



## Study of the impact of the free lime in the clinker on the properties of the Portland cement

### Etude de l'impact de la chaux libre du clinker sur les propriétés du ciment Portland

\*R. EL MRABET<sup>1,2</sup>, M.S EL YOUBI<sup>1</sup>, A. ELHARFI<sup>3</sup>, H. TOUFIK<sup>4</sup> et M. EL HEZZAT<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire de la Chimie de l'Etat Solide, Faculté des Sciences,  
Université Ibn Tofail, Kénitra, Maroc ;

<sup>2</sup>Laboratoire de Contrôle Qualité, usine Holcim, Oujda, Maroc.

<sup>3</sup>Laboratoire de Polymères, Rayonnements et Environnement, Faculté des Sciences,  
Université Ibn Tofail, Kénitra, Maroc ;

<sup>4</sup>Laboratoire Matériaux, Substances Naturelles, Environnement & Modélisation, Faculté Polydisciplinaire de Taza,  
Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès.

Received 30 Sep 2015, Revised 17 Dec 2015, Accepted 26 Dec 2015

\*Corresponding author. E-mail: [dessrachid@yahoo.fr](mailto:dessrachid@yahoo.fr)

#### Résumé

Au cours de la formation du clinker dans les cimenteries, certains incidents pourraient se produire et favoriser la formation de la chaux libre, comme par exemple : un dosage inapproprié du cru, un défaut de broyage ou d'homogénéisation du cru, un arrêt instantané du four, une cuisson réductrice du clinker ou un refroidissement lent du clinker. Dans le but de déterminer l'impact de la chaux non combinée dans le clinker sur les propriétés du ciment, nous avons préparé des ciments à partir des clinkers ayant des teneurs croissantes de chaux libre variant de 2.18, 3.15, 4.2, 5.24 et 6.02%. Nous avons réalisé plusieurs essais en fixant la finesse des ciments préparés : SSB = 3820 ± 50 cm<sup>2</sup>/g.

Ces essais ont montré que la teneur en eau de gâchage est croissante en fonction de l'augmentation du pourcentage de la chaux libre, en plus l'expansion s'élève quand la teneur de la chaux libre augmente. Le temps de prise augmente aussi avec l'accroissement du pourcentage de la chaux libre. De plus la chaleur d'hydratation croît quand la chaux libre augmente. De même les résistances mécaniques à 2,7 et 28 jours diminuent en fonction de l'accroissement de la chaux libre.

Mots-clés : Chaux libre, clinker, eau de gâchage, expansion, temps de prise, chaleur d'hydratation, résistances mécaniques.

#### Abstract

During the production of the clinker in cement factories, it often happens that incidents which favor the production of the free lime. Like an inappropriate dosage of the raw mixture, or defect of grinding or homogenization of the raw mixture, an instant shutdown of the oven, a reducing burning of the clinker or a slow cooling of the clinker. In order to determine the impact of the lime not combined in the clinker on the properties of the cement, we prepared cements from clinkers having increasing contents of free lime varying from 2.18, 3.15, 4.2, 5.24 and 6.02 %. We realized several experiments by fixing the fineness of prepared cements: SSB = 3820 ± 50 cm<sup>2</sup>/g.

These experiments showed that the content of water demand increases according to the increase of the percentage of the free lime, in more the expansion rises when the content of the free lime increases. The setting time also increases with the increase of the percentage of the free lime. Moreover, the heat of hydration rises while the free lime increases. Also the mechanical strength of 2, 7 and 28 days decreases according to the increase of the free lime.

Keywords: free lime, clinker, water demand, expansion, setting time, heat of hydration, mechanical strength.

## Introduction

Les propriétés physico-chimiques d'un ciment dépendent essentiellement de la composition de son clinker, la chaux libre CaO ou chaux non combinée (free lime) est l'élément faible du ciment Portland durci [1] pour les raisons suivantes :

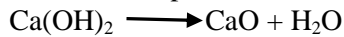
Mélangée avec de l'eau, elle se transforme en hydroxyde de chaux  $\text{Ca(OH)}_2$ . Celui-ci :

\*peut se carbonater :



Cette réaction modifie le pH du milieu et rend en particulier le béton moins protecteur vis-à-vis de l'acier [2].

\*ou se décomposer aux environs de 400°C suivant la réaction :



Au refroidissement, CaO très avide en eau, se réhydrate en augmentant considérablement de volume : le béton se désagrège [2].

Le but de ce travail est de déterminer, d'une part, le % CaO libre limite pour qu'un ciment ait des propriétés convenables et appropriées selon les standards internationales, d'autre part, étudier l'impact des taux excessifs de la chaux libre sur la qualité de ciment. C'est pour cela 5 échantillons de clinker ont été prélevés des deux fours de la cimenterie de Holcim d'Oujda, Maroc:  $K_{2,18}$  ;  $K_{3,15}$  ;  $K_{4,2}$  ;  $K_{5,24}$  et  $K_{6,02}$  ayant des teneurs croissantes de la chaux libre variant de 2.18, 3.15, 4.2, 5.24 et 6.02%.

Les ciments issus des clinkers précités ont la finesse de mouture, selon Blaine,  $\text{SSB} = 3820 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ .

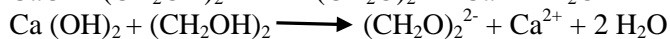
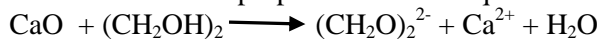
## 1. Etude Expérimentale : Matériels et méthodes

5 échantillons de clinker ont été prélevés des deux fours de la cimenterie  $K_{2,18}$  ;  $K_{3,15}$  ;  $K_{4,2}$  ;  $K_{5,24}$  et  $K_{6,02}$  ayant des teneurs croissantes de chaux libre de 2.18, 3.15, 4.2, 5.24 et 6.02%.

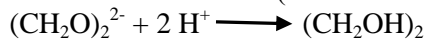
On pèse 1g du clinker ayant pour mouture  $2200 \text{ cm}^2/\text{g}$  et par dosage acidimétrique on détermine la teneur en chaux libre par l'extraction au moyen du glycol éthylénique [3].

L'éthane diol 1.2  $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ , connu souvent sous le nom de glycol est un bon solvant de la chaux et de son hydroxyde, l'acidimétrie permet donc de titrer la chaux libre du clinker dans la solution de glycol [4].

La base formée est proportionnelle aux quantités de CaO et  $\text{Ca(OH)}_2$  dissociées dans la solution :



La base  $(\text{CH}_2\text{O})_2^{2-}$  est forte. Le dosage peut être réalisé par un acide fort (HCl 0.1N par exemple) en présence d'un indicateur coloré (bleu de bromophénol) qui permet de détecter le point équivalent [4] :



La composition chimique des échantillons du clinker est déterminée par fluorescence X (ARL 8460 S Simultaneous X-Ray Fluorescence).

Ensuite nous avons formé des ciments CPA à partir de ces clinkers en ajoutant 5% du gypse.

Les ciments issus des clinkers sont préparés au laboratoire de telle façon à contrôler le broyage et avoir la même finesse de mouture  $\text{SSB} = 3820 \pm 50 \text{ cm}^2/\text{g}$ ,  $\text{MgO} \approx 2,7\%$  et  $\text{SO}_3 \approx 3,4\%$ .

La mesure de la surface spécifique se fait par le Perméabilimètre de Blaine selon la norme NF P 15-442 : cette surface se calcule en fonction du temps que met un volume d'air constant, sous une pression déterminée et à température connue à traverser une couche du liant tassée dans des conditions définies. La méthode utilisée est la méthode à porosité constante.

La détermination de l'eau de gâchage se fait sur une pâte pure : c'est la quantité d'eau nécessaire pour réaliser la consistance normale, c'est-à-dire telle qu'en opérant avec l'appareil de Vicat, la lecture donnant l'épaisseur de la pâte restant entre l'extrémité inférieure de la sonde et le fond du moule quand celle-ci a cessé de s'enfoncer sous son propre poids, est de  $6 \pm 1 \text{ mm}$ .

Les essais de prise et d'expansion se font selon les normes standards (NF P 15- 431, 432) :

Ces essais doivent être effectués à une température constante de  $20 \pm 1^\circ\text{C}$  et dont le degré hygrométrique, aussi voisin que possible de la saturation, est d'au moins 90%.

L'appareillage utilisé pour ces essais est : le malaxeur, l'appareil à chocs, l'appareil de Vicat, le moule tronconique et le moule Lechatelier.

Le début de prise est l'instant où l'aiguille cesse de s'enfoncer et s'arrête à une distance du fond du moule supérieure à 2,5 mm.

La fin de prise est le temps qui s'écoule entre le moment où l'eau est ajoutée au liant et le moment où l'aiguille de Vicat, soigneusement appliquée sur la surface de l'éprouvette retournée n'y laisse plus d'empreinte.

Les essais de l'expansion permettent de mesurer la déformation. L'augmentation en mm de l'écartement des extrémités des deux aiguilles de moules Lechatelier mesure l'expansion.

Les essais de flexion et de compression permettant de déterminer la contrainte de rupture à la traction et la contrainte de rupture à la compression sur éprouvettes en mortier normal.

Les essais se font conformément aux prescriptions de la norme standard (NF P15-451) :

L'appareillage utilisé pour ces essais est : les éprouvettes prismatiques 4x4x16 cm et la machine de presse des éprouvettes.

Pour l'essai de flexion, la rupture de l'éprouvette prismatique est effectuée sous charge concentrée dans une machine munie d'un dispositif comportant trois appuis.

Pour l'essai de compression est exécuté, avec une presse pour matériaux durs, sur les demi-éprouvettes provenant de l'essai précédent.

Les essais de la chaleur d'hydratation se font conformément aux prescriptions de la norme (NF P15-436)

L'appareillage utilisé pour ces essais est : le calorimètre de Langavant, la boîte à mortier et l'étuve.

La mesure de la chaleur d'hydratation est une méthode de savoir les changements thermiques apparaissant dans les pâtes de ciment pendant la prise.

## 2- Résultats et discussions :

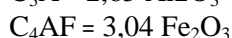
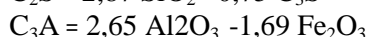
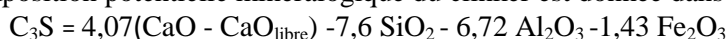
### 2.1 analyse par fluorescence X

Les résultats de l'analyse des échantillons de clinker, déterminés par fluorescence X, sont récapitulés dans le tableau 1:

**Tableau 1 :** Composition chimique du clinker

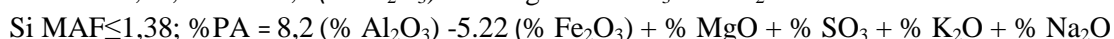
clinker	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%CaO	%MgO	%SO <sub>3</sub>	%K <sub>2</sub> O
K <sub>2,18</sub>	20,85	5,61	2,59	64,88	2,87	1,37	1,39
K <sub>3,15</sub>	20,46	5,71	2,65	64,53	2,67	1,23	1,34
K <sub>4,2</sub>	20,41	5,67	2,61	64,89	2,74	1,39	1,33
K <sub>5,24</sub>	19,99	5,72	2,64	64,94	2,65	1,31	1,32
K <sub>6,02</sub>	18,45	5,27	2,36	66,87	2,91	1,43	1,63

La composition potentielle minéralogique du clinker est donnée dans le tableau 2 selon Bogue [5] :



Si C<sub>2</sub>S donne des valeurs négatives par ce calcul, le clinker contient du C<sub>3</sub>S au lieu de C<sub>2</sub>S, associé à la chaux libre, dans ce cas : C<sub>3</sub>S = 3,8 SiO<sub>2</sub>

Le pourcentage de la phase amorphe est calculé selon Bogue [5] comme suit :



Le module aluminoferritique MAF :

$$MAF = \frac{\%Al_2O_3}{\%Fe_2O_3}$$

**Tableau 2:** Composition minéralogique du clinker

clinker	%C <sub>3</sub> S	%C <sub>2</sub> S	%C <sub>3</sub> A	%C <sub>4</sub> AF	%PA
K <sub>2,18</sub>	55	18	10	8	21,42
K <sub>3,15</sub>	52	20	11	8	21,40

K <sub>4,2</sub>	50	21	11	8	21,38
K <sub>5,24</sub>	49	21	11	8	21,38
K <sub>6,02</sub>	70	00	10	7	20,36

Nous avons constaté, d'après le tableau 2 que plus la teneur de la chaux libre diminue plus le taux de l'alite est croissant, ce qui favorise la cristallisation des minéraux du clinker et l'amélioration des propriétés physiques et mécaniques de ces clinkers [6]. Ceci s'explique par l'apparition de la phase amorphe qui intensifie la formation de l'alite [7], à l'exception du K<sub>6,02</sub> qui contient du C<sub>3</sub>S au lieu de C<sub>2</sub>S, associé à la chaux libre. Les taux de C<sub>3</sub>A et C<sub>4</sub>AF sont presque similaires.

Dans le but de déterminer les propriétés physiques et mécaniques du ciment, nous avons formé des ciments CPA à partir des clinkers précités en ajoutant 5% du gypse.

## 2.2 Effet de la chaux libre sur les propriétés physiques et mécaniques du ciment

### 2.2.1 Effet sur l'eau de gâchage

On définit l'eau de gâchage comme étant la quantité d'eau nécessaire pour réaliser la consistance normale d'une pâte pure du ciment [8].

La figure 1 illustre l'évolution de la demande en eau du ciment en fonction de % CaO libre du clinker.

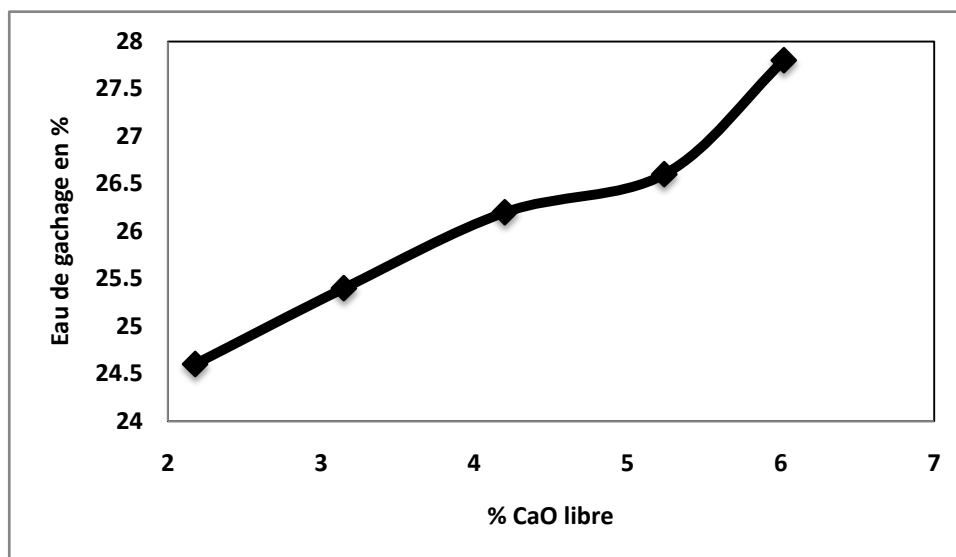


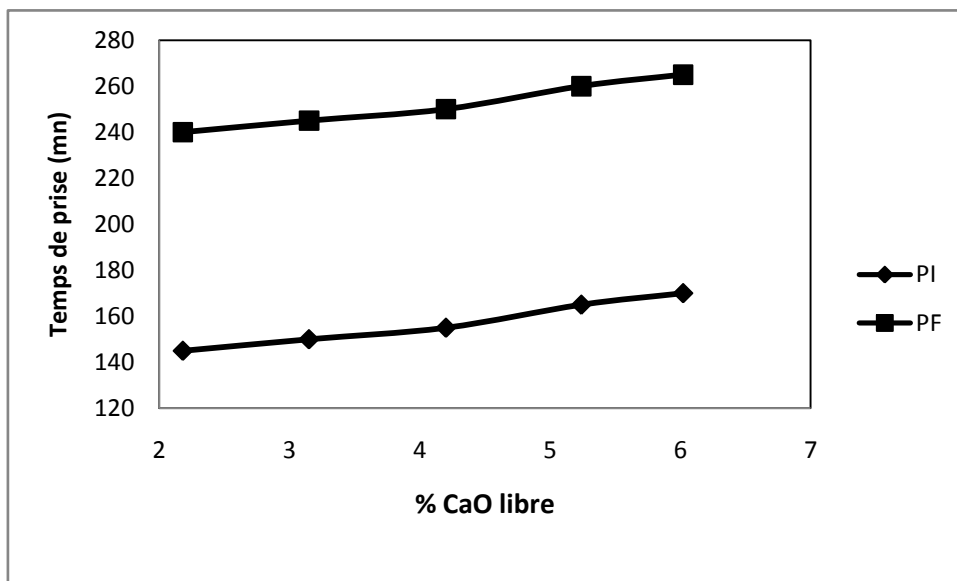
Figure 1 : Evolution de %EG en fonction de %CaO libre

On constate d'après la figure.1 que la teneur d'eau de gâchage croit en fonction de l'augmentation du pourcentage de la chaux libre.

Lorsque l'eau de gâchage se met en contact avec la chaux libre, elle sera violemment absorbée pour former l'hydroxyde de chaux. De ce fait la demande en eau augmente pour réaliser la consistance normale de la pâte [9].

### 2.2.2. Effet sur le temps de prise

La figure 2 illustre l'évolution du temps de prise du ciment en fonction de % CaO libre du clinker.

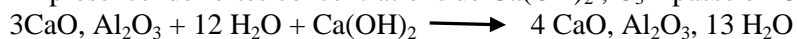


**Figure 2 :** Evolution de temps de prise (mn) en fonction de %CaO libre

D'après les résultats expérimentaux illustrés dans la figure 2 ; nous avons constaté que le temps de prise augmente avec l'accroissement du pourcentage de la chaux libre. Ceci peut être interprété de la façon suivante : Le temps de prise est le temps nécessaire au passage de la pâte pure gâchée d'un état fluide à un état solide. Le début de prise correspond à une discontinuité dans la viscosité de la pâte. On considère la prise comme terminée lorsque la pâte ne cède plus sous l'influence d'efforts modérés [10].

L'eau hydrate d'abord l'aluminate, car cette réaction est bien plus rapide que l'hydratation de  $C_3S$ . Le  $C_3A$  est le premier accélérateur de prise [11]. Au contact de l'eau, la chaux secondaire libre  $Ca(OH)_2$  qui provient aussi de l'hydratation de  $C_3S$  et  $C_2S$  [12].

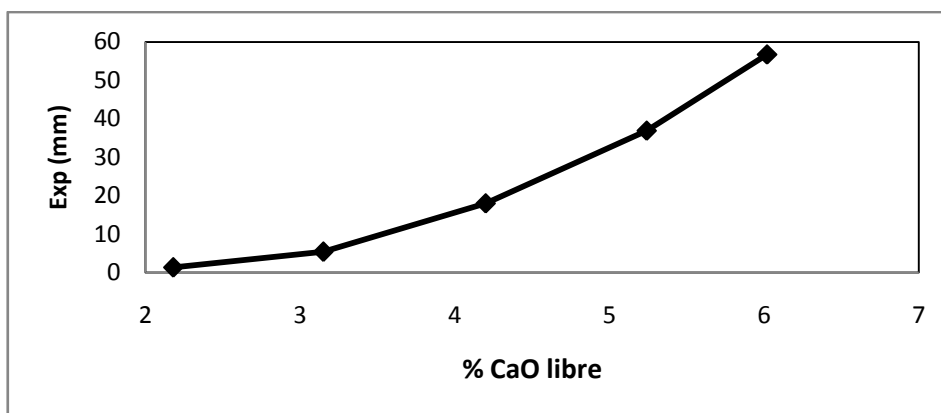
En présence de fortes concentrations de  $Ca(OH)_2$ ,  $C_3A$  passe en  $C_4AH_{13}$  selon la réaction suivante :



$C_4AH_{13}$  se déposera sous forme de gel autour des grains de ciment retardant ainsi la prise [13]. Donc tout agent qui amène à la formation de  $Ca(OH)_2$  agit comme retardateur de prise. De ce fait le temps de prise augmente par l'effet retardateur de la chaux libre.

### 2.2.3. Effet sur l'expansion

La figure 3 illustre l'évolution de l'expansion du ciment en fonction de % CaO libre du clinker.

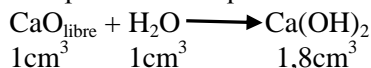


**Figure 3 :** Evolution de l'expansion (mm) en fonction de %CaO libre

La figure 3 montre que l'expansion augmente avec l'accroissement de la chaux secondaire.

Pour s'assurer que l'expansion mesurée ne correspond qu'à l'expansion causée par la chaux libre seule, on a montré que l'expansion magnésienne est nulle puisque l'écartement demeure invariable de deux aiguilles solidaires des moules de Lechatelier après une ébullition prolongée de deux heures pour les cinq ciments préparés [14]. De ce fait la chaux libre est le seul élément responsable de l'expansion.

L'expansion calcique est accompagnée d'un accroissement d'environ de 1,8 fois du volume apparent [15].



La transformation de 1cm<sup>3</sup> de matière solide en 1,8 cm<sup>3</sup> ne se conçoit que par gonflement du ciment dû à la chaux libre.

#### 2.2.4. Effet sur la chaleur d'hydratation

Le tableau 3 résume les valeurs des chaleurs d'hydratation de 2, 7 et 28 jours.

**Tableau 3:** Chaleur d'hydratation en fonction du temps

	Chaleur d'hydratation (cal/g)		
	2j	7j	28j
CPA <sub>2,18</sub>	64,3	92,7	96,3
CPA <sub>3,15</sub>	67,4	94,4	98,8
CPA <sub>4,2</sub>	71,6	97,1	102,3
CPA <sub>5,24</sub>	76,8	103,6	109,5
CPA <sub>6,02</sub>	80,1	108,2	115,3

Les résultats illustrés dans le tableau 3 montrent que plus la teneur de la chaux libre est élevée plus la chaleur d'hydratation est croissante.

La réaction d'hydratation du ciment est accélérée par la température [16]. L'avantage de la chaleur d'hydratation est l'accélération du développement des résistances au cours de la prise [17]. Un dégagement rapide de la chaleur a pour inconvénient l'aboutissement à des températures élevées qui favorisent l'expansion et la fissuration du ciment [18].

BOGUE a montré que les agents responsables d'un dégagement rapide de la chaleur sont par ordre décroissant : CaO<sub>libre</sub>, C<sub>3</sub>A, C<sub>3</sub>S et C<sub>4</sub>AF [5]. Cela explique l'augmentation progressive de la chaleur d'hydratation est imputée à l'élévation de la chaux libre.

#### 2.2.5. Effet sur les résistances mécaniques

Le tableau 4 résume les valeurs des résistances à la flexion et à la compression de 2, 7 et 28 jours.

**Tableau 4:** Résistances mécaniques en fonction du temps

	Résistance à la flexion (MPa)			Résistance à la compression (MPa)		
	2j	7j	28j	2j	7j	28j
CPA <sub>2,18</sub>	3,72	6,74	8,02	20,16	35,23	54,20
CPA <sub>3,15</sub>	3,3	6,4	7,6	18,02	33,00	51,70
CPA <sub>4,2</sub>	3,2	5,8	7,1	16,70	31,60	49,40
CPA <sub>5,24</sub>	3,18	4,52	4,8	15,46	27,90	35,60
CPA <sub>6,02</sub>	2,74	3,1	3,9	10,12	24,20	30,13

Le tableau 4 montre que les résistances mécaniques diminuent en fonction de l'accroissement de la chaux libre. Les résistances mécaniques du ciment dépendent de la cohésion des composés cristallisés qui se forment au cours de l'hydratation et de leur adhérence soit les uns aux autres ou avec les constituants qui leur sont mêlés et enfin de l'étendue des surfaces de contact (caractérisée par la surface spécifique de Blaine) [19]. C'est pour cela que nous

avons utilisé presque la même surface spécifique de Blaine pour tous les ciments. Ainsi les différences dans les résistances mécaniques ne peuvent être attribuées à la finesse, mais certainement aux teneurs variées de  $C_3S$ ,  $C_2S$  et  $CaO$  libre [20].

Les résistances mécaniques sont assurées par la formation de la tobermorite  $C_3S_2H_3$  qui résulte de l'hydratation de  $C_3S$  et  $C_2S$  [21]. Or les taux de l'alite et de belite diminuent quand le taux de la chaux libre est croissant, ce qui explique d'une part la chute des résistances mécaniques pour les ciments CPA<sub>3,15</sub>, CPA<sub>4,2</sub>, CPA<sub>5,24</sub> et CPA<sub>6,02</sub>, d'autre part l'élévation de l'expansion pour les ciments précités a pour conséquence la création de tensions de fissuration à des faibles contraintes, ce qui justifie la décroissance des résistances à la flexion et à la compression.

## Conclusion

Les résultats de cette étude ont permis de faire une évaluation de la qualité du ciment portland artificiel suite à la variation du taux de chaux libre du clinker. L'étude met en relief la dépendance entre la chaux libre du clinker et les propriétés caractéristiques du ciment. Il s'agit en particulier de l'expansion, la demande en eau, le temps de prise, la chaleur d'hydratation et les résistances mécaniques. En effet les analyses physiques et mécaniques du ciment ont montré que jusqu'à 3% de la chaux libre, les propriétés du ciment sont convenables et appropriées selon les standards internationales. Cependant, un taux de chaux libre supérieur à 3%, entraînera une chute de la qualité du ciment qui est concrétisée par des résistances mécaniques faibles et une expansion très forte.

**Remerciements**-Nous tenons à remercier l'équipe du laboratoire de Contrôle Qualité de l'usine Holcim d'Oujda (Maroc) pour son assistance technique.

## Références

1. Papadakis M., Venuat M., *edit. Dunod*, vol.2, (1970) 30-31
2. Klemm W.A., Jawed I., *edit. Septima*, vol.2, (1980) 150-156
3. Odigure J.O., *Cem. Concr. Res.*, 26 (1996) 1171-1178
4. Longet A., Burger L. et Bellina G., *CERILH n° 207, RMC n°652 et n°653* (1970) 3-7
5. Bogue R.H., *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, *CERILH*, *edit. Eyrolles*, (1952) 568 et 494-507
6. Kacimi L., Masseron A.S., NRC. Canada. *J. Civ. Eng.*, 33 (2006) 1090-1097
7. Tironi A., Trezza M.A., Scian A.N., Irassar E.F., *Cem. Concr. Comp.*, 37 (2013) 319-327
8. Boháč M., Palou M., Novotný R., Másilko J., Všianský D., *Constr. Build. Mater.*, 64 (2014) 333-341
9. Yu R., Spiesz P., Brouwers H.J.H., *Cem. Concr. Comp.*, 55 (2015) 383-394
10. Stephan D., Mallmann R., Knöfel D., *Cem. Concr. Res.*, 29 (1999) 1959-1967
11. Rong Z., Sun W., Xiao H., Jiang G., *Cem. Concr. Comp.*, 56 (2015) 25-31
12. Stanek T. et Sulovsky P., *Cem. Concr. Comp.*, 32 (2002) 1169-1175
13. Sinyoung S., Asavapist S., Kajitvichyanukul P., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, A 649 (2011) 210-212
14. Rott C., Knöfel D., Dreizler I., *CERILH n° 2740, Zement, kalk, gips*, n°4 (1984) 5-6
15. Celik K., Jackson MD., Mancio M., Meral C., *Cem. Concr. Comp.*, 45 (2014) 136
16. Niemuth M.D, Barcelo L. et Weiss J., *Adv. Eng. Mater.*, 1 (1), (2012) 18
17. Pang X., Bentz D.P, Meyer C., Funkhouser G.P., Darbe R., *Cem. Concr. Comp.*, 39 (2013) 23-32
18. Ballim Y. et Graham P.C., *Cem. Concr. Comp.*, 26 (2004) 417- 426
19. Bentz D.P, Barrett T., De la Varga I., et Weiss W., *J. Adv. Eng. Mater.*, 1(1), (2012) 14
20. Petek Gursel A., Masanet E., Horvath A., Stadel A., *Cem. Concr. Comp.*, 51 (2014) 38- 48
21. Taylor-Lange S.C., Rajabali F., Holsomback N.A., Riding K., *Cem. Concr. Comp.*, 53(2014) 127-135

(2015); <http://www.jmaterenvirosnci.com>