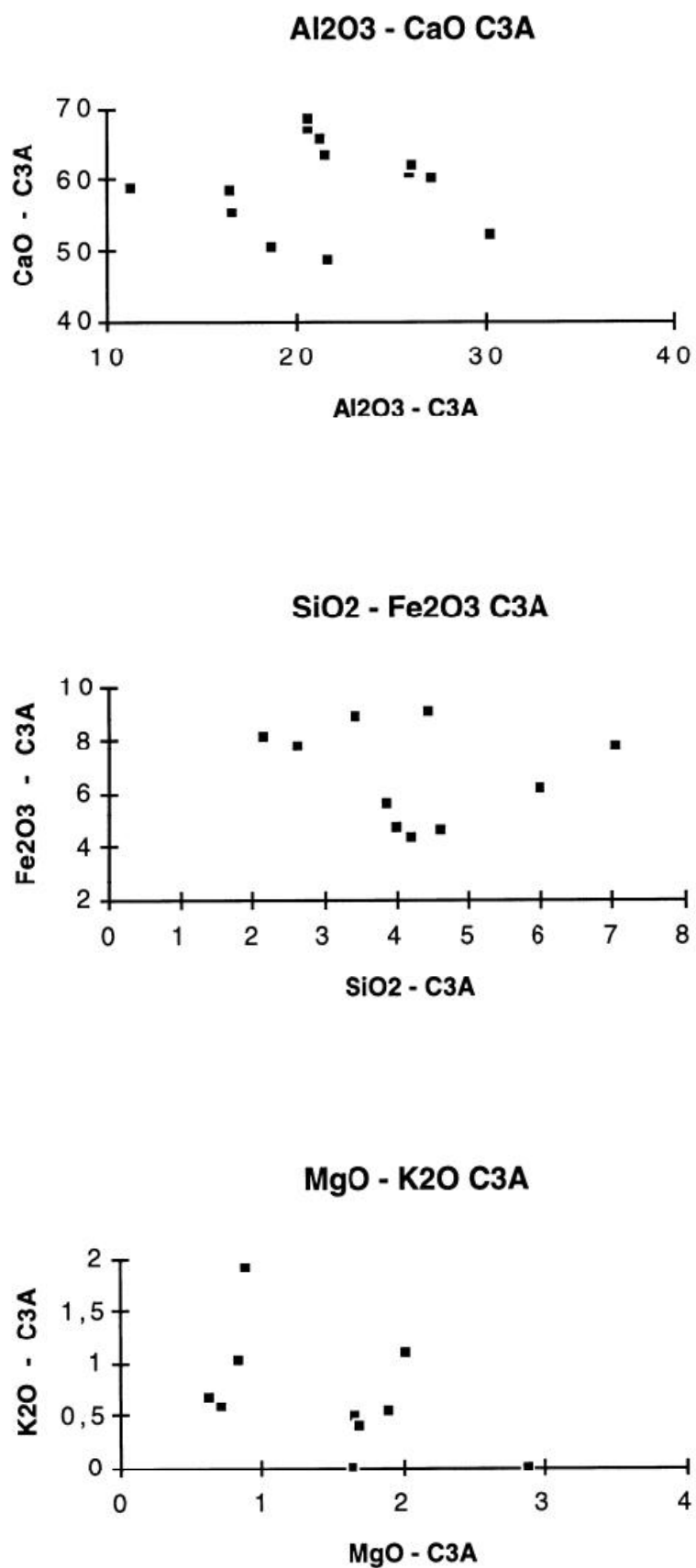


Fig. 7: Variation des compositions (en % massique des oxydes) de l'aluminate tricalcique C3A

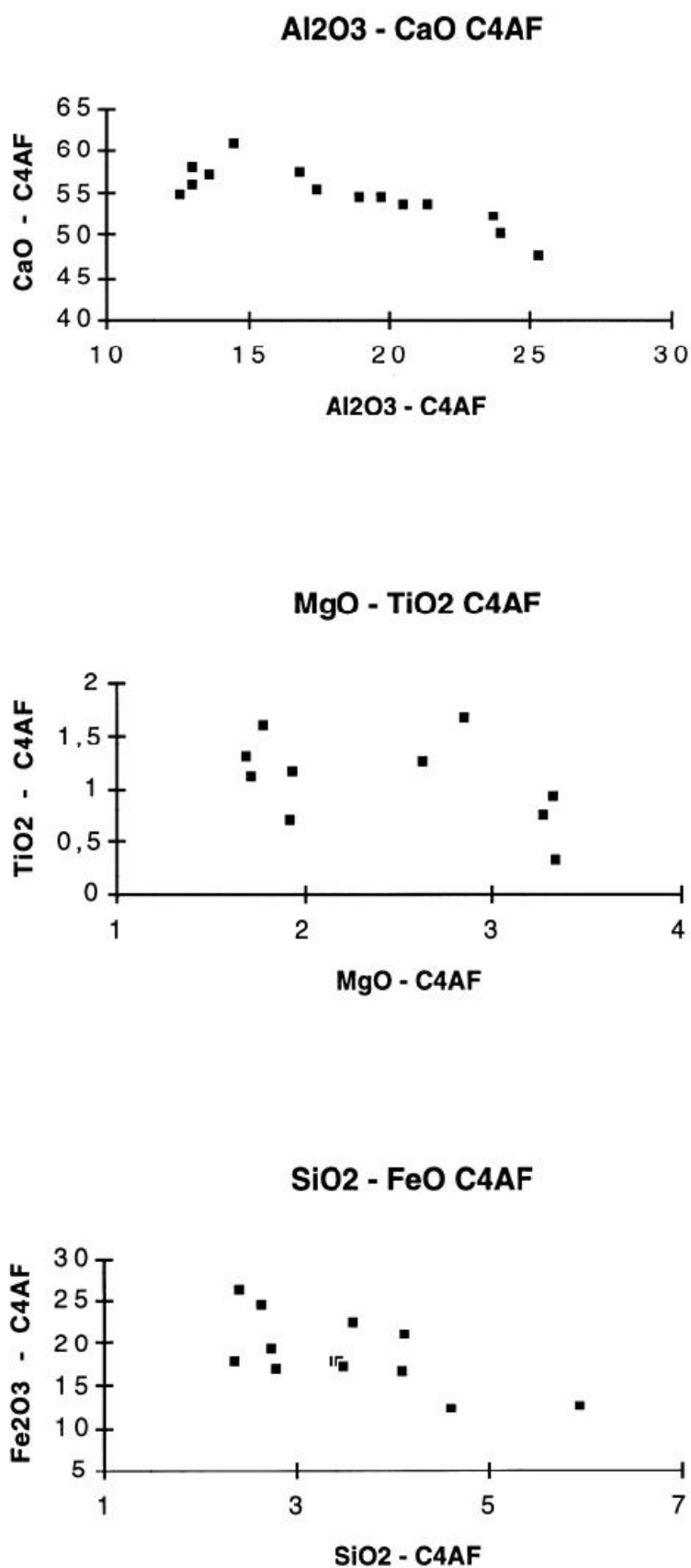


Fig. 8: Variation des compositions (en % massique des oxydes) du ferro-aluminate tétracalcique C4AF

La figure 7 représente les variations de CaO, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, MgO et K₂O dans C3A. CaO et Al₂O₃ varient respectivement de 52.2 à 68.4 % et de 20.6 à 30.2 %. SiO₂ et Fe₂O₃ varient respectivement de 2.1 à 4.6 % et de 4.2 à 9.0. MgO et K₂O sont toujours inférieurs à 2.8 et 1.0 % respectivement.

La figure 8 représente les variations de CaO, Al₂O₃, MgO, TiO₂, SiO₂ et Fe₂O₃ dans C4AF. CaO et Al₂O₃ varient respectivement de 53.6 à 58.0 % et de 12.6 à 21.4 %. MgO et TiO₂ varient respectivement de 1.6 à 3.3 % et de 0.3 à 1.6 %. SiO₂ et Fe₂O₃ varient respectivement de 2.3 à 4.1 % et de 12.9 à 26.1 %.

TiO₂ est nul dans C3S et C2S. Il est toujours inférieur à 0.5 % dans C3A et se concentre préférentiellement dans C4AF avec des teneurs comprises entre 0.3 et 1.6 %.

Ces intervalles de variation sont en parfait accord avec ceux donnés par Lea [9]. Odler et Kostler [8] ont représenté ces variations de composition sous forme de profils en suivant arbitrairement une ligne droite de 400 µm de long et traversant simultanément les différentes phases. Ces profils ne permettent pas d'obtenir des valeurs qui servent à une comparaison précise.

5- CONCLUSIONS:

A partir de ces analyses on peut tirer les conclusions suivantes:

a- Les phases pures C3S, C2S, C3A et C4AF n'existent pas dans ce clinker industriel mais elles forment en fait des solutions solides avec d'autres oxydes.

b- Les composants majeurs de ces phases (CaO, SiO₂) dans C2S et C3S, (CaO, Al₂O₃) dans C3A et (CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃) dans C4AF varient dans des fourchette très grandes.

c- Les variations de composition des éléments mineurs sont le plus souvent faibles.

d- Les rapports des principaux oxydes du clinker s'écartent en général des valeurs théoriques correspondantes.

En combinant les compositions modales calculées à partir de l'analyse globale aux rayons X avec les analyses ponctuelles des phases au MEB, on retrouve la composition chimique de chaque échantillon. L'écart entre la composition calculée et celle obtenue directement est très faible. Il ne dépasse pas 3.0 % pour les éléments majeurs. Il est inférieur à 1.0 % pour les autres éléments. Ces valeurs peuvent nous servir de base de données pour calibrer la méthode d'estimation de la composition modale en utilisant le microscope optique et le traitement d'images.

Remerciements:

Z. Fakhfakh et O. Hachicha sont remerciés pour leur collaboration lors des investigations au MEB.

REFERENCES:

- [1] Ben Jamaa N., Bahrini H., Saada R., Triki R., Ben Regaya M. et Jhidri T., 'Etude au microscope optique du clinker'. Bulletin des Matériaux de Construction, N° 21, pp. 47-52, nov. 1997.

- [2] Teisen K et Smidth F. L., 'Quantitative determination of clinker phases and pore structure using image analysis'. Proceedings of the Nineteenth International Conference on Cement Microscopy. International Cement Microscopy Association, Cincinnati, Ohio, pp.30-44, 19, 1997.
- [3] Bogue R.H., 'La chimie du ciment portland'. Ed. Eyrolles, Paris, traduction, 1952.
- [4] Divet L., 'Evolution de la composition des CPA de 1964 à 1989. Exemple d'utilisation de la banque de données du LCPC sur les ciments'. Bull. liaison Labo. P. et Ch., 176, pp.73-80, nov. - déc. 1991.
- [5] Brown L.S., 'Microscopical study of clinkers in Long time study of cement performance in concrete'. Portland cement Association R&D Bulletin, vol. 26, 1948.
- [6] CETIC (Chemical Commission of the technical Studies Committee of the Ciment Industry), 'Determining the mineralogical composition of cement clinker by microscopic analysis and selective dissolution of the phases'. Revue des matériaux de construction Vol.4, N° 78, 1978.
- [7] Ben Jamaa N. 'Les péridotites de Bay of Islands (Terre Neuve) et de Cap Ortégal (Espagne) Approche pétro-structurale. Thèse de Doctorat, Univ. Paris-7, 245 pp, 1988.
- [8] Odler I. et Kostler H, 'Recherches microanalytiques de clinkers portland au moyen de la microsonde électronique'. Zement Kalk Gips, N°10, pp. 551-555, 1982.
- [9] Lea F.M., 'The chemistry of cement and concrete'. Chemical Publishing Company, New York, 1970.