

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur  
et de la Recherche Scientifique

Université Akli Mohand Oulhadj - Bouira -  
X•O•V•EX •KIE E:K:IA :I•X•Z - X:OEO:t -



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة أكلي محمد أولحاج  
- البويرة -

Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées

كلية العلوم والعلوم التطبيقية

DEPARTEMENT DE CHIMIE

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de **Master**

En **CHIMIE**

Spécialité : Chimie des Matériaux et Nanomatériaux

Par: M<sup>r</sup>. **DAHAMNI Mohamed**

M<sup>r</sup>. **SARRI Arezki**

Sujet :

*Etude des matières premières et  
du produit fini du ciment de  
l'usine de Sour el ghezlane*

Soutenu publiquement le 26/06/2014, devant le jury composé de :

M <sup>r</sup> . <b>BESTANI Amar</b>	MAB, UAMO de Bouira	Président
M <sup>r</sup> . <b>HALOUANE Mourad</b>	MAB, UAMO de Bouira	Examineur
M <sup>r</sup> . <b>ARIBI Chouaib</b>	MAB, UAMO de Bouira	Examineur
M <sup>r</sup> . <b>BENABBAS Abderrahim.</b>	Pr, UAMO de Bouira	Promoteur

Année Universitaire 2013 / 2014



## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué à la Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées de l'Université AKLI Mohand Oulhadj de Bouira en collaboration avec l'entreprise de la cimenterie de Sour el Ghezlane de la Wilaya de Bouira, sous la direction de Monsieur le professeur BENABBAS Abderrahim. Qu'il trouve ici, l'expression de notre gratitude pour nous avoir fait confiance de mener à terme cette recherche. C'est grâce à lui que nous avons pu découvrir le monde de la recherche et vivre cette expérience très riche sur le plan scientifique et humain. Nous sommes très reconnaissants à sa méthode attentive et à ses qualités qui nous ont été d'un grand soutien moral.

Nous exprimons nos sincères remerciements à tous les responsables de l'entreprise de Sour el Ghezlane surtout M<sup>f</sup> MERABET Rachid pour nous avoir accueillis dans son entreprise.

Nous voudrions remercier Monsieur BESTANI Amar, Maître assistant classe B à l'Université AMO de Bouira, de nous avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire.

Nous exprimons notre profonde gratitude à Monsieur Halouane Mourad, Maître assistant classe B à l'Université de AMO de Bouira, Pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'examiner.

Nous tenons à témoigner notre profonde reconnaissance à Monsieur ARIBI Chouaïb, Maître assistant classe B à l'Université de AMO de Bouira, pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Nos remerciements s'adressent aussi à tous les enseignants de la faculté des sciences et des sciences appliquées surtout le Professeur AMAROUCHE Mhand, le Professeur LOUNICI

Hakim, Amar BESTANI et Monsieur SADOUN Mohamed, qui nous a toujours soutenus, encouragés et qui nous a poussés à découvrir tellement de chose ; merci pour tout cela.

Nous tenons à remercier profondément l'ensemble des membres de l'équipe Administrative de la faculté des sciences et des sciences appliquées, pour leur grande amabilité.

Nos plus vifs remerciements vont également à nos collègues de chimie et Physique des matériaux et nanomatériaux.

## *DEDICACES*

*DAHAMNI Mohamed*

*Je dédie ce travail à :*

*Ma famille avec ma profonde gratitude et grand amour,*

*Mes très chers parents, pour lesquels j'exprime ma sincère reconnaissance pour leur soutien moral, et leurs encouragements tout au long de mes études même dans les moments difficiles, ils ont toujours été présents lorsque j'ai eu besoin d'eux, que dieu les protège, je leur serai éternellement reconnaissant,*

*Mes très chers frères Moustapha, Rachid et Rabah*

*Mes très chères sœurs et leurs époux*

*Sans oublier mes très chers amis ABBAS Hakim, BANOUN Kamel,*

*LIMEM Saïd, CHETTABI Mohamed, Elhocine, Hamouche, Salim,*

*Hakim, Hamza, Mourad et tous les collègues de la section master II*

*option chimie et physique des matériaux et nanomatériaux*

*Et à tous ceux que j'ai oubliés*

## *DEDICACES*

*SARI Arezki*

*Je dédie ce travail à :*

*Ma famille avec ma profonde gratitude et grand amour,*

*Mes très chers parents, pour lesquels j'exprime ma sincère reconnaissance pour leur soutien moral, et leurs encouragements tout au long de mes études même dans les moments difficiles, ils ont toujours été présents lorsque j'ai eu besoin d'eux, que dieu les protège, je leur serai éternellement reconnaissant,*

*Mes très chers frères et leurs épouses*

*Mes très chères sœurs et leurs époux*

*Sans oublier ma grande mère*

*A Tous mes amis*

*Et à tous ceux que j'ai oubliés*

*Liste  
des illustrations*

# LISTE DES ILLUSTRATIONS

## TABLEAUX

### Chapitre I

<i>Tableau (1)</i> : Composition du Ciment Portland.....	4
<i>Tableau (2)</i> : Composition chimique du clinker.....	6
<i>Tableau 3</i> : Composition minéralogique de clinker.....	7
<i>Tableau 4</i> : Produit de l'hydratation des ciments.....	14

### Chapitre II

<b>Tableau 5</b> : Les 7 systèmes cristallins.....	22
--	----

### Chapitre III

<b>Tableau 6</b> : Produit semi fini (clinker).....	35
<b>Tableau 7</b> : Produit fini (ciment).....	35
<b>Tableau 8</b> : composition des différentes phases des matières premières du ciment de Sour el ghezlane obtenus par la FX.....	39
<b>Tableau 9</b> : compositions chimiques de différentes matières premières et ajouts utilisés dans la cimenterie de Sour el Ghezlane.....	39

## FIGURES

### Chapitre I

<i>Figure 1</i> : Micrographie de clinker montrant ses quatre principales phases cristallines.....	7
<i>Figure 2</i> : Le schéma de différentes voies de fabrication du clinker.....	10
<i>Figure 3</i> : organigramme de fabrication du ciment.....	12
<i>Figure 4</i> : les étapes industrielles de fabrication du ciment.....	12
<i>Figure 5</i> : Évolution en fonction du temps d'hydratation, des modules élastique G' et visqueux G'' d'une pâte de ciment.....	15
<b>Figure 6</b> : Résistance du mortier normal.....	16

### Chapitre II

<i>Figure 7</i> : Illustration de la notion de motif et de réseau.....	20
<i>Figure 8</i> : translations dans un réseau cristallin.....	22

<b>Figure 9</b> : Réseaux de Bravais.....	24
<b>Figure 10</b> : réflexion des rayons X entre deux plans réticulaires.....	26
<b>Figure 11</b> : Principe de production des rayons X.....	27
<b>Figure 12</b> : Fluorescence X.....	28
<b>Figure 13</b> : Schéma simplifié montrant l'origine de quelques transitions de fluorescence....	29
<b>Figure 14</b> : réflexion des électrons secondaires.....	31
<b>Figure 15</b> : image d'un électron rétrodiffusé.....	32
<b>Figure 16</b> : image pour un électron Auger.....	33

### **Chapitre III**

<b>Figure 17</b> : Affichage des diagrammes RX par le logiciel Winplotr.....	40
<b>Figure 18</b> : Mesure des positions des pics par la méthode des dérivées.....	41
<b>Figure 19</b> : Mesure des positions des pics par la méthode du "fit".....	41
<b>Figure 20</b> : Exemple de liste de phases potentielles présentes.....	42
<b>Figure 21</b> : Exemple de fiche JCPDS d'une phase.....	42
<b>Figure 22</b> : Décalage du diagramme dû à la position de l'échantillon.....	43
<b>Figure 23</b> : décalage du diagramme par isotypie selon la variation du volume de la maille...	43
<b>Figure 24</b> : Diagramme RX du calcaire.....	44
<b>Figure 25</b> : Diagramme RX du Sable.....	45
<b>Figure 26</b> : Diagramme RX de l'argile.....	46
<b>Figure 27</b> : Diagramme RX de Minerai de Fer.....	47
<b>Figure 28</b> : Diagramme RX du Gypse.....	48
<b>Figure 29</b> : Diagramme RX du Calcaire Ajout.....	49
<b>Figure 30</b> : Diagramme RX du Clinker.....	50
<b>Figure 31</b> : Micrographie par MEB du calcaire.....	51
<b>Figure 32</b> : Micrographie par MEB du Argile.....	51
<b>Figure 33</b> : Micrographie par MEB du Calcaire ajout.....	52
<b>Figure 34</b> : Micrographie par MEB du la farine crue.....	52

# *Sommaire*

# SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....	1
----------------------------	---

## CHAPITRE I

### *Aspect Bibliographique*

I-1) Historique.....	3
I-2) Définition de ciment.....	3
I-3) Les constituants de base du ciment.....	3
I-4) La Matière premières du ciment.....	4
I-5) Composants secondaires.....	4
I-5-1) L'oxyde de Magnésium (MgO).....	5
I-5-2) Les Alcalis (Le $K_2O$ et le $Na_2O$ ) .....	5
I-5-3) Le soufre.....	5
I-5-4) Les chlorures (Cl) .....	5
I-5-5) Les phosphores ( $P_2O_5$ ) .....	5
I-6) Les ajouts.....	5
I-7) Les principaux minéraux du clinker.....	6
I-7-1) L'alite: $C_3S$ .....	6
I-7-2) La Belite $C_2S$ .....	6
I-7-3) La Céélite.....	7
I-8) La fabrication du ciment.....	8
I-8-1) Elaboration du clinker.....	8
I-8-1-1) L'extraction de la matière première et son homogénéisation.....	8
I-8-1-2) La préparation de cru (ou la pâte) .....	8
I-8-1-3) la cuisson pour l'obtention du clinker.....	9
I-8-1-3-a) La voie humide.....	9
I-8-1-3-b) la voie semi-sèche (ou semi-humide) .....	9
I-8-1-3-c) la voie sèche.....	9
I-8-1-3-1) Cheminement dans le four.....	10
I-8-1-3-2) Phases de formation des Constituants du clinker.....	10
I-8-2) le Broyage du clinker et ajout d'additifs pour obtenir le ciment.....	11

<b>I-8-2-1)</b> les Ajouts cimentaires.....	11
<b>I-8-2-1-1)</b> Le Laitier de haut fourneau.....	11
<b>I-8-2-1-2)</b> Pouzzolane naturelle.....	11
<b>I-8-2-1-3)</b> Fumée de silice.....	11
<b>I-8-2-1-4)</b> Calcaire.....	11
<b>I-9)</b> Hydratation du ciment Portland.....	13
<b>I-9-1)</b> Évolution chimique.....	13
<b>I-9-1-1)</b> Principaux produits de l'hydratation.....	13
<b>I-9-2)</b> Évolution mécanique : prise et durcissement.....	15
<b>I-10)</b> Les différentes sortes de ciment et leurs utilisations.....	16
<b>I-10-1)</b> Le ciment Portland CEM I.....	16
<b>I-10-2)</b> Le ciment Portland composé CEM II.....	16
<b>I-10-3)</b> Le ciment des hauts-fourneaux CEM III.....	16
<b>I-10-4)</b> Le ciment Pouzzolanique CEM IV.....	16
<b>I-10-5)</b> Le ciment au laitier et aux cendres CEM.....	17
<b>I-11)</b> Les Modules caractérisant la qualité du ciment.....	17
<b>I-11-1)</b> Module hydraulique.....	17
<b>I-11-2)</b> Module silicique.....	17
<b>I-11-3)</b> Module Alumino-ferrique.....	17
<b>I-11-4)</b> Facteur de saturation en chaux.....	18
<b>I-11-5)</b> Module de sulfate.....	18
<b>I-12)</b> Domaine d'application du Ciment.....	18

## CHAPITRE II

### *Techniques expérimentales*

<b>II-1)</b> Partie A : généralités sur la cristallographie.....	20
<b>II-1-1)</b> Réseau, motif et structure.....	20
<b>II-1-1-1)</b> Définition d'un Cristal.....	20
<b>II-1-1-2)</b> L'état cristallin.....	21
<b>II-1-1-3)</b> Systèmes cristallins.....	21
<b>II-1-2)</b> Réseaux de bravais.....	22
<b>II-2)</b> Partie B : Les méthodes physico-chimiques de caractérisation.....	25

<b>II-2-1)</b> Caractérisation par Diffraction de rayon X (DRX).....	25
<b>II-2-1-1)</b> Définition.....	25
<b>II-2-1-2)</b> Principe de la méthode de diffraction des rayons x.....	25
<b>II-2-1-3)</b> Production des rayons x.....	26
<b>II-2-1-4)</b> Principe de production.....	27
<b>II-2-2)</b> Caractérisation par la Spectrométrie de fluorescence X.....	28
<b>II-2-2-1)</b> Principes de base.....	28
<b>II-2-2-2)</b> Le spectre de fluorescence x.....	28
a) Photo ionisation de l'atome.....	30
b) Stabilisation de l'atome ionisé.....	30
<b>II-2-3)</b> Modes d'excitation des éléments en fluorescence x.....	30
<b>II-2-4)</b> Les limites de l'analyse par fluorescence X.....	30
<b>II-3)</b> Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	30
<b>II-3-1)</b> Principe général.....	31
<b>II-3-2)</b> Interaction électron-matière.....	31
<b>II-3-3)</b> Électrons rétrodiffusés.....	32
<b>II-3-4)</b> Électrons Auger.....	33

## **CHAPITRE III**

### *Résultats et discussions*

#### **Partie A : Présentation de la cimenterie de Sour el Ghezlane**

<b>III-1)</b> Dénomination et situation juridique .....	34
<b>III-2)</b> Capacité de production .....	34
<b>III-3)</b> Matières premières.....	34
<b>III-4)</b> Caractéristiques chimiques, minéralogiques et physiques .....	35
<b>III-5)</b> Processus de fabrication.....	35
<b>III-5-1)</b> Atelier de concassage des matières premières.....	35
<b>III-5-2)</b> Transport des matières premières.....	35
<b>III-5-3)</b> Pré homogénéisation et stockage des matières premières.....	36
<b>III-5-4)</b> Reprise des matières premières .....	36
<b>III-5-5)</b> Atelier de concassage des ajouts .....	36
<b>III-5-6)</b> Broyage du cru .....	36

<b>III-5-7)</b> Silos d'homogénéisations .....	37
<b>III-5-8)</b> Alimentation du four .....	37
<b>III-5-9)</b> Préchauffage à cyclones .....	37
<b>III-5-10)</b> Four rotatif et refroidissement.....	37
<b>III-5-11)</b> Transport et stockage du clinker .....	37
<b>III-5-12)</b> Transport du clinker aux broyeurs a ciment.....	38
<b>III-5-13)</b> Le broyage du ciment.....	38

### **Partie B : Analyse de la matière première et du produit fini**

<b>III-6)</b> Analyse par la fluorescence X.....	39
<b>III-7)</b> Analyse par la diffraction de RX.....	40
<b>III-7-1)</b> Matières premières.....	44
<b>III-7-1-1)</b> Le calcaire.....	44
<b>III-7-1-2)</b> Le Sable.....	45
<b>III-7-1-3)</b> L'Argile.....	46
<b>III-7-1-4)</b> Le Minerai de Fer.....	47
<b>III-7-1-5)</b> Ajouts.....	48
<b>III-7-1-6)</b> Le Gypse.....	48
<b>III-7-1-7)</b> Le Calcaire Ajout.....	49
<b>III-7-2)</b> Produit.....	50
<b>III-7-2-1)</b> Le Clinker.....	50
<b>III-8)</b> Micrographie par MEB.....	51
<b>III-8-1)</b> Matières premières.....	51
<b>III-8-1-1)</b> Calcaire.....	51
<b>III-8-1-2)</b> Argile.....	51
<b>III-8-2)</b> Ajout.....	52
<b>III-8-2-1)</b> Calcaire.....	52
<b>III-8-3)</b> Produit.....	52
<b>III-8-3-1)</b> Farine crue.....	52

*Introduction  
générale*

### INTRODUCTION GENERALE

L'utilisation des matériaux à base de liant hydraulique remonte à l'Antiquité. L'essor industriel a conduit à un emploi quasi-universel des matériaux cimentaires dont les performances mécaniques et de durabilité n'ont cessé de croître ces cinquante dernières années. Les propriétés exceptionnelles de ceux-ci ont pu être atteintes grâce à la compréhension des différents processus physico-chimiques intervenant dans leur fabrication et leur hydratation. Ces avancées sont le fruit du travail de nombreux groupes de recherche publiques et privés qui ont fait du ciment moderne un matériau de haute technologie. Les nombreuses variétés d'additifs permettent d'obtenir de nouveaux matériaux à base de ciment pouvant être utilisés dans divers applications comme les bétons auto-plaçant et les bétons à haute performance.

Le ciment est un matériau de construction primaire avec une production et consommation mondiale dépasse les milliards de tonnes par ans. Vu la grande demande de ce matériel, il serait difficile à surestimer l'importance d'une compréhension profonde de sa structure et connaissance détaillée des transformations qui se produisent pendant les hydrolyses. Ce matériau est peu coûteux et respectueux de l'environnement, qui peut être produit à l'aide d'une technologie relativement simple. Il est essentiellement utilisé dans le bâtiment pour des applications non structurales, en tant que revêtements intérieur et extérieur, cloisons légères, tuiles, chapes, barrières antibruit. Ils possèdent des propriétés intéressantes notamment : légèreté, performances acoustiques et thermiques, résistance au feu, résistance aux termites et champignons.... De nombreux produits existent déjà sur le marché, mais les connaissances dans ce domaine restent encore limitées et des études doivent être menées afin de mieux comprendre certains mécanismes et améliorer les propriétés de ces matériaux.

La recherche et la mise au point des matériaux aux propriétés appropriées et modulables sont un défi autant scientifique qu'économique. D'une part, la compréhension de la corrélation entre les propriétés et leurs caractéristiques chimiques, structurales et microstructurales à travers l'utilisation des techniques d'analyses de pointes, reste un champ d'investigation en plein débat et activité. D'autre part, l'optimisation de leur processus d'élaboration et des conditions du travail sont primordiales pour toute application industrielle à retombées économiques. L'exploitation en profondeur des données issues de ces techniques de caractérisation nécessite une maîtrise des principes de base fondamentaux des phénomènes physico-chimiques ayant lieu durant les processus de mesures. De même, avec l'informatisation généralisée de traitements de données, il

est primordial de maîtriser les différents logiciels disponibles dans la déconvolution des résultats obtenus. Des techniques de caractérisation comme la microscopie électronique à balayage MEB, la microanalyse chimique EDAX ou la fluorescence RX ainsi que la diffraction des RX sont les plus performantes dans l'étude des matériaux. Dans cette perspective, on s'est intéressé à l'application de ces techniques d'analyses dans un cas concret et à caractère industriels à savoir l'étude approfondie du ciment, le matériau de construction le plus utilisé et à nature et à retombée économique stratégiques certaines. Il s'agit d'analyser à fond aussi bien en terme de compositions chimiques que de coté structurales par la détermination des phases présentes et l'estimation approximative de leur proportion ainsi que l'étude de leur microstructures, des matières premières et additifs utilisés dans la fabrication du ciment et également du produit fini. Notre choix dans cette étude s'est porté sur le ciment fabriqué par la cimenterie de Sour El Ghozlane pour raison de proximité, l'importance de cette entreprise et sa contribution dans le tissu industriel de la wilaya de Bouira.

Le manuscrit comporte trois chapitres. Dans le premier, nous présentons une étude bibliographique sur le ciment, en particulier sur l'historique du ciment, les différents types de ciments, leur composition chimique et minéralogique et le processus de fabrication du ciment.

Le deuxième chapitre est dédié aux méthodes expérimentales utilisées dans ce travail, leur principe physique fondamental ainsi que les détails techniques des appareils correspondants utilisés; Cela concerne la diffraction des RX, l'imagerie par microscope électronique à balayage MEB ainsi que l'analyse élémentaire par fluorescence RX.

Dans le troisième chapitre, on commence par exposer les données sur la cimenterie de Sour El Ghezlane et les détails sur le processus d'élaboration du ciment dans cette entreprise; ensuite, on reporte les résultats obtenus, leur traitement et analyse et aussi leur interprétation et comparaison avec la littérature. Enfin, nous terminons par une conclusion générale qui résume les points marquants de cette étude et les perspectives envisagées.

*Etude*  
*Bibliographique*

## I-1) Historique

Les Romains furent probablement les premiers à fabriquer des liants hydrauliques. En effet, ils mélangeaient de la chaux et des cendres volcaniques de la région de Pouzzoli au pied du Vésuve (*Volcan actif d'Italie, à 8 km au S.-E. de Naples*) donnant naissance au ciment « Pouzzolanique » ; matériau capable de fixer la chaux en présence d'eau. Cependant, ce n'est qu'au XVIII<sup>ème</sup> siècle que fut inventé le ciment artificiel. En 1817, les travaux du Français Louis Vicat ont permis de déterminer les proportions de calcaire et de silice nécessaires pour constituer le mélange qui après cuisson à la température adéquate et broyage, donnera un véritable liant hydraulique fabriqué industriellement [1]. Quelques années plus tard, en 1824, l'Écossais Aspdin dépose un brevet pour la fabrication d'une chaux hydraulique à prise rapide qu'il appelle commercialement le ciment « Portland » (car la couleur de son produit ressemble aux célèbres pierres de la péninsule de Portland située dans la Manche).

Les ciments Portland modernes constitués par un mélange de calcaire et d'argile calciné dans des fours rotatifs apparaissent vers 1880. Aujourd'hui le ciment Portland, aussi appelé CEM I, est utilisé de façon quasi universelle pour les bétons de construction et entre dans la composition de la plupart des ciments.

## I-2) Définition de ciment :

Le ciment est un « liant hydraulique » c'est-à-dire un matériau minéral finement réduit en poudre. Le qualificatif « hydraulique » précise, d'une part, que ce liant durcit à froid par gâchage à l'eau, sans addition d'un autre corps réactif et, d'autre part, qu'il durcit, non seulement dans l'air, mais également dans l'eau. En présence d'eau, le ciment crée progressivement une cohésion croissante au sein de ses constituants qui se traduit par l'obtention de matériaux rigides et durs à performances mécaniques élevées, compatibles avec les exigences souhaitées d'un matériau de construction.

## I-3) Les constituants de base du ciment

Le ciment est constitué essentiellement à partir de quatre éléments de base : [2]

- **la chaux** CaO (désignation simplifiée « C ») plutôt basique ;
- **la silice** SiO<sub>2</sub> (désignation simplifiée « S ») ;
- **l'alumine** Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (désignation simplifiée « A ») ;
- **l'oxyde de fer** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (désignation simplifiée « F ») plutôt acide.

Ces quatre éléments de base ne se trouvent pas dans la nature dans des états adéquats favorisant l'émergence des liants hydrauliques. En effet, la roche calcaire CaCO<sub>3</sub> se

décarbonate à environ 900° C pour donner de la chaux vive CaO. Les trois oxydes (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) abondent dans la nature sous forme cristallisée et stable (sable, argiles, etc.). Ils doivent donc subir un traitement approprié vers 1450° C pour les amener dans un état de réactivité [3].

Le ciment possède aussi une faible quantité du gypse, environs 3,5% en masse. La composition minéralogique moyenne du ciment est donnée au tableau 1 : [4]

Nom Chimique	Formule chimique	Masse (%)
Silicate tricalcique	3CaO, SiO <sub>2</sub> (Alite) C3S	50
Silicate di calcique	2CaO, SiO <sub>2</sub> (Belite) C2S	25
Aluminate tricalcique	3CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Aluminate) C3A	12
Aluminon-ferrite tétra calcique	4CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Ferrite) C4AF	8
Sulfate de calcium	CaSO <sub>4</sub> , 2H <sub>2</sub> O (Gypse)	3,5

**Tableau 1** : Composition du Ciment Portland

**I-4) La Matière premières du ciment**

Le ciment portland résulte de la cuisson ou la clinkerisation à 1450° C d’un mélange approprié de calcaire CaCO<sub>3</sub> (source de CaO) et d’argile (source de SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), en proportion respectivement moyenne de 77 à 80 % et de 18 à 20 % [2] qui donne ce que l’on appelle le « clinker » ; il est le constituant principal des ciments constitué de faible teneur en (Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O) environ 2% et de SO<sub>3</sub> environ 3% [3].

Le clinker est refroidi et pulvérisé en une poudre fine qui passe presque totalement au travers d’un tamis de 0.075 mm et enrichis avec un peu de gypse. Le résultat est le ciment Portland, Il est constitué essentiellement de clinker et de sulfate de calcium (CaSO<sub>4</sub>. xH<sub>2</sub>O) (la teneur massique en clinker est cependant supérieure à 95 %). Les matières qui entrent dans la fabrication du ciment portland doivent contenir des proportions appropriées de chaux, de silice, d’alumine et de fer [5], en effet ; La couleur grise du ciment courant est due principalement à la présence d’oxydes de fer (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) et de manganèse (MnO<sub>2</sub>). Il est toutefois possible d’obtenir du ciment blanc en employant des matières premières très pauvres en ces oxydes [6].

**I-5) Composants secondaires :**

Ce sont des composants dont la teneur est limitée par les normes en vigueur, on distingue :

**I-5-1) L'oxyde de Magnésium (MgO)**

Sa teneur est d'environ de 2% et se trouve en liaison avec les phases principales du clinker à l'état libre et qui donne avec l'eau l'hydroxyde de magnésium  $Mg(OH)_2$ .

**I-5-2) Les Alcalis (Le  $K_2O$  et le  $Na_2O$ )**

Ils sont introduits dans le mélange des matières premières avec les argiles et les marnes.

**I-5-3) Le soufre**

Dans la production du ciment, le soufre est présent dans tous les mélanges des matières premières sous forme combinée (ex.  $FeS_2$ ) et dans les combustibles.

**I-5-4) Les chlorures (Cl)**

Les mélanges des matières premières contiennent souvent de 0,01 à 0,1% de chlorures (Cl) et dans les cas exceptionnels plus de 0,3%.

**I-5-5) Les phosphores ( $P_2O_5$ )**

La teneur des phosphores est très faible (moins de 0,25% de  $P_2O_5$ ).

**I-6) Les ajouts**

Des matériaux correctifs, sont ajoutés pour ajuster les teneurs en certains oxydes comme  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$  et  $Fe_2O_3$  (voir page 17 et 18). On distingue :

- Les correctifs siliceux (le sable et le grès).
- Les correctifs alumineux (bauxite,...)
- Les correctifs ferrugineux (minerai de fer, pyrite grillée,...)
- MgO : oxyde de magnésium
- $K_2O$  et  $Na_2O$  . alcalis.
- $SO_3$  : soufre  $Mn_2O_3$ . oxyde de manganèse.
- $P_2O_5$  : oxyde phosphorique  $TiO_2$ . oxyde de titane.
- SrO : oxyde de strontium Cl- . ion chlore.
- F : ion fluor  $Cr_2O_3$  : oxyde de chrome.

Eléments	Minimum	Maximum
Perte au feu	0.2	1.1
SiO <sub>2</sub>	20.0	24.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.7	7.1
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	5.7
CaO	61.0	68.1
MgO	1.7	4
SO <sub>3</sub>	0.05	1.3
K <sub>2</sub> O	0.05	1.4
Na <sub>2</sub> O	0.05	0.7
TiO <sub>2</sub>	0.15	0.4
Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.05	1.2
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.6
Cl	0.00	0.1
F	0.01	0.3
CaO libre	0.6	2.8

Tableau 2 : Composition chimique du clinker [2].

I-7) Les principaux minéraux du clinker

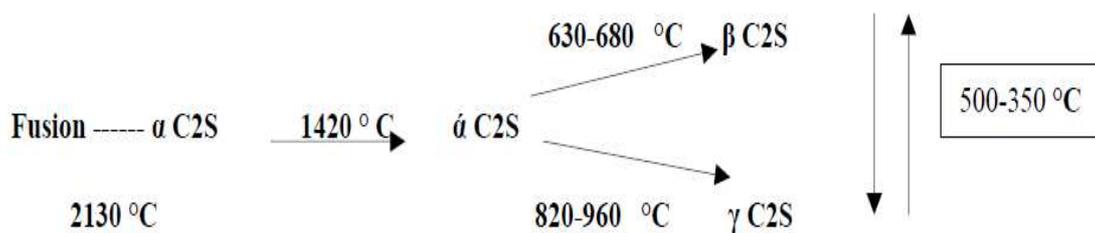
I-7-1) L'alite: C<sub>3</sub>S



C'est le minéral le plus important. Il est représenté par le silicate tricalcique C<sub>3</sub>S. En réalité, c'est une solution solide contenant des ions métalliques tels que Al, Mg, Fe, Na, K, Cr, Ti, Mn, P etc ...

I-7-2) La Belite C<sub>2</sub>S

La Belite ou C<sub>2</sub>S présente au moins quatre formes allotropiques



Dans le clinker industriel, la Belite se trouve sous forme de solution solide enfermant des ions métalliques, elle correspond à une forme  $\beta$ .

A 1420 °C, il y a formation de  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S et aux températures < 1420 °C  $\alpha$ -C<sub>2</sub>S, qui est pendant le refroidissement du clinker à 680 °C se transforme en  $\beta$  C<sub>2</sub>S métastable. Au delà de cette température, le  $\beta$ -C<sub>2</sub>S peut se transformer en  $\gamma$  C<sub>2</sub>S.

Ce phénomène s'accompagne d'une augmentation du volume de 10%, ce qui provoque la pulvérisation du clinker.

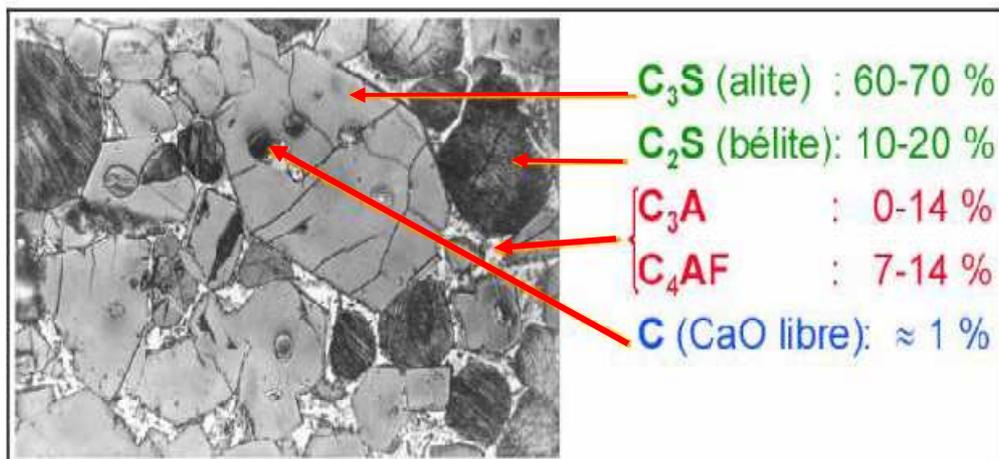
La forme  $\gamma$  est pratiquement inerte en action avec l'eau et sa présence est nocive sur les propriétés hydrauliques du ciment [2].

**I-7-3) La Célite :**

La célite est la solution solide de l'aluminate tricalcique C<sub>3</sub>A. La ferrite C<sub>4</sub>AF : Les Alumino-ferrites forment une série de solutions solides C<sub>2</sub> AF.

Minéraux	Indice	Minimum %	Maximum %
Alite	C <sub>3</sub> S	45.0	79.7
Belite	C <sub>2</sub> S	5.7	29.8
Aluminate	C <sub>3</sub> A	1.1	14.9
Alumino-ferrite	C <sub>4</sub> AF	2.0	16.5
Périclase	MgO	0	5.8
Chaux libre	CaO	0.6	2.8

**Tableau 3: Composition minéralogique de clinker**



**Figure 1: Micrographie de clinker montrant ses quatre principales phases cristallines [7]**

**I-8) La fabrication du ciment**

Le processus de fabrication du ciment peut se diviser en deux étapes principales. La première concerne la fabrication de la roche artificielle appelée clinker, la deuxième étape consiste à broyer finement ce clinker avec d'autres constituants minéraux pour obtenir un ciment ayant des propriétés bien déterminées [8].

**I-8-1) Elaboration du clinker**

La fabrication du clinker est un processus qui se déroule en trois grandes étapes qui sont:

**I-8-1-1) L'extraction de la matière première et son homogénéisation**

L'extraction consiste à extraire les matières premières comme le calcaire « 75 à 80 % » Il contient majoritairement de la calcite  $\text{CaCO}_3$  à partir de carrières. Les autres oxydes sont en général apportés par l'argile ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), le sable ( $\text{SiO}_2$ ) et le minerai de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) « 20 à 25 % ». Le concassage, se fait sur les lieux de l'extraction, réduit la granulométrie des matériaux à environ 50 mm puis de la silice, de l'alumine et de l'oxyde de fer peuvent être ajoutés de façon à obtenir une composition régulière dans le temps.

La phase d'homogénéisation consiste à créer un mélange homogène. Cette opération peut être réalisée : soit dans un hall où on obtient le mélange homogène en disposant la matière en couches horizontales superposées, soit dans un silo vertical par brassage par air comprimé.

**I-8-1-2) La préparation de cru (ou la pâte)**

Un mélange homogène d'argile et de calcaire est réalisé. Les proportions sont déterminées selon leurs compositions chimiques et sont toujours proche de 80 % de calcaire et 20% d'argile. Le mélange est broyé en une poudre de granulométrie inférieure à 200 microns. La poudre obtenue est homogénéisée par un mélangeur pneumatique ou mécanique. Le produit obtenu est appelé « le CRU » La matière crue est reprise dans les tas de pré homogénéisation par des roues pelle, puis elle est broyée et séchée. A ce stade, des ajouts peuvent être nécessaires pour ajuster la composition du mélange cru. La Composition chimique finale du cru est la suivante [1]:

- carbonate de calcium ( $\text{CaCO}_3$ ): 77 à 83 % ;
- silice totale ( $\text{SiO}_2$ ) : 13 à 14 % ;
- alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) : 2 à 4 % ;
- oxyde ferrique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) : 1,5 à 3 %.

**I-8-1-3) la cuisson pour l'obtention du clinker**

Le cru doit ensuite être cuit (Cuisson) dans un four rotatifs à une température maximale d'environ 1450°C, la cuisson permet la transformation du cru en clinker, ce dernier est refroidi rapidement (à une température de 50 à 250°C) pour éviter une forte cristallisation.

Trois méthodes de préparation de crue sont possibles, de la plus ancienne à la plus récente [8]:

**I-8-1-3-a) La voie humide**

Cette voie est utilisée depuis longtemps et qui est amenée à disparaître car elle consomme de 30 à 40 % d'énergie en plus par rapport à la voie sèche. La farine crue est mélangée avec l'eau de façon à constituer une pâte assez liquide (28 à 42 % d'eau) puis broyage et malaxage avant d'être introduite directement dans le four, Ce procédé consomme beaucoup de combustible pour évaporer l'eau excédentaire. Des analyses chimiques permettent de contrôler la composition de cette pâte et d'apporter les corrections nécessaires avant sa cuisson.

**I-8-1-3-b) la voie semi-sèche (ou semi-humide)**

Les ciments usuels sont fabriqués à partir d'un mélange d'environ 80 % de calcaire ( $\text{CaCO}_3$ ) et de 20 % d'argile ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ). Selon l'origine des matières premières, ce mélange peut être corrigé par apport de bauxite, oxyde de fer ou autres matériaux fournissant le complément d'alumine et de silice requis. La farine de cru est agglomérée en granules de 10 à 20 mm de diamètre par humidification. Ces granules passent d'abord dans un échangeur à grille (tour de préchauffage où les granules sont mises en couche et chauffées par un gaz chaud) puis dans un four. La ségrégation possible entre argile et calcaire dans les préchauffeurs. En effet, le système utilisé semble être néfaste et, en fait, est utilisé ailleurs pour trier des particules. Dans le cas de la fabrication des ciments, il n'en est rien. La poudre reste homogène et ceci peut s'expliquer par le fait que l'argile et le calcaire ont la même masse volumique (2,70 g/cm<sup>3</sup>) [1].

**I-8-1-3-c) la voie sèche**

La farine de cru peut être introduite dans le four sous forme pulvérulente. Dans ce cas, elle passera d'abord dans un échangeur à cyclone (tour de préchauffage où les particules en suspension sont chauffées à 800°C grâce à un gaz chaud) puis dans un four rotatif à 1450°C. C'est le procédé le plus récent et le plus répandu car il consomme moins d'eau et moins d'énergie que les deux autres. Le surplus de poussières qu'il génère est limité grâce aux

avancées technologiques en matière de sécurité (électro-filtres...). Des filtres cyclones, puis des filtres multi-cyclones et enfin de puissants dépoussiéreurs électrostatiques, mis au point depuis quelques années, sont généralement installés à la base des cheminées d'évacuation des gaz, tandis que d'autres sont édifiés aux points critiques de l'usine.

**I-8-1-3-1) Cheminement dans le four**

- Déshydratation. séchage (100 à 500°).
- Décarbonatation. calcination (800 à 1100°)
- Clinkerisation. fusion partielle (1200 à 1500°).

**I-8-1-3-2) Réaction de formation des différentes phases du Clinker.**

- $3 \text{ CaO} + \text{SiO}_2$  à 1220 °C → 3 CaO, SiO<sub>2</sub> C<sub>3</sub>S. Alite. (2)
- $2 \text{ CaO} + \text{SiO}_2$  à 1220 °C → 2 CaO, SiO<sub>2</sub> C<sub>2</sub>S. Belite. (3)
- $3 \text{ CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  à 1450 °C → 3 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C<sub>3</sub>A. Célite. (4)
- $4 \text{ CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  à 1450 °C → 4 CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C<sub>4</sub>AF. (5)

Les différentes voies de fabrication du clinker sont résumées dans le schéma suivant :

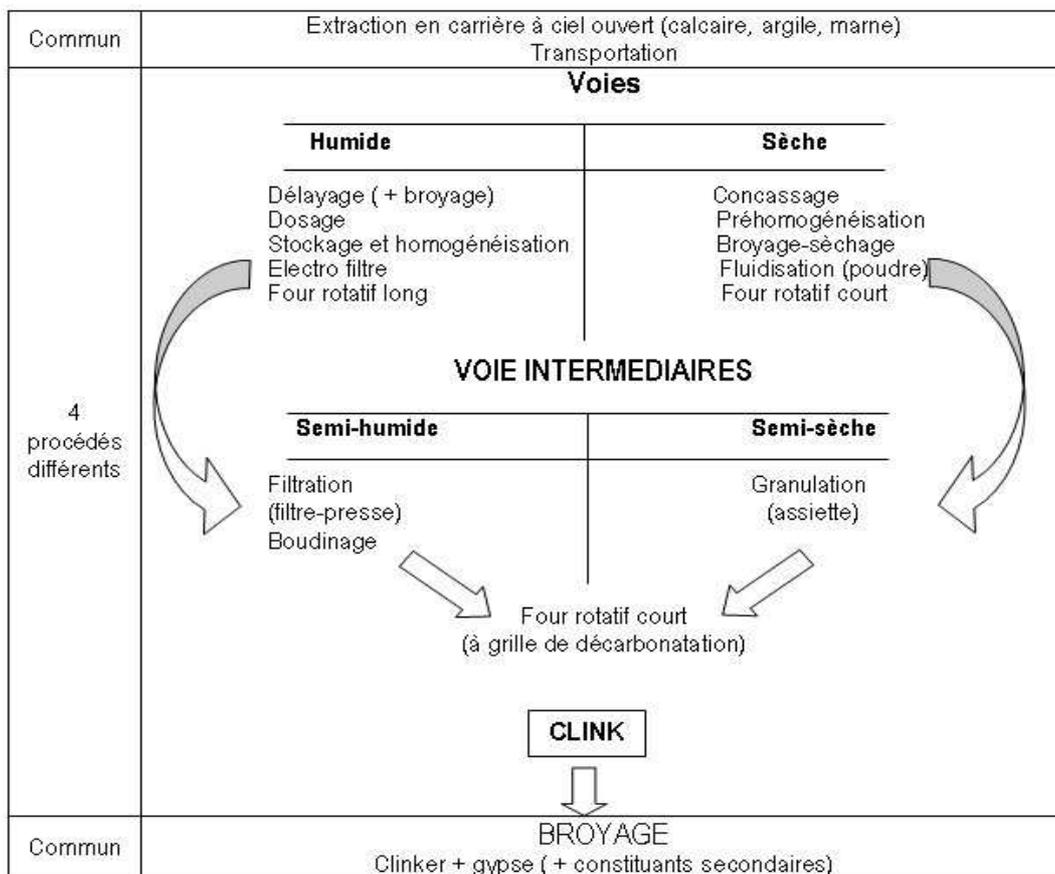


Figure 2 : Le schéma de différentes voies de fabrication du clinker

**I-8-2) le Broyage du clinker et ajout d'additifs pour obtenir le ciment**

Le clinker se présente alors sous forme de bloc qui doit être broyé. Du gypse et des constituants secondaires (calcaire, laitiers des hauts fourneaux, pouzzolanes) peuvent être ajoutés pour donner au ciment des propriétés spécifiques. Il est ensuite broyé en poudre fine d'une granulométrie inférieure à 80  $\mu\text{m}$  à l'aide d'un broyeur à boulets, c'est le ciment Portland.

**I-8-2-1) les Ajouts cimentaires**

Ce sont des poudres fines actives ou inertes ajoutées au ciment pour réduire le coup de production, diminuer les émissions de  $\text{CO}_2$  et améliorer les propriétés du béton. En peut citer

**I-8-2-1-1) Le Laitier de haut fourneau** : Matériaux issu de l'industrie de la fonte dans les hauts fourneaux. Il est composé principalement de chaux (45-50%), de silice (30-35%), d'alumine (10-15%) et de magnésie (7-10%).

**I-8-2-1-2) Pouzzolane naturelle** : Produits d'origine volcanique, présentant des propriétés Pouzzolanique. Elles sont essentiellement composées de silice réactive, d'alumine et d'oxyde de fer.

**I-8-2-1-3) Fumée de silice** : Particules sphériques très fines ayant une très haute teneur en silice ( $\geq 85\%$ ), issue de l'industrie de fabrication du silicium ou des alliages à base de silicium.

**I-8-2-1-4) Calcaire** : Lorsqu'ils sont utilisés dans une proportion excédant 5 %, en masse (constituant principal), les calcaires doivent satisfaire aux spécifications suivantes [1] :

Teneur en calcaire  $\text{CaCO}_3 \geq 75\%$  en masse ;

Teneur en argile (adsorption de bleu de méthylène)  $\leq 1,20$  g/100 g ;

Teneur en matières organiques  $\leq 0,50\%$  en masse.

Pour produire du ciment, le clinker est très finement co-broyé avec du gypse ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et éventuellement d'autres éléments minéraux. La granulométrie de la poudre de ciment varie de moins d'1  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$  . [9 – 10]

Les deux schémas suivant (Figure 3 et 4) résument les procédures utilisées pour la fabrication du ciment [11 - 12]

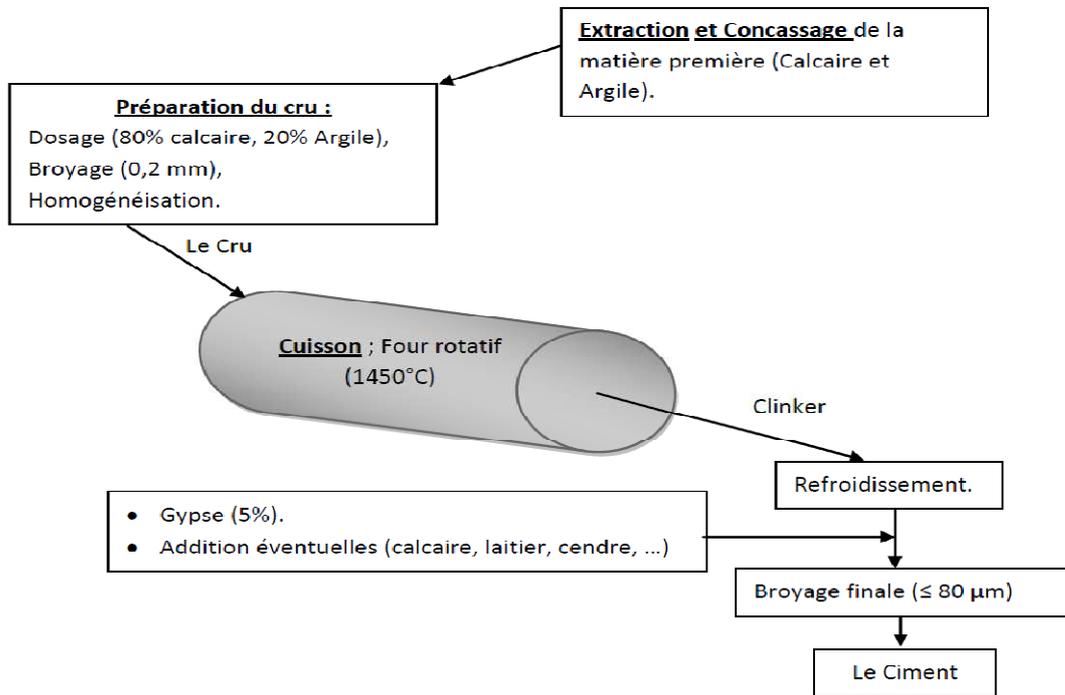


Figure 3 : schéma de fabrication du ciment

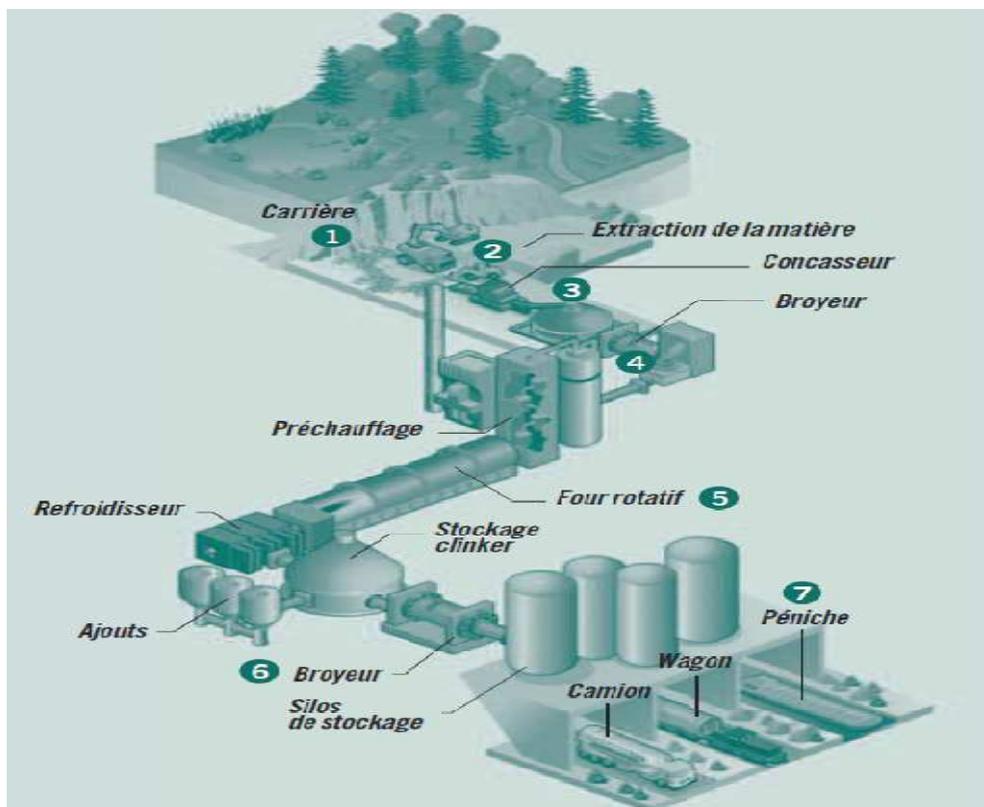


Figure 4

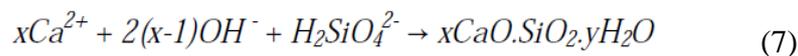
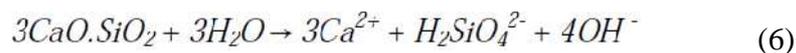
## I-9) Hydratation du ciment Portland

Le terme "**hydratation**" dans le domaine du ciment désigne l'ensemble des réactions chimiques qui se produisent entre les constituants du ciment et l'eau. On distingue en réalité dans la pâte de ciment en cours d'hydratation deux types d'évolutions : une évolution chimique et une évolution mécanique.

### I-9-1) Évolution chimique

#### I-9-1-1) Principaux produits de l'hydratation

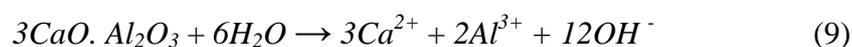
Les constituants du ciment réagissent chimiquement avec l'eau suivant des processus de dissolution-diffusion-précipitation. Dans le cas du silicate tricalcique  $C_3S$  [13-14], l'hydratation commence par la dissolution qui libère en solution les ions calcium, les ions silicates et les ions hydroxydes (Réaction 6). La solution devient rapidement sursaturée par rapport au silicate de calcium hydraté (C-S-H) qui précipite (Réaction 7).

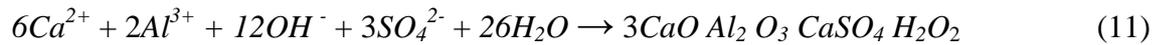
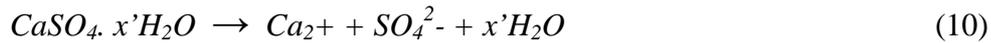


La dissolution du  $C_3S$  et la précipitation du C-S-H se déroulent alors simultanément, presque avec la même cinétique, ce qui entraîne l'accumulation des ions calcium et hydroxydes en solution. En effet, les quantités d'ions  $Ca^{2+}$  et d'ions  $OH^-$  consommées lors de la formation de C-S-H sont inférieures aux quantités libérées par la dissolution du  $C_3S$  ( $x < 3$ ). Lorsque la solution devient sursaturée par rapport à la portlandite, celle-ci précipite (Réaction 8). Les trois réactions (Réactions 6 à 8) se déroulent alors simultanément.



A noter que le silicate bi calcique  $C_2S$  réagit avec l'eau de la même manière que  $C_3S$  et donne les mêmes produits d'hydratation (Tableau 4). Les aluminates ( $C_3A$  ou  $C_4AF$ ) réagissent avec l'eau de plusieurs manières conduisant à différents types d'hydrates. La réaction du  $C_3A$  avec l'eau est très rapide, c'est donc pour réguler son hydratation que le sulfate de calcium ( $CaSO_4.xH_2O$ ) est ajouté au ciment : le  $C_3A$  et le sulfate de calcium se dissolvent dans l'eau (Réactions 9 et 10) et dès que la solution devient sursaturée par rapport l'ettringite, ce dernier précipite (Réaction 11).

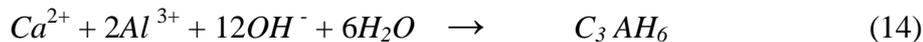




Lorsque la proportion de sulfate de calcium passe en dessous d'un certain seuil, l'ettringite précédemment formé est partiellement converti en mono sulfate (Réaction 12).



D'autres aluminates de calcium hydratés peuvent aussi se former par suite de la réaction du C<sub>3</sub>A (seul) avec l'eau. Ces réactions se déroulent principalement en absence de sulfate de calcium, le C<sub>3</sub>A donnant plusieurs types d'aluminates de calcium hydratés de stabilité différente (Réaction 13).



Le C<sub>4</sub>AH<sub>13</sub> a la plus grande stabilité dans le milieu cimentaire [15]. L'aluminate tétracalcique (C<sub>4</sub>AF) s'hydrate de la même manière que C<sub>3</sub>A et conduit aux mêmes types d'hydrates (Tableau 4).

**Tableau 4:** Produit de l'hydratation des ciments

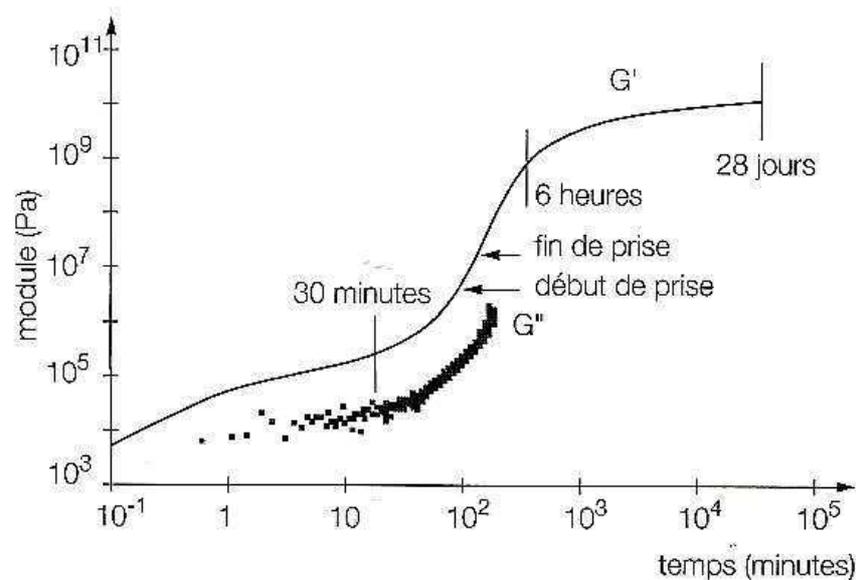
Nom usuel	Formule chimique	Structure	% v/v*
Gel de C-S-H	$xCaO \cdot SiO_2 \cdot yH_2O$ (C-S-H)	quasi-amorphe	50-60
Portlandite	$Ca(OH)_2$ (CH)	crystallisé	20-25
Ettringite	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 32H_2O$ ( $C_6\bar{A}\bar{S}_3H_{32}$ )	crystallisé	
Monosulfate	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot CaSO_4 \cdot 12H_2O$ ( $C_4\bar{A}\bar{S}H_{12}$ )	crystallisé	
Aluminates de calcium hydratés	$2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 8H_2O$ (C <sub>2</sub> AH <sub>8</sub> )	crystallisé	10-15
	$4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 11H_2O$ (C <sub>4</sub> AH <sub>11</sub> )	crystallisé	
	$3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$ (C <sub>3</sub> AH <sub>6</sub> )	crystallisé	

\* % v/v = pourcentage par rapport au volume total d'hydrates formés dans les pâtes de ciment Portland matures.

Les silicates de calcium hydratés *C-S-H* sont presque amorphes et ne sont pas chimiquement bien définis. Leur stœchiométrie ainsi que leur structure varient avec les conditions de synthèse, en particulier avec la concentration en hydroxyde de calcium  $Ca(OH)_2$  du milieu réactionnel. Le coefficient  $x$  (rapport  $C/S$ ) augmente avec la concentration en  $Ca(OH)_2$  [16].

### I-9-2) Évolution mécanique : prise et durcissement

L'évolution chimique de la pâte de ciment s'accompagne d'une évolution mécanique. Quelques minutes après le gâchage, les grains de ciment influencés par l'augmentation de la concentration des espèces ioniques en solution coagulent [17]. Des zones de contact se créent entre ces grains entraînant une augmentation du caractère solide du matériau (Figure 5), la pâte restant néanmoins mécaniquement réversible.



**Figure 5** : Évolution en fonction du temps d'hydratation, des modules élastique  $G'$  et visqueux  $G''$  d'une pâte de ciment [18].

Le durcissement continue après la prise. La formation des hydrates progresse dans les espaces inter granulaires (produits d'hydratation externes) ainsi que dans les limites initiales des grains de ciment (produits d'hydratation internes), les produits d'hydratation internes étant plus denses que les externes. La résistance mécanique croît, alors que la porosité capillaire diminue. La classe de résistance d'un ciment est déterminée de manière conventionnelle par la résistance en compression à 28 jours mesurée sur mortier normalisé [19], le matériau atteint à cette échéance environ 85 à 90 % de sa résistance ultime.

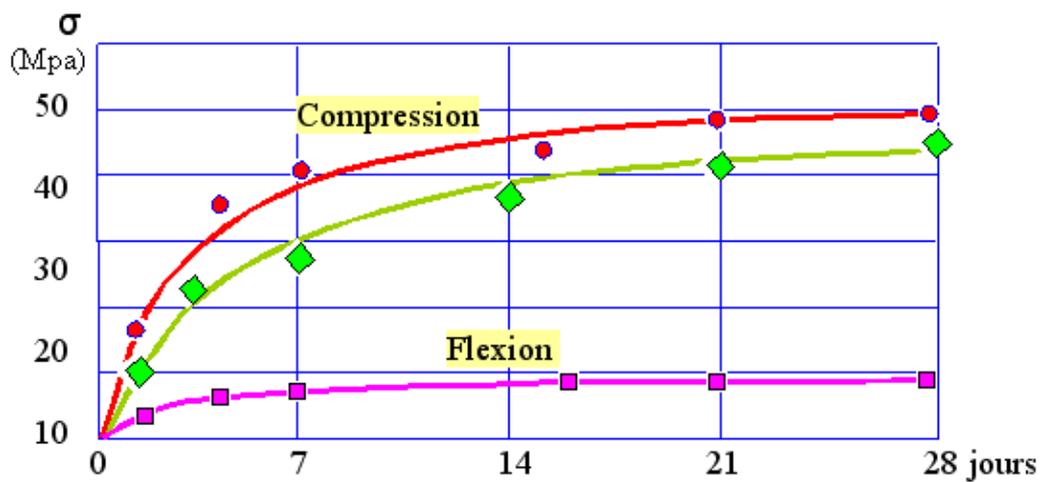


Figure 6 : Résistance du mortier normal

#### I-10) Les différentes sortes de ciment et leurs utilisations

Il existe plusieurs sortes de ciments [20].

**I-10-1) Le ciment Portland CEM I** : 95 % de clinker + 5 % de constituants secondaires, il est utilisé dans tous les travaux en béton armé ou précontraint, coulés sur place ou en préfabriqués. Ils permettent un décoffrage et une mise en service rapide. Il représente 33 % de la consommation totale de ciment.

**I-10-2) Le ciment Portland composé CEM II** : 65 % de clinker, il est utilisé en bétons d'ouvrages courants en élévation, dallages, maçonneries, stabilisation des sols. Il représente 53 % de la consommation totale de ciment.

**I-10-3) Le ciment des hauts-fourneaux CEM III** : 5 à 64 % de clinker. Les autres constituants sont entre autres le laitier granulé de haut fourneau qui provient de la partie supérieure de la fusion de minerai de fer, il est utilisé en ouvrages situés en milieux agressifs, travaux souterrains, ouvrages pour eaux usées ou industrielles, travaux à la mer.

**I-10-4) Le ciment Pouzzolanique CEM IV** : 45 à 89 % de clinker. La pouzzolane naturelle (roche extraite de la ville de Pouzzoli, située à proximité de Naples) ou calcinée qui est ajoutée au clinker est une substance siliceuse ou silico-alumineuse d'origine volcanique ou de roches sédimentaires composés de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**I-10-5) Le ciment au laitier et aux cendres CEM V** : 20 à 64 % de clinker + 18 à 50 % de cendres volantes ou de laitier provenant des fumées des chaudières au charbon pulvérisé.

### **I-11) Les Modules caractérisant la qualité du ciment**

#### **I-11-1) Module hydraulique :**

$$\text{MH} = \frac{\text{CaO}}{\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = [1,7 - 2,3] \quad \text{Equation (a)}$$

En général,  $\text{MH} = 2$ .

$\text{MH} < 1,7 \rightarrow$  Ciment à résistance faible.

$\text{MH} > 2,3 \rightarrow$  Cuisson difficile, résistance initiale élevée et volume du ciment pas constant.

#### **I-11-2) Module silicique**

$$\text{MS} = \frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3} = [2,4 - 4,0] \quad \text{Equation (b)}$$

$\text{MS} < 2 \rightarrow$  Cuisson facile, phase liquide en excès.

Selon le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  qu'on obtient, la viscosité de la phase liquide peut descendre à des valeurs qui permettent au  $\text{C}_4\text{AF}$  d'infiltrer les briques.

Le croûtage, quoi qu'excessif, est instable est lavé. Le clinker est dur, tendance à la formation des boules de linker, et une basse consommation d'énergie.

Le  $\text{MS} > 3 \rightarrow$  Cuisson difficile en raison de la réduction de la phase liquide, clinker poussiéreux. Le croûtage est instable par sa faible résistance aux chocs thermiques, chaux libre élevée, four instable, charge thermique élevée, ciment à résistance élevée et prise lente.

#### **I-11-3) Module Alumino-ferrique**

$$\text{MAF} = \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{Fe}_2\text{O}_3} = [1,5 - 2,5] \quad \text{Equation (c)}$$

Le MAF contrôle principalement la viscosité de la phase liquide et la cinétique de formation de  $\text{C}_3\text{A}$  jusqu'à  $1338^\circ\text{C}$ . L'augmentation du MAF conduit à une augmentation du % de la phase liquide

Le  $MAF < 1,5 \rightarrow$  Phase liquide fluide et sa densité est élevée favorisant ainsi l'infiltration des réfractaires par des phases étrangères.

Le  $C_3A$  faible, la chaux se combine avec  $Fe_2O_3$  pour former  $C_2F$  et  $C_4AF$

Le ciment présente une chaleur d'hydratation faible, une résistance initiale faible avec une prise lente.

Le  $MAF > 2,5 \rightarrow$  Phase liquide importante ce qui rend difficile la formation de  $C_3S$ , résistance initiale élevée.

En raison de l'augmentation du  $C_3A$ , la chaleur d'hydratation du ciment et le temps de prise devient court.

#### **I-11-4) Facteur de saturation en chaux**

$$MgO \leq 2 \Rightarrow CSC = \frac{(CaO + 0,75 MgO) \times 100}{2,85.SiO_2 + 1,18.Al_2O_3 + 0,65.Fe_2O_3} \quad \text{Equation (d)}$$

$$MgO > 2 \Rightarrow CSC = \frac{(CaO + 1,5 MgO) \times 100}{2,85.SiO_2 + 1,18.Al_2O_3 + 0,65.Fe_2O_3} \quad \text{Equation (e)}$$

En général, le CSC est compris entre 90 et 98.

$F.S.C. > 98 \rightarrow$  La possibilité de cuisson est réduite, la  $CaO$  Libre est élevée ainsi que celle du  $C_3S$  et les résistances initiales.

$F.S.C. < 98 \rightarrow$  Le cru est facile à cuire donc consommation calorifique faible, la chaux libre reste faible.

#### **I-11-5) Module de sulfate**

$$\triangleright MSO_3 = \frac{SO_3/80}{K_2O/94 + Na_2O/62 - 2(Cl/35,5)} \quad \text{Equation (f)}$$

#### **I-12) Domaine d'application du Ciment**

Le domaine essentiel d'utilisation du ciment est dans le bâtiment, les travaux publics (routes, ponts, tunnels) ainsi pour que la fabrication d'éléments préfabriqués (poteaux, dalles, éléments d'ouvrage d'art...). Les deux-tiers du ciment sont utilisés dans le secteur du bâtiment et le dernier tiers dans les travaux publics.

À partir des différentes catégories de ciment et de leur dosage, il est possible d'obtenir une infinité de bétons aux caractéristiques pouvant varier en fonction de la nature des granulats, de leur mélange, des colorants, des adjuvants, de la mise en œuvre, des traitements ultérieurs, etc. Ainsi, le béton s'adapte aux exigences de chaque réalisation par ses performances comme

par son aspect : on peut lui demander une résistance mécanique aux chocs, à l'usure, aux agents agressifs, ainsi que des caractéristiques de légèreté, lourdeur, isolation thermique et/ou phonique, étanchéité, durabilité, bel aspect...

*Techniques  
Expérimentales*

Ce chapitre est divisé en deux parties : dans la première partie nous présenterons quelques généralités sur la cristallographie (cristal, le réseau cristallin et les réseaux de Bravais). La deuxième partie est réservée à la description des méthodes physico-chimiques de caractérisation utilisées dans ce travail.

**II-1) Partie A : généralités sur la cristallographie.**

Plus de 95% des solides existent à l'état cristallisé. D'autres substances comme les verres, ainsi que les liquides, les gaz et les plasmas ont une structure amorphe.

Les matériaux peuvent être classés selon qu'ils présentent :

- une structure parfaitement désordonnée comme les gaz monoatomiques,
- un ordre à courte distance tel que les gaz multi-atomiques, les verres et les substances amorphes,
- une structure bien ordonnée, c'est à dire les substances cristallisées.

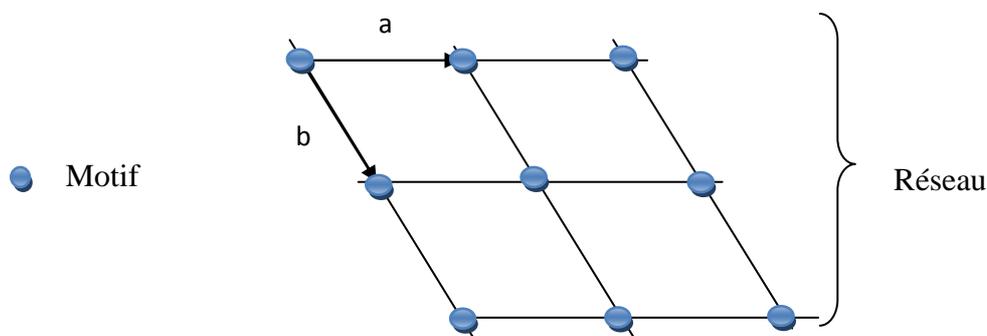
Certains solides peuvent passer d'un état cristallisé à un état amorphe ou inversement, par exemple par fusion ou sublimation. Initialement, le domaine de la cristallographie était limité à l'étude géométrique des cristaux.

**II-1-1) Réseau, motif et structure**

**II-1-1-1) Définition d'un Cristal**

Un cristal est un empilement constitué par un arrangement régulier et répétitif d'atomes ou bien de molécules. Pour connaître l'ensemble du cristal il suffit de connaître les trois vecteurs définissant le réseau et l'arrangement des atomes dans une des cellules constitutives. L'ensemble des atomes d'une cellule constitue le motif.

Une structure cristalline est la répétition périodique d'un motif par les translations du réseau.



**Figure 7:** Illustration de la notion de motif et de réseau

Le réseau ne décrit que la périodicité de la structure et donc uniquement des propriétés de symétrie. Les nœuds du réseau ne correspondent à aucune entité physique et ne doivent pas être confondus avec les atomes. En particulier l'origine du réseau est totalement arbitraire et elle peut être choisie en un point quelconque du motif. Dans le schéma de la *figure 7* on passe d'un motif, par une translation du réseau égale à  $n \cdot \mathbf{a} + m \cdot \mathbf{b}$  ( $n, m$  entiers).

### II-1-1-2) L'état cristallin

Un cristal parfait est caractérisé par un ordre complet à longue distance. C'est une idéalisation des cristaux réels pour lesquels l'ordre n'est jamais parfait. Les structures réelles sont toutes plus ou moins désordonnées, mais certains désordres permettent de définir une *structure moyenne* parfaitement ordonnée. En particulier dans une structure réelle, l'agitation thermique des atomes fait que ceux-ci vibrent autour de positions moyennes : la symétrie de translation dans un cristal est réalisée seulement pour la moyenne temporelle de la structure. On peut aussi envisager le désordre chimique: les positions atomiques forment effectivement un système périodique mais l'occupation des sites par divers types d'atomes peut être plus ou moins aléatoire. Enfin des défauts ponctuels (lacunes, interstitiels), des dislocations, les joints de grain (interface entre deux régions cristallines d'orientations différentes) perturbent l'ordre du cristal. Quand le nombre d'atomes concernés par ces défauts est assez faible on peut quand même conserver le modèle du cristal idéal [21].

### II-1-1-3) Systèmes cristallins

Les groupes ponctuels cristallographiques étant connus, la méthode la plus rapide pour effectuer le dénombrement des groupes ponctuels H de réseau est de considérer que ce sont des groupes ponctuels munis de propriétés particulières. En cristallographie il existe 32 groupes ponctuels, 11 contiennent l'inversion et il en existe 7 groupes qui sont associés à un système cristallin. Ce sont les groupes :

$$\begin{aligned} \bar{1} (C_1); & \quad \frac{2}{m} (C_{2h}); & \quad mmm (D_{2h}); & \quad \bar{3}m (D_{3d}); \\ \frac{6}{m} mm (D_{6h}); & \quad \frac{4}{m} mm (D_{4h}); & \quad m3m (O_h). \end{aligned}$$

Chacun des 7 systèmes est caractérisé par une métrique particulière qui correspond à la symétrie du réseau. Chaque réseau est caractérisé également par une ou plusieurs directions particulières qui sont celles des éléments de symétrie du réseau.

Système	Groupe H du réseau	Caractéristiques du réseau	Métrique du réseau
Triclinique	$\bar{1} (C_1)$	1 centre	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$
Monoclinique	$\frac{2}{m} (C_{2h})$	1 direction binaire (axe ou miroir normal à cette direction)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2$ $\beta > \pi/2$
Orthorhombique	$mmm (D_{2h})$	3 directions binaires	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Trigonal	$\bar{3}m (D_{3d})$	1 direction ternaire	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq \pi/2$
Tétragonal	$\frac{4}{m} mm (D_{4h})$	1 direction quaternaire	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
Hexagonal	$\frac{6}{m} mm (D_{6h})$	1 direction sénaire	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2$ $\gamma = 2\pi/3$
Cubique	$m\bar{3}m (O_h)$	4 directions ternaires	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

Tableau 5 : Les 7 systèmes cristallins.

II-1-2) Réseaux de bravais

Si l'on respecte les symétries de réseau pour effectuer le choix des vecteurs de base, on n'obtient pas nécessairement une **maille simple**, c'est-à-dire une maille contenant un seul nœud. (Dans un réseau un parallélépipède possède 8 sommets et chaque sommet est commun à 8 mailles).

Par commodité graphique, ce fait sera illustré dans un réseau bidimensionnel rectangulaire possédant un miroir parallèle à la direction Ox. Soit **T1** une *translation de réseau simple*, c'est-à-dire telle que le vecteur  $\frac{1}{2}\mathbf{T1}$  n'est pas une translation de réseau. **T2**, image de **T1** dans le miroir, est une translation de réseau. **T1 + T2** et **T1 - T2** sont deux vecteurs orthogonaux qui définissent une maille rectangulaire. Si **T1 + T2** et **T1 - T2** sont deux translations simples (figure 8-b), on peut décrire le réseau, soit par une maille losange simple, soit par une maille rectangulaire multiple (maille centrée). Si  $\frac{1}{2}(\mathbf{T1} + \mathbf{T2})$  et  $\frac{1}{2}(\mathbf{T1} - \mathbf{T2})$  sont deux translations simples (figure 8-a), on obtient une maille simple rectangulaire. Ce n'est qu'en considérant une maille multiple qu'il est possible de faire ressortir toute la symétrie du réseau.

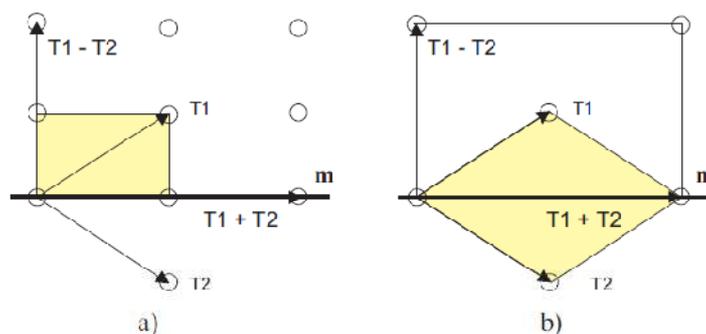
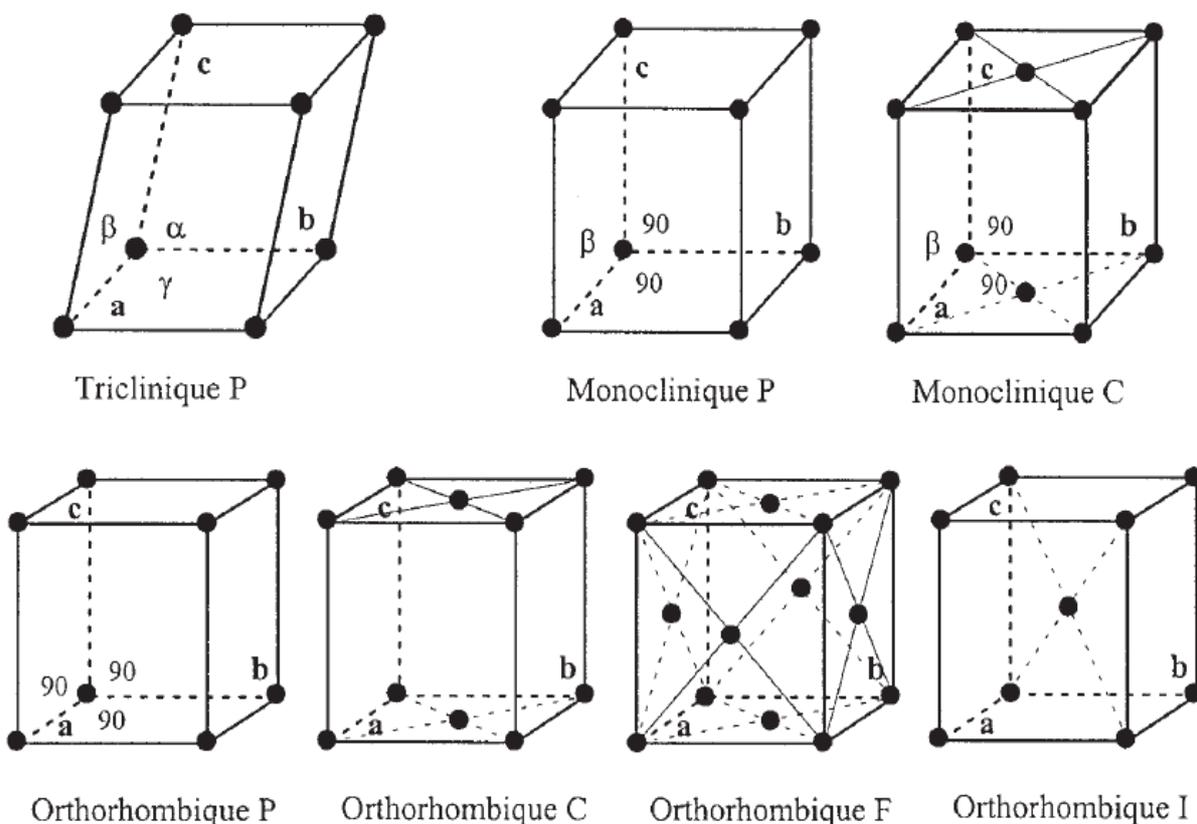


Figure 8 : translations dans un réseau cristallin

Pour chaque système, on est conduit à considérer, en plus du réseau primitif construit uniquement avec des translations entières de réseau, des réseaux comportant des translations demi-entieres qui conservent la symétrie du système. Pour préciser la nature du réseau obtenu, on associe au nom du système initial, une lettre caractéristique du **mode** du réseau. En dehors du réseau primitif (mode **P**), on doit examiner les réseaux avec une face centrée (modes **A** : faces (100), **B** : faces (010) et **C** : faces (001)), ceux avec toutes les faces centrées (mode **F**) et ceux dont la maille est centrée (mode **I**). Aux translations entières de réseau, on ajoute pour le mode C la translation  $\mathbf{T} = \frac{1}{2}(\mathbf{a}+\mathbf{b})$ , pour le mode I la translation  $\mathbf{T} = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b} + \mathbf{c})$  et pour le mode F les translations  $\mathbf{T1} = \frac{1}{2}(\mathbf{a} + \mathbf{b})$ ,  $\mathbf{T2} = \frac{1}{2}(\mathbf{b} + \mathbf{c})$  et  $\mathbf{T3} = \frac{1}{2}(\mathbf{c} + \mathbf{a})$ .

Tous les modes cités ne sont pas envisageables dans chaque système : avec des choix convenables des vecteurs de base, il est parfois possible d'obtenir une maille de multiplicité plus faible et *qui conserve la symétrie du réseau*. Le dénombrement des **14 modes de réseau** a été effectué par Bravais vers 1850 [21].



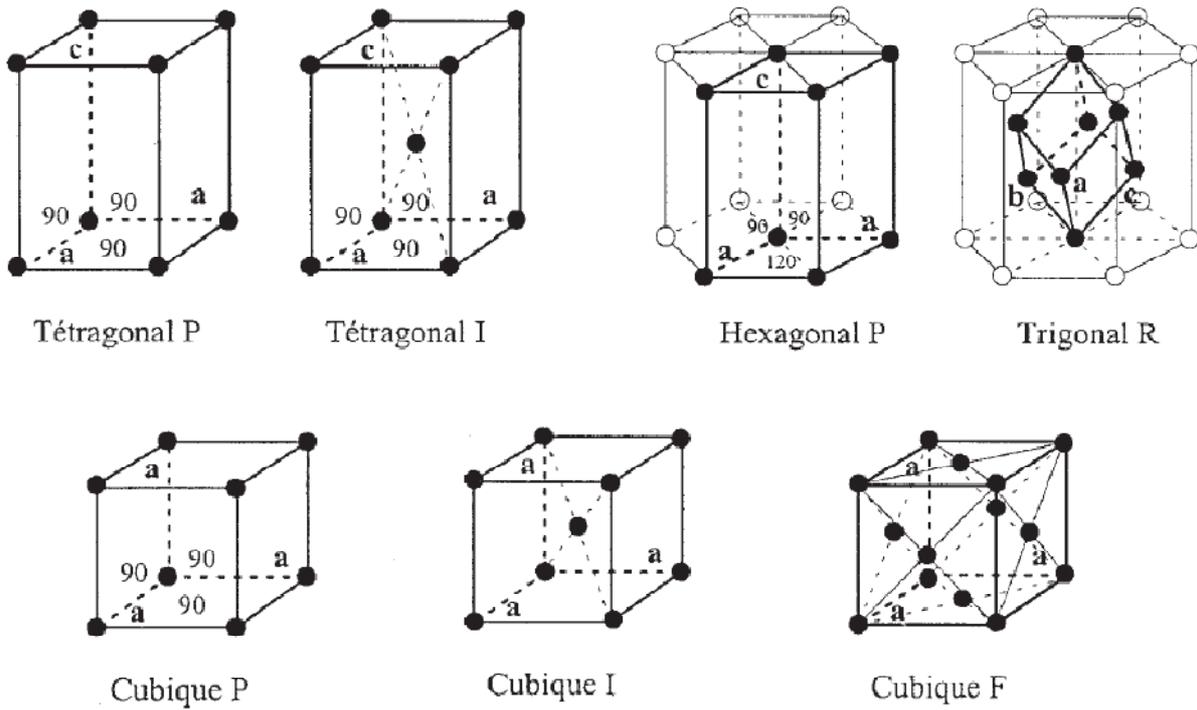


Figure 9 : Réseaux de Bravais

**II-2) Partie B : Les méthodes physico-chimiques de caractérisation****II-2-1) Caractérisation par Diffraction de rayon X (DRX)**

Depuis plusieurs dizaines d'années les rayons X sont utilisés par des laboratoires ou des industriels dans de multiples domaines tels que la physique et la chimie des solides, la minéralogie, la métallurgie, la pharmacologie, le cosmétique, la biochimie, l'étude des surfaces, etc. cette technique d'analyse est destinée à contrôler la composition et la structure cristalline des matériaux, il est possible de déterminer l'arrangement atomique d'une structure cristallisée, l'identification et la quantification de phases ou encore l'orientation de cristallites.

La DRX est aussi largement reconnue pour sa souplesse et sa capacité à résoudre un nombre pratiquement illimité de problèmes d'analyse de matériaux. Elle est souvent la seule technologie capable de donner un résultat. Ce qui est particulièrement vrai dans le domaine de l'expertise légale

**II-2-1-1) Définition**

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace. La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres...) des produits cristallisés.

**II-2-1-2) Principe de la méthode de diffraction des rayons x**

Le principe de cette technique consiste à éclairer une surface d'analyse par un faisceau monochromatique de rayons X, et récupérer le signal diffracté par les structures de chacune des phases cristallines du matériau à analyser. La technique s'appuie sur le fait qu'un réseau cristallin est constitué d'un empilement de familles de plans réticulaires parallèles et équidistants. Le faisceau de rayons X incident est réfléchi partiellement par le premier plan.

Le faisceau non réfléchi "tombe" sur le deuxième plan pour être à nouveau partiellement réfléchi. Et ainsi de suite. Pour que les ondes diffusées par les différents plans soient en phase et que l'intensité totale de l'onde diffusée soit importante, il faut que la *loi de Bragg est vérifiée*: [22].

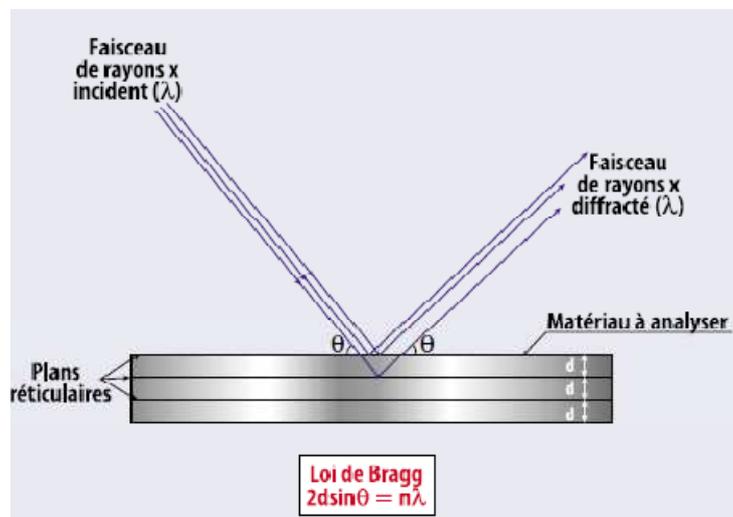
$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Equation (g)

Avec

$d$ ,  $\theta$ ,  $n$  et  $\lambda$  correspondent à la distance entre deux plans cristallographiques (distance inter-réticulaire  $hkl$ ), l'angle d'incidence, l'ordre de diffraction (nombre entier) et longueur d'onde des rayons X, respectivement.

Cette relation montre qu'il suffit de mesurer les angles de Bragg ( $\theta$ ) pour déterminer les dimensions et la forme de la maille élémentaire du cristal. Les amplitudes des ondes réfléchies permettent de déterminer la structure atomique du motif.



**Figure 10** : réflexion des rayons X entre deux plans réticulaires

L'analyse par la diffraction des rayons X permet ainsi de fournir l'identité et la proportion des composants cristallisés d'un échantillon donné, Elle nécessite que le solide étudié soit bien cristallisé et possède au moins une raie de diffraction fine et suffisamment intense à un angle de diffraction élevé où l'on sait que la précision de la mesure est meilleure qu'aux angles plus faibles [23].

### II-2-1-3) Production des rayons x

Ils ont été découverts par Röntgen en 1895 et leur nature ondulatoire a été mise en évidence en 1913 avec la réalisation des premières expériences de diffraction suggérées par von Laue. Le domaine de longueur d'onde des rayons X va de  $0,1 \text{ \AA}$  (limite des rayons  $\gamma$ ) à  $100 \text{ \AA}$  (limite de l'ultraviolet lointain) ; en termes d'énergie ceci correspond à la gamme 0,1 à 100 keV. L'énergie (en électronvolt) d'un photon X de longueur d'onde  $\lambda$  (en  $\text{ \AA}$ ) vaut :  $E = 12400 / \lambda$

**II-2-1-4) Principe de production [21].**

Les rayons X sont produits lors de l'impact d'électrons, accélérés par un champ électrique, sur une cible (anode) mais que l'on appelle, pour des raisons historiques, l'**anticathode**. Le rendement est faible comme l'indique la formule empirique suivante

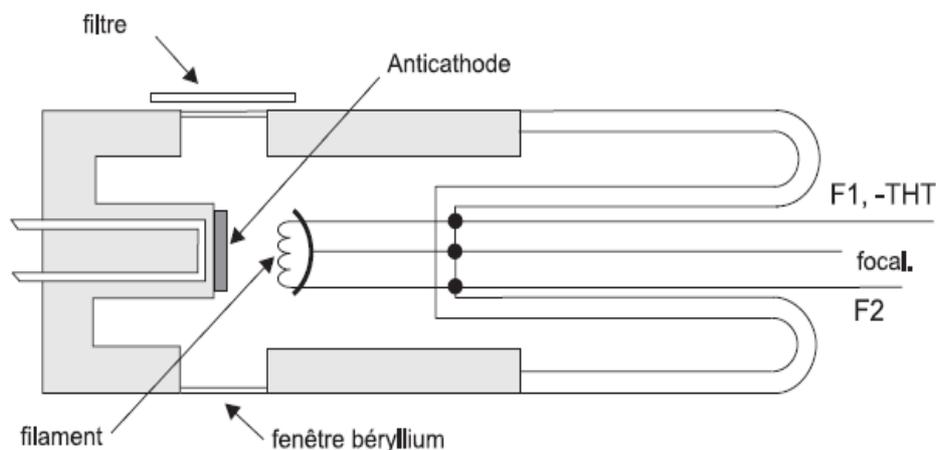
$$\eta = \frac{\text{énergie des photons}}{\text{énergie des électrons}} = 1,1 \cdot 10^{-9} \cdot Z \cdot V \quad \text{Equation (h)}$$

Dans laquelle :

Z est le numéro atomique de la cible.

V le potentiel accélérateur des électrons (en V).

Par extension, les tubes générateurs de rayons X sont appelés anticathodes. Le corps de l'anticathode est en acier. Il est percé de 4 fenêtres fermées par une mince feuille de béryllium (figure 11). La pastille du métal constituant la cible est brasée sur un bloc de cuivre refroidi par un circuit d'eau. Le corps est prolongé par un culot en verre au fond duquel sont fixés les contacts électriques. Un vide poussé est réalisé dans l'enceinte. Un filament en tungstène, chauffé par un courant variable (afin de pouvoir régler sa température donc son pouvoir émissif et par suite le courant dans le tube), est porté à un potentiel négatif par rapport à celui de l'anticathode (anode du tube).



**Figure 11** : Principe de production des rayons X

la très haute tension (THT) accélère les électrons du filament pour aller bombarder la cible et produire les rayons X. Cette dernière doit être refroidie, car la plus grande partie de l'énergie cinétique des électrons est transformée en chaleur. Moins de 1% de cette énergie est transformée en rayons X. La distribution spectrale d'un tube à rayons X est composée d'un rayonnement continu (rayonnement de freinage) et de radiations

caractéristiques du matériau composant la cible. Le tube est muni d'une fenêtre en béryllium pour absorber les rayonnements visibles.

Celle-ci est placée pour des raisons de sécurité au potentiel de la terre. Une coupelle de focalisation concentre le faisceau d'électrons sur une petite zone rectangulaire de la cible. Avec des collimateurs on délimite, après sortie du tube, des faisceaux de rayons X de géométrie bien définie.

### II-2-2) Caractérisation par la Spectrométrie de fluorescence X

La fluorescence X est une propriété spectrale des atomes exploitée couramment en analyse pour obtenir des renseignements qualitatifs ou quantitatifs sur la composition élémentaire de toutes sortes de mélanges. Le principe consiste à irradier l'échantillon soit par un faisceau de rayons X, soit par bombardement avec des particules, généralement des électrons ayant suffisamment d'énergie, pour que les atomes ainsi ionisés émettent un rayonnement de fluorescence également dans le domaine des rayons X. Le caractère universel du phénomène et la possibilité de faire un examen rapide sur des échantillons restés le plus souvent dans leur état d'origine, expliquent le succès de cette méthode d'analyse non destructive [24].

Il existe un large choix d'analyseurs par fluorescence X, soit dédiés soit polyvalents, allant des appareils mobiles et peu encombrants, jusqu'aux spectromètres très performants, en passant par les sondes à rayons X adaptées aux microscopes électroniques à balayage pour faire des analyses ponctuelles ou de véritables cartographies élémentaires.

#### II-2-2-1) Principes de base

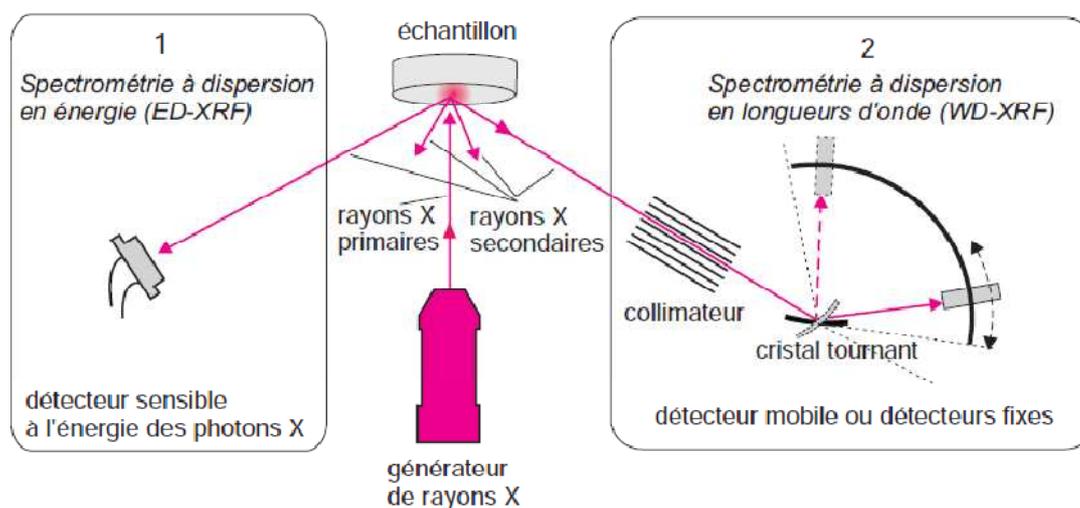
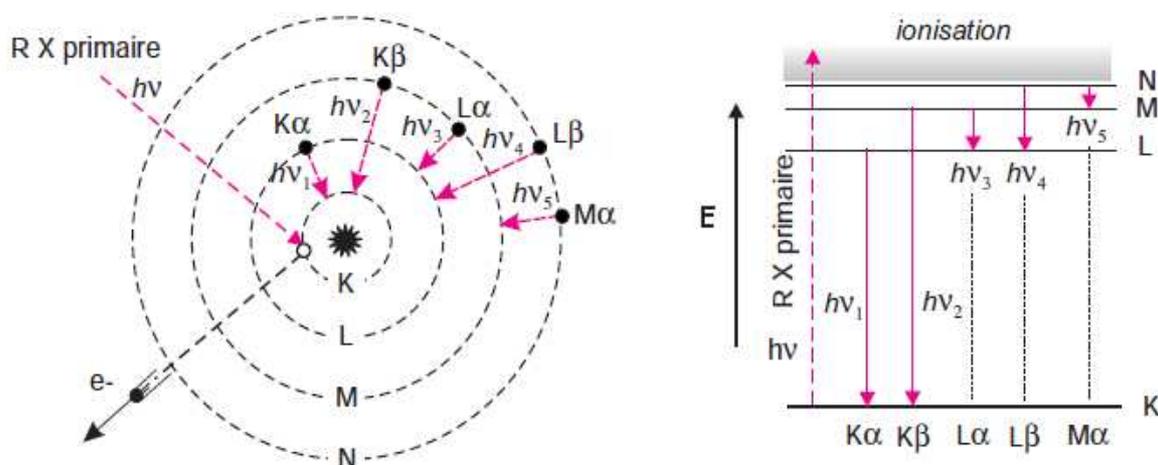


Figure 12 : Fluorescence X. [25]

Quand on irradie avec des photons ou qu'on bombarde avec des particules de grande énergie (entre 5 et 100 keV) un matériau servant de cible, celui-ci émet une fluorescence située dans le domaine des rayons X (figure 12). Le spectre de cette photoluminescence comporte des radiations dont les longueurs d'ondes sont caractéristiques des atomes de ce matériau.

Les modes d'excitation pour provoquer ce qu'on nomme la fluorescence X des atomes sont nombreux : photons ou particules (électrons rapides, protons, rayonnement  $\alpha$ ...). Quelle que soit la méthode choisie, le rayonnement produit conduit néanmoins à des spectres faisant apparaître les mêmes radiations de fluorescence X.

L'application en analyse chimique est évidente : elle consiste à comparer le spectre de fluorescence X émis par l'échantillon inconnu à des spectres de références dont les compositions sont connues ou à des spectres d'éléments purs allant du bore ( $Z = 5$ ) à l'uranium ( $Z = 92$ ).



**Figure 13** : Schéma simplifié montrant l'origine de quelques transitions de fluorescence. [25]

Les spectres dépendent très peu des combinaisons chimiques des éléments, ce qui a pour avantage de simplifier la préparation des échantillons correspondants. Si l'analyse semi-quantitative des éléments présents ne pose pas de difficultés majeures, il en va autrement pour les analyses quantitatives pour la raison qu'une partie non négligeable du rayonnement émis à distance de la surface de l'échantillon, est ré-absorbée avant de sortir de l'échantillon. À condition d'apprécier correctement l'influence de la matrice, surtout si la prise d'essai n'est pas homogène, les résultats peuvent être aussi précis qu'en absorption ou émission atomique.

### II-2-2-2) Le spectre de fluorescence x

La fluorescence X d'un atome isolé résulte d'un processus en deux temps :

a) **Photo ionisation de l'atome**, au cours de laquelle l'impact du photon extérieur incident se traduit par l'arrachement d'un électron interne de l'atome, tel un électron  $K$  si le photon a suffisamment d'énergie. Cet *effet photoélectrique* conduit à l'émission d'un *photoélectron* (figure 13) et à un atome ionisé par suite d'une lacune interne.

L'énergie de chaque photoélectron a pour valeur la différence entre l'énergie du photon X incident et celle du niveau occupé initialement par l'électron éjecté.

b) **Stabilisation de l'atome ionisé**, qui correspond à la réémission de tout ou partie de l'énergie acquise au cours de l'excitation. La lacune créée précédemment est suivie d'une réorganisation quasi instantanée (en  $10^{-16}$  s) des électrons situés dans les différents niveaux de cet atome ionisé, ce qui le ramène très vite vers un état de faible énergie.

Des réarrangements en cascade sont observés pour les atomes lourds, à la différence des éléments légers dont les électrons se répartissent sur un nombre plus restreint de niveaux de base.

### II-2-3) Modes d'excitation des éléments en fluorescence x

Pour faire apparaître la fluorescence X de l'échantillon étudié, il faut une source de photons ou de particules d'énergies suffisantes. Généralement il s'agit de rayons X produits par des générateurs dont la puissance est variable ou pour quelques appareils portables de sources radio-isotopiques. En donnant au terme de fluorescence X le sens plus large d'émission X, on peut y adjoindre les procédés d'excitation faisant appel à des particules ( $e^-$ ,  $\alpha$ ).

### II-2-4) Les limites de l'analyse par fluorescence X

En théorie, tous les éléments sont identifiables par fluorescence X. En réalité, nous sommes limités par deux phénomènes :

- 1- La technologie et la précision des capteurs limitent la détection des photons à faible niveau d'énergie (numéro atomique inférieur à 22).
- 2- La puissance de la source limite la possibilité d'éjecter un électron d'un atome « lourd ».

### II-3) Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique permet d'obtenir des images en haute résolution de la surface d'un échantillon à

des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus) en utilisant le principe des interactions électrons-matière. Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ [26].

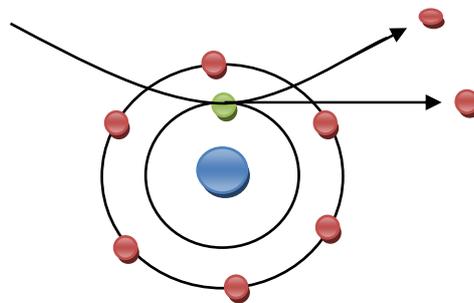
Aujourd'hui, la microscopie électronique à balayage est utilisée dans des domaines allant de la biologie à la science des matériaux, et un grand nombre de constructeurs proposent des appareils de série équipés de détecteurs d'électrons secondaires et dont la résolution se situe entre 0,4 et 20 nanomètres.

### II-3-1) Principe général

Le pouvoir de résolution (capacité à distinguer des détails fins) de l'œil humain avec un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible (photons) ainsi que par la qualité des lentilles grossissantes. Les plus puissants microscopes optiques peuvent distinguer des détails de 0,1 à 0,2  $\mu\text{m}$ . Si l'on veut observer des détails plus fins, il faut diminuer la longueur d'onde qui éclaire les cibles. Dans le cas des microscopes électroniques à balayage, on n'utilise pas des photons, mais des électrons, dont les longueurs d'ondes associées sont beaucoup plus faibles.

### II-3-2) Interaction électron-matière

En microscopie optique classique c'est la lumière visible qui réagit avec l'échantillon et les photons réfléchis sont analysés par des détecteurs ou par l'œil humain. En microscopie électronique à balayage, le faisceau lumineux est remplacé par un faisceau d'électrons primaires qui vient frapper la surface de l'échantillon et les photons réémis sont remplacés par tout un spectre de particules ou rayonnements : électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, électrons Auger ou rayons X. Ces différentes particules ou rayonnements apportent différents types d'informations sur la matière dont est constitué l'échantillon.

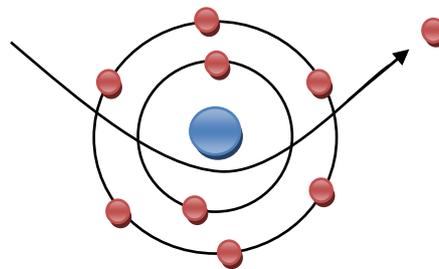


**Figure 14** : réflexion des électrons secondaires

Lors d'un choc entre les électrons primaires du faisceau et les atomes de l'échantillon, un électron primaire peut céder une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction de l'atome, provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier. On appelle électron secondaire cet électron éjecté. Ces électrons possèdent généralement une faible énergie (environ 50 eV). Chaque électron primaire peut créer un ou plusieurs électrons secondaires.

De par cette faible énergie, les électrons secondaires sont émis dans les couches superficielles proches de la surface. Les électrons qui peuvent être recueillis par les détecteurs sont souvent émis à une profondeur inférieure à 10 nanomètres. Grâce à cette faible énergie cinétique, il est assez facile de les dévier avec une faible différence de potentiel. On peut ainsi facilement collecter un grand nombre de ces électrons et obtenir des images de bonne qualité avec un bon rapport signal/bruit et une résolution de l'ordre de 40 Å (ångström) pour un faisceau de 30 Å de diamètre. Etant donné qu'ils proviennent des couches superficielles, les électrons secondaires sont très sensibles aux variations de la surface de l'échantillon. La moindre variation va modifier la quantité d'électrons collectés. Ces électrons permettent donc d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon. En revanche, ils donnent peu d'information sur le contraste de phase (électrons rétrodiffusés).

### II-3-3) Électrons rétrodiffusés



**Figure 15** : image d'un électron rétrodiffusé

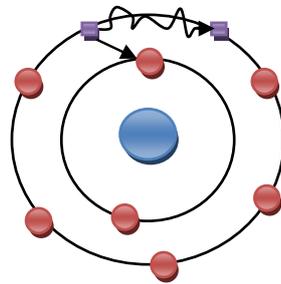
Les électrons rétrodiffusés sont des électrons résultant de l'interaction des électrons du faisceau primaire avec des noyaux d'atomes de l'échantillon et qui ont réagi de façon quasi élastique avec les atomes de l'échantillon. Les électrons sont réémis dans une direction proche de leur direction d'origine avec une faible perte d'énergie.

Ces électrons récupérés ont donc une énergie relativement élevée, allant jusqu'à 30 KeV, énergie beaucoup plus importante que celle des électrons secondaires. Ils peuvent être émis à une plus grande profondeur dans l'échantillon. La résolution atteinte avec les électrons

rétrodiffusés sera donc relativement faible, de l'ordre du micromètre ou du dixième de micromètre.

De plus, ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes constituant l'échantillon. Les atomes les plus lourds (ceux ayant un nombre important de protons) réémettront plus d'électrons que les atomes plus légers. Cette particularité sera utilisée pour l'analyse en électrons rétrodiffusés. Les zones formées d'atomes avec un nombre atomique élevé apparaîtront plus brillante que d'autres, c'est le contraste de phase. Cette méthode permettra de mesurer l'homogénéité chimique d'un échantillon et permettra une analyse qualitative.

#### II-3-4) Électrons Auger



**Figure 16** : image pour un électron Auger

Lorsqu'un atome est bombardé par un électron primaire, un électron d'une couche profonde peut être éjecté et l'atome entre dans un état excité. La désexcitation peut se produire de deux façons différentes : en émettant un photon X (transition radiative ou fluorescence X) ou en émettant un électron Auger (effet Auger). Lors de la désexcitation, un électron d'une couche supérieure vient combler la lacune créée par l'électron initialement éjecté. Durant cette transition, l'électron périphérique perd une certaine quantité d'énergie qui peut être émise sous forme de photon X ou peut alors être transmise à un électron d'une orbite plus externe et donc moins énergétique. Cet électron périphérique se retrouve à son tour éjecté et peut être récupéré par un détecteur.

Les électrons Auger possèdent une très faible énergie et ils sont caractéristiques de l'atome qui les a émis. Ils permettent ainsi d'obtenir des informations sur la composition de l'échantillon et plus particulièrement de la surface de l'échantillon ainsi que sur le type de liaison chimique, dans la mesure évidemment où le MEB est équipé d'un détecteur d'électrons réalisant une discrimination en énergie.

*Résultats  
et  
discussion*

Cette partie est consacrée en premier lieu à la présentation de l'entreprise de Sour El Ghezlane et par la suite à l'interprétation des différents résultats obtenus par la Diffraction des rayons X, La MEB et la fluorescence X dans le but de déterminer les différentes phases et leurs composition chimique ainsi que la structure cristalline de chaque composé qui nous permet de déterminer les propriétés physico-chimique de chaque matière utilisée dans ce travail.

### **Partie A : Présentation de la cimenterie de Sour el Ghezlane**

#### **III-1) Dénomination et situation juridique :**

La société des ciments de Sour el Ghezlane (SC-SEG) est une filiale du Groupe Industriel et Commercial de l'entreprise des ciments et dérivés du centre (GIC-ERCC), créée par décret N°82-323 du 30/10/1982. La filialisation de ses activités, intervenue le 17 septembre 1997, s'est concrétisée par la création de la filiale dénommée : société des ciments de Sour el Ghezlane .Située en bordure du CW 127 dans la commune de Sour el ghezlane qui relève de la Wilaya de Bouira, la cimenterie est implantée au pied Nord du col de Becouche (904 mètres d'altitude) en rase campagne (zone extra-muros) :

- ✓ à 06 km au Nord de la localité de Sour el ghezlane
- ✓ à 10 km de celle d'El- Hachimia
- ✓ à 31 km de Bouira, chef lieu de Wilaya

L'assiette de la cimenterie couvre une superficie de **389.907 m<sup>2</sup>** dont 111.000 m<sup>2</sup>de surface. Les carrières calcaires et argile alimentant l'usine en matières premières sont implantées dans ce périmètre dont le prolongement conduit aux forêts de Hammam Ksenna et Bordj Khris.

#### **III-2) Capacité de production**

La cimenterie de Sour el ghezlaneproduit3.000 tonnes de clinker / jour,environ 1.000.000 tonnes de ciment / an

#### **III-3) Matières premières**

Les éléments de base pour la production de ciment sont : le calcaire, l'argile, le sable, le gypse, minerais de fer et le tuf (*Roche poreuse légère, formée de cendres volcaniques cimentées*)

La cimenterie possède une concession d'exploitation des carrières calcaire, argile et le gypse dont les gisements sont situés à proximité de l'usine (respectivement à 700 et 200 mètres)

Le Gypse provenant de la carrière d'El Hakimia et parfois il est assuré à partir de la carrière de Médéa.

- Le sable est acheminé à partir de Boussaâda et Le minerai de fer de Rouina (Ain Defla)
- Le tuf du gisement de Zemouri dans la Wilaya de Boumerdes
- Le gaz naturel est acheminé par pipe à partir des stations de pré détente et détente de la Sonal gaz
- Le boulet provient de l'étranger et de l'ENF Tiaret

#### **III-4) Caractéristiques physico-chimique et minéralogiques.**

**Tableau 6 :** Produit semi fini (clinker)

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	R.I	P.A.F	CaOL
22.18	5.63	3.24	65.61	1.10	0.28	0.38	0.42

**Tableau 7 :** Produit fini (ciment)

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	Na <sub>2</sub> O	P.A.F	CaOL
27.19	6.54	3.34	53.22	2.49	2.36	0.92	0.17	1.94	1.49

#### **III-5) Processus de fabrication**

##### **III-5-1) Atelier de concassage des matières premières :**

Un concasseur commun est utilisé pour la réduction du calcaire et d'argile, le calcaire et l'argile sont amenés par un dumper de 35 tonnes à l'entonnoir d'alimentation de l'atelier de concassage. Chacune de ses matières est concassée séparément, bien que l'entonnoir de réception est le même, un alimentateur est installé à tablier métallique qui nourrit le concasseur en calcaire ou en argile et qui réduit la Granulométrie qui sort du concasseur, inférieure à 25 mm avec 5% > à 25 mm.

##### **III-5-2) Transport des matières premières**

Les matières premières sont transportées du concasseur de la carrière à l'usine par transporteur à bande. Des échantillons de matières premières sont prélevés à des fréquences déterminées, concassés, séchés, divisés et broyés pour être ensuite analysés au laboratoire.

**III-5-3) Pré homogénéisation et stockage des matières premières**

Le stockage des matières premières comprend :

- Une constitution de calcaire réalisé en deux tas (pyramide à base rectangulaire) De 35 000 tonnes pour chacun ; le mode de stockage est de type à chevrons.
- Le stock d'argile est réalisé également en deux tas (en lits rectangulaires) de 3000 tonnes pour chacun.
- Un stock en pile de 2000 tonnes pour le minerai de fer.
- Un stock en pile de 2000 tonnes pour le grès.

Ces stocks sont disposés en ligne dans un hall couvert.

**III-5-4) Reprise des matières premières**

La reprise du calcaire se fait transversalement, moyennant un pont grateur. La reprise de l'argile, du minerai de fer et du grès (actuellement sable) se fait latéralement au moyen d'un grateur à portique.

**III-5-5) Atelier de concassage des ajouts**

L'atelier de concassage des ajouts est prévu pour la désagrégation séparée du grès (actuellement sable), du minerai de fer, du gypse et du calcaire (actuellement tuf).

Les matières sont déchargées dans un entonnoir par un chargeur mobile. Au fond de l'entonnoir, un tablier métallique alimente le concasseur à deux rotors et à marteaux. L'épaisseur maximale des blocs admis au concasseur est de 600 mm et leur réduction donne des granulats de 25 mm.

**III-5-6) Broyage du cru**

L'atelier de broyage du cru a une capacité nominale en sec de 2 x 140 t/h (matière première contenant au maximum 6% d'eau). Le produit obtenu (la farine) a un refus de 12 % sur un tamis de mailles 90 microns et 1% sur un tamis de mailles 200 microns. Le produit fini est transporté jusqu'aux silos d'homogénéisation.

La matière première dans les broyeurs est séchée par des gaz venant des fours. Généralement, une partie des gaz du four est seulement utilisée pour le séchage de la matière crue, soit environ 60 % du volume totale des gaz du four.

Les gaz de retour du broyage à cru sont dépoussiérés dans les filtres électrostatiques communs au four et aux broyeurs à cru ; les poussières retenues par ces filtres sont orientées vers les silos d'homogénéisation et les gaz propres sont évacués vers l'atmosphère libre.

**III-5-7) Silos d'homogénéisations**

La farine crue est stockée et homogénéisée dans deux silos à chambre de mélange. Les caractéristiques techniques de l'atelier sont :

- Nombre de silos → 2.
- Capacité utile des silos → 2 x 8000 T.
- Principe d'homogénéisation → chambre de mélange.
- Système d'alimentation des silos → air lift.

**III-5-8) Alimentation du four**

L'extraction de la farine des deux silos d'homogénéisation se fait par un registre d'isolement à commande manuelle. Une vanne pneumatique assure la fermeture rapide en cas de coupure de courant. Cette vanne est suivie d'une autre dotée d'un servomoteur pour la régulation du débit de la matière.

La farine crue dosée et pesée passe par deux air lifts qui la transportent à l'entrée des deux lignes de cyclones (capacité maximale est de 120 T/h) et la répartition de la farine entre les deux lignes de cyclones se fait par un clapet diviseur (WIA12).

**III-5-9) Préchauffage à cyclones**

Le préchauffage de la farine se fait dans un pré chauffeur à 4 étages et à deux lignes de cyclones. L'étage supérieur comporte deux cyclones double de  $\varnothing = 4,35$  m, les trois étages inférieurs comportent chacun deux cyclones simples de  $\varnothing = 6,6$  m.

**III-5-10) Four rotatif et refroidissement**

Le four a une capacité journalière de 3000 T/j de clinker, ses dimensions sont 5,5 m de Diamètre et 89 m de longueur. Le refroidissement se fait par un Refroidisseur à satellite planétaire de Diamètre de 2,25 m et de Longueur de 23,3 m.

La Granulométrie du clinker obtenue après le refroidissement varie entre (0 – 25) mm de température de 130°C.

**III-5-11) Transport et stockage du clinker**

Le clinker est transporté depuis le refroidisseur par des transporteurs à augets jusqu'aux silos à clinker. Deux lignes de transport (capacité de 400 t/h de matière) sont prévues pour

transporter en continu le clinker et le stockage du clinker se fait dans trois (03) silos d'une capacité utile de 15000 T.

### **III-5-12) Transport du clinker aux broyeurs a ciment**

L'extraction du clinker du stock est assurée par des alimentateurs vibrants qui nourrissent des transporteurs à bandes. Le clinker est amené à l'atelier de broyage du ciment par des bandes transporteuses.

### **III-5-13) Le broyage du ciment**

Deux broyeurs à circuit fermé sont prévus Pour le broyage du ciment, Un premier refroidissement du ciment se fait par injection d'eau dans le deuxième compartiment du broyeur. Cette injection augmente l'efficacité des filtres électrostatiques qui dépoussièrent les broyeurs. Le ciment sortant du broyeur est transporté par un élévateur et des aéroglisseurs à un séparateur dynamique.

Le système de refroidissement interne est installé pour éviter une fausse prise du ciment qui peut générée par la déshydratation du gypse, le ciment passe par un refroidisseur secondaire qui permet d'atténuer sa température jusqu'à 80°C.

Le produit fini est transporté aux silos au moyen de pompes à refoulement pneumatique, Chaque pompe a une capacité maximale de 140t/h. Le stockage du ciment se fait dans quatre silos d'une capacité utile de 8000 t / unité.

## **Partie B : Analyse de la matière première et du produit fini**

### **III-6) Analyse par la fluorescence X**

Des analyses par la fluorescence X des matières premières et du produit fini du ciment de l'usine de Sour el ghezlane ont été réalisées sur les lieux, le tableau 8 résume les résultats obtenus de cette analyse et qui seront utilisés dans l'étude des différents spectres de DRX. Les données exposées sont exprimées en équivalents oxydes, autrement dit les éléments chimiques sont analysés distinctement et ceux ayant le caractère cationique sont associés artificiellement à l'élément anionique qui est l'oxygène. **Il est fondamental et très important de signaler que ces données ne reflètent en aucune manière des phases proprement dites; l'identification de la répartition de ces éléments au sein des différentes phases nécessite l'utilisation de la diffraction de RX et la microanalyse.**

Composition	Farine cru	Farine cru Al Four	K k S Four	Ciment Z1	Ciment Z2	Ciment Sa Co2	Ciment Sa Co3
% SiO <sub>2</sub>	13.64	13.60	21.61	/	/	/	/
% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.74	3.93	4.77	/	/	/	/
% Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.05	1.76	3.37	/	/	/	/
% CaO	41.49	41.90	64.60	/	/	/	/
% MgO	/	/	/	/	/	/	/
% K <sub>2</sub> O	/	/	/	/	/	/	/
% Na <sub>2</sub> O	/	/	/	2.52	2.61	2.41	1.99
%SO <sub>3</sub>	34.88	35.00	0.26	4.46	7.14	6.61	6.32
LSF (CSC)	94.43	95.54	94.54	/	/	/	/
MS	2.36	2.39	2.65	/	/	/	/
MA	1.82	2.23	1.41	/	/	/	/
Cao							

**Tableau 8:** composition des différentes phases des matières premières du ciment de Sour el ghezlane obtenus par la FX

	Sio2	Al2o3	Fe2o3	Cao	Mgo	So3	PAF	Humidité Naturel
M de fer	18.41	7.51	49.80	10.00	0.9		11.2	6.5
Sable	92.03	1.17	0.5	2.57	0.19		2.3	2.3
Gypse	12.80	3.69	1.44	27.65	2.38	92.61	19.30	2.3
Calcaire								T=93.15 T=91.5
Pouzzolane	41.00	14.58	10.83	11.28	4.22	4.22	12.80	15.18

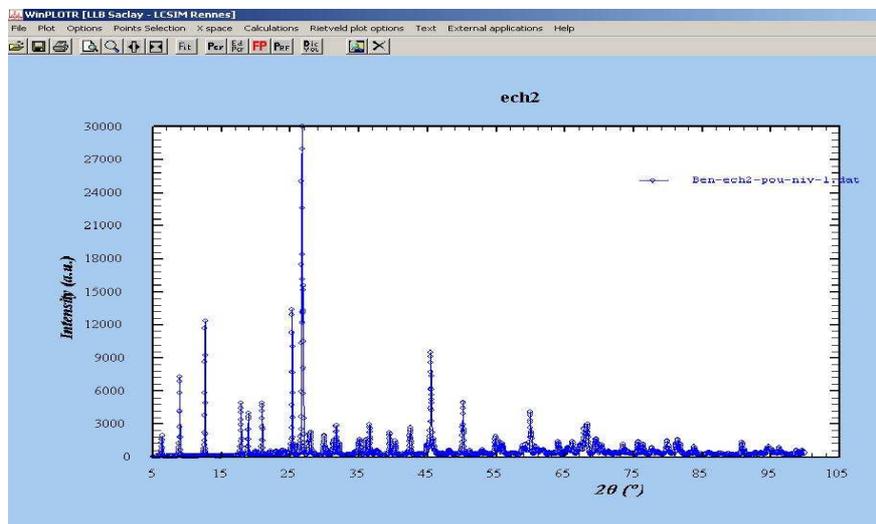
**Tableau 9 :** compositions chimiques de différentes matières premières et ajouts utilisés dans la cimenterie de Sour el Ghezlane

En utilisant les valeurs du tableau 8 et les modules donnés par les équations (b), (c) et (d), les valeurs de MS, MAF et CSC sont de 2.35, 1.82 et 94 respectivement.

On constate de ces calculs que les valeurs de MAF et CSC rentrent dans les normes de l'intervalle des équations (c) et (d). Par conséquent la valeur de MS qui est de 2,35 est inférieure à celle des valeurs données dans l'intervalle [2,4 – 4] d'où la nécessité d'une correction par l'ajout de la silice (tableau 9)

### III-7) Analyse par la diffraction de RX

Les diagrammes de diffraction des RX ont été enregistrés à l'aide d'un diffractomètre de type X'PERT PRO MRD de chez PAN alytical, des Universités de Béjaia et Boumerdes, équipés d'un tube RX à anode en cuivre. Les composantes  $K\alpha_1$  et  $K\alpha_2$  sont filtrées par un monochromateur courbe en graphite monté dans le faisceau secondaire. La forte présence de défauts dans ce type de matériaux engendre un bruit de fond important ; pour améliorer la statistique de comptage et augmenter le rapport pics/fond continu, un temps d'acquisition plus important a été utilisé sur un intervalle angulaire s'étalant entre  $5^\circ$  et  $90^\circ(2\theta)$ . L'observation et les calculs effectués sur les diagrammes sont réalisés à l'aide du logiciel Winplotr (figure 17); en particulier les positions angulaires en  $2\theta$  des pics de diffraction peuvent être déterminées par la méthode des dérivées première et seconde à travers la fonction "Automatic peak search" (figure 18) dans le cas d'un spectre bien résolu, alors que dans le cas où le bruit de fond est assez important, il faut recourir à la méthode du "fit" (figure 19).



**Figure 17:** Affichage des diagrammes RX par le logiciel Winplotr

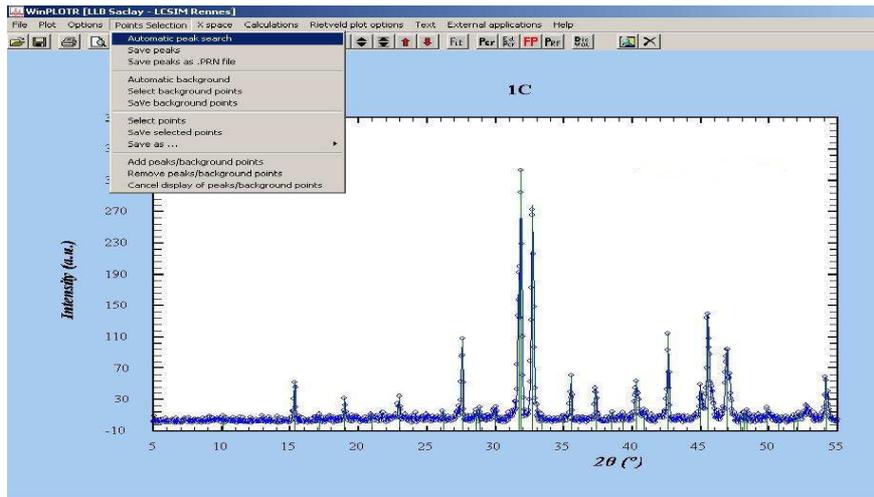


Figure 18: Mesure des positions des pics par la méthode des dérivées

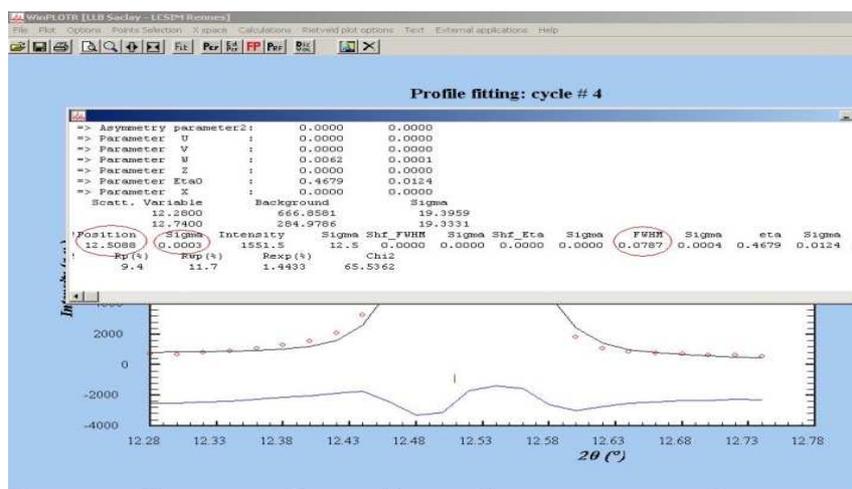
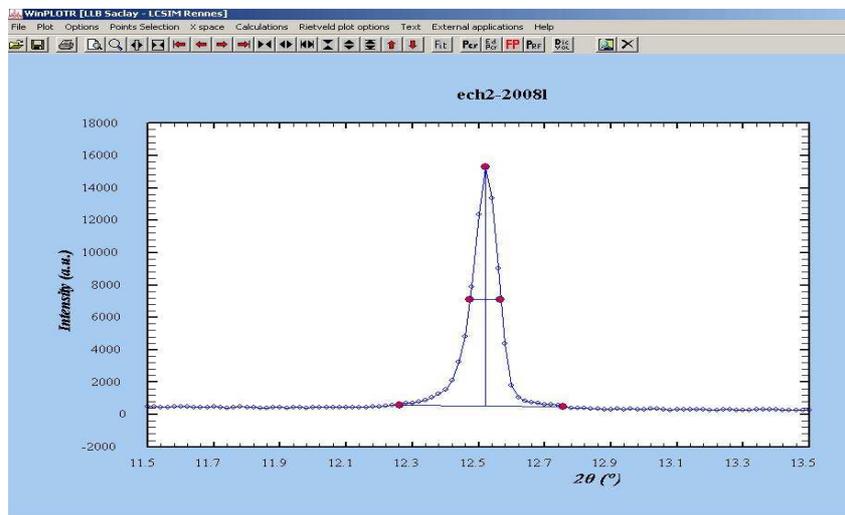


Figure 19: Mesure des positions des pics par la méthode du "fit"

L'identification des phases cristallines présentes est faite par comparaison des raies observées avec celles des phases appropriées contenues dans la base de données PDF2 (Powder Diffraction File) à travers du logiciel PCPDFWIN à recherche semi-automatique. La comparaison des spectres observés avec ceux de la base de données à travers l'utilisation en premier lieu des raies les plus fortes et la restriction plus ou moins étroite des éléments chimiques potentiellement présents dans l'échantillon obtenus par exemple par la fluorescence RX mentionnée plus haut. L'acceptation finale de la présence de telles phases dans les échantillons est admise au vu de la superposition des raies de ces phases avec ceux du diagramme observé (Figures 20).

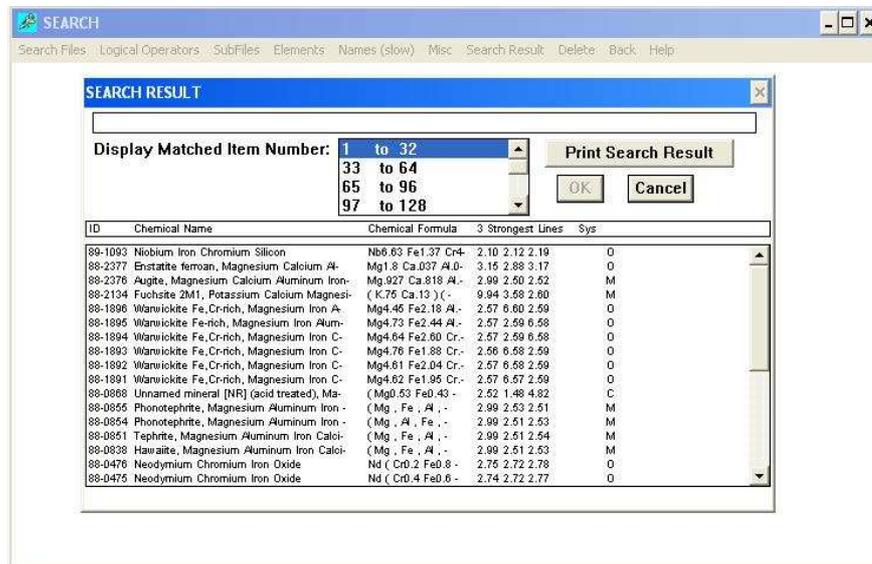


Figure 20: Exemple de liste de phases potentielles présentes

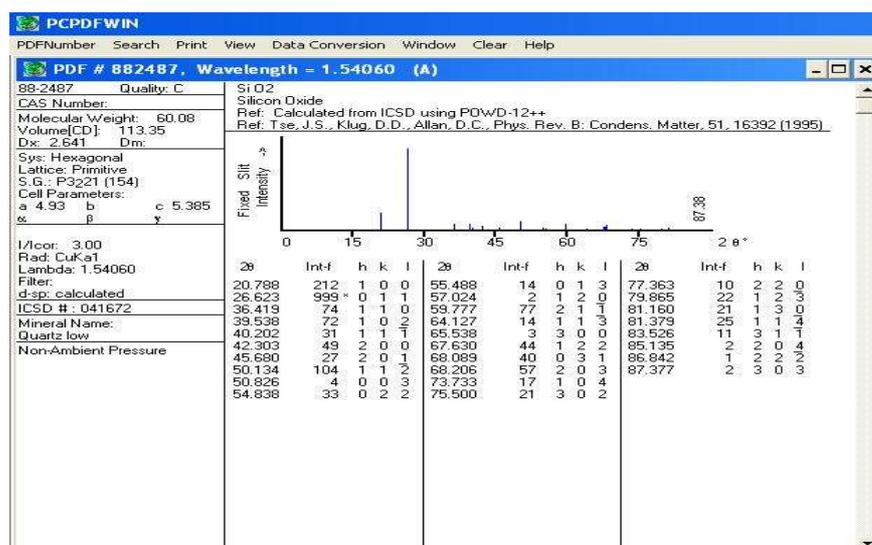
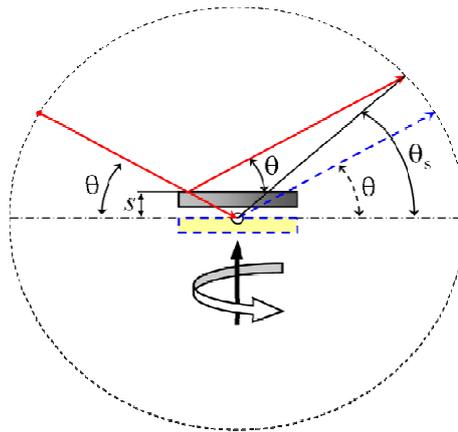
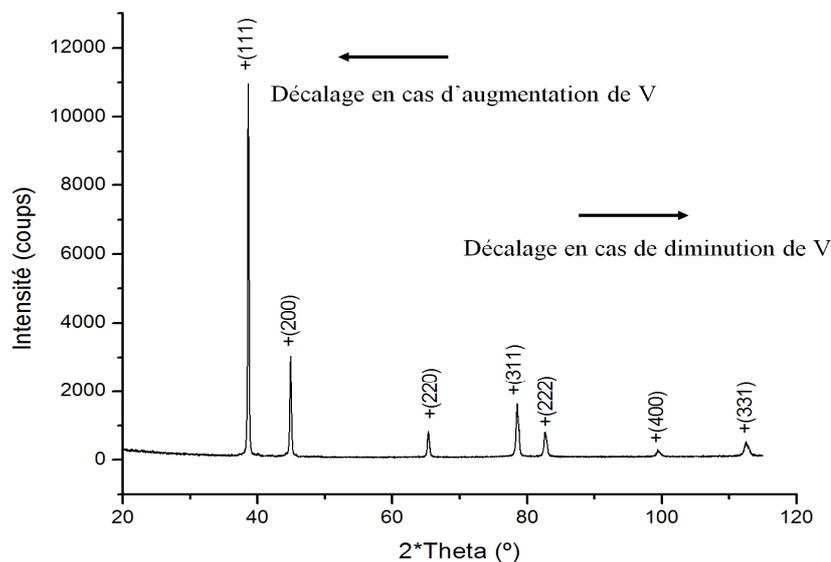


Figure 21: Exemple de fiche JCPDS d'une phase

Une approche globale peut aussi être appliquée pour l'identification des phases surtout lors de la présence d'un certain décalage du diagramme observé par rapport à ceux de la base de données et qui peut avoir comme origine l'étalonnage de diffractomètre, les conditions de placement de l'échantillon lors de l'enregistrement (figure 22) ou des différences (dans les limites de stabilité de la phase) en composition chimique qui induisent de légers changements des paramètres cristallins, que ce soit pour des produits naturels connus pour leurs fluctuations de composition ou des composés synthétisés avec des modifications voulues par insertion ou substitution par rapport à une composition de départ (isotypie).



**Figure 22:** Décalage du diagramme dû à la position de l'échantillon



**Figure 23:** décalage du diagramme par isotypie selon la variation du volume V de la maille

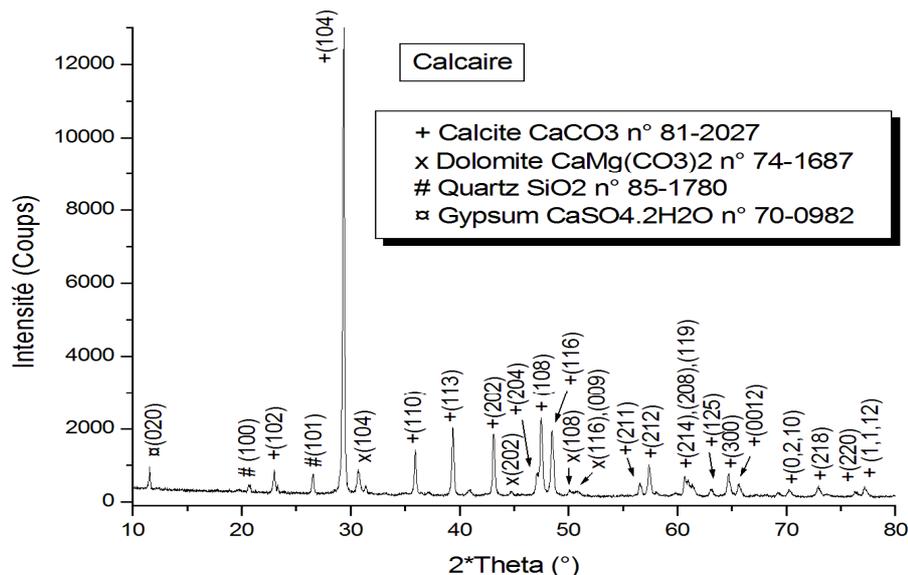
Cette technique permet de cerner la distribution des éléments présents dont les pourcentages ont été déterminés par FX, au sein des phases formant les matières premières et le produit fini.

## III-7-1) Matières premières

Dans cet objectif, on commence en premier lieu par l'identification des phases dans les matières premières:

## III-7-1-1) Le calcaire

Son diagramme de diffraction RX indexé est représenté à la figure 24



**Figure 24:** Diagramme RX du calcaire

D'une part en se basant sur les éléments chimiques contenus dans le calcaire utilisé par la cimenterie de Sour El Ghezlane, à savoir le Calcium, le Magnésium, le Silicium et l'Oxygène et d'autre part, à partir des positions angulaires des trois pics les plus intenses, les phases sélectionnées par le logiciel PCPDFWIN indiquaient toutes la calcite  $\text{CaCO}_3$ ; la phase référence ayant le maximum de coïncidence avec le diagramme observé correspond au numéro JCPDS de 81-2027 dont la fiche est indiquée dans l'annexe p 55.

Par comparaison entre cette fiche et le diagramme observé, on indexe (on associe les indices de Miller hkl) tous les pics de la calcite même de la plus faible que l'on estime comme tels par rapport au bruit de fond; les résultats obtenus sont reportés directement sur le diagramme. A la fin, il subsistait des pics d'intensité faible mais appréciable ne pouvant être indexés dans la calcite et donc il restait à identifier à quelle(s) phase(s) dont ils appartiennent. La même procédure de recherche de phases utilisée dans la première étape est appliquée encore cette fois-ci. L'utilisation simultanée des pics avec toutes les combinaisons possibles des éléments chimiques n'a rien donné comme résultats, ce qui atteste sûrement qu'ils (les

pics) appartiennent à des phases différentes. A partir de là, on les a utilisé séparément; la première phase qui est ressortie de la base de données est la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  (N° JCPDS 74-1687) (annexe p 57), un carbonate mixte de Ca et de Mg ayant une structure différentes de la Calcite; sa fiche JCPDS est reportée en annexe p. On remarquera que les pics de la Dolomite dans ce Calcaire sont légèrement décalés vers les bas Thêta par rapport à ceux de la base de données, reflétant des paramètres cristallins plus grands dû probablement à un taux de Calcium un peu plus élevé par rapport à la phase référence  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ . La troisième phase identifiée est le Quartz  $\text{SiO}_2$  (n° JCPDS 85-1780) (annexe p 59) avec deux pics, le reste des pics de cette phase ne sont pas observés à cause d'une part de leur faibles intensités relatives et d'autres part parce que cette phase est minoritaire dans l'échantillon. La dernière phase reconnue est le gypse  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (n° JCPDS 70-0982) (annexe p 61)

En conclusion la matière première Calcaire utilisée par la cimenterie de Sour El Ghezlane est composée comme attendu de la Calcite comme phase principale en plus de trois phases secondaires, en l'occurrence la Dolomite (le magnésium accompagne souvent le calcium dans la nature), le quartz qui est généralement présent dans les minerais naturels et le gypse un des composés naturels le plus répandu, contenant le Calcium.

### III-7-1-2) Le Sable

Son diagramme de diffraction RX indexé est représenté à la figure 25

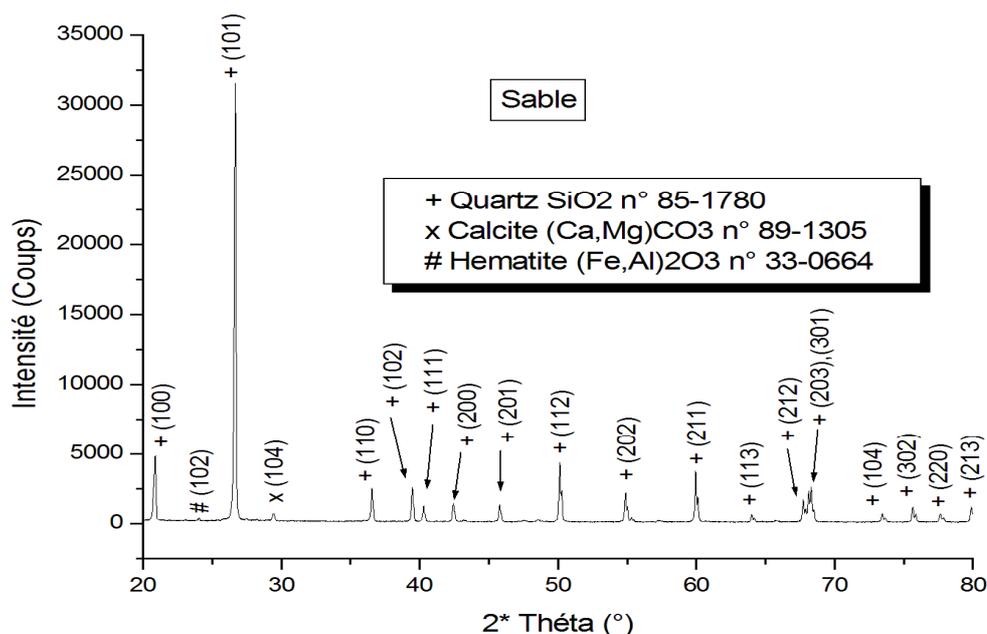


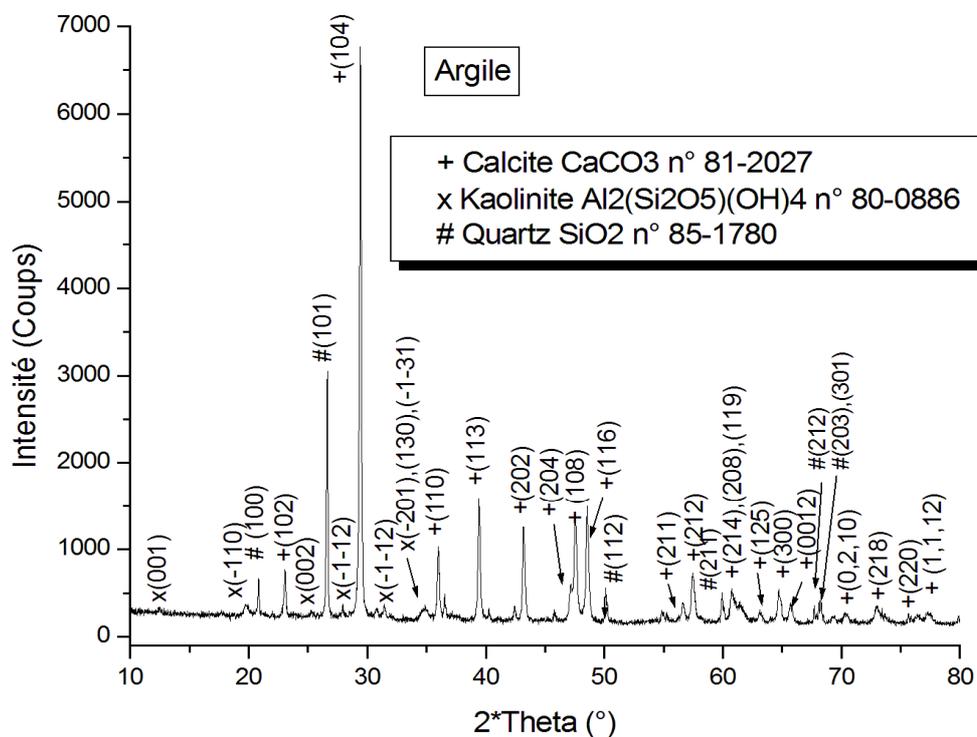
Figure 25: Diagramme RX du Sable

Dans ce diagramme, on reconnaît immédiatement les pics du quartz, phase très majoritaire comme attendu dans le Sable. Sur la base de la composition donnée de ce sable, on a pu identifier de plus deux phases minoritaires: la première est la calcite (n° JCPDS 89-1305) (annexe p 65) (avec toutefois un décalage de pic vers les haut Thêta (diminution des paramètres cristallins) par rapport à celui de la phase référence  $\text{CaCO}_3$  ce qui prouve que le calcium est très légèrement substitué par un élément moins volumineux en l'occurrence le Magnésium comme donné par la composition de ce sable.

La deuxième phase encore plus minoritaire est la phase Hématite  $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$  (n° JCPDS 33-0664) (annexe p 67) où le Fer est partiellement substitué par l'Aluminium. En conclusion, le Sable utilisé est formé comme prévu en grande proportion de quartz en plus de la calcite et de l'Hématite substituées.

### III-7-1-3) L'Argile

Son diagramme de diffraction RX indexé est représenté à la figure 26



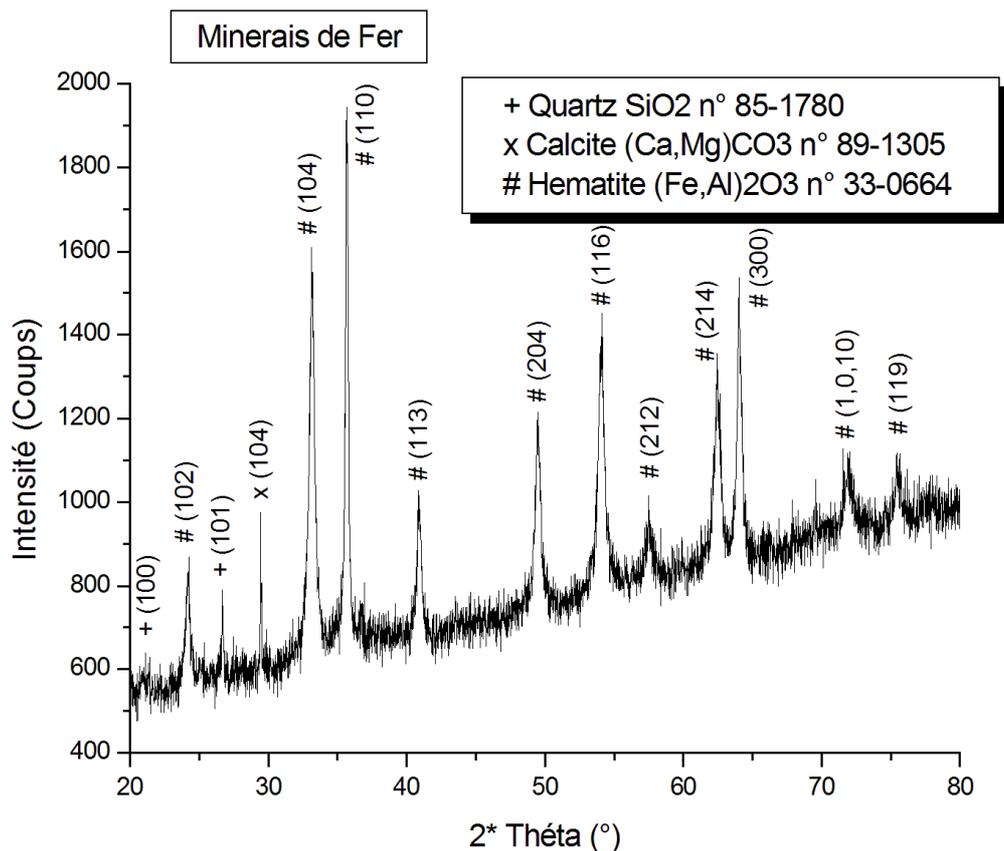
**Figure 26:** Diagramme RX de l'argile

Ce diagramme montre que cette argile est formée de la Kaolinite (n° JCPDS 80-0886) (annexe p 70) comme phase principale; il est reconnu que le pouvoir diffractant de la kaolinite

en particulier et des phyllo-silicates en général est faible, ce qui explique la faible intensité de leurs pics. Les autres phases présentes et qui reviennent souvent, sont la calcite et le quartz. La muscovite est également présente mais avec des pics à peine observables

#### III-7-1-4) Le Minerai de Fer

Son diagramme de diffraction RX indexé est représenté à la figure 27



**Figure 27:** Diagramme RX de Minerai de Fer

La recherche de phases dans cette matière première a permis d'identifier les mêmes phases formant le Sable mais avec des rapports complètement inversés. Dans ce minerai, c'est la phase Hématite qui est très majoritaire, accompagnée de la calcite puis du quartz comme phases secondaires.

En conclusion, les éléments les plus importants formant le ciment sont issus comme suit:

- Le Calcium est fourni essentiellement par le calcaire et en plus faible quantité par ordre à partir de l'argile, du minerai de Fer et du sable.
- Le Silicium est fourni essentiellement par le quartz et en plus faible quantité par ordre à partir de l'argile, du minerai de Fer et du calcaire.

- L'Aluminium est fourni essentiellement par l'argile et en moindre mesure par le minerai de Fer et le sable.
- Le Fer est fourni essentiellement par le minerais de Fer et moindre mesure par le sable.
- Le Magnésium est fourni essentiellement par le Calcaire.
- L'oxygène est apporté par tous les matières étant qu'elles sont formées toutes par des oxydes.

### III-7-1-5) Ajouts

La cimenterie de Sour El Ghezlane utilise deux ajouts à sa farine crue pour améliorer la prise (l'hydratation) du ciment; il s'agit du gypse et une autre variété de calcaire. Leur caractérisation par DRX a donné les résultats suivants:

### III-7-1-6) Le Gypse

Son diagramme de diffraction RX indexé est représenté à la figure 28

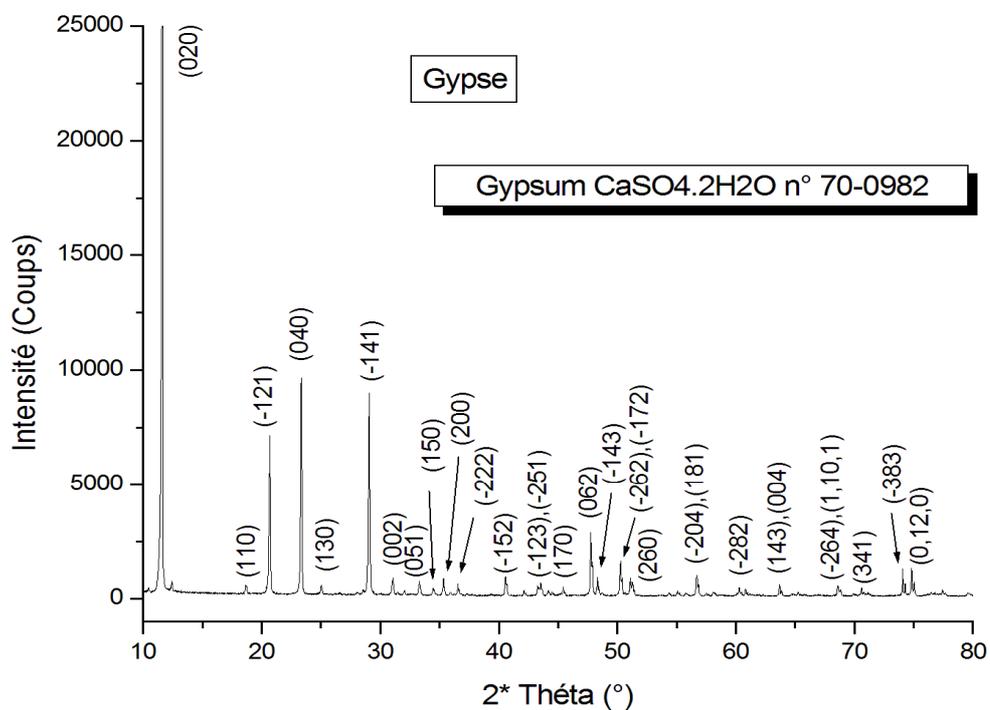
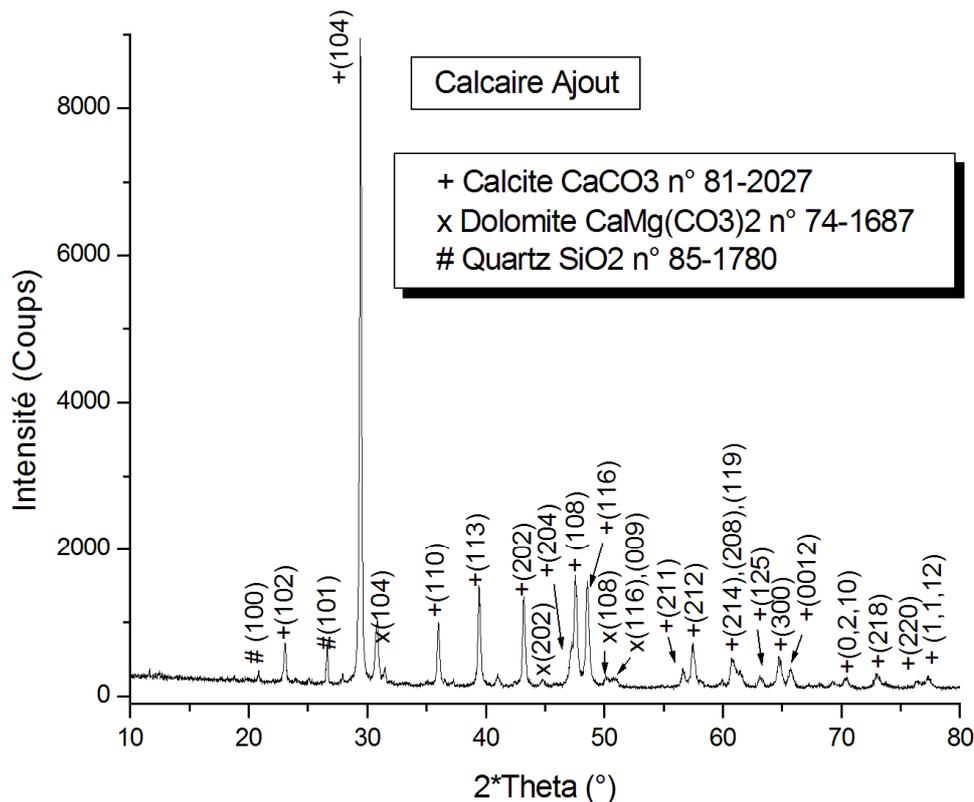


Figure 28: Diagramme RX du Gypse

On note que le gypse utilisé est de très bonne pureté vu que les pics s'indexent dans la phase gypsum  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (n° JCPDS 33-0664) (annexe p 67) avec deux pics à peine observable correspondant au sulfate anhydre  $\text{CaSO}_4$ .

### III-7-1-7) Le Calcaire Ajout

Son diagramme de diffraction RX indexé est représenté à la figure 29



**Figure 29:** Diagramme RX du Calcaire Ajout

Comme on peut le constater, ce Calcaire est pratiquement identique à celui utilisé en matière première à l'exception qu'il est quasi exempt de gypse et que la fraction de la dolomite est à peine plus appréciable. On peut déduire que l'utilisation spécifique de ce type calcaire comme ajout n'est nécessaire et que l'on peut employer le calcaire de matière également comme ajout puisqu'on rajoute déjà du gypse dans le même objectif.

III-7-2) Produit

III-7-2-1) Le Clinker

Le diagramme de diffraction RX indexé du est représenté à la figure 30

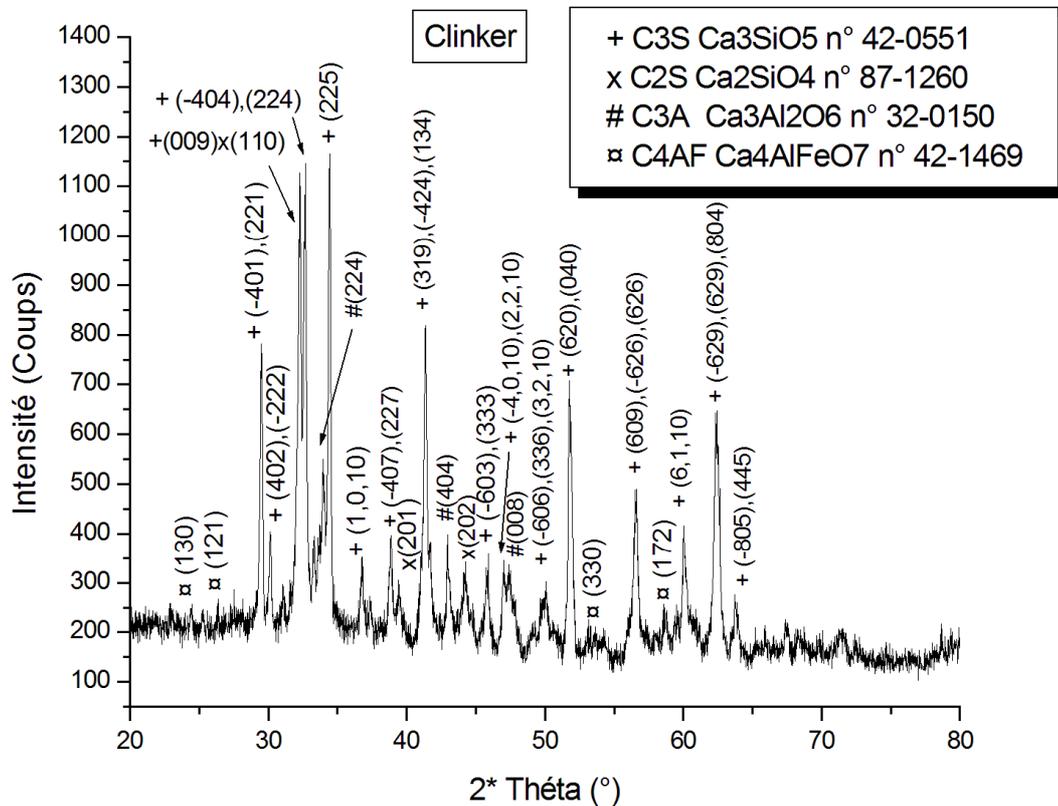


Figure 30: Diagramme RX du Clinker

On constate que la phase principale dans le clinker et donc dans le ciment final est  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$  ou  $3\text{CaO}.\text{SiO}_2$  (expression qui peut prêter à confusion) notée  $\text{C}_3\text{S}$  (n° JCPDS 42-0551) (annexe p 74) techniquement appelée Alite. La deuxième phase est le silicate de calcium  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  ou  $2\text{CaO}.\text{SiO}_2$  notée  $\text{C}_2\text{S}$  (n° JCPDS 87-1260) (annexe p 77) appelée Bélite. Dans ces deux phases, le calcium est probablement faiblement substitué par le magnésium. La troisième présente dans le Clinker est l'Aluminate de Calcium  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  ou  $3\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3$  notée  $\text{C}_3\text{A}$  (n° JCPDS 32-0150) (annexe p 79) appelée Célite. La dernière phase décernée est l'Alumino-ferrite tétracalcique  $\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$  ou  $4\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{Fe}_2\text{O}_3$  (C4AF). Leurs proportions molaires estimée à partir du diagramme DRX sont estimées à 47.2 %, 31.7 %, 7.7 % et 13.4 % respectivement. On constate que le ciment produit par la cimenterie de Sour el Ghezlane présente des proportions

III-8) Micrographie par MEB

Ces images ont été obtenues à l'aide d'un microscope électronique à balayage XL 30 de chez Philips de L'Université de Tizi-Ouzou. On n'exposera que quelques exemples à titres illustratifs.

III-8-1) Matières premières

III-8-1-1) Calcaire:

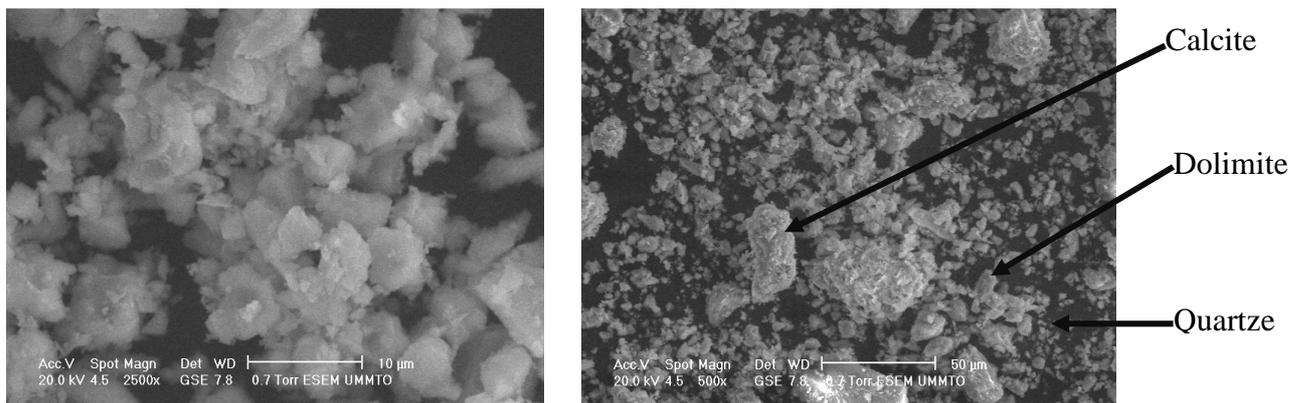


Figure 31 : Micrographie par MEB du calcaire

Les deux images de la figure 31 avec deux grossissements différents montrent la présence de trois types de grains. Les premiers de tailles de dizaines de µm formant la plus grande proportion; en tenant compte des résultats de DRX, on peut les associer à la calcite. Les deux autres types sont de plus petite taille de l'ordre du µm; les uns ont des formes plus ou moins régulières que l'on associe à la dolomite; les autres, présentant des formes raides, sont probablement du quartz.

III-8-1-2) Argile

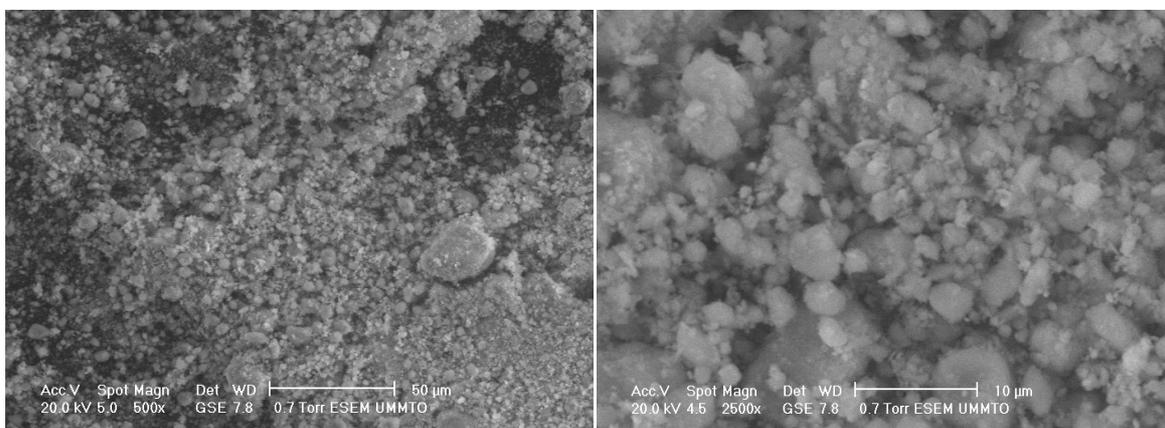
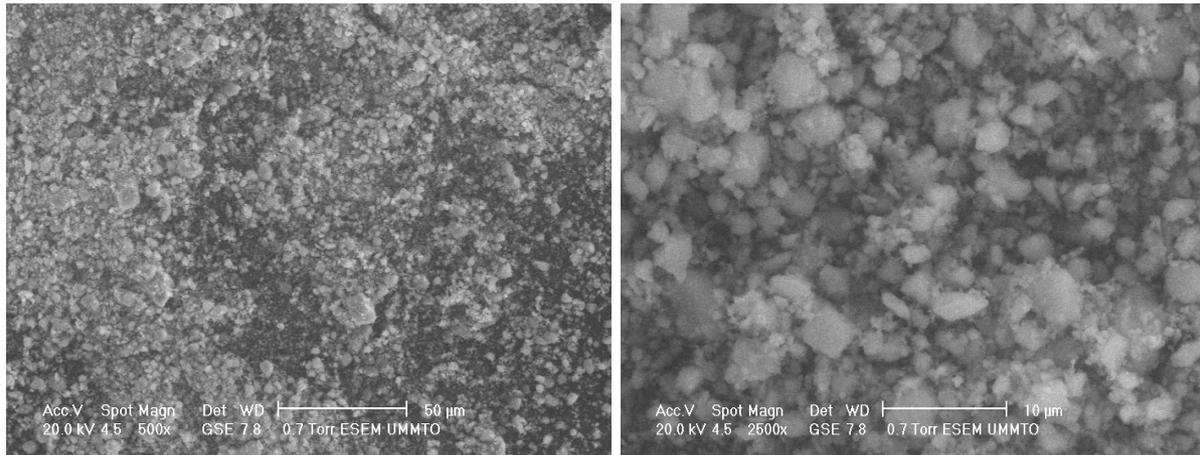


Figure32 : Micrographie par MEB du Argile

Les micrographies de l'argile figure 32 montrent des caractéristiques morphologiques analogues au calcaire; les grains fins correspondent probablement à la kaolinite; ceux du quartz sont de mêmes tailles presque et ont des formes cassantes. Les grains plus gros sont ceux de la calcite.

**III-8-2) Ajout**

**III-8-2-1) Calcaire**

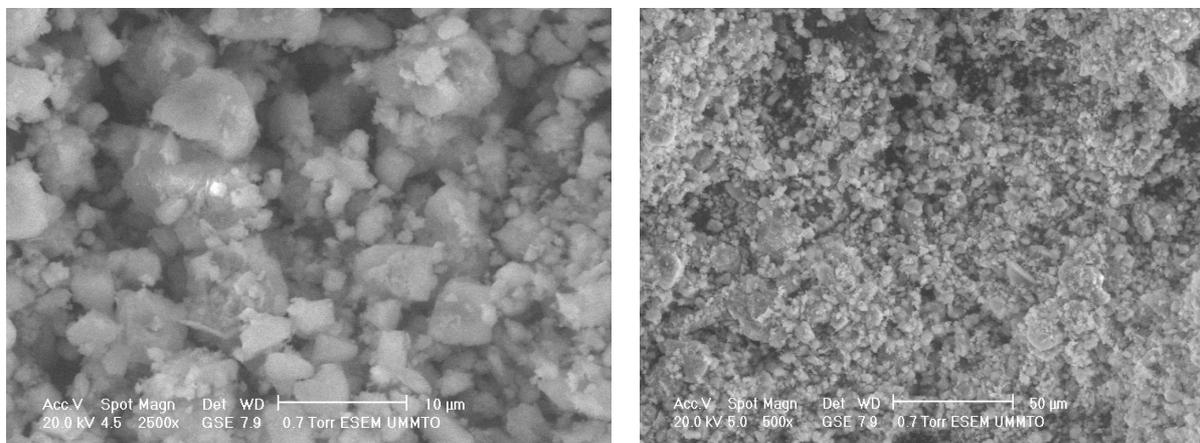


**Figure33 :** Micrographie par MEB du Calcaire ajout

Les images de la figure 33 montrent une granulosité plus fine; ce calcaire devait subir un broyage plus poussé et soigné pour pouvoir jouer son rôle. Ceci montre que la différence entre les deux calcaires est surtout liée à la granulosité, le calcaire ajout est plus finement broyé, chose logique dans un produit fini.

**III-8-3) Produit**

**III-8-3-1) Farine crue**



**Figure 34:** Micrographie par MEB du la farine crue

Elle est caractérisée par des grains de tailles et de formes diverses; l'identification et la distinction de ses phases nécessiteraient une microanalyse EDAX.

# *Conclusion*

## Conclusion

---

### Conclusion

Au cours de ce travail, nous avons utilisés trois méthodes d'analyses de pointe, en l'occurrence, la DRX , MEB et la FX pour étudier la composition chimique ,les phases présentent ainsi que leur structure ,donc la FX nous a permet de déterminer la constitution élémentaire (qualitative et quantitative) des matières premières, des ajouts et produits finis .

Les résultats de DRX sont en centre de ce travail, ils présentent les différentes phases impliquées dans chaque échantillon .il est primordial de noter que toute propriétés et surtout l'influence par la structure cristalline. Particulièrement nous avons noté que le ciment de Sour el Ghezlane présente un taux de l'Alite à limite inférieure admise et l'inverse pour la Belite. Une correction peut s'avérer utile et nécessaire.

Les images de la MEB nous a permet d'observer la taille des grains et leur répartition selon les phases.

En perspective on se propose d'étudier en profondeur la structure cristalline des phases majeures du ciment par la méthode de RIETVELD.

*Références*  
*Bibliographiques*

- [1] Cyril Guérandel (Etude de la qualité du piégeage des matières organiques par la matrice cimentaire vis-à-vis de la lixiviation) THESE de Doctorat Novembre 2009.
- [2] Joseph ABDO, Les matériaux de Construction traditionnels, Techniques de l'ingénieur 2<sup>ème</sup> édition C920 (Mai 2008), p 29-30
- [3] wieslaw kurdowski, cement and concrete chemistry, Springer Science+Business Media B.V. 2014, p21-31.
- [4] Moslemi, A.A. 1988. Wood-cement panel products: coming of age. pp 12-18. Dans: Moslemi A.A. et M. P. Hamel (éds). 1989. International Conference on Fiber and Particleboard Bonded with Inorganic Binder. Idaho, USA.
- [5] Kosmatka, S.H.; Panarese, W.C .. 1992. Diseño y control-de mezclas de concreto. Instituto Mexicano dei Cemento y dei Concreto, A.C. México D.F. p 230.
- [6] CIM béton (2005). Les constituants des bétons et des mortiers. Fiches techniques Tome 1, ([www.infociments.fr](http://www.infociments.fr)).
- [7] Romilliat E., Etude des modes d'action d'agents de mouture sur le broyage du clinker. Thèse de Doctorat Université Jean Monnet de Saint-Etienne (2006) 136p.
- [8] Ravalec C. Fabrication de produits en béton : Une approche participative pour améliorer la sécurité au quotidien. Travail & Sécurité 2005;(648):17-30.
- [9] Stutzman, P. (2004). Scanning electron microscopy imaging of hydraulic cement microstructure. Cement & Concrete Composites 26: 957-966.
- [10] Diamond, S. (2004). The microstructure of cement paste and concrete - a visual primer. Cement & Concrete Composites 26: 919-933.
- [11] Dr Hadj Sadok, A. Le ciment portland 2011
- [12] PRÉSENTATION DU GROUPE 1.4 Panorama des activités Lafarge - Document de Référence 2012
- [ 13] Damidot, D. (1990). Etude de l'hydratation du silicate tricalcique en suspensions diluées par microcalorimétrie isotherme. Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne.;

- [14] Garrault, S., Behr, T., Nonat, A. (2006). Formation of the C-S-H Layer during Early Hydration of Tricalcium Silicate Grains with Different Sizes. *Journal of Physical Chemistry B* 110: 270-275.
- [15] Taylor, H. F. W. (1997). *Cement chemistry*. 2nd ed. Thomas Telford.
- [16] Jiang, S.P., Mutin, J.C., Nonat, A. (1996). Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process. *Cement and Concrete Research* 26: 491-500.
- [17] Jiang, S.P., Mutin, J.C., Nonat, A. (1996). Studies on mechanism and physico-chemical parameters at the origin of the cement setting. II. Physico-chemical parameters determining the coagulation process. *Cement and Concrete Research* 26: 491-500.
- [18] David, B., Nonat, A., Simonnet, C. (2000). Connaître le Béton, Principes et développements in "Construire avec les bétons." *Moniteur, CIMbéton*, Paris: 39-353.
- [19] Defo, M., Cloutier, A., Riedl, B. (2004). Wood-cement compatibility of some eastern Canadian woods by isothermal calorimetry. *Forest Products Journal* 54: 49-56.
- [20] Courtois B, Lafon D, Moineau JP. Les ciments. Le point des connaissances sur , 1-4. 2002. Travail et Sécurité.
- [21] Jean-Jacques Rousseau Alain Gibaud (CRISTALLOGRAPHIE GÉOMÉTRIQUE et RADIOCRISTALLOGRAPHIE) 3<sup>ème</sup> édition Dunod, Paris, 2000, 2007
- [22] N. Broll, « Caractérisation de solides cristallisés par diffraction X », *Technique de l'ingénieur P1080*, 1996.
- [23] L. Antoni et A. Galerie, « Corrosion sèche des métaux-Méthodes d'étude », *Technique de l'ingénieur M4220*, 2003.
- [24] Livret de renseignements sur la certification et la préparation relatives aux évaluations de RNCAN – Opérateur d'analyseurs portatifs à fluorescence X -Version 3 - Révisé 17 Décembre 2010.
- [25] Francis Rouessac et Annick Rouessac (ANALYSE CHIMIQUE) Méthodes et techniques instrumentales modernes 6<sup>ème</sup> édition DUNOD, Paris, 2004

[26] J. Faerber, « Microscopie électronique à balayage, Microanalyse X par sonde électronique », Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS); 2004.

# *Annexe*

### Name and formula

Reference code: 01-081-2027  
Mineral name: Calcite, syn  
ICSD name: Calcium Carbonate  
Empirical formula:  $\text{CCaO}_3$   
Chemical formula:  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$

### Crystallographic parameters

Crystal system: Rhombohedral  
Space group: R-3c  
Space group number: 167  
a (Å): 4.9910  
b (Å): 4.9910  
c (Å): 17.0620  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 120.0000  
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 2.71  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 368.07  
Z: 6.00  
RIR: 3.23

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Modelled additional pattern  
Pharmaceutical  
Quality: Calculated (C)

### Comments

Additional pattern: See PDF 5-586.  
ICSD collection code: 073446

### References

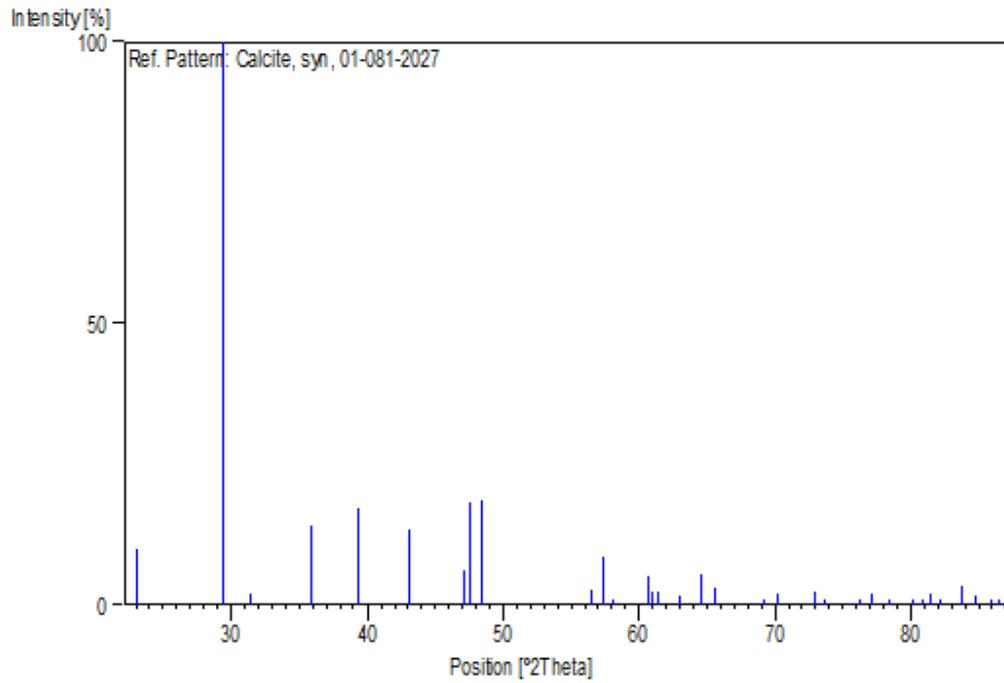
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: Maslen, E.N., Streltsov, V.A., Streltsova, N.R., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science*, **49**, 636, (1993)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.85568	23.049	10.1
2	1	0	4	3.03606	29.395	100.0
3	0	0	6	2.84367	31.434	1.9

4	1	1	0	2.49550	35.959	14.1
5	1	1	3	2.28519	39.399	17.3
6	2	0	2	2.09499	43.146	13.5
7	0	2	4	1.92784	47.102	6.3
8	0	1	8	1.91259	47.501	18.3
9	1	1	6	1.87567	48.495	18.6
10	2	1	1	1.62625	56.545	2.8
11	1	2	2	1.60453	57.381	8.4
12	1	0	10	1.58703	58.074	1.0
13	2	1	4	1.52562	60.651	5.0
14	2	0	8	1.51803	60.986	2.5
15	1	1	9	1.50958	61.364	2.4
16	1	2	5	1.47353	63.035	1.6
17	3	0	0	1.44078	64.639	5.5
18	0	0	12	1.42183	65.608	3.2
19	2	1	7	1.35706	69.169	1.0
20	0	2	10	1.33916	70.229	1.9
21	1	2	8	1.29692	72.875	2.4
22	0	3	6	1.28523	73.646	0.6
23	2	2	0	1.24775	76.246	0.9
24	1	1	12	1.23538	77.149	1.9
25	2	2	3	1.21876	78.401	0.1
26	1	3	1	1.19585	80.203	0.1
27	3	1	2	1.18714	80.913	0.5
28	2	1	10	1.17999	81.506	2.0
29	0	1	14	1.17298	82.098	0.3
30	1	3	4	1.15409	83.741	3.5
31	2	2	6	1.14260	84.779	1.8
32	3	1	5	1.13104	85.852	0.1
33	1	2	11	1.12485	86.440	0.3

## Stick Pattern



## Name and formula

Reference code:	01-074-1687
Mineral name:	Dolomite
ICSD name:	Calcium Magnesium Carbonate
Empirical formula:	$C_2CaMgO_6$
Chemical formula:	$CaMg (CO_3)_2$

## Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3
Space group number:	148
a (Å):	4.8150
b (Å):	4.8150
c (Å):	16.1190
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.84

Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 323.64  
 Z: 3.00  
 RIR: 2.79

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Corrosion  
 Modelled additional pattern  
 Quality: Calculated (C)

**Comments**

Additional pattern: See PDF 36-426.  
 ICSD collection code: 027540

**References**

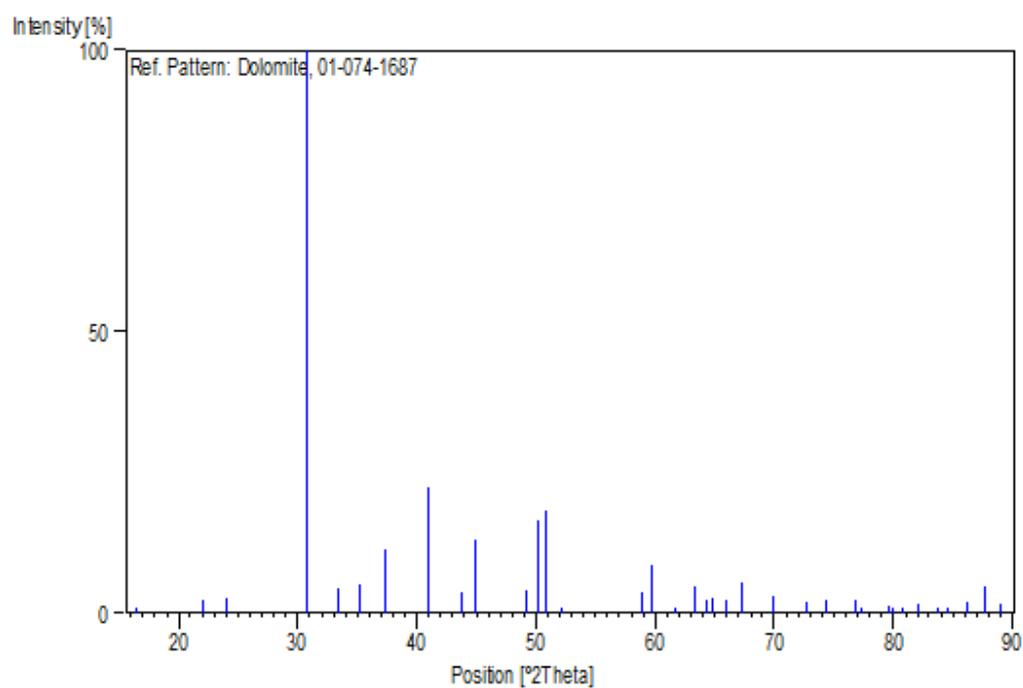
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
 Structure: Steinfink, H., Sans, F.J., *Am. Mineral.*, **44**, 679, (1959)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	3	5.37300	16.485	0.1
2	1	0	1	4.03702	22.000	2.4
3	0	1	2	3.70356	24.009	2.8
4	1	0	4	2.89775	30.832	100.0
5	0	0	6	2.68650	33.325	4.3
6	0	1	5	2.55047	35.158	5.2
7	1	1	0	2.40750	37.321	11.3
8	1	1	-3	2.19703	41.049	22.3
9	0	2	1	2.06773	43.744	3.9
10	2	0	2	2.01851	44.868	13.1
11	0	2	4	1.85178	49.162	4.1
12	0	1	8	1.81419	50.250	16.5
13	1	1	-6	1.79291	50.889	18.3
14	2	0	5	1.75072	52.207	0.2
15	1	2	-1	1.56860	58.823	3.8
16	2	1	-2	1.54678	59.736	8.7
17	1	0	10	1.50348	61.640	0.6
18	1	2	-4	1.46781	63.309	4.9
19	2	0	8	1.44887	64.235	2.3
20	1	1	-9	1.43698	64.831	2.7
21	2	1	-5	1.41592	65.917	2.5
22	3	0	0	1.38997	67.309	5.5
23	0	0	12	1.34325	69.984	3.1
24	1	2	-7	1.30061	72.635	1.9
25	0	2	10	1.27524	74.320	2.4
26	2	1	-8	1.24140	76.707	2.4
27	0	3	6	1.23452	77.213	0.6
28	2	2	0	1.20375	79.571	1.2
29	2	0	11	1.19888	79.959	0.4

30	1	0	13	1.18849	80.802	0.2
31	1	1	-12	1.17302	82.094	1.8
32	1	3	1	1.15356	83.789	0.1
33	3	1	2	1.14480	84.578	0.7
34	1	2	-10	1.12691	86.243	1.9
35	3	1	-4	1.11165	87.726	4.6
36	2	2	6	1.09852	89.049	1.8

**Stick Pattern**



**Name and formula**

Reference code: 01-085-1780

Mineral name: Quartz

ICSD name: Silicon Oxide

Empirical formula: O<sub>2</sub>Si

Chemical formula: SiO<sub>2</sub>

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal

Space group: P3221  
 Space group number: 154

a (Å): 4.8900  
 b (Å): 4.8900  
 c (Å): 5.4900  
 Alpha (°): 90.0000  
 Beta (°): 90.0000  
 Gamma (°): 120.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 2.63  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 113.69  
 Z: 3.00

RIR: 2.99

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Modelled additional pattern  
 Pharmaceutical

Quality: Calculated (C)

### **Comments**

ICSD collection code: 073071  
 Test from ICSD: No R value given.  
 At least one TF missing.

### **References**

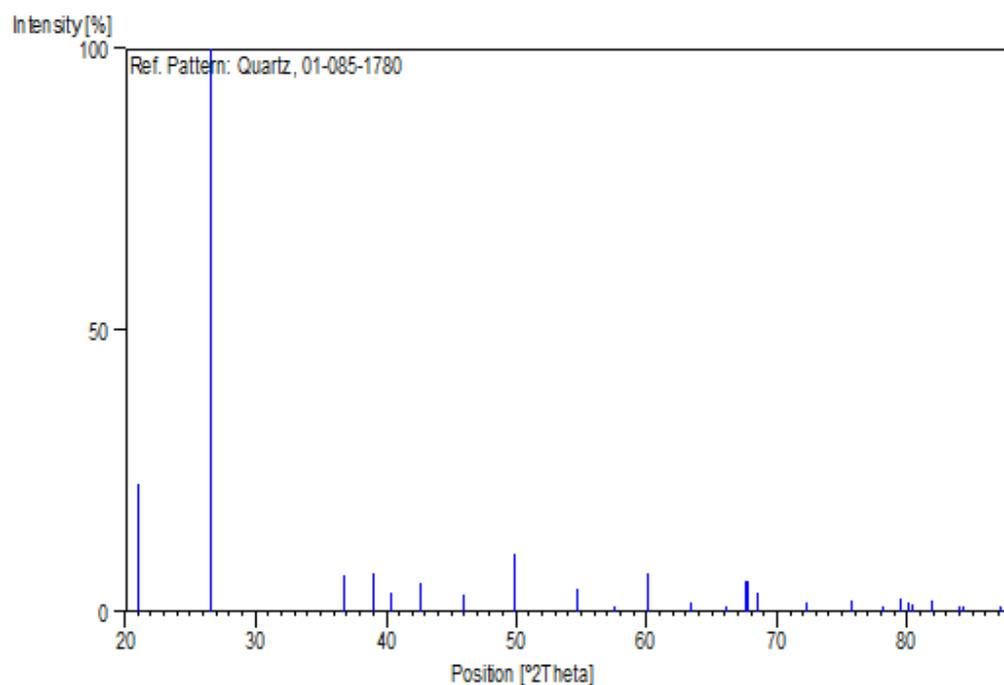
Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
 Structure: Chelikowsky, J.R., Binggeli, N., Keskar, N.R., *J. Alloys Compds.*, **197**, 137, (1993)

### **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4.23486	20.960	22.8
2	0	1	1	3.35317	26.562	100.0
3	1	1	0	2.44500	36.728	6.5
4	1	0	2	2.30343	39.074	6.8
5	1	1	-1	2.23351	40.349	3.4
6	2	0	0	2.11743	42.666	5.1
7	2	0	1	1.97558	45.898	2.9
8	1	1	-2	1.82576	49.910	10.3
9	0	1	3	1.67986	54.587	1.8
10	0	2	2	1.67659	54.703	4.1
11	2	1	0	1.60063	57.534	0.2
12	2	1	-1	1.53665	60.170	7.0
13	1	1	-3	1.46508	63.441	1.5
14	3	0	0	1.41162	66.143	0.3
15	2	0	3	1.38456	67.608	5.6

16	2	1	-2	1.38273	67.709	5.4
17	0	3	1	1.36715	68.587	3.4
18	1	0	4	1.30564	72.311	1.8
19	3	0	2	1.25535	75.703	1.9
20	2	2	0	1.22250	78.115	0.9
21	1	2	-3	1.20480	79.488	2.2
22	1	1	-4	1.19683	80.124	1.8
23	2	2	1	1.19327	80.412	1.3
24	1	3	0	1.17454	81.965	1.9
25	2	0	4	1.15171	83.954	0.2
26	3	1	-1	1.14855	84.238	1.1
27	3	0	3	1.11772	87.129	0.2

### Stick Pattern



### Name and formula

Reference code: 01-070-0982  
 Mineral name: Gypsum  
 ICSD name: Calcium Sulfate Hydrate  
 Empirical formula:  $\text{CaH}_4\text{O}_6\text{S}$   
 Chemical formula:  $\text{Ca}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2$

### Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic

Space group: I2/c

a (Å): 5.6700  
b (Å): 15.2010  
c (Å): 6.5330  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 118.6000  
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 2.31  
Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 2.31  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 494.37  
Z: 4.00

RIR: 1.91

### **Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

### **Comments**

Sample source: Specimen from monte San Derato, Bologna, Italy.  
Additional pattern: See PDF 21-816 and 33-311.  
ICSD collection code: 002057  
Test from ICSD: Calc. density unusual but tolerable.

### **References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
Structure: Cole, W.F., Lancucki, C.J., *Acta Crystallogr., Sec. B*, **30**, 921, (1974)

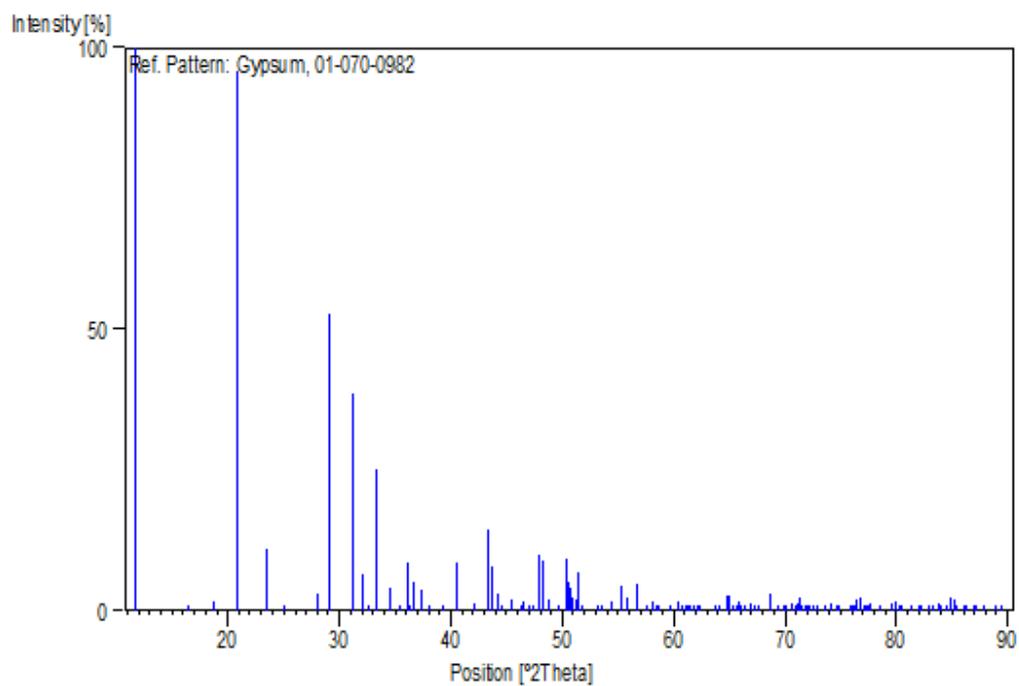
### **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	2	0	7.60050	11.634	100.0
2	0	1	1	5.36653	16.505	0.1
3	1	1	0	4.73093	18.741	1.5
4	-1	2	1	4.28240	20.725	96.0
5	0	4	0	3.80025	23.389	11.0
6	1	3	0	3.55109	25.056	0.1
7	-1	1	2	3.17497	28.082	3.2
8	-1	4	1	3.06482	29.113	53.0
9	0	0	2	2.86786	31.162	38.5
10	-2	1	1	2.78346	32.132	6.5
11	-1	3	2	2.73359	32.734	0.9
12	0	5	1	2.68326	33.366	25.0
13	1	5	0	2.59461	34.541	4.1
14	0	6	0	2.53350	35.402	0.7
15	2	0	0	2.48908	36.055	8.6
16	-2	3	1	2.47164	36.318	1.0
17	-2	2	2	2.45306	36.603	5.1

18	1	4	1	2.40064	37.431	3.7
19	2	2	0	2.36547	38.009	0.2
20	0	4	2	2.28920	39.327	0.3
21	-1	5	2	2.21912	40.622	8.7
22	-2	4	2	2.14120	42.170	1.2
23	-1	2	3	2.08221	43.424	14.5
24	-2	5	1	2.07196	43.650	7.9
25	-2	1	3	2.04930	44.158	3.2
26	0	7	1	2.03090	44.579	0.3
27	1	7	0	1.99044	45.536	2.1
28	1	6	1	1.96089	46.262	0.3
29	2	1	1	1.94925	46.554	1.7
30	1	3	2	1.93189	46.997	0.2
31	-2	3	3	1.91482	47.442	0.6
32	0	6	2	1.89874	47.869	10.0
33	-1	4	3	1.88123	48.343	9.0
34	-3	1	2	1.86371	48.827	2.0
35	2	3	1	1.83245	49.715	0.3
36	-2	6	2	1.81170	50.324	9.1
37	-1	7	2	1.80501	50.524	5.1
38	-3	2	1	1.79523	50.819	4.1
39	0	3	3	1.78884	51.013	2.5
40	-1	8	1	1.78404	51.160	2.1
41	2	6	0	1.77554	51.423	6.8
42	-3	3	2	1.76084	51.884	0.3
43	-2	7	1	1.72214	53.140	0.1
44	-2	5	3	1.71001	53.547	0.6
45	-3	2	3	1.68485	54.412	1.7
46	-3	4	1	1.66156	55.239	4.3
47	-1	6	3	1.64595	55.809	2.3
48	-2	0	4	1.62329	56.658	3.9
49	1	8	1	1.61956	56.800	4.9
50	1	9	0	1.59945	57.580	0.4
51	-2	2	4	1.58749	58.055	1.1
52	0	8	2	1.58401	58.195	1.7
53	3	3	0	1.57698	58.480	0.8
54	-3	4	3	1.57289	58.646	1.1
55	2	0	2	1.54838	59.668	0.5
56	-2	8	2	1.53241	60.354	1.5
57	-1	3	4	1.52232	60.796	1.0
58	2	2	2	1.51722	61.022	0.7
59	2	8	0	1.51034	61.330	0.9
60	1	7	2	1.50577	61.536	0.7
61	-1	9	2	1.49836	61.874	0.1
62	-2	4	4	1.49275	62.132	0.6
63	-3	1	4	1.48829	62.339	0.8
64	-1	10	1	1.45867	63.752	0.7
65	2	7	1	1.45723	63.823	0.7
66	-2	9	1	1.45051	64.153	0.1
67	1	4	3	1.43779	64.790	2.6
68	0	0	4	1.43397	64.984	2.8
69	-1	8	3	1.42815	65.281	0.9
70	-3	7	2	1.42044	65.680	0.1
71	-4	0	2	1.41566	65.930	1.8
72	-1	5	4	1.41316	66.062	1.0
73	0	2	4	1.40911	66.276	0.2

74	3	2	1	1.39828	66.856	1.4
75	-4	2	2	1.39173	67.213	0.5
76	-4	1	3	1.38520	67.572	0.4
77	-2	6	4	1.36680	68.607	1.0
78	1	10	1	1.36457	68.735	3.0
79	-4	1	1	1.35304	69.404	0.2
80	0	11	1	1.34347	69.971	0.4
81	0	4	4	1.34163	70.081	0.8
82	3	4	1	1.33228	70.646	1.3
83	-4	4	2	1.32661	70.993	0.4
84	-3	8	1	1.32460	71.117	1.3
85	2	6	2	1.32118	71.329	2.3
86	3	7	0	1.31851	71.496	1.0
87	1	9	2	1.31359	71.805	0.1
88	-4	3	1	1.31121	71.956	0.1
89	-2	9	3	1.30819	72.148	0.1
90	-2	1	5	1.30153	72.576	0.1
91	2	10	0	1.29731	72.850	0.1
92	-4	0	4	1.29588	72.943	0.2
93	-1	7	4	1.28606	73.591	0.1
94	-3	8	3	1.27834	74.110	1.4
95	-1	11	2	1.27152	74.574	0.2
96	0	12	0	1.26675	74.903	0.4
97	-3	2	5	1.25253	75.903	0.9
98	2	1	3	1.24955	76.116	0.6
99	0	6	4	1.24794	76.232	1.1
100	4	0	0	1.24410	76.510	2.0
101	-1	2	5	1.24045	76.776	2.5
102	-4	6	2	1.23582	77.117	0.9
103	-2	8	4	1.23422	77.235	1.0
104	-3	7	4	1.23054	77.509	0.6
105	4	2	0	1.22818	77.686	1.2
106	2	3	3	1.21709	78.529	0.1
107	-3	4	5	1.20442	79.518	1.2
108	1	8	3	1.20258	79.664	1.4
109	2	8	2	1.20032	79.844	1.7
110	1	3	4	1.19545	80.235	0.3
111	-1	4	5	1.19367	80.379	0.7
112	4	4	0	1.18273	81.278	0.1
113	3	3	2	1.17384	82.025	0.7
114	-4	7	3	1.17130	82.241	0.4
115	-4	1	5	1.16306	82.952	0.1
116	2	5	3	1.15875	83.329	1.0
117	-4	6	4	1.15371	83.775	1.3
118	-4	7	1	1.15166	83.958	0.7
119	0	8	4	1.14460	84.596	0.6
120	-3	10	3	1.14129	84.899	2.5
121	1	13	0	1.13809	85.194	2.0
122	-3	6	5	1.13523	85.459	1.1
123	2	12	0	1.12896	86.049	0.4
124	-1	6	5	1.12624	86.307	0.2
125	-5	2	3	1.12033	86.875	0.4
126	4	6	0	1.11704	87.195	0.8
127	-2	10	4	1.10956	87.933	0.1
128	-1	13	2	1.10013	88.884	0.1
129	-5	3	2	1.09499	89.413	0.1

## Stick Pattern



## Name and formula

Reference code:	01-089-1305
Mineral name:	Magnesium calcite - synthetic
ICSD name:	Magnesium Calcium Carbonate
Empirical formula:	$\text{CCa}_{0.94}\text{Mg}_{0.06}\text{O}_3$
Chemical formula:	$(\text{Mg}_{0.06}\text{Ca}_{0.94})(\text{CO}_3)$

## Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3c
Space group number:	167
a (Å):	4.9630
b (Å):	4.9630
c (Å):	16.9570
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.73
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	361.72

Z: 6.00  
RIR: 3.07

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Modelled additional pattern  
Quality: Calculated (C)

### Comments

ICSD collection code: 086162

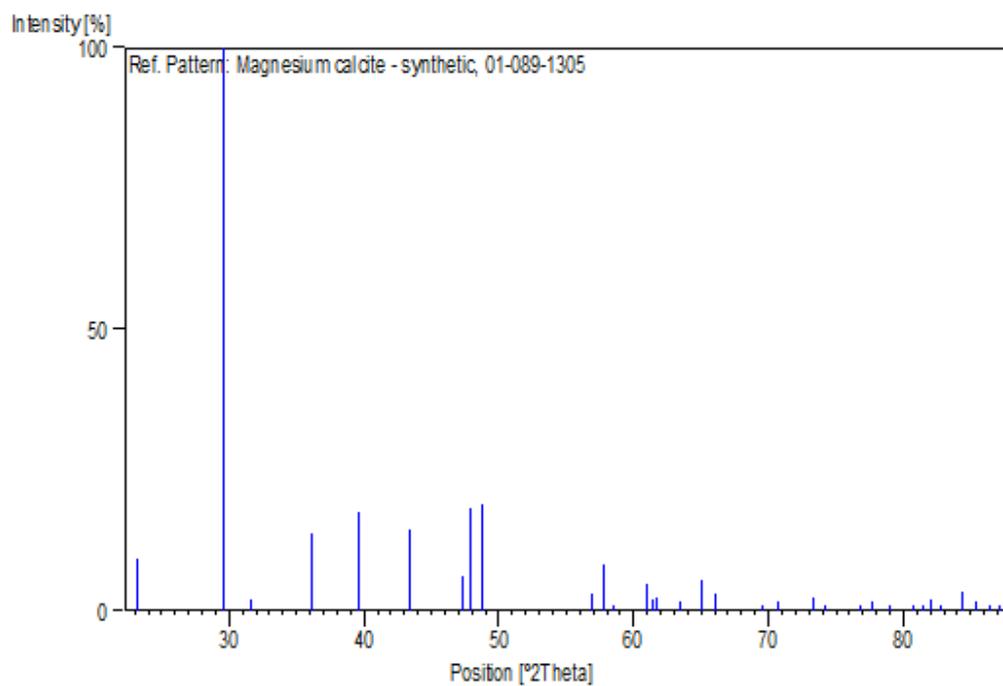
### References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*  
Structure: Falini, G., Fermani, S., Gazzano, M., Ripamonti, A., *J. Mater. Chem.*, **8**, 1061, (1998)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.83362	23.183	9.4
2	1	0	4	3.01819	29.573	100.0
3	0	0	6	2.82617	31.633	2.1
4	1	1	0	2.48150	36.169	13.6
5	1	1	3	2.27217	39.634	17.6
6	2	0	2	2.08317	43.403	14.6
7	0	2	4	1.91681	47.390	6.2
8	0	1	8	1.90103	47.807	18.1
9	1	1	6	1.86470	48.799	18.9
10	2	1	1	1.61712	56.893	2.9
11	1	2	2	1.59550	57.736	8.2
12	1	0	10	1.57738	58.463	1.0
13	2	1	4	1.51695	61.034	4.8
14	2	0	8	1.50909	61.386	2.1
15	1	1	9	1.50059	61.772	2.2
16	1	2	5	1.46511	63.439	1.8
17	3	0	0	1.43269	65.049	5.4
18	0	0	12	1.41308	66.066	2.9
19	2	1	7	1.34922	69.629	1.0
20	0	2	10	1.33120	70.711	1.7
21	1	2	8	1.28939	73.370	2.5
22	3	0	6	1.27787	74.141	0.6
23	2	2	0	1.24075	76.754	1.0
24	1	1	12	1.22795	77.703	1.7
25	2	2	3	1.21190	78.931	0.1
26	1	3	1	1.18914	80.749	0.1
27	3	1	2	1.18046	81.467	0.4
28	2	1	10	1.17307	82.090	1.9
29	0	1	14	1.16581	82.713	0.3
30	1	3	4	1.14757	84.326	3.5
31	2	2	6	1.13609	85.379	1.5
32	3	1	5	1.12462	86.462	0.1
33	1	2	11	1.11822	87.080	0.4

## Stick Pattern



## Name and formula

Reference code:	00-033-0664
Mineral name:	Hematite, syn
Common name:	burnt ochre
PDF index name:	Iron Oxide
Empirical formula:	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Chemical formula:	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

## Crystallographic parameters

Crystal system:	Rhombohedral
Space group:	R-3c
Space group number:	167
a (Å):	5.0356
b (Å):	5.0356
c (Å):	13.7489
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	120.0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	5.27

Measured density (g/cm<sup>3</sup>): 5.26  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 301.93  
 Z: 6.00  
 RIR: 2.40

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Corrosion  
 Common Phase  
 Educational pattern  
 Forensic  
 NBS pattern  
 Pharmaceutical  
 Pigment/Dye  
 Star (S)

Quality: Star (S)

**Comments**

Color: Dark reddish brown  
 General comments: Opaque mineral optical data on specimen from Elba, R<sub>1</sub>R<sub>0</sub>=30.2, RR<sub>2</sub>R<sub>e</sub>=26.1, Disp.=16, VHN=1038 (mean at 100, 200, 300), Color values=1 .299, .309, 29.8, 2 .299, .309, 25.7.  
 Pattern reviewed by Syvinski, W., McCarthy, G., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, *ICDD Grant-in-Aid* (1990). Agress well with experimental and calculated patterns.  
 Additional weak reflection [indicated by brackets] was observed.  
 Sample source: Sample from Pfizer, Inc., New York, USA, heated at 800 C for 3 days.  
 Optical data: A=2.94, B=3.22, Sign=-  
 Additional pattern: To replace 13-534 and validated by calculated pattern 24-72.  
 See ICSD 64599 (PDF 79-7).  
 Melting point: 1350-1360°  
 Temperature: Pattern taken at 25 C.

**References**

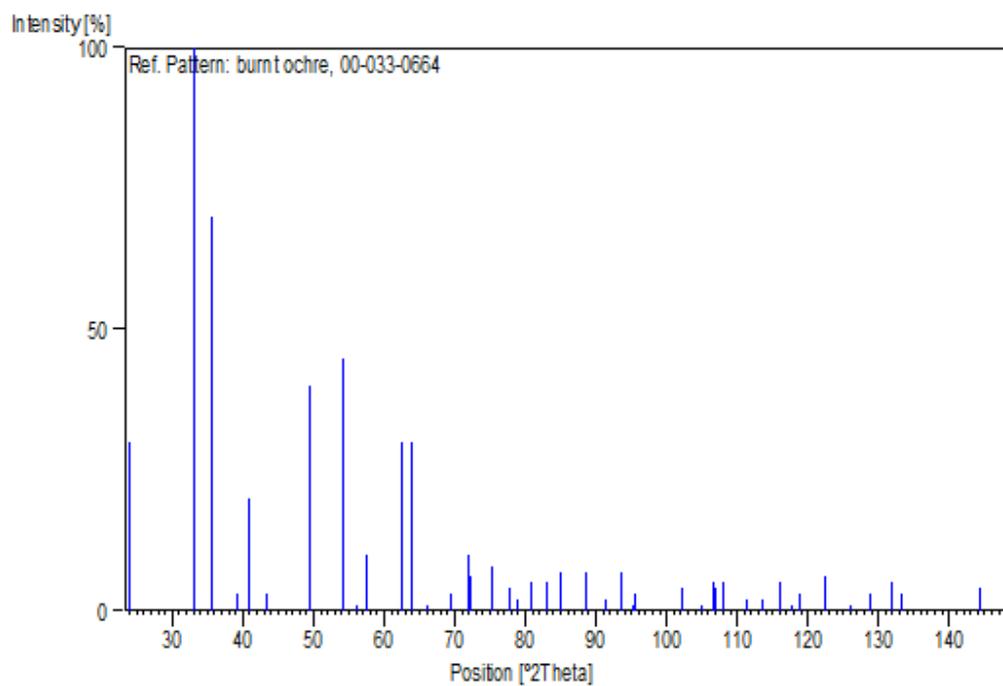
Primary reference: *Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.* 25, **18**, 37, (1981)  
 Optical data: *Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I*, 529, (1944)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	2	3.68400	24.138	30.0
2	1	0	4	2.70000	33.153	100.0
3	1	1	0	2.51900	35.612	70.0
4	0	0	6	2.29200	39.277	3.0
5	1	1	3	2.20700	40.855	20.0
6	2	0	2	2.07790	43.519	3.0
7	0	2	4	1.84060	49.480	40.0
8	1	1	6	1.69410	54.091	45.0
9	2	1	1	1.63670	56.152	1.0
10	1	2	2	1.60330	57.429	5.0

11	0	1	8	1.59920	57.590	10.0
12	2	1	4	1.48590	62.451	30.0
13	3	0	0	1.45380	63.991	30.0
14	1	2	5	1.41380	66.028	1.0
15	2	0	8	1.34970	69.601	3.0
16	1	0	10	1.31150	71.937	10.0
17	1	1	9	1.30640	72.262	6.0
18	2	2	0	1.25920	75.431	8.0
19	3	0	6	1.22760	77.730	4.0
20	2	2	3	1.21410	78.760	2.0
21	1	2	8	1.18960	80.711	5.0
22	0	2	10	1.16320	82.940	5.0
23	1	3	4	1.14110	84.916	7.0
24	2	2	6	1.10350	88.542	7.0
25	0	4	2	1.07680	91.345	2.0
26	2	1	10	1.05570	93.715	7.0
27	1	1	12	1.04280	95.239	1.0
28	4	0	4	1.03930	95.663	3.0
29	3	1	8	0.98920	102.285	4.0
30	2	2	9	0.97150	104.914	1.0
31	3	2	4	0.96060	106.623	5.0
32	0	1	14	0.95810	107.025	4.0
33	4	1	0	0.95160	108.090	5.0
34	4	1	3	0.93180	111.518	2.0
35	0	4	8	0.92060	113.594	2.0
36	1	3	10	0.90810	116.045	5.0
37	3	0	12	0.89980	117.758	1.0
38	2	0	14	0.89540	118.697	3.0
39	4	1	6	0.87890	122.431	6.0
40	2	3	8	0.86480	125.929	1.0
41	4	0	10	0.85430	128.758	3.0
42	1	2	14	0.84360	131.878	5.0
43	3	3	0	0.83920	133.241	3.0
44	3	2	10	0.80890	144.457	4.0
45	2	4	4	0.80140	147.971	4.0

## Stick Pattern



## Name and formula

Reference code:	01-080-0886
Mineral name:	Kaolinite
ICSD name:	Aluminum Silicate Hydroxide
Empirical formula:	$\text{Al}_2\text{H}_4\text{O}_9\text{Si}_2$
Chemical formula:	$\text{Al}_2 (\text{Si}_2\text{O}_5) (\text{OH})_4$

## Crystallographic parameters

Crystal system:	Anorthic
Space group:	P1
Space group number:	1
a (Å):	5.1577
b (Å):	8.9417
c (Å):	7.3967
Alpha (°):	91.6720
Beta (°):	104.8600
Gamma (°):	89.8980

Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	2.60
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	329.57

RIR: 1.08

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
Mineral  
Corrosion  
Modelled additional pattern  
Quality: Calculated (C)

**Comments**

Sample source: Specimen from Kalabsha, Egypt.  
Additional pattern: See PDF 14-164.  
ICSD collection code: 068698  
Test from ICSD: At least one TF missing.

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
Structure: El-Sayed K., Heiba, Z.K., Abdel-Rahman, A.M., *Cryst. Res. Technol.*, **25**, 305, (1990)

**Peak list**

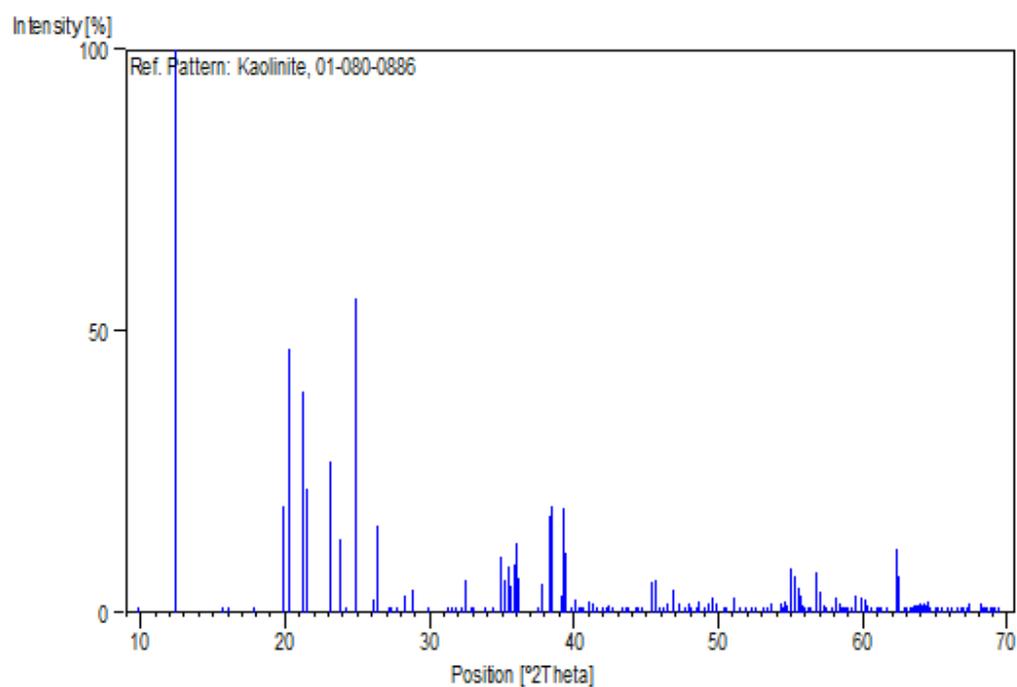
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	1	0	8.93774	9.888	0.3
2	0	0	1	7.14616	12.376	100.0
3	0	-1	1	5.66414	15.632	0.1
4	0	1	1	5.50227	16.095	0.1
5	1	0	0	4.98512	17.778	0.1
6	0	2	0	4.46887	19.851	19.0
7	-1	1	0	4.36467	20.330	47.0
8	-1	-1	1	4.17855	21.246	39.3
9	-1	1	1	4.13083	21.494	21.9
10	0	-2	1	3.84065	23.140	26.7
11	0	2	1	3.73937	23.776	13.1
12	1	0	1	3.67057	24.228	0.6
13	0	0	2	3.57308	24.900	55.9
14	1	-1	1	3.41903	26.041	2.2
15	1	1	1	3.37223	26.409	15.5
16	0	1	2	3.28431	27.129	0.1
17	-1	-2	1	3.25883	27.345	0.1
18	-1	2	1	3.21372	27.737	0.1
19	-1	-1	2	3.15147	28.296	3.2
20	-1	1	2	3.10268	28.750	4.2
21	0	3	0	2.97925	29.969	0.1
22	1	-2	1	2.86411	31.203	0.1
23	0	-2	2	2.83207	31.566	0.5
24	1	2	1	2.80954	31.825	0.1
25	0	-3	1	2.77933	32.181	0.2
26	0	2	2	2.75113	32.520	5.8
27	0	3	1	2.72127	32.887	0.1
28	-1	-2	2	2.70522	33.087	0.1
29	-1	2	2	2.64416	33.874	0.1
30	1	0	2	2.60494	34.400	0.2

31	-2	0	1	2.56403	34.966	9.8
32	1	3	0	2.55073	35.155	5.8
33	-1	-3	1	2.53114	35.436	8.1
34	1	-1	2	2.51768	35.631	4.6
35	-1	3	1	2.49937	35.901	8.6
36	2	0	0	2.49256	36.003	12.3
37	1	1	2	2.48442	36.125	6.3
38	2	1	0	2.39728	37.486	0.4
39	0	0	3	2.38205	37.735	5.1
40	-2	0	2	2.34610	38.335	17.2
41	-1	-1	3	2.33571	38.512	19.0
42	-1	1	3	2.30438	39.057	3.0
43	1	3	1	2.29131	39.289	18.7
44	0	1	3	2.28488	39.404	10.8
45	-2	1	2	2.26149	39.829	0.4
46	-1	-3	2	2.24937	40.053	2.2
47	0	4	0	2.23443	40.332	0.5
48	-2	-2	1	2.22666	40.479	0.4
49	-2	2	1	2.22161	40.575	0.8
50	-1	3	2	2.19678	41.054	2.1
51	2	0	1	2.18561	41.273	1.8
52	2	2	0	2.17140	41.556	0.6
53	0	-4	1	2.15090	41.971	0.1
54	-1	-2	3	2.14033	42.188	0.2
55	2	-1	1	2.12849	42.434	1.4
56	2	1	1	2.11479	42.722	0.6
57	-2	-2	2	2.08928	43.270	0.1
58	0	2	3	2.07662	43.547	0.4
59	-2	2	2	2.06541	43.796	1.0
60	-1	4	0	2.04349	44.290	0.1
61	1	4	0	2.03451	44.496	0.1
62	-1	-4	1	2.02839	44.638	0.1
63	-2	0	3	1.99686	45.381	5.6
64	1	-3	2	1.98554	45.655	5.9
65	2	-2	1	1.97452	45.924	0.8
66	1	0	3	1.96237	46.225	0.2
67	2	2	1	1.95241	46.474	1.8
68	1	3	2	1.93742	46.855	4.2
69	0	-4	2	1.92032	47.298	1.8
70	2	3	0	1.90604	47.674	0.7
71	-1	-3	3	1.89539	47.959	1.5
72	1	4	1	1.89220	48.045	0.9
73	-1	-4	2	1.87755	48.443	0.2
74	0	4	2	1.86969	48.660	2.0
75	-2	-3	2	1.85583	49.047	0.2
76	-1	3	3	1.84580	49.332	1.7
77	-2	-2	3	1.83699	49.584	2.8
78	-2	3	2	1.83082	49.763	1.7
79	-1	-1	4	1.81070	50.354	1.1
80	2	-1	2	1.80476	50.531	0.6
81	0	5	0	1.78654	51.083	2.7
82	2	-3	1	1.77437	51.459	0.2
83	0	-1	4	1.76198	51.848	0.1
84	2	3	1	1.75039	52.217	0.1
85	0	-5	1	1.74638	52.346	0.1
86	0	1	4	1.74196	52.489	0.1

87	0	5	1	1.72211	53.141	0.1
88	-1	-2	4	1.71725	53.303	0.2
89	2	-2	2	1.70951	53.564	1.8
90	-2	-4	1	1.68928	54.258	1.5
91	-1	2	4	1.68327	54.467	1.1
92	1	5	0	1.67950	54.600	1.9
93	0	-2	4	1.67615	54.718	1.4
94	-2	0	4	1.66885	54.978	8.0
95	1	-3	3	1.65937	55.319	6.4
96	0	-4	3	1.65402	55.513	4.5
97	-3	1	2	1.64922	55.688	3.0
98	-2	3	3	1.64347	55.900	1.3
99	0	2	4	1.64216	55.949	0.8
100	-3	1	0	1.63545	56.199	1.1
101	3	1	0	1.63198	56.329	1.1
102	1	3	3	1.61899	56.822	7.2
103	-1	4	3	1.61443	56.997	3.9
104	-2	4	2	1.60686	57.290	1.2
105	-3	2	1	1.60359	57.418	0.6
106	-1	-5	2	1.59164	57.890	0.5
107	-1	-3	4	1.58463	58.170	2.7
108	0	5	2	1.57998	58.358	1.5
109	2	-3	2	1.57645	58.501	0.3
110	2	-4	1	1.57370	58.613	0.5
111	-3	2	2	1.56887	58.811	0.3
112	-3	0	3	1.56407	59.010	0.2
113	-1	5	2	1.56040	59.162	0.4
114	2	4	1	1.55134	59.543	2.9
115	-1	3	4	1.54491	59.816	2.8
116	-3	1	3	1.53646	60.178	2.4
117	3	0	1	1.53404	60.283	1.3
118	1	1	4	1.52915	60.496	0.6
119	2	-1	3	1.52005	60.896	0.1
120	3	-1	1	1.51492	61.125	0.6
121	0	3	4	1.51248	61.234	0.4
122	-2	-4	3	1.50409	61.613	0.7
123	-3	-3	1	1.48941	62.287	11.4
124	1	-2	4	1.48535	62.477	6.5
125	-1	0	5	1.47799	62.823	0.3
126	-2	4	3	1.47422	63.002	0.6
127	-3	2	3	1.46878	63.262	1.0
128	0	-6	1	1.46701	63.347	1.0
129	-2	5	1	1.46328	63.528	1.4
130	1	2	4	1.45875	63.748	1.4
131	1	5	2	1.45717	63.826	1.3
132	1	4	3	1.45489	63.937	1.6
133	-1	-5	3	1.45310	64.026	1.3
134	0	6	1	1.44970	64.194	1.6
135	3	3	0	1.44760	64.298	1.4
136	2	2	3	1.44290	64.533	2.0
137	-1	-4	4	1.43977	64.690	1.0
138	2	-4	2	1.43206	65.081	0.6
139	-1	6	0	1.42923	65.226	0.9
140	-1	-6	1	1.42554	65.416	0.4
141	0	-4	4	1.41603	65.911	1.1
142	-2	5	2	1.41239	66.102	0.6

143	0	1	5	1.40477	66.507	1.1
144	-1	4	4	1.40019	66.753	0.6
145	1	-3	4	1.39774	66.886	0.7
146	2	-5	1	1.39285	67.151	1.1
147	0	-6	2	1.38967	67.326	1.7
148	0	4	4	1.37557	68.110	1.6
149	0	-2	5	1.37251	68.282	1.0
150	1	6	1	1.37047	68.398	0.8
151	1	3	4	1.36618	68.643	0.7
152	-3	-4	1	1.36300	68.825	0.4
153	-3	4	1	1.36064	68.962	0.6
154	3	1	2	1.35734	69.153	0.8
155	2	3	3	1.35305	69.404	0.4

### Stick Pattern



### Name and formula

Reference code: 00-042-0551  
 PDF index name: Calcium Silicate  
 Empirical formula:  $\text{Ca}_3\text{O}_5\text{Si}$   
 Chemical formula:  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$

### Crystallographic parameters

Crystal system: Monoclinic

Space group: P

a (Å): 12.2330  
b (Å): 7.0340  
c (Å): 24.9600  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.1000  
Gamma (°): 90.0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 3.18  
Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 2147.73  
Z: 18.00

RIR: -

### **Status, subfiles and quality**

Status: Marked as deleted by ICDD  
Subfiles: Inorganic  
Cement and Hydration Product  
Quality: Star (S)

### **Comments**

Deleted by: Deleted by 49-442, higher  $F_N$ ; LCA 6/98.  
General comments: Chemical composition close to that of alite from commercial Portland cement clinkers.  
Sample preparation: Synthesized from CaO, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MgO for 1 hour at 1600 C.  
Analysis: Microprobe analysis (wt.%): CaO 71.7, SiO<sub>2</sub> 25.9, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.6, MgO 1.8.

### **References**

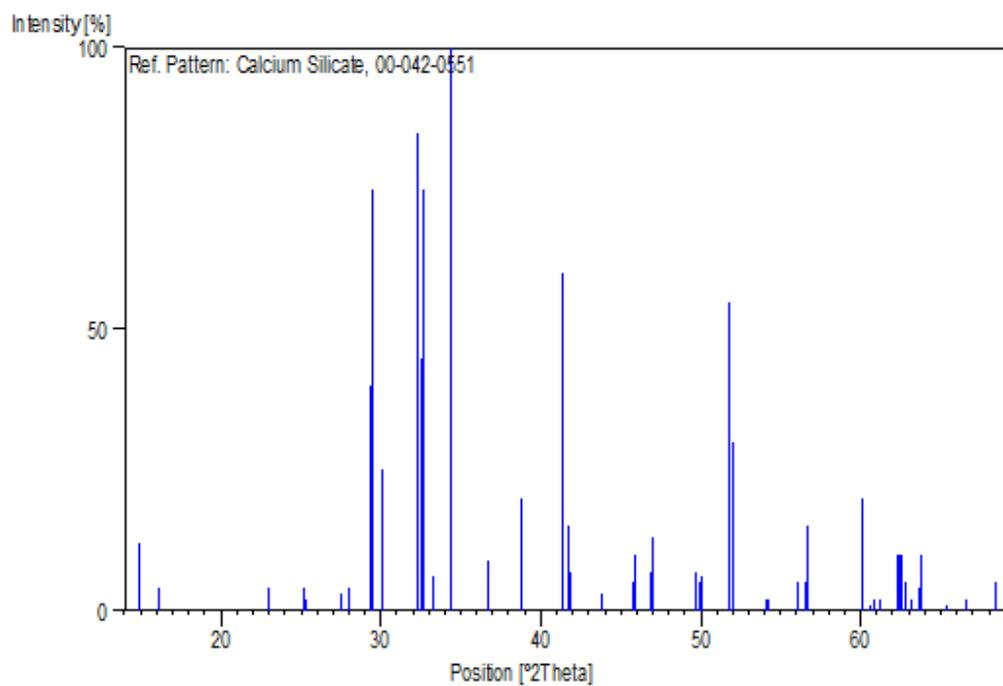
Primary reference: Regourd, M., Centre Technique Industriel, Paris, France., *Private Communication*, (1979)  
Unit cell: Jeffery, J., *Acta Crystallogr.*, **5**, 26, (1952)

### **Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	2	0	1	5.93000	14.927	12.0
2	2	0	2	5.49000	16.132	4.0
3	-2	0	5	3.87000	22.962	3.0
4	1	1	5	3.86100	23.016	4.0
5	3	1	0	3.52800	25.223	4.0
6	0	2	0	3.51700	25.303	2.0
7	3	1	3	3.24600	27.455	3.0
8	0	1	7	3.18100	28.028	4.0
9	-4	0	1	3.03600	29.396	40.0
10	2	2	1	3.02500	29.505	75.0
11	4	0	2	2.96800	30.085	12.0
12	-2	2	2	2.96200	30.147	25.0
13	0	0	9	2.77300	32.256	85.0
14	-4	0	4	2.74800	32.558	45.0
15	2	2	4	2.73800	32.680	75.0

16	-3	1	6	2.69000	33.280	6.0
17	2	2	5	2.60400	34.413	100.0
18	1	0	10	2.44400	36.743	9.0
19	-4	0	7	2.32300	38.731	9.0
20	2	2	7	2.31600	38.853	20.0
21	3	1	9	2.18100	41.365	60.0
22	-4	2	4	2.16500	41.685	15.0
23	1	3	4	2.16000	41.786	7.0
24	2	3	4	2.06500	43.805	3.0
25	-6	0	3	1.98000	45.790	5.0
26	3	3	3	1.97400	45.937	10.0
27	-4	0	10	1.93500	46.917	7.0
28	2	2	10	1.93000	47.046	13.0
29	-6	0	6	1.83200	49.728	7.0
30	3	3	6	1.82500	49.932	5.0
31	3	2	10	1.82000	50.079	6.0
32	6	2	0	1.76400	51.784	55.0
33	0	4	0	1.75800	51.974	30.0
34	5	1	10	1.69400	54.094	2.0
35	5	3	1	1.68900	54.267	2.0
36	6	0	9	1.64000	56.029	5.0
37	-6	2	6	1.62600	56.555	5.0
38	6	2	6	1.62300	56.669	15.0
39	6	1	10	1.53900	60.069	20.0
40	-8	0	1	1.52600	60.634	1.0
41	4	4	1	1.52200	60.810	2.0
42	4	4	2	1.51300	61.211	2.0
43	-6	2	9	1.48900	62.306	10.0
44	6	2	9	1.48700	62.399	10.0
45	8	0	4	1.48500	62.493	10.0
46	-7	0	9	1.48000	62.728	5.0
47	-3	4	7	1.47100	63.156	2.0
48	-8	0	5	1.46200	63.590	4.0
49	4	4	5	1.45700	63.834	10.0
50	-5	4	1	1.42600	65.392	1.0
51	8	0	7	1.40300	66.602	2.0
52	2	5	1	1.36900	68.482	5.0

## Stick Pattern



## Name and formula

Reference code: 01-087-1260  
ICSD name: Calcium Silicate  
Empirical formula:  $\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$   
Chemical formula:  $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)$

## Crystallographic parameters

Crystal system: Hexagonal  
Space group:  $P6_3/mmc$   
Space group number: 194

a (Å): 5.5320  
b (Å): 5.5320  
c (Å): 7.3270  
Alpha (°): 90.0000  
Beta (°): 90.0000  
Gamma (°): 120.0000

Calculated density ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ): 2.94  
Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 194.19  
Z: 2.00

RIR: 1.88

**Status, subfiles and quality**

Status: Diffraction data collected at non ambient temperature

Subfiles: Inorganic  
Modelled additional pattern

Quality: Calculated (C)

**Comments**

ICSD collection code: 082998

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)

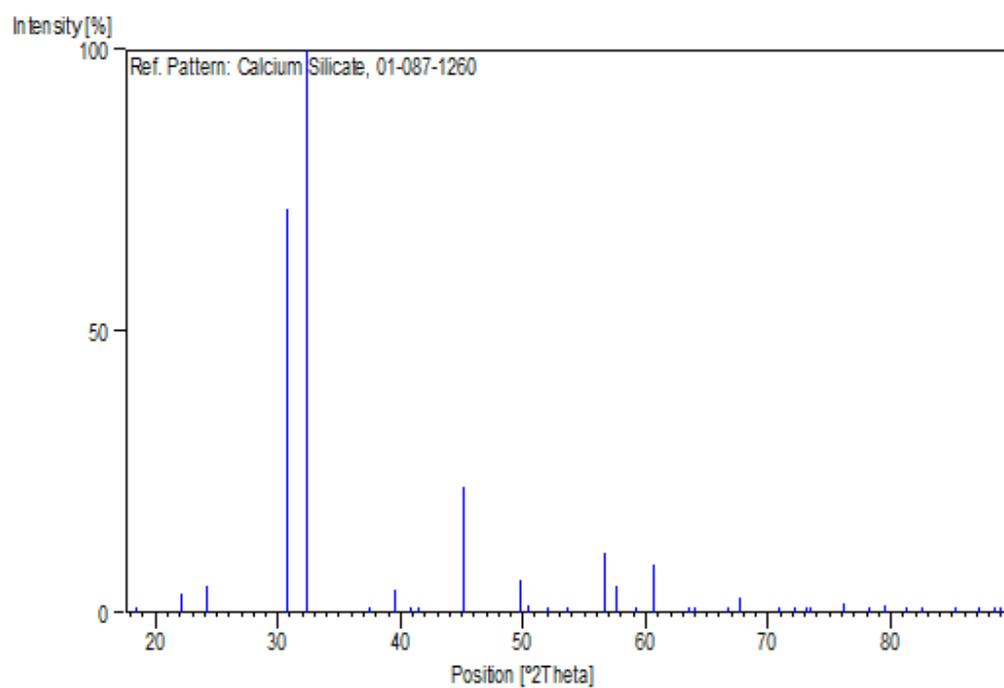
Structure: Mumme, W., Cranswick, L., Chakoumakos, B., *Neues Jahrb. Mineral., Abh.*, **170**, 171, (1996)

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	0	0	4.79085	18.505	0.4
2	1	0	1	4.00977	22.151	3.5
3	0	0	2	3.66350	24.276	4.8
4	1	0	2	2.91016	30.697	71.8
5	1	1	0	2.76600	32.340	100.0
6	2	0	0	2.39543	37.516	0.8
7	2	0	1	2.27684	39.549	4.1
8	1	1	2	2.20747	40.846	0.1
9	1	0	3	2.17590	41.466	0.4
10	2	0	2	2.00488	45.190	22.5
11	0	0	4	1.83175	49.736	5.7
12	2	1	0	1.81077	50.352	1.4
13	2	1	1	1.75788	51.978	0.2
14	1	0	4	1.71017	53.542	0.4
15	2	1	2	1.62330	56.657	10.6
16	3	0	0	1.59695	57.679	4.9
17	3	0	1	1.56032	59.166	0.1
18	1	1	4	1.52722	60.580	8.5
19	3	0	2	1.46391	63.497	0.1
20	2	0	4	1.45459	63.952	0.1
21	1	0	5	1.40131	66.693	0.2
22	2	2	0	1.38300	67.694	2.8
23	3	1	0	1.32874	70.862	0.1
24	3	1	1	1.30742	72.197	0.1
25	2	2	2	1.29387	73.075	0.3
26	2	1	4	1.28776	73.478	0.1
27	2	0	5	1.24912	76.147	1.8
28	0	0	6	1.22117	78.217	0.1
29	3	0	4	1.20372	79.574	1.4
30	1	0	6	1.18333	81.228	0.6
31	3	1	3	1.16719	82.594	0.1
32	2	1	5	1.13842	85.163	0.6
33	1	1	6	1.11714	87.186	0.1
34	2	2	4	1.10374	88.518	0.8

35 3 2 0 1.09910 88.990 0.1

### Stick Pattern



### Name and formula

Reference code: 00-032-0150

PDF index name: Calcium Aluminum Oxide

Empirical formula:  $\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{O}_6$

Chemical formula:  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$

### Crystallographic parameters

Crystal system: Orthorhombic

a (Å): 10.8599

b (Å): 10.8599

c (Å): 15.1234

Alpha (°): 90.0000

Beta (°): 90.0000

Gamma (°): 90.0000

Volume of cell ( $10^6 \text{ pm}^3$ ): 1783.61

RIR: -

### Subfiles and Quality

Subfiles: Inorganic  
Cement and Hydration Product  
Corrosion  
Superconducting Material  
Quality: Star (S)

### Comments

General comments: Specimen contains 5.7 weight % Na<sub>2</sub>O, in solid solution.  
Sample preparation: Prepared at 1373 K and quenched.

### References

Primary reference: Lee, F., Glasser., *J. Appl. Crystallogr.*, **12**, 407, (1979)

### Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	0	0	2	7.56000	11.696	1.0
2	1	1	1	6.86000	12.895	1.0
3	2	0	0	5.43000	16.311	3.0
4	1	1	2	5.38000	16.464	4.0
5	2	0	1	5.11000	17.340	10.0
6	2	0	2	4.40900	20.124	7.0
7	1	1	3	4.21500	21.060	5.0
8	2	2	0	3.83500	23.175	1.0
9	0	0	4	3.78200	23.504	1.0
10	2	0	3	3.69600	24.059	2.0
11	2	2	2	3.42600	25.987	11.0
12	1	1	4	3.39400	26.236	4.0
13	3	1	1	3.35200	26.571	5.0
14	3	1	2	3.12800	28.513	1.0
15	2	2	3	3.05500	29.209	7.0
16	3	2	1	2.95500	30.220	1.0
17	1	1	5	2.81600	31.751	4.0
18	4	0	0	2.71400	32.977	65.0
19	2	2	4	2.69300	33.242	100.0
20	3	3	1	2.52500	35.525	2.0
21	4	1	2	2.48700	36.086	1.0
22	4	2	0	2.42800	36.994	2.0
23	2	2	5	2.37500	37.851	4.0
24	4	2	2	2.31100	38.941	3.0
25	2	0	6	2.28600	39.384	2.0
26	3	1	5	2.27000	39.673	4.0
27	4	0	4	2.20600	40.875	20.0
28	4	2	3	2.18600	41.266	4.0
29	5	0	0	2.17200	41.544	2.0
30	3	3	4	2.12200	42.570	1.0
31	5	1	2	2.04800	44.187	2.0
32	3	1	6	2.03200	44.554	2.0
33	4	0	5	2.02100	44.810	1.0
34	5	1	3	1.96300	46.209	3.0

35	4	4	0	1.91900	47.332	35.0
36	4	4	1	1.90600	47.675	3.0
37	0	0	8	1.89100	48.077	19.0
38	1	1	8	1.83500	49.642	1.0
39	3	1	7	1.82800	49.845	1.0
40	5	3	2	1.80900	50.405	1.0
41	6	0	1	1.79660	50.777	1.0
42	6	0	2	1.75950	51.927	1.0
43	4	0	7	1.68980	54.240	1.0
44	6	2	3	1.62540	56.577	3.0
45	4	2	7	1.61420	57.006	1.0
46	6	2	4	1.56360	59.029	35.0
47	4	0	8	1.55130	59.544	20.0
48	3	3	8	1.52070	60.868	2.0
49	6	2	5	1.49350	62.098	3.0
50	5	1	8	1.41390	66.023	1.0
51	8	0	0	1.35790	69.121	7.0
52	4	4	8	1.34690	69.766	12.0

### Stick Pattern

