

Quelques exemples des apports de la cristallographie dans l'industrie cimentière

Xavier Cieren

- Résumé** Des matières premières (argile et calcaire) au produit fini (clinker et additifs) puis mis en place (mélange avec des granulats et hydratation), le ciment est un matériau extrêmement complexe formé de nombreuses phases minérales. La cristallographie est incontournable à tous les niveaux de son cycle de vie : sur les sites de production pour étudier la composition des matières premières, la stabilité du process de fabrication, la qualité du produit fini, mais également au laboratoire, alliée à d'autres techniques, pour mieux comprendre par exemple les phénomènes d'hydratation, les effets des additifs et adjuvants, l'impact de l'environnement (durabilité). Quelques exemples de l'utilisation de cette technique sont exposés dans cet article.
- Mots-clés** Carrière, clinker, ciment, cristallographie, Rietveld, microscopie optique.
- Abstract** **Some examples of the contributions of crystallography in the cement industry**
From raw materials (clay and limestone) to the end of production process (clinker and additives) and then set up (mix with aggregates and hydration), cement is an extremely complex material composed of many mineral phases. Crystallography is essential at all levels of its life cycle: on production sites to study the composition of raw materials, the stability of the manufacturing process, the quality of the finished product, and also in the laboratory, combined with other techniques, to better understand phenomena such as hydration, effects of additives and impact of environmental (sustainability). Some examples of the use of this technique are described in this article.
- Keywords** Quarry, clinker, cement, crystallography, Rietveld, optical microscopy.

L'industrie cimentière utilise, transforme, produit et assemble de la matière minérale (qu'il faut caractériser) pour produire des liants hydrauliques, notamment le ciment. Ce ciment, mélange de clinker et d'ajouts divers, peut comporter plusieurs dizaines de phases cristallines, qui vont être radicalement transformées lors de l'hydratation pendant la production du béton ou du mortier (ciment + eau + granulats), puis encore évoluer dans le temps en fonction de l'agression du milieu extérieur (carbonatation, hydratation lente, réaction avec de nouveaux éléments chimiques).

Tout au long de la chaîne de fabrication puis du cycle de vie du matériau, de nombreux contrôles sont effectués pour s'assurer de la qualité des matériaux initiaux, optimiser le process de fabrication, caractériser le produit final et ainsi maîtriser la qualité du liant durant son cycle de vie.

La cristallographie trouve naturellement sa place autour de ce matériau complexe et évolutif : les propriétés d'usage de celui-ci sont intimement liées à la nature des phases minérales qui le composent, à leur composition, leur morphologie, leur structure cristalline, leur environnement immédiat, caractéristiques qui peuvent être révélées (entre autres) par la cristallographie. Que ce soit en production, pour maîtriser et optimiser celle-ci, par des contrôles réguliers sur tout le processus de fabrication, ou en R & D, par exemple pour étudier finement les mécanismes d'hydratation ou la durabilité, la cristallographie, alliée à différentes autres techniques, est un incontournable de l'industrie cimentière.

Nous vous proposons dans cet article de (re)découvrir ce matériau fascinant et la contribution de la cristallographie à tous les stades de son cycle de vie, de la prospection en carrière au produit fini.

Au commencement : les matières premières et déjà la cristallographie

Le ciment est un liant hydraulique, c'est-à-dire capable, par réaction avec l'eau, de former une pâte durcissante et résistante pouvant agglomérer fortement des granulats divers ; autrement dit, le ciment est une « colle à cailloux »...

La fabrication d'un tel matériau nécessite la transformation radicale d'un mélange de matières premières préalablement sélectionnées. Ce mélange, appelé « cru », est constitué principalement de minéraux calcaires et siliceux (des argiles), dont l'analyse permet de définir les proportions et éventuellement les ajouts à incorporer (minerai de fer, bauxite, sable, etc.).

Le calcaire et les argiles nécessaires à la fabrication du ciment sont extraits d'une carrière (*figure 1* gauche) dont la localisation et le choix de l'exploiter ont fait l'objet de nombreuses études parmi lesquelles de l'analyse cristallographique, outre l'œil (averti) des géologues pétrographes ! L'analyse des échantillons extraits localement (les « carottes », *figure 1* droite) permet de confirmer ou non la qualité d'un site. Si l'analyse élémentaire (par fluorescence X) est



Figure 1 - À gauche : vue d'une carrière en exploitation et cimenterie en arrière-plan (les carrières ne sont pas toujours aussi proches de la cimenterie et nécessitent parfois l'installation de convoyeurs quelquefois long de plusieurs kilomètres !). À droite : exemple de carottes prélevées lors d'une identification de carrière.

indispensable et permet de déterminer la composition élémentaire globale, c'est-à-dire d'identifier et de quantifier les éléments constitutifs principaux du ciment donnés en % d'oxydes équivalents – CaO , SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , et également les phosphates, chlorures ou les éventuels métaux lourds (voir *tableau*) –, la cristallographie trouve déjà sa place : l'œil du géologue, l'objectif de la microscopie optique et le détecteur du diffractomètre vont permettre d'avoir plus d'informations sur les textures, la morphologie, la structure et la composition des grains cristallins.

Le cru

La stabilité chimique du cru est un paramètre essentiel permettant un pilotage optimum du procédé de fabrication et donc de la qualité finale du ciment. Cette stabilité est obtenue par l'homogénéisation des matières concassées (donc un lissage des variations éventuelles de composition) et des corrections par des ajouts. Ces corrections sont pilotées principalement par la composition chimique (fluorescence X), mais également en faisant appel à la diffraction X, notamment pour détecter la présence de quartz (*figure 2*).

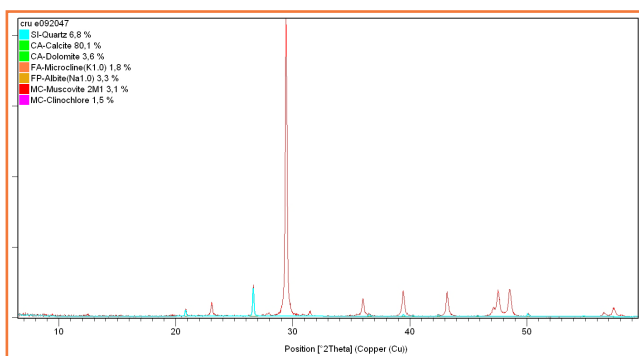


Figure 2 - Diffractogramme d'un « cru » classique (pour fabriquer un ciment portland). Les pics de diffraction relatifs au quartz sont surlignés en bleu.

Quelques éléments « nuisibles » dans le cru et le ciment

Si l'élément « silice » est indispensable à la fabrication du ciment, la présence de celui-ci sous forme de quartz (SiO_2) au-delà de quelques % imposerait un broyage du cru beaucoup plus intense (et un impact non négligeable en coût de revient) pour permettre au quartz de se combiner aux autres constituants lors de la cuisson, même à la température atteinte dans le four (environ 1 500 °C). La magnésie (MgO) ne pose pas de problèmes pour le procédé, mais pour le produit final. On sait que si le magnésium (provenant principalement des argiles) est présent en trop grande quantité dans le cru (> 4-5 %), une partie de celui-ci va se retrouver après cuisson sous forme de périclase dans le ciment et va provoquer par réaction lente avec l'eau une expansion pouvant être destructive.

Le clinker

Une fois la composition du cru ajustée (on parle de cru « dosé », puis de « farine » une fois broyé) vient la transformation de celui-ci [1]. Une montée progressive en température jusqu'à 850 °C environ va permettre le séchage et la décarbonatation de la farine avant son entrée proprement dite dans le four rotatif. Dans celui-ci, la cuisson va se faire à près de 1 500 °C et va permettre une combinaison complète des différentes phases au sein d'une phase liquide. Cette matière en fusion sort de façon continue du four ; elle est rapidement refroidie et se présente sous forme de nodules pouvant atteindre 2-3 cm de diamètre : c'est le clinker, le pré-curseur principal du ciment (*figure 3*). Le combustible utilisé (gaz, coke, charbon...), la finesse et la composition du cru, la température et le temps de passage vont influencer directement sur la minéralogie du clinker, et c'est l'analyse de celui-ci qui peut permettre d'optimiser le process.

Composition minéralogique

La composition classique d'un clinker « portland » est la suivante (*figure 4*) :

- *Alite* : (50-70 %) Ca_3SiO_5 (principalement responsable des résistances mécaniques du ciment).
- *Belite* : (15-30 %) Ca_2SiO_4 (moins réactif que l'alite, participe également aux résistances à long terme).
- *Aluminates* : (5-10 %) $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_4$ (très réactif, activité réduite par ajout des sulfates de calcium). En fonction de la

Du labo à l'usine : changement d'échelle...

Faire du clinker au laboratoire, c'est possible ! Il faut quelques grammes de cru (de l'argile et du calcaire) bien broyés, un creuset en platine, un four à 1 500 °C, un peu de patience et de savoir-faire. Ensuite, vous avez sans doute la possibilité de préparer votre échantillon pour faire une diffraction X sur poudre, une analyse en microscopie optique ou électronique. Sur le site de production, l'échelle est... différente ! On parle en tonnes, les broyeurs à boulets sont plus gros que des autobus, le four rotatif peut faire jusqu'à 100 m de long, la production est continue et peut atteindre 1 Mt/an. Les analyses sont parfois complètement automatisées (prélèvement, broyage, pastillage, mesure), ce qui permet de se concentrer efficacement sur le process.

Tableau - Exemple de composition en « oxydes » équivalents (% relatifs) d'un ciment standard.
PAF (perte au feu) : perte de masse à $T > 900$ °C représentant principalement la part d'eau et de carbonates.

Oxyde équiv.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	SO_3	TiO_2	Mn_2O_3	P_2O_5	Cr_2O_3	ZrO_2	SrO	PAF	Total
% relatif	13,01	2,78	1,87	43,92	1,19	0,20	0,24	0,05	0,32	0,04	0,05	0,01	0,01	0,01	36,27	99,98



Figure 3 - Matière en fusion dans le four rotatif (1 500 °C) et nœuds de clinkers refroidis.

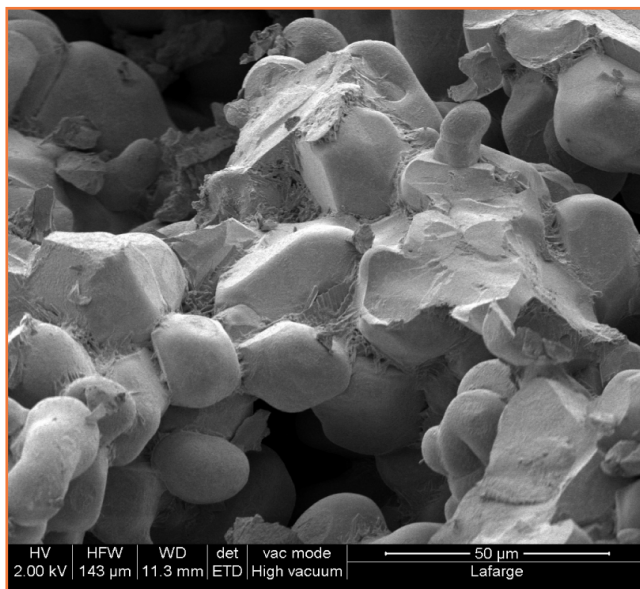


Figure 4 - Image SEM de clinker. On peut observer des cristaux d'alite (cristaux anguleux), de belite (formes arrondies), ainsi que la phase interstitielle (aluminates et brownmillerite).

composition du cru et des paramètres du procédé, on trouve cette phase sous la forme cubique ou orthorhombique (avec insertion de Na dans la structure) ayant des propriétés différentes.

- *Brownmillerite* : (5-15 %) $\text{Ca}_4(\text{Fe,Al})_2\text{O}_{10}$, solution solide (joue principalement le rôle de fondant lors du procédé, responsable de la couleur grise du ciment).

Ces quatre phases ne sont jamais pures. Différents éléments, provenant du cru original et des combustibles, sont insérés ou substitués dans le réseau cristallin. La composition réelle de l'alite peut par exemple être $(\text{Ca}_{0,98}\text{Mg}_{0,01}\text{Al}_{0,0067}\text{Fe}_{0,00333})_3(\text{Si}_{0,97}\text{Al}_{0,03})\text{O}_5$. La brownmillerite est une solution solide dont le ratio Fe/Al varie entre 0,5 et 2...

- *Chaux* : CaO, phase cubique (cette phase minérale est un indicateur important de la qualité du processus). Comme le periclase, la chaux « libre » présente dans le clinker doit être limitée pour éviter la formation en trop grande quantité de portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) qui peut provoquer des problèmes d'expansion.

- *Periclase* : MgO (se forme si la quantité de Mg est trop importante pour être insérée dans les autres phases majeures).

- Éventuellement présence de Na_2O , K_2O , SiO_2 .

Dans les années 1950, considérant des compositions moyennes, Bogue proposa un système d'équations pour calculer cette composition à partir de l'analyse chimique du clinker [2]. Bien qu'imparfaite, la simplicité de cette méthode

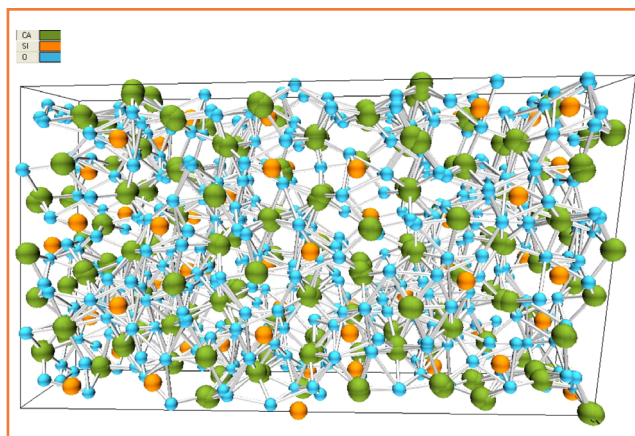


Figure 5 - Vue d'une maille cristalline de Ca_3SiO_5 (atomes de Ca, Si et O représentés en vert, orange et bleu respectivement). La visualisation des polyèdres de coordination est délicate du fait de taux d'occupation et de distances interatomiques atypiques.

fit qu'elle s'imposa chez les cimentiers. Ces équations permettent de « prédire » les pourcentages relatifs des phases majeures (**attention aux notations cimentières** :

C = CaO ; F = Fe_2O_3 ; A = Al_2O_3 ; S = SiO_2) :

- C3S (~ alite) = $4,07 \times \text{C} - 7,6 \times \text{S} - 6,72 \times \text{A} - 1,43 \times \text{F}$

- C2S (~ belite) = $8,6 \times \text{S} + 5,07 \times \text{A} + 1,08 \times \text{F} - 3,07 \times \text{C}$

- C3A (~ aluminates) = $2,65 \times \text{A} - 1,69 \times \text{F}$

- C4AF (~ ferrite) = $3,04 \times \text{F}$

Clinker et cristallographie

À ce stade, la cristallographie devient incontournable. La composition minéralogique ainsi que les caractéristiques des phases cristallines présentes (morphologie, distribution, environnement) vont apporter des informations sur le processus de synthèse, permettant de faire des corrections éventuelles, ainsi que sur la qualité du clinker obtenu. La microscopie optique (détaillée dans ce paragraphe) et la diffraction X (exposée dans la partie suivante) sont les techniques adéquates pour effectuer cette analyse.

La méthode historique est la microscopie optique, outil « léger » pouvant être facilement installé sur les sites de production, pour un coût raisonnable, mais nécessitant toutefois une expertise importante pour la préparation des échantillons et l'analyse des images. À partir d'une section polie d'un nodule de clinker, les phases cristallines vont être révélées par attaques chimiques successives. L'observation apporte des informations de différentes natures : forme, taille, agencement, quantités relatives nous informant sur la température de cuisson, le refroidissement ou le type de combustible (figure 6). L'immense avantage de la microscopie optique est d'apporter toutes ces informations en même temps, mais elle possède aussi l'inconvénient d'être consommatrice de temps et fortement dépendante de l'échantillonnage.

Il est possible de déterminer la composition relative des phases minérales principales d'un clinker d'après l'observation en microscopie optique. L'opérateur va distinguer et classer les phases situées à des positions régulières le long de deux lignes arbitraires perpendiculaires. Le déplacement de l'échantillon sous l'objectif se fait généralement à l'aide d'une platine motorisée. Le comptage doit comporter au moins 2 000 points valides. Un calcul permet ensuite de transformer les fréquences d'apparition en % massiques. On distingue typiquement les phases alite, belite, aluminates et

brownmillerite (ceux des dernières phases étant parfois difficilement distinguables), CaO et MgO.

Le ciment est un assemblage constitué de clinker de portland broyé (premier responsable des résistances), de sulfate de calcium (régulateur de rhéologie, de prise et de

résistance), d'ajouts (laitiers, cendres volantes, pouzzolanes, fumées de silice, calcaires) qui fournissent la maniabilité, la durabilité, la teinte, et parfois une part des résistances mécaniques, et enfin des additifs ou adjuvants (limités à 1 %). Il existe donc une grande variété de ciments : le ciment est par exemple constitué réglementairement de 95 % de clinker plus des sulfates de calcium. À l'autre extrême, on trouve des ciments dits « de haut fourneaux » qui peuvent comporter seulement 5 à 20 % de clinker.

Quel qu'en soit le type, la cristallographie a de nouveau sa place pour contrôler les ajouts et ensuite piloter le processus d'assemblage. On utilise principalement la diffraction X sur poudre associée à la quantification par la méthode de Rietveld : un ciment portland classique comporte une quinzaine de phases cristallines, mais on peut en compter plusieurs dizaines, par exemple pour un ciment aux pouzzolanes.

La diffraction X et la quantification Rietveld

Si la microscopie permet une étude *in situ* de la morphologie, de l'agencement et de la qualité des cristaux, la quantification est inévitablement limitée par le temps, la représentativité de l'échantillon et la présence de phases cristallines non visibles ou parfois peu différenciables. La diffraction X sur poudre va permettre de s'affranchir de ces limites : l'échantillon est une poudre compactée, plus représentative qu'une section polie et plus rapide à préparer ; l'apparition de détecteurs solides à large plage angulaire permet d'obtenir des diffractogrammes de qualité en quelques minutes seulement ; les progrès de l'informatique vont réduire les temps de calcul pour les affinements « Rietveld ». Sur certains sites industriels, le prélèvement, la préparation de l'échantillon, la mesure et le traitement sont intégrés dans un seul processus qui permet d'obtenir une quantification des phases minérales du clinker moins de 20 minutes après la sortie du four !

Le principe de la méthode Rietveld a été exposé dans l'article de G. Rousse et J. Rodríguez-Carvajal (voir p. 108). Il s'agit ici, une fois identifiées les phases cristallines d'un mélange, de modéliser le diffractogramme de celui-ci à partir des structures complètes de ses différents constituants et de le comparer au diffractogramme mesuré. L'objectif de l'affinement va être d'ajuster les paramètres du modèle jusqu'à minimiser par méthode des moindres carrés les différences entre les deux diffractogrammes. La qualité du résultat sera donc fortement dépendante à la fois de la qualité de mesure et surtout de la pertinence des paramètres d'affinement (type de paramètres, valeurs initiales, limites) car l'affinement donnera toujours un résultat !

Différents logiciels sont disponibles avec des approches parfois différentes (par exemple une modélisation purement mathématique des profils de raies ou une approche par les paramètres de mesure). Parmi les paramètres affinés figurent généralement pour chaque phase un facteur d'échelle, les paramètres de mailles, l'orientation préférentielle si besoin, le profil des raies, dans certains cas des occupations atomiques. Pour un clinker (une dizaine de phases cristallines à quantifier et près de 50 paramètres à affiner), la méthode permet de quantifier les phases entre 0,1 % et 0,5 % près en fonction des phases (en quantification absolue) (figure 7).

Aujourd'hui, cette méthode est bien maîtrisée et elle est étendue à des systèmes plus complexes, y compris ceux comportant des phases amorphes ou très mal cristallisées

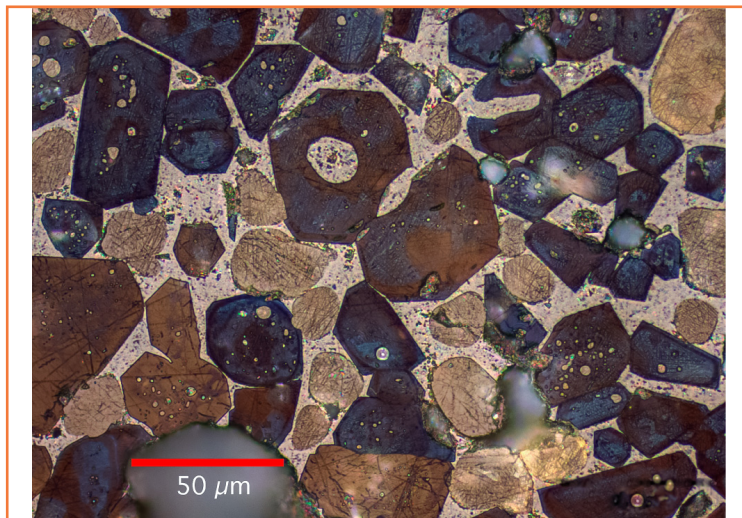
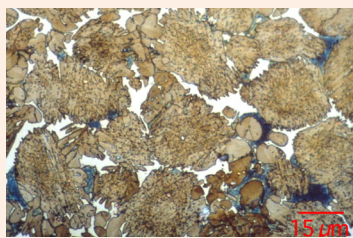


Figure 6 - Exemple d'un clinker standard (échelle = 50 µm). La microscopie optique permet de distinguer les cristaux d'alite (anguleux, révélés en bleuté), de belite (plus arrondis, teinte marron), et la phase interstitielle (blanc). S'il y en a, les cristaux de chaux ou de périclase seront également bien identifiables.

Quelques exemples d'impacts sur la morphologie des cristaux

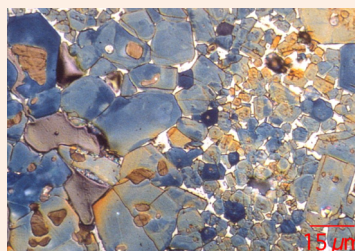
Influence du refroidissement

Avec un refroidissement lent, les cristaux de belite (beige clair) ont un aspect « spongieux » et sont clairement séparés des cristaux d'aluminates.



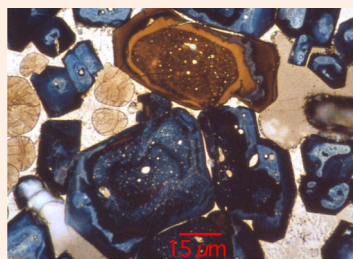
Influence de la composition du cru

Une atmosphère réductrice (cru riche en fer) favorise la circulation des alcalins et des sulfates et se traduit par des tailles d'alite (cristaux révélés en bleu) très hétérogènes.



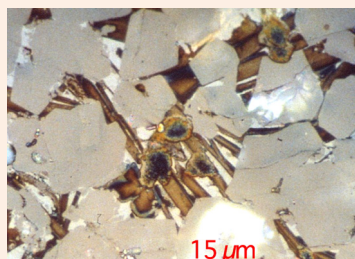
Influence de la température de cuisson

Une température élevée et un passage trop lent en zone de cuisson entraînent une « soudure » des cristaux d'alite (en bleu), ce qui va nuire à la réactivité du liant.



Influence des alcalins

Une concentration forte en alcalins non combinés aux sulfates entraîne une modification de la phase aluminée : normalement « cubique », l'insertion des alcalins impose une symétrie orthorhombique et se traduit par des cristaux en aiguille (centre de l'image).



qu'il est possible de quantifier. C'est le cas par exemple des ciments pouzzolaniques, mélange de ciment portland et de pouzzolanes, matériaux pouvant être extrêmement complexes (très nombreuses phases minérales plus ou moins altérées, voire amorphes) ou bien des pâtes de ciments

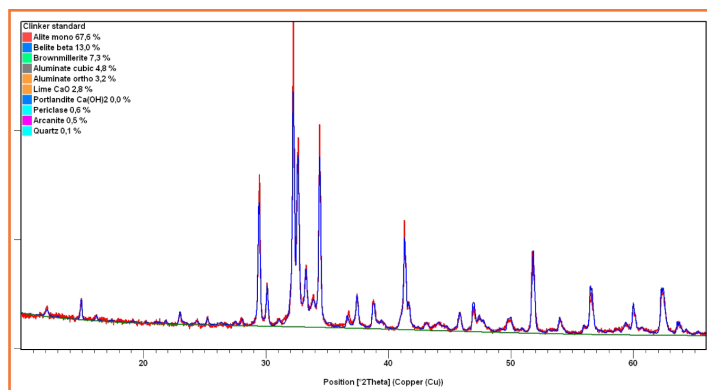


Figure 7 - Exemple d'un affinement Rietveld sur un clinker standard. Le modèle (tracé bleu) se superpose au diffractogramme mesuré (en rouge).

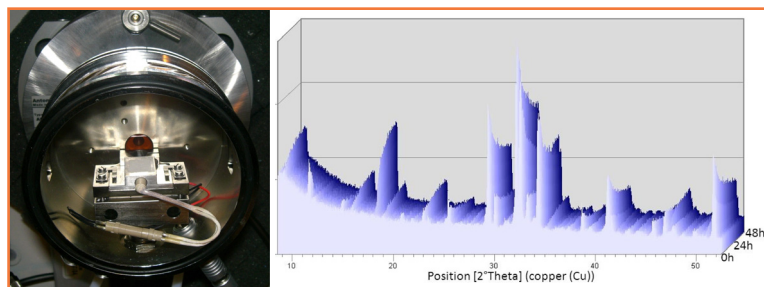


Figure 8 - À gauche : chambre climatique montée sur un équipement de diffraction X sur poudre. L'échantillon est une pâte de ciment (ciment + eau) confinée dans une atmosphère à 99 % HR pour éviter le dessèchement de la pâte. À droite : superposition d'environ 300 diffractogrammes obtenus en 48 h. Chaque diffractogramme va être traité par la méthode Rietveld pour suivre l'évolution des différentes phases minérales (disparition des phases anhydres, apparition des phases hydratées, y compris amorphes ou mal cristallisées).

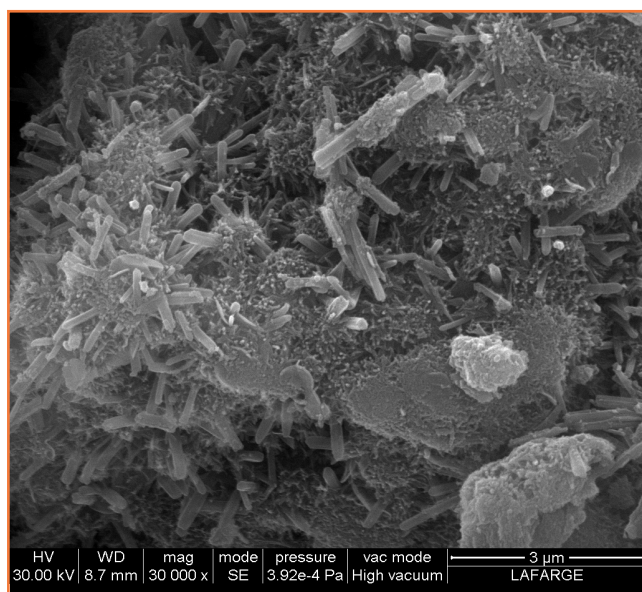


Figure 9 - Image MEB de grains de ciments hydratés. On peut observer ici la formation d'ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) bien cristallisée (aiguilles) qui apparaît en début d'hydratation.

(ciment + eau) pour étudier par exemple l'évolution des différents constituants lors de l'hydratation (figures 8 et 9).

Cristallographie d'aujourd'hui et matériaux cimentaires d'hier

L'étude de bétons ou de mortiers plus ou moins anciens est intéressante car ces matériaux, une fois mis en place, continuent d'évoluer (certaines phases s'hydratent très lentement, d'autres peuvent s'altérer par action de l'environnement).

Déterminer la minéralogie d'échantillons « anciens » est indispensable et permet par exemple de connaître les natures et quantités relatives des différents constituants. Cela peut être utile dans le cas de litiges, mais également pour résoudre des enquêtes « historiques » : la diffraction a permis par exemple de déterminer que des mortiers datant de plus de 35 siècles et prélevés sur des sites archéologiques du Soudan avaient été réalisés selon des techniques égyptiennes et non locales pour cette période [3].

Conclusion

Nous avons exposé dans cet article quelques exemples d'application de la cristallographie aux matériaux cimentaires (il en existe beaucoup d'autres !). La nature intrinsèque des matières premières, du ciment, des additifs, des granulats, du ciment hydraté, des mortiers et bétons mis en place fait que la cristallographie est incontournable sur les sites industriels ou en laboratoire de recherche. Si le classique ciment portland est toujours largement utilisé, l'industrie cimentière innove et voit naître des nouveaux matériaux issus de la recherche [4]. Bétons à ultra hautes performances (BUHP), ciments à émission de CO_2 réduite (Aether[®]), bétons préfabriqués avec process de capture de CO_2 (Lafarge & Solidia Technologies[®]) sont quelques exemples d'innovations dans lesquels l'intervention de la cristallographie a été et restera indispensable dans ce domaine.

L'auteur remercie les collaborateurs du Centre de recherche qui ont contribué à l'élaboration de cet article par leurs conseils, lectures et mises à disposition de documents et images : Vincent Goutaillez, Jean-Claude Reynaud, Samuel Meulenyzer et Gilles Chanvillard.

Références

- [1] www.lafarge.fr/wps/portal/4_3_5-Tout_sur_le_ciment (fabrication).
- [2] *The Chemistry of Cement and Concrete*, F.M. Lea, Chemical Publishing Co., 1971.
- [3] Letourneux J.P., Feneuille S., 2nd Conference on historic mortars - HMC 2010 and RILEM TC 203-RHM final workshop.
- [4] www.lafarge.fr/wps/portal/3-Recherche_et_innovation (nouveaux matériaux et solutions).



Xavier Cieren

est chef de projet au Centre de recherche Lafarge*.

* Lafarge Centre de recherche, 95 rue du Montmurier, BP 15, F-38291 Saint-Quentin Fallavier Cedex.
Courriel : xavier.cieren@lafarge.com