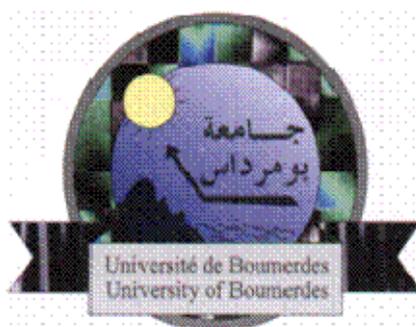


Faculté des Sciences de l'Ingénieur



**THESE**

Pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE BOUMERDES**

**Discipline : en SCIENCES et GENIE des MATERIAUX**

Présentée et soutenue par

**Mme ZIBOUCHE FATIMA née OUBELLIL**

Le 08 Février 2009

***Phénomènes physico – chimiques liés  
aux transformations des kaolins***

Devant le jury composé de :

Mr M. T. ABADLIA	(professeur à l'UMBB)	Président
Mr H. KERDJOU DJ	(professeur à l'USTHB)	Directeur de Thèse
Mr H. VAN DAMME	(professeur à l'ESPCI)	Examineur
Mr M. BELBACHIR	(professeur à l'U SeniaO)	Examineur
Mr H. KHIREDDINE	(Maître de conférences à l'UAMB)	Examineur
Mme A. IRATNI	(Maître de conférences à l'UMBB)	Examineur

## AVANT PROPOS

Ce travail a été réalisé dans les Laboratoires des Matériaux Minéraux & Composites (LMMC) et d'hydrométallurgie et chimie inorganique moléculaire (USTHB). Il a été dirigé par Monsieur le Professeur Hacène KERDJOUJ dans le cadre du doctorat. Je le remercie profondément pour la confiance qu'il m'a accordée, l'intérêt qu'il a porté à ce travail, sa disponibilité, ses orientations et ses remarques. Qu'il trouve ici ma profonde gratitude.

Il m'est particulièrement agréable de remercier Monsieur le Professeur Mohammed Tahar ABADLIA (UMBB), pour l'honneur qu'il me fait en présidant ce jury.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le Professeur Henri VAN DAMME, Directeur du Laboratoire Physico-Chimie des Polymères Polydispersés (PPMD) à Paris pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire, facilitée mon intégration au sein de son équipe. Je souhaite ici lui témoigner ma sincère reconnaissance pour l'aide et pour les moyens mis à ma disposition tout au long de mon séjour.

Je suis très sensible à l'honneur fait par Madame et Messieurs les membres du jury, qui m'honorent par leur présence et l'intérêt qu'ils accordent à ce travail, en acceptant de le juger. Mes remerciements vont à Madame IRATNI Aicha (UMBB), à Monsieur le Professeur M BELBACHIR (U SENIA O), à Monsieur le Professeur Henri VAN DAMME (ESPCI) et Monsieur KHIREDDINE Hafit (UAMB). Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout le personnel du Laboratoire Minéraux & Composites (LMMC), (Enseignants, Chercheurs, Techniciens, Secrétaire) que j'ai côtoyé et qui m'ont toujours apporté amitié et soutien. Toute ma reconnaissance à ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de cette thèse.

Je ne saurais terminer ces remerciements sans y associer ma famille : mari et enfants, mes amis en Algérie et ailleurs que je ne pourrais citer tant la liste est longue, pour leur affection continue, gentillesse et précieux conseils. A toutes et à tous je dis, merci.

A la mémoire de mes parents, qui m'ont inculqué que 'l'être' vaut mieux que 'l'avoir' !

L'expérience est le nom que chacun donne à ses erreurs. (Oscar Wilde)

# **SOMMAIRE**

<b>INTRODUCTION</b> .....	1
---------------------------	---

## **CHAPITRE I : GENERALITES**

I.1 KAOLIN, MATIERE ARGILEUSE .....	3
I.1.1 Les minéraux argileux .....	3
I.1.2 Classification .....	4
I.1.2.1 Les minéraux phyllosilicates .....	4
I.1.2.2 Les minéraux à pseudo feuillets et à faciès fibreux.....	7
I.2. IDENTIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX ET CRISTALLINITE .....	9
I.2.1 Identification du groupe minéralogique .....	9
I.2.2 Ordre/désordre et cristallinité de kaolinites .....	11
I.2.3 Cristallinité des phases micacées .....	13
I.3. COMPOSITIONS CHIMIQUES ET MINERALOGIQUES DES KAOLINS .....	14
I.4. MINERAUX ASSOCIES AUX KAOLINS .....	14
I.4.1 Oxydes et hydroxydes de fer .....	14
I.4.2 La silice .....	14
I.5. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SUSPENSIONS DE KAOLIN.....	15
I. 5. 1 Importance des suspensions dans l'industrie .....	15
I. 5 .2 Comportement des argiles dans l'eau .....	15
I.5.2.1 Capacité d'échange .....	17
I.5.2.2 localisation des charges électriques à la surface des particules de kaolin.....	18
I.5.2.3 Théorie de double couche/potentiel Zêta.....	19
I. 6. MULLITISATION DU KAOLIN .....	21
I. 7 LA MULLITE .....	24
I. 7.1 Composition et morphologie de la mullite.....	25
I. 7.2 Equilibre de phase et solubilité .....	26
I.8. FRITTAGE DES CERAMIQUES .....	27
I.9. CONCLUSION .....	29
I. 10. BIBLIOGRAPHIE .....	29

## **CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

II.1. ANALYSE CHIMIQUE PAR FLUORESCENCE X .....	32
II. 2. ANALYSE MINERALOGIQUE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X .....	33
II.2.1 Dispositif expérimental <sup>3</sup> .....	33
II.2.2. Application à l'étude des kaolins .....	34
II.2.3 Utilisation des logiciels du diffractomètre x'Pert Pro MPD <sup>5</sup> .....	35
II.2.4 Application de la DRX à l'analyse quantitative de la mullite .....	36
II. 3. ANALYSES THERMIQUES .....	38
II. 3.1 Application aux kaolins <sup>10-11</sup> .....	39
II. 4. ANALYSE DILATOMETRIQUE .....	40
II. 4. 1 Application aux kaolins <sup>13</sup> .....	41
II. 5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.....	41
II. 5. 1 Application aux kaolins .....	42
II. 6. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION INFRA ROUGE .....	43
II. 6. 1 Application aux kaolins <sup>19</sup> .....	44

II.7. SPECTROMETRIE MOSSBAUER .....	44
II. 7. 1 Application aux kaolins .....	45
II. 7. 2. Préparation des échantillons et méthodes .....	46
II. 8 GRANULOMETRIE LASER .....	46
II. 9. MÉTHODE DU B.E.T. ....	47
II.10. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU SOLIDE.....	48
II. 11. RHEOLOGIE .....	49
II. 11. 1 Caractéristiques principales d'une suspension .....	49
II. 12. BIBLIOGRAPHIE .....	51

### **CHAPITRE III : CARACTERISATION DES MINERAUX DU KAOLIN**

III.1. COMPOSITION CHIMIQUE DU KAOLIN DE TAMAZERT .....	53
III.2. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE .....	54
III. 3. ANALYSE PAR DIFFRACTION X .....	55
III.4. CARACTERISATION DE LA KAOLINITE DANS LE KAOLIN. ....	57
III.4.1 Cristallinité .....	57
III.4.2 Morphologie des plaquettes de kaolinite .....	60
III.5. CARACTERISATION DES MINERAUX NON KAOLINITIQUES .....	62
III.5.1 Nature de la phase micacée.....	62
III.5.1.1 Minéraux de référence utilisés.....	62
III.5.1.2 Analyse de la largeur des raies de diffraction.....	63
III. 5. 1.3 Evolution de la phase de mica avec la température.....	63
III. 5. 1. 4 Morphologie de la phase de mica.....	64
III .5. 2 Le quartz.....	66
III. 6 COMPOSITION APPROCHEE DES KAOLINS. ....	66
III. 7. SPECTROMETRIE IR PAR TRANSFORMATION DE FOURIER. ....	67
III.8. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE. ....	69
III. 9. ANALYSE DES SPECTRES MÖSSBAUER. ....	70
III.10. ANALYSE DE PARAMETRES PHYSIQUES.....	71
III.10.1: granulométrie. ....	71
III.10.2: Densité absolue et BET. ....	72
III. 11. CONCLUSION .....	73
III. 12 BIBLIOGRAPHIE .....	73

### **CHAPITRE IV : TRANSFORMATIONS THERMIQUES ENTRE 25 ET 1000°C**

IV. DESHYDROXYLATION ET FORMATION DU METAKAOLIN .....	75
IV.1.1 Le métakaolin .....	77
IV.1.2 Décomposition du méta kaolin .....	79
IV.2 TRANSFORMATIONS DU KAOLIN DE TAMAZERT. ....	79
IV.2 1 Relation entre les comportements thermiques des minéraux du kaolin .....	79
IV.2 2 Effet de la vitesse de chauffe sur l'évolution de la kaolinite du kaolin .....	80
IV.2. 2. 1 Transformation endothermique. ....	81
IV.2.2. 2 Transformation exothermique. ....	81

IV. 3. CARACTERISATION DES DEFAUTS DE SURFACE DES KAOLINS. ....	83
IV. 4. CARACTERISATION DE LA DESHYDROXYLATION.....	85
IV. 5. SPECTROMETRIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER. ....	86
IV.6. COMPORTEMENT DU FER DURANT LE TRAITEMENT THERMIQUE .....	88
IV.7. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.....	90
IV.8 CONCLUSION. ....	95
IV.9. BIBLIOGRAPHIE. ....	95

## CHAPITRE V : RHEOLOGIE DES SUSPENSIONS DE KAOLIN

V.1. CARACTERISTIQUES DES SUSPENSIONS DU KAOLIN .....	96
V.1.1 caractéristiques de surface des particules de kaolin. ....	97
<i>V.1.1.1 Mesure potentiométrique de la charge de surface.....</i>	97
<i>V.1.1.2 Détermination expérimentale du point de charge nulle : PCN.....</i>	98
<i>V.1.1.3 Détermination de la charge de surface <math>\sigma_0</math>, par la méthode du titrage potentiométrique.....</i>	99
V. 2 PROPRIETES DES FLUIDES EN ECOULEMENT .....	100
V. 2.1 Méthodologie .....	101
V. 2.2 Ecoulement des suspensions concentrées .....	101
<i>V. 2.2.1 Définitions et modèles .....</i>	102
<i>V. 2.2.2 Seuil d'écoulement .....</i>	103
<i>V. 2.2.3 Influence de la concentration des suspensions .....</i>	103
V. 2.2.4 viscosité .....	104
V. 2.3 Propriétés viscoélastiques .....	107
V.3. INTERACTION DES DISPERSANTS AVEC LE KAOLIN .....	111
V.5 CONCLUSION .....	113
V.5 BIBLIOGRAPHIE. ....	113

## CHAPITRE VI : FRITTAGE DU KAOLIN, ET MELANGE KAOLIN /ALUMINE

VI.1. FRITTAGE DES KAOLINS. ....	115
VI.1.1 Les retraits. ....	115
VI.1.2 Discussion .....	118
<i>VI.1.2.1 Les retraits .....</i>	113
<i>VI.1.2.2 Densification de KF3 et KF2 en four gradients.....</i>	120
<i>VI.1.2.3 Observation de la microstructure.....</i>	124
VI.2 MULLITE DERIVEE DU KAOLIN A HAUTE TEMPERATURE .....	128
VI.2. 1 Température d'apparition de la mullite dans le kaolin de Tamazert. ....	129
VI. 2.2 Influence de la température du traitement thermique .....	130
VI.2. 3 Analyse quantitative de mullite formée. ....	131
VI.2.4 Morphologie des particules de mullite formée. ....	133
<i>VI.2.4.1 Forme des particules de mullite à partir des profils des raies de diffraction X.....</i>	133
<i>VII.2.4.2 Mise en évidence de l'effet d'élargissement des raies dans KF3 .....</i>	135
<i>VI.2.4.3 Méthodologie d'analyse de l'élargissement des raies .....</i>	137
<i>VI.2.4.4 Aspect quantitatif des cristallites.....</i>	140
VI.3 DENSIFICATION D'UN MELANGE KF3 / ALUMINE : F7 .....	
<i>VI.3.1 Composition du mélange KF3 / alumine : F7 .....</i>	141
VI.3.2 Mise en œuvre .....	141

VI.3.3 Caractérisation .....	142
VI.4 CONCLUSION .....	145
VI.7 BIBLIOGRAPHIE .....	145

## **CHAPITRE VII : LES GEOPOLYMERES**

VII. 1. GENERALITES SUR LES GEOPOLYMERES .....	148
VII.2 COMPOSITION DE BASE DES GEOPOLYMERES .....	148
VII.2.1 Modèle de DAVIDOVITS .....	149
VII.2.2 Modèles de structure des géopolymères. ....	151
VII.2.3 Caractérisation de la structure des géopolymères .....	151
VII.2.4 Les propriétés .....	153
VII.3 GEOPOLYMERISATION.....	153
VII.4 MISE EN ŒUVRE .....	155
VII.4.1 critère de sélection des précurseurs .....	155
VII.4.2. Matériaux et réactifs .....	156
VII.4.3. Conditions / choix de la formulation .....	158
VII.5 SYNTHÈSE DES GEOPOLYMERES DERIVES DU KAOLIN KF3 .....	158
VII.6. <i>INFLUENCE DES PHASES SECONDAIRES DES METAKAOLINS : X/1. SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ...</i>	161
VII.6.1 Analyses des phases obtenues .....	162
VII.6.2 Etude par RMN MAS du solide des géopolymères G4. ....	163
VII.6.4 Caractérisation thermique .....	165
VII.6.3 Morphologie des géopolymères .....	166
VII.6.5 Discussion .....	166
VII.7. <i>INFLUENCE DES RAPPORTS Si/Al ET SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O</i> .....	168
VII.7.1 Réaction en présence de NaOH (SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O = 0). ....	168
VII.7.2 DRX de géopolymères en fonction du rapport Si/Al .....	170
VII.7.3 RMN MAS <sup>27</sup> Al de géopolymères en fonction du rapport Si/Al .....	171
VII.7.4 RMN MAS <sup>29</sup> Si de géopolymères en fonction du rapport Si/Al .....	172
VII.7.5 Présence de silicate de sodium dans des géopolymères .....	176
VII.8. DISCUSSION .....	177
VII.9 CONCLUSION .....	179
VII.10 BIBLIOGRAPHIE .....	180
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	183

## RÉSUMÉ

Le but du travail s'inscrit dans une logique de compréhension des phénomènes physico - chimiques ayant lieu durant les transformations du kaolin de Tamazert. La kaolinite, minéral majeur du kaolin est très utilisée dans l'industrie de la céramique, du ciment comme ajout du fait de ses propriétés. Le kaolin bio des Charente (France), des kaolins de Géorgie (USA) sont utilisés comme références.

Le premier volet de l'étude consiste en une caractérisation exhaustive du kaolin de Tamazert, de ses propriétés physiques, ainsi qu'à une description des phénomènes minéralogiques et chimiques.

Le second volet concerne la compréhension des transformations thermiques qui se produisent lors du processus de déshydroxylation de la kaolinite, qui conduit à une libération importante de vapeur d'eau et qui donne naissance à un précurseur de la mullite, en l'occurrence la métakaolinite. Cette dernière est très recherchée en tant qu'ajout par les cimentiers. Elle est aussi recherchée comme précurseur des géopolymères qui sont des polymères minéraux.

L'étude de propriétés rhéologiques a été entreprise. Elle est en effet nécessaire du fait de la grande surface spécifique des particules de kaolins, de leur structure en plaquette et la nature physico-chimique de leur surface leur permettant de former avec l'eau des suspensions colloïdales et des pâtes plastiques.

L'étude du frittage du kaolin, a été réalisée par une investigation structurale utilisant la diffraction de rayons X sur les composés obtenus après traitement thermique. Il en a été de même pour la mullite issue du kaolin de Tamazert, pour sa morphologie et la détermination de ses paramètres de maille.

Enfin, la dernière partie est consacrée à une synthèse de polymères inorganiques, dont on prédit un développement important dans les prochaines décennies dans le cadre du développement durable. Ils sont obtenus à base de kaolin et de métakaolin par activation alcaline.

**MOTS CLES :** TRANSFORMATIONS KAOLIN, KAOLINITE, METAKAOLINITE, MULLITE, INVESTIGATION STRUCTURALE, DRX, RMN

## ABSTRACT

The purpose of the work is to get a better understanding of the physico-chemical phenomena that occurring in the processing of kaolin TAMAZERT. The kaolinite, major component of kaolin is widely used in the ceramics industry, avoid in cement where metakaolinite is used as an additive. Model kaolins as kaolin bio of Charente (France), KG1 and Kg2, kaolin clay of Georgia (USA) are used.

The first part of the study is devoted to an exhaustive characterization of kaolin TAMAZERT, its physical properties, and a description of the mineralogical and chemical phenomena.

The goal of the second part is the understanding of thermal processing that occur during the process of dehydroxylation of kaolinite, since it leads to a significant release of water vapor and rise to a precursor of mullite which is in this case metakaolinite. The metakaolinite is very well used as additive pozzolana cement and also as a precursor of geopolymers.

Then, an analysis of the rheological properties is carried out on account of the large specific surface of kaolin particles, their structure as layers and physicochemical nature of their surface allowing them to form water colloidal suspensions and pulp plastics.

the study of sintering kaolin is a structural investigation using X-ray diffraction on compounds obtained after heat treatment, by a semi quantitative study of mullite of kaolin of TAMAZERT, its morphology, a determination of parameters mesh of the mullite.

Finally, a synthesis of inorganic polymers based on kaolin and Metakaolin was investigated by alkaline activation

## الخلاصة

الغرض من هذا العمل هو جزء من نتيجة منطقية لفهم الظواهر الفيزيائية الكيميائية التي تحدث في تصنيع الصلصال الصيني تمزرت. فإن كاولين ، كاولين الرئيسية المعدنية تستخدم على نطاق واسع في صناعة السيراميك والاسمنت واطاف نتيجة للعقارات. نماذج من الكاولين كما كاولين الحيوية للشاروننت (فرنسا) ، KG1 ، و، Kg2 كاولين صلصال من جورجيا (الولايات المتحدة) تستخدم.

النهج الأول هو وصف شامل للكاولين تمزرت ، الخصائص الفيزيائية ، ووصف للظواهر التركيب المعدني والكيميائي.

والثاني هو خيار من فهم للمعالجة الحرارية التي تحدث أثناء عملية ديهركسلة من الكولنيت ، لأنه يؤدي إلى إطلاق سراح كبيرة من بخار الماء وتلد تمهيدا للموليتة ، وفي هذه الحالة ميتكاولينيت. لهذه الأخيرة شعبية كبيرة حيث نبوزالانة الاسمنت ، وكذلك من السلائف جيوبوليمر.

بعد ذلك ، لحة عامة عن الخاصيات ريولوجية هناك حاجة بسبب كبر محددة من سطح كاولين جسيمات ، هياكلها والرقائق الطبيعية الفيزيائية والكيميائية سطح السماح لهم بتشكيل المياه غرواني تعليق ولب الورق والبلاستيك .

دراسة للكاولين التكلس ، ليست هيكلية التحقيق باستخدام حيود الأشعة السينية على جمعات الحرارة بعد الحصول على العلاج من جانب نصف الكمية من دراسة mullite نهاية كاولين TAMAZERT ، مورفولوجيا ، تحديد البارامترات عيون من mullite.

وأخيرا ، البوليمر الاصطناعية على أساس غير العضوية والكاولين Metakaolin استثمرت من جانب تفعيل القلوية.

## **LISTE DES FIGURES**

### **Chapitre I : Généralités**

Figure I.1 : Représentation schématique d'une structure.....	4
Figure I.2 : structure type 1:1, cas de la kaolinite.....	5
Figure I.3 : Sites octaédriques selon la position des atomes d'oxygènes et hydroxyles dans une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1:1 .....	5
Figure I.4 : schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite <sup>7</sup> .....	6
Figure I.5 : Structure type feuillet 2:1. Cas d'une illite .....	8
Figure I.6 : Structure phyllosilicates 2:1:1, cas du chlorite .....	8
Figure I.7 : Définition des paramètres A, B et A <sub>t</sub> utilisés dans le calcul de l'indice de HINKLEY de cristallinité d'une kaolinite .....	12
Figure I.8 : Défauts d'empilement sur la forme des raies (001) et (002) de la kaolinite <sup>12</sup> .....	13
Figure I.9 : Particules de kaolinite. ....	14
Figure I.10 : Schéma d'une particule argileuse .....	16
Figure I.11 : Particules de kaolinite floculées (a), défloculées (b).....	17
Figure I.12 : Modèle de la double couche .....	21
Figure I.13 : Variation du potentiel électrocinétique.....	21
Figure I.14 : ζ potentiel des bordures et faces des particules de kaolin. ....	22
Figure I.15 : projection de la maille élémentaire idéale de mullite. ....	25
Figure I.16 : diagramme de phase d'Après AKSAY et PASK .....	26

### **Chapitre II : Techniques expérimentales**

Figure II. 1 : Schéma de principe du diffractomètre .....	34
Figure II.2 : Comparaison de profils gaussien et lorentzien.. ....	37
Figure II.2 : Ecoulements de différents types de fluides. ....	49
Figure II. 3 : Influence de la thixotropie .....	50

### **Chapitre III : Caractérisations des minéraux du Kaolin de Tamazert**

Figure III.1 : Analyse thermogravimétrique du KF3 et KF2 .....	54
Figure III.2 : Perte de masse .....	55
Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X des kaolins KF3 et KF2.....	56
Figure III.4 : Diagramme de rayons X des kaolins étudiés.....	57
Figure III.5 : bande (02, 11) du spectre de diffraction des rayons X .....	59
Figure III.6 : Raie (001) de la kaolinite .....	59
Figure III.7a : kaolinite du kaolin KF2. ....	60
Figure III.7 b : kaolinite du kaolin KF3 <sub>3</sub> . ....	60
Figure III.8 : Plaquettes de la kaolinite du KGa-1b. ....	60
Figure III.9 : Morphologie des plaquettes de la kaolinite du kaolin Bio .....	61
Figure III.10 : profil des raies (002) des phases micacées. ....	63
Figure III.11 : kaolin KF3 à des températures jusque 1175°C. ....	64
Figure III.12 : Kaolin bio jusque 1100°C .....	64
Figure III.13 : Muscovite jusque 1100°C.....	64
Figure III.14 : Illite des Vosges jusque 1000°C.....	65
Figure III.15a : Grain de mica dans le kaolin F <sub>2</sub> (a) et le kaolin F <sub>3</sub> (b).....	65

Figure III.16 : répartition du quartz dans le kaolin.....	66
Figure III.17 : Spectre IR des kaolins.....	67
Figure III.18 : Spectres RMN-MAS <sup>27</sup> Al des kaolins et déconvolution des spectres.....	69
Figure III.19 : Spectres RMN-MAS <sup>29</sup> Si des kaolins et déconvolution des spectres.....	70
Figure III.20 : Spectres Mössbauer expérimentaux (°) et calculés (˘) du kaolin KF3 ..	71
Figure III.22 : Courbes/ fréquence (a), refus cumulé (b) des particules de F3, KGa-1b, KGa-2.....	72

#### **Chapitre IV : Transformations thermiques du kaolin entre 25 et 1000°C**

Figure IV.1 : Modèle de structure du métakaolin.....	78
Figure IV. 2 : ATD des deux kaolins KF2 et KF3, à 5°C /min, sous air.....	79
Figure IV. 3 : ATD de kaolins modèles et du kaolin KF3 à 20°C/min.....	80
Figure IV 4 : ATD des kaolins KF3, KGa-1b, et de mica à 20°C/min.....	81
Figure IV.5 : Evolution de la perte de masse du KGa-1b et du mica à 10°C/min.....	81
Figure IV. 6 : ATD du kaolin KF3 à des vitesses de traitement thermique différentes.....	82
Figure IV.7 : Diagramme de rayon X des kaolins KF3 et KGa-1b.....	86
Figure IV8 : Slope ratio sur le pic endothermique de décomposition de la kaolinite.....	84
Figure IV.9 : Diagramme X de KF3 aux températures de déshydroxylation .....	83
Figure IV.10 : FTIR-KF3 aux températures de 25, 550, 650 et 850°C.....	87
Figure IV.11 : FTIR-Kbio aux températures de 25, 550, 650 et 850°C.....	88
Figure IV.12 : Spectre Mössbauer KF3 aux températures 1100 et 1200°C.....	90
Figure IV.13 : Spectre <sup>29</sup> Si et <sup>27</sup> Al MAS-NMR d'un métakaolin.....	91
Figure IV.14 : spectres RMN de <sup>27</sup> Si des kaolins KGa-1b (a) et KF3 (b).....	91
Figure IV.15 : Spectre de décomposition RMN de <sup>27</sup> Al du métakaolin MKGa-1b. ....	92
Figure VII.16 : spectres RMN de <sup>29</sup> Si des métakaolins MKF3 et MKGa-1b	93
Figure VII.17 : spectres RMN de <sup>27</sup> Al des métakaolins MKF3 et MKGa-1b	93

#### **Chapitre V : Rhéologie des suspensions de kaolin**

Figure V.1 : Granulométrie des particules de KF3.....	96
Figure V.2 : détermination expérimentale du PCN .....	99
Figure V.3 : Charge de surface du kaolin. ....	100
Figure V.4 : illustration de la définition du seuil d'écoulement sur la courbe d'écoulement d'une suspension de kaolin à 30%, avec 0,6% de SNa.....	102
Figure V.5 : Ecoulement sans dispersant.....	103
Figure V.6: Illustration de l'influence des dispersants SNa et TPP des suspensions à 30% et 35% volumique en kaolin.....	104
Figure V.7 : Evolution de la viscosité apparente avec le gradient de vitesse pour les suspensions à 30 et 35% en kaolin, avec (0,6%) ou sans agent dispersant.....	105
Figure V.8 : Influence des dispersants sur la viscosité des suspensions de 30% en KF3. ....	105
Figure V.9 : Influence des dispersants sur la viscosité des suspensions de 35% en KF3. ....	106
Figures V.10 : Influence de la concentration en dispersant sur la viscosité des suspensions à 30 % et 35 de kaolin à un gradient de vitesse de 100 s <sup>-1</sup> .....	106
Figure V.11 : Allure typique des courbes de module de conservation et module de perte en fonction de l'amplitude de contrainte, pour deux pâtes de KF3 à 35 et 40%, additionnées de 0,6% de silicate de soude. La fréquence est de 0,1 Hz.....	108
Figures V.12 : Influence de la teneur en dispersant (0,1 et 0,2% de SNa ; 0,2, 0,4 et 0,6% de TPP) sur les propriétés viscoélastiques d'une suspension à 30% de KF3.....	109

Figures V.13 : Influence de la teneur en dispersant (0,4, 0,6 et 0,8% de SNa ; 0,6 et 0,8% de TPP) sur les propriétés viscoélastiques d'une suspension à 35% de KF3.....	110
Figures V.14 : kaolin 30, 35 et 40 % à 0.6 % de silicate et TPP.....	111
Figure V.15: Evolution du pH lors de l'addition de dispersant à de l'eau distillée et à une suspension de kaolin à 30%. .....	112
Figure V.16 : Evolution du pH lors de l'addition de dispersant à de l'eau distillée et à une suspension de kaolin à 35%.....	113

## Chapitre VI : Frittage du kaolin, et mélange kaolin /alumine

Figure VI.1 : Variation dimensionnelles Mica et KGa-1b .....	116
Figure VI.2 : kaolins KF2, KF3 traités à 10°C/min.....	116
Figure VI.3 : Disposition des plaquettes de kaolinite après coulage .....	117
Figure VI.4 : Influence de la direction parallèle/perpendiculaire. ....	117
Figure VI.5 : Dilatation thermique du kaolin pris à différentes vitesses. ....	118
Figure VI.6 : Zoom sur les retraits observés entre 1000 et 1250°C .....	120
Figure VI.8 : Evolution thermique du KF3. ....	121
Figure VI.9 : Masse volumique apparente et absorption KF3 et KF2. ....	122
Figure VI.10 : retrait linéaire en four gradient .....	123
Figure VI.11 : Propriétés mécaniques .....	124
Figure VI.12 : Diagramme X-kaolin KF3 traité à 1100, 1200, 1300 et 1400°C, et 2 heures de palier.....	125
Figure VI.13 : Micrographies du kaolin KF3 traités à un palier de 2 heures .....	126
Figure VII.14 : Micrographies du kaolin Kbio-1300°C .....	127
Figure VI.15 : Quantité de phase amorphe .....	127
Figure VI.16 : de kaolin traité à 1000°C et une montée en température à 5 et 15°C/min .....	129
Figure VI.17 : Diagrammes X. Zoom entre 15-35 degré 2θ d'échantillons traités entre 1000°C et 1175°C...	131
Figure VI.18 : Diagramme X de la mullite pure M72. ....	132
Figure VI.19 : Droites de calibration utilisées pour le dosage de la mullite. ....	132
Figure VI.20 : Diagramme du KF3 porté à 1100°C et à 1150°C pendant 5 min chauffé à une vitesse de 5 °C/min et 20°C/min.....	135
Figure VI.21 : Zoom montrant l'élargissement des raies.....	135
Figure VI.23: Réflexions utilisées dans l'analyse des largeurs des raies, dans la gamme 1100-1400°C .....	136
Figure VI.24 : Diagramme de Williamson et hall de la mullite /KF3 à 1100°C.....	139
Figure VI.25 : Diagramme de Williamson et hall e la mullite / KF3 à 1150°C.....	139
Figure VI.28: Variation dimensionnelle du mélange F7.....	142
Figure VI.29 : Comportement entre 1000°C et 1300°C.....	143
Figure VI.30 : Comportement entre 1250°C et 1450°C.....	144
Figure VI.31 : Micrographies d'échantillons F7 frittés.....	144

## Chapitre VII : Géopolymères

Figure VII.1: Schéma d'un réseau sialate [6].....	149
Figure VII.2 : Exemples de polycondensation vers un polysialate et polysialate-siloxo <sup>14</sup> .....	150
Figure VII.3 : schéma des groupements unitaires Sialates <sup>14</sup> .....	150
Figure VII.4 : Schéma <sup>15</sup> de l'ordre à courte portée proposé par Barbosa.....	152
Figure VII.5 : MEB géopolymères <sup>21</sup> : Si/Al = (a) 1.45, (b) 1.50, (c) 1.55 et (d) 1.60.....	152
Figure VII.6 : représentation de la zone acceptable des précurseurs liquides.....	155

Figure VII.7 : Monomère de silice en solution.....	156
Figure VII.8 : Diagramme de diffraction des kaolins.....	156
Figure VII.9 : Diagramme X des métakaolins .....	157
Figure VII.10 : Diagramme de diffraction des matériaux obtenus avec variation de SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O, Si/ Al= 1 à partir de KF <sub>3</sub> .....	159
Figure VII.11 : MEB pour Si/ Al= 1 dans KF <sub>3</sub> .....	160
Figure VII.12: Diagramme X des différents métakaolins contenant des phases secondaires .....	161
Figure VII.13 : Diagramme X des géopolymères G4.....	162
Figure VII.14 Décomposition spectrale et déconvolution des spectres de géopolymères: RMN MAS 27Al (à gauche) et Si (à droite).....	164
Figure VII.15 : spectre RMN MAS 29Si des géopolymère G4.....	164
Figure VII.16 : spectre RMN MAS 27 Al des géopolymère G4.....	165
Figure VII.17: Géopolymères G4-1 (à gauche) et G4-4 (à droite).....	166
Figure VII.18 : MEB des géopolymères G4.MEB.....	167
Figure VII.19: Zéolite à base de MKF <sub>3</sub> .....	169
Figure VII.20 : Echantillons à base de MKF <sub>3</sub> . Si/Al = 1 et SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O = 0.....	169
Figure VII.21 : Spectres de géopolymères à base de MKF <sub>4</sub> à Si/Al=1,08 et 1,16. ....	170
Figure VII.22: DRX des géopolymères G-MKF <sub>3</sub> à base de MKF <sub>3</sub> .....	170
Figure VII.23: SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O = 2,6. Si/ Al = 2,3. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> O = 1 pour G-MKF <sub>3</sub> .....	171
Figure VII.24 : RMN 27Al de différents rapports Si/Al, d'échantillons G-MKF <sub>3</sub> .....	172
Figure VII. 25 Décomposition spectral Si/Al=1,5 (gauche) et Si/Al=1,75 (droite).....	173
Figure VII.26 : RMN MAS 29Si de géopolymères en fonction du rapport Si/Al.....	174
Figure VII.27 : RMN MAS 29Si en fonction du rapport Si/Al.....	175
Figure VII.28 : RMN MAS 29Si en fonction du rapport Si/Al.....	176
Figure VII.29 : micrographies MEB. Surface : a, b et e, f. Fracture : c,d et g,h.....	178
Figure VII.30 : Comportement dans l'eau de géopolymères.....	179

## *LISTE DES TABLEAUX*

### **Chapitre I : Généralités**

Tableau I.1: Distance inter-réticulaire des plans (001) et intensité des raies (001) correspondantes. (BRINDLEY. Et BROWN) .....	10
Tableau I.5 : Mécanismes de frittage et densification.....	28

### **Chapitre II : Techniques expérimentales**

Tableau II. 1. Paramètres Mössbauer du fer en substitution de l'aluminium en site octaédrique dans la kaolinite.....	46
--	----

### **Chapitre III : Caractérisations des minéraux du Kaolin de Tamazert**

Tableau III.1 : Composition chimique des kaolins.....	53
Tableau III.2 : Indices de Hinkley calculés et * résultats de travaux ultérieurs. ....	58
Tableau III.3 : largeurs à mi hauteur des raies (001) et (002), et résultats du calcul du nombre de feuille par domaine cohérent. * : résultats de travaux ultérieurs.....	60
Tableau III.4 : Composition chimique et minéralogique des micas référence.....	62
Tableau III.5 : largeurs à mi hauteur des raies (002) et (004) des phases micacées. ....	63
Tableau III.6 : Compositions minéralogiques des kaolins. ....	66
Tableau III.7 : Groupements fonctionnels observés pour les différents kaolins. ....	68
Tableau III.8 : Indices de cristallinité des kaolins .....	68
Tableau III.9 : espèces minéralogiques .....	70
Tableau III.10 : doublets caractéristiques dans le kaolin .....	71
Tableau III.12 : Densité absolue et Surface spécifique .....	72

### **Chapitre IV : Transformations thermiques du kaolin entre 25 et 1000°C**

Tableau V. 1 : structure chimiques des atomes d'aluminium et de silicium. ....	78
Tableau IV.2 : Densité de défauts de surface. ....	84
Tableau IV.3 : Taux de déshydroxylation de KF3 et Kbio: D%. ....	85
Tableau IV.4 : Défauts de surface des métakaolins. ....	86
Tableau IV.5 : Liaisons de la métakaolinite identifiées par FT IR. ....	87
Tableau IV.6 : Caractéristiques Mössbauer des spectres du kaolin KF3. ....	89

### **Chapitre V : Rhéologie des suspensions de kaolin**

### **Chapitre VI : Frittage du kaolin, et mélange kaolin /alumine**

Tableau VI.1 : Début du phénomène exothermique et début du retrait. ....	119
Tableau VI.2 : liste des pics observés à 1000°C. ....	130
Tableau VI.3 : raies étudiées. ....	131
Tableau VI.4 : Quantité de mullite (% massique). ....	133
Tableau VI.5 : Paramètres obtenus pour l'analyse microstructurale par XRD.....	136
Tableau VI.7 : Dimension moyenne s de particules de mullite. ....	140
Tableau VI.8 : Volume moyen, masse /g et nombre d'aiguilles de mullite. ....	140

## Chapitre VII : Géopolymères

Tableau 1 : Minéraux et rapport molaire silice/alumine de chacun des kaolins. ....	156
Tableau VII.2 : Rapports molaires utilisés lors des synthèses.....	159
Tableaux VII.3 : Précurseurs activateurs de synthèse des G4 : $NA_1 \{(SiO_2 AlO_2)\}_1 \cdot 5,5.H_2O$ . ....	161
Tableau VII.4: Déplacements chimiques caractéristiques de ces populations. ....	163
Tableau VII.5 : Rapports molaires utilisés pour les différentes synthèses. ....	168
Tableaux VII.6 : Déplacement des résonances (ppm) selon l'évolution du rapport Si/Al. ....	174
Tableaux VII.7 : Prépondérance (%) des populations avec l'évolution du rapport Si/Al. ....	174
Tableau VII.8 : Comparaison des taux Si/Al introduits et recalculés. ....	169

## **Introduction**

Le kaolin est présent dans la plupart des procédés industriels qui utilisent les argiles, tels que l'industrie des céramiques (réfractaires, sanitaires, faïences, porcelaines), celle des matériaux de construction, ou encore celle du papier. Un nombre important d'articles consacrés aux investigations sur ces minéraux dans des applications environnementales et industrielles ont été édités dans cette dernière décennie.

Dans un cadre de développement, et compte tenu des potentialités existantes en matière de réserves des gisements de kaolin d'El Milia (Tamazert) et de Djebel Debbagh, la société Algérienne des kaolins, filiale de l'ENOF (SOALKA) a envisagé la réalisation d'une étude d'identification des applications industrielles des kaolins d'El Milia (Tamazert). Le complexe minier d'El-Milia, (gisement et usine de traitement), se situe tout près du chef lieu de la daïra d'El-Milia. Les villes de Constantine et de Jijel sont respectivement à 70 Km au sud est et à 50 Km au nord-ouest.

L'usine de traitement des kaolins d'El Milia de capacité annuelle 50 000, dont 25000 tonnes de kaolin KF<sub>2</sub> (pour les céramiques sanitaires courantes, carrelages et grès fins, 12500 tonnes de kaolin KF<sub>3</sub> (pour la céramique fine, vaisselles et charges diverses (caoutchouc, plastique, pesticides et émaux), 12500 tonnes de kaolin KF<sub>3</sub> B (blanchi) pour charge papier.

Notre étude relève d'une démarche mixte de chimie minérale et de génie des matériaux. En effet, les travaux réalisés s'inscrivent dans une logique de compréhension des phénomènes physico – chimiques et cristallographiques ayant lieu durant les transformations du kaolin. Cette approche peut aider à prévoir les changements minéralogiques intervenant dans les composants de leurs produits céramiques. Pour nous permettre d'expliquer les comportements physico-chimiques, thermiques et mécaniques du kaolin de Tamazert, des kaolins modèles comme le kaolin bio des Charente (France), le Kg1 et Kg2, kaolins de Géorgie (USA) ont été utilisés.

Le mémoire de thèse se divise en sept (07) chapitres :

Le premier est consacré une bibliographie sur les caractéristiques des kaolins, sur la description de ses transformations physico-chimiques lors des traitements thermiques, sur la caractérisation du métakaolin, de sa transformation en mullite, de la contribution de ce kaolin dans des mélanges, ainsi que sur les propriétés rhéologiques de ses suspensions.

Le deuxième chapitre décrit les techniques expérimentales mises en œuvre.

Le troisième chapitre est relatif à une caractérisation exhaustive du kaolin de Tamazert, de ses propriétés physiques, ainsi qu'à une description des phénomènes minéralogiques et chimiques.

Le quatrième chapitre s'inscrit dans une option de compréhension des phénomènes physico chimiques et cristallographiques, qui ont lieu durant la transformation thermique kaolinite – métakaolinite, du métakaolin qui en découle.

Dans le cinquième chapitre, sont déterminées quelques propriétés rhéologiques des suspensions du kaolin de Tamazert.

Le sixième chapitre est consacré au frittage du kaolin, ainsi qu'à une investigation structurale utilisant la diffraction de rayons X sur les composés obtenus après traitement thermique, par une étude semi quantitative de la mullite issue du kaolin de Tamazert, de sa morphologie, une détermination des paramètres de maille de la mullite.

Enfin, le septième décrit une application possible du métakaolin de Tamazert. Il s'agit de la synthèse par activation alcaline, d'un polymère inorganique appelé communément géopolymères à partir du métakaolin.

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

Ce premier chapitre a pour but de présenter et de définir le kaolin en tant que matière argileuse. La classification et l'identification du groupe minéralogique, la cristallinité des minéraux argileux y sont décrites ainsi que les comportements et propriétés rhéologiques. Le frittage des céramiques silicatées et les propriétés de la mullite obtenue après traitement thermique du kaolin sont aussi développés en fin de chapitre.

### **I.1 KAOLIN, MATIERE ARGILEUSE**

C'est est une roche composée essentiellement de kaolinite, résultant de la décomposition des granites et des feldspaths par hydrolyse sous un climat chaud et humide, ou par une action hydrothermale. Les roches du kaolin, sont plutôt déposées dans des poches qu'en vastes couches stratifiées et elles sont relativement exemptes d'impuretés minérales. Leur grain est grossier et ne sont pas plastiques en comparaison de la plupart des argiles sédimentaires.

#### **I.1.1 LES MINERAUX ARGILEUX**

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates. Ils sont caractérisés par un empilement constant de plans hexagonaux et de plans compacts formant des feuillets. Il existe deux types d'assemblages résultants de la superposition soit d'un plan hexagonal et d'un plan compact (on obtient alors des tétraèdres), soit de deux plans compacts (on forme alors des octaèdres). Un espace, appelé espace interfoliaire sépare les feuillets. Il est souvent occupé par des cations éventuellement hydratés. C'est l'ensemble feuillet-espace-interfoliaire, qui constitue une unité structurale dont l'épaisseur est caractéristique de ces minéraux appelés distance basale.<sup>1</sup>

Termes utilisés :

- Plan : un plan d'atomes
- Couche : formée par l'empilement de plans associés. Par exemple, couche tétraédrique T ou couche octaédrique O.
- Feuillet : empilement articulé de deux couches. Par exemple, feuillet 1/1 : une couche T plus une couche O. Feuillet 2/1 : une couche O entre deux couches T.
- Espace interfoliaire : espace se trouvant entre les feuillets. Il peut être vide mais contient le plus souvent des cations secs ou hydratés, des groupes hydroxylés ou des couches d'hydroxydes.
- Unité structurale : association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire.

La figure I.1 représente un schéma d'une structure en accord avec la terminologie employée<sup>1</sup>.

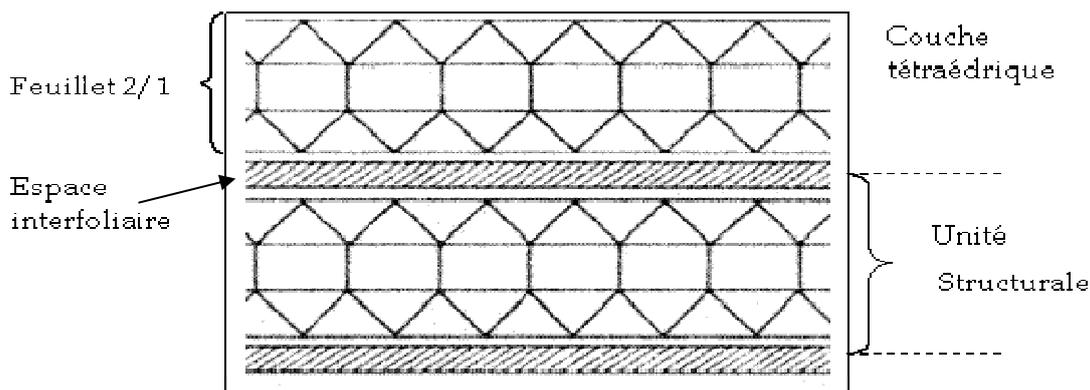


Figure I.1 : Représentation schématique d'une structure<sup>1</sup>.

### I.1.2 CLASSIFICATION

Le problème de la classification des minéraux argileux est particulièrement délicat du fait que ces espèces sont micro-cristallines et que leurs constitution chimiques admettent la possibilité de nombreuses substitutions. A ces difficultés s'ajoutent deux autres : l'une d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre d'ordre technique, résultant du fait que les cristallites sont souvent associés à des substances étrangères non cristallisées dont il est difficile de les séparer<sup>2</sup>. La classification que nous avons adoptée correspond à au schéma international<sup>3</sup>. Elle envisage trois niveaux : le groupe, le sous groupe et l'espèce. Le groupe est caractérisé par sa constitution, donc l'épaisseur de son feuillet.

Un autre critère concernant la charge apparente du feuillet ne s'applique qu'aux minéraux de types 2:1 essentiellement. Les unités de ces groupes se subdivisent chacune en deux sous groupes suivant que les couches octaédriques sont di- ou tri- octaédriques. Le troisième niveau est celui des espèces. Il n'est pas défini par des propriétés homogènes. Il faut noter que cette classification approuvée par l'association Internationale (AIPEA), ne distingue que les groupes structuraux suivant : phyllosilicates définis par leur distance basale, minéraux interstratifiés, minéraux à pseudo feuillets et faciès fibreux.

#### *1.1.2.1 Les minéraux phyllosilicates*

##### 1.1.2.1.1 Minéraux types 1:1 ou T-O

Ils sont caractérisés par une structure comprenant une couche tétraédrique et une couche octaédrique<sup>4</sup>. Leur distance basale varie de 7,1 Å à 7,4 Å. La distribution des constituants d'un feuillet se présente comme suit (figure I.2).

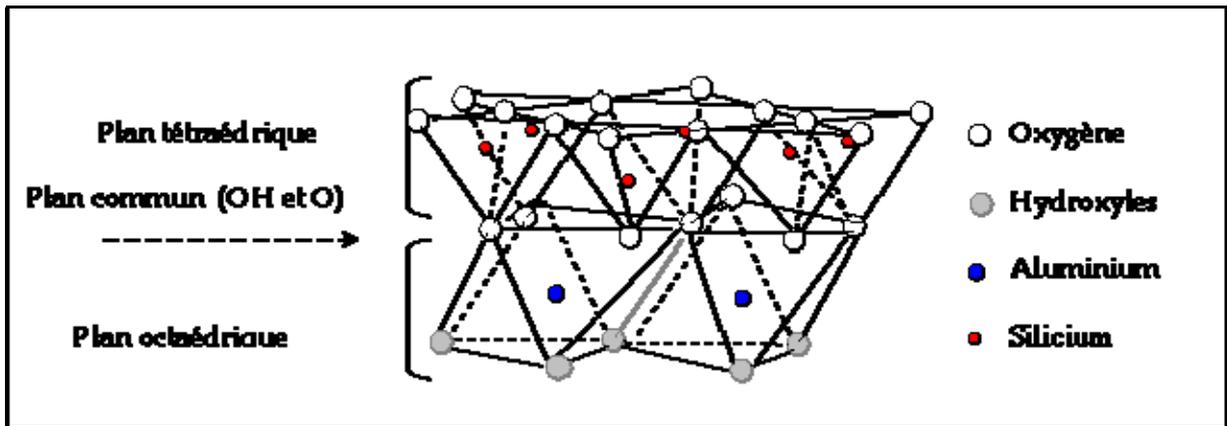


Figure I.2 : structure type 1:1, cas de la kaolinite.<sup>4</sup>

- Plan non compact d'atomes d'oxygènes appelé plan hexagonal, qui forme la base des tétraèdres SiO<sub>4</sub>.
- Plan d'atomes de silicium.
- Plan compact d'atomes d'oxygènes et de groupement hydroxyles (hydroxyles internes) communs aux couches tétraédriques et octaédriques.
- Plan d'atomes d'aluminium.
- Plan compact de groupement hydroxyles (hydroxyles externes).

Dans la structure type 1:1, chaque tétraèdre de la couche T est lié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, tandis que le quatrième assure la liaison avec le cation de la couche O qui est formée de deux plans d'ions O et OH. En conséquence, trois sites octaédriques non équivalents (A, B, C) apparaissent disposés selon une forme hexagonale. L'un de ces trois sites reste inoccupé. (Figure I.3).

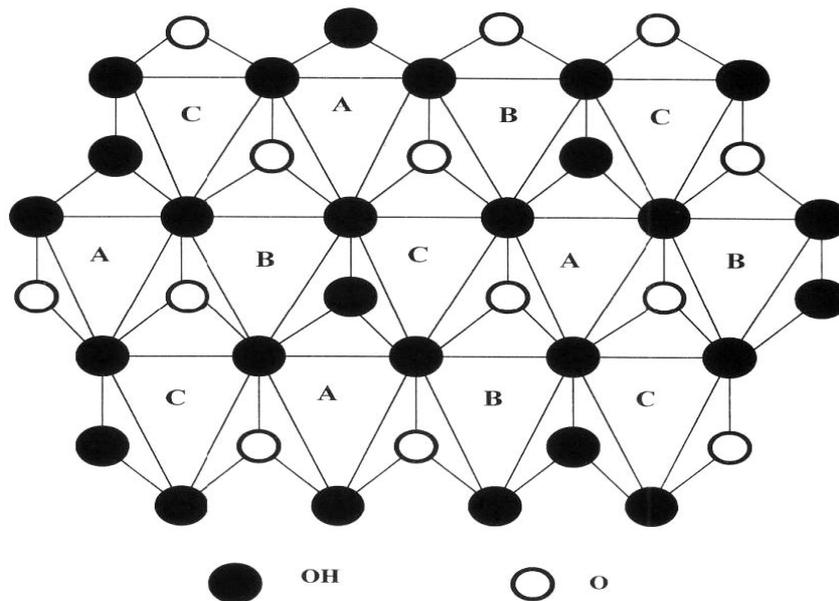


Figure I.3 : Sites octaédriques selon la position des atomes d'oxygènes et hydroxyles dans une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1:1.<sup>4</sup>

C'est la position des sites vacants qui permet de différencier les minéraux de type 1:1. Dans une kaolinite idéale, bien cristallisée, tous les sites B des feuillets sont vacants. Les feuillets successifs sont empilés de sorte que les atomes d'oxygènes d'un feuillet sont situés faces à des hydroxyles d'un feuillet voisin. Ainsi des liaisons hydrogènes stabilisent l'empilement.<sup>5-6</sup>.

La formule structurale de la kaolinite est  $\text{Si}_4\text{O}_{10}[\text{Al}(\text{OH})_2]_4$  ou  $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ . La kaolinite a la propriété cristallographique d'appartenir au système triclinique et au groupe spatial  $C_1$  avec une couche par maille. Ses paramètres sont les suivants<sup>5-6</sup> :

$$\begin{aligned} a &= 5,155 \text{ \AA} & b &= 8,945 \text{ \AA} & \text{et } c &= 7,405 \text{ \AA} \\ \alpha &= 91,70^\circ & \beta &= 104,86^\circ & \text{et } \delta &= 89,82^\circ \end{aligned}$$

En projetant une maille de kaolinite sur plan hexagonal, une structure simplifiée, localisant simplement les différents hydroxyles de la molécule, et respectant l'organisation pseudohéxagonale des tétraèdres  $\text{SiO}_2$ . (Figure I.4) est obtenue. Les différents types de liaisons<sup>1</sup> sont :

- Liaisons Si — O et Liaisons Si — OH.
- Liaisons Al — O et Liaisons Al — OH.

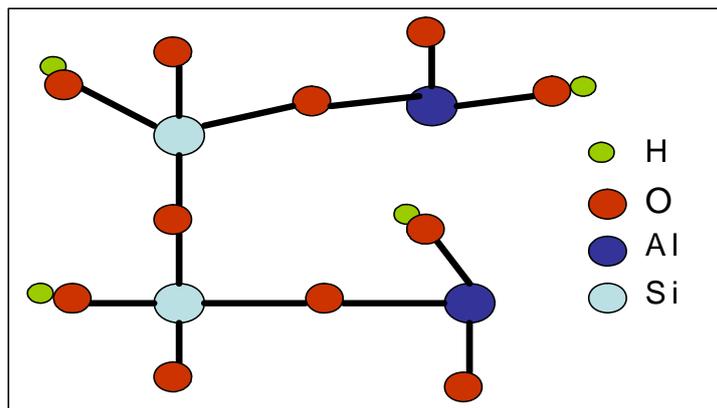


Figure I.4 : schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite<sup>1</sup>.

La liaison Si — O est de nature covalente et présente un caractère ionique de 51%. La liaison Al — O est de nature ionique partielle ou covalente ionisée et présente un caractère ionique de 63%. [Caillère]<sup>1</sup>. Les liaisons Si - O ayant un caractère covalent beaucoup plus marqué que les liaisons Al - O qui sont légèrement ioniques, c'est ce qui explique en partie, qu'il soit possible de superposer une couche hexagonale et une couche compacte : les liaisons covalentes forment des liaisons fortes, résistantes et stables. Leur énergie est de 200 à 400 kj alors que celle des liaisons ioniques est plus faible, de l'ordre de 20kj : les liaisons ioniques sont donc plus faciles à briser. La liaison Al-O se rompt plus facilement que la liaison Si - O : les liaisons interfoliaires dont dépend la stabilité de l'édifice font intervenir les atomes d'hydrogènes. En effet, les protons (hydroxyles externes) qui sont à la surface des feuillets, se

trouvent à proximité des atomes d'oxygènes de la couche tétraédrique SiO<sub>4</sub> du feuillet suivant. Ils subissent alors l'attraction des atomes d'oxygène des deux couches : liaison de Van Der Waals. C'est le proton qui est à l'origine de la liaison entre les feuillets. L'halloysite<sup>1</sup> est constituée par des feuillets identiques à ceux des minéraux type kaolinite. Mais ils sont séparés par des molécules d'eau si bien que l'équidistance 001 est 10,1Å.

#### I.1.2.1.2 Minéraux types 2:1 ou T-O-T

Ce groupe est caractérisé par un feuillet comportant une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. Les substitutions cationiques observées correspondent souvent à des remplacements de Si par Al<sup>3+</sup> et/ou Fe<sup>3+</sup> dans les tétraèdres et au remplacement de Al<sup>3+</sup> par Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> dans les octaèdres ou de Fe<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> par Li<sup>+</sup> dans ces mêmes octaèdres. Ces substitutions cationiques créent un déficit de charge compensé par la présence dedans l'espace interfoliaire de cations (K<sup>+</sup>, Li<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>), éventuellement hydratés. (cf figure I.5). La distribution des constituants dans les feuillets des minéraux dioctaédriques se présente de la façon suivante :

(A)	(B)	(C)
		x K
6 O	6 O	6 O
_ 4 Si	4 Si	(4 - x) Si, x Al
4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH
4 Al	(4 - x) Al, x Mg	4 Al
4 O, 2 OH	4 O, 2 OH	4 O, 2 OH
4 Si	4 Si	(4 - x) Si, x Al
6 OH	6 OH	6 OH
	x CE	x K

- (A) : il n'y a pas de substitution.

- (B) : la substitution se fait dans la couche octaédrique entre des éléments trivalents et des éléments divalents. Un déficit de charges en résulte, compensé par des cations échangeables (CE) éventuellement hydratés.

- (C) : il y a substitution en couches tétraédriques entre le silicium et l'aluminium. Il en résulte un déficit de charges saturé par des cations de compensation souvent hydratés dont le diamètre est tel qu'ils se logent exactement dans les cavités hexagonales du feuillet tétraédrique.

Selon la substitution, il est possible de distinguer différentes familles de phyllosilicates de type 2 : 1. Ainsi l'illite diffère de la muscovite, idéale par une substitution plus faible dans les sites tétraédriques et par une présence plus importante de Mg<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O et aussi une plus faible teneur en cation K<sup>+</sup> interfoliaire. Lorsque le déficit de charge est nul, il n'y a pas de cations dans l'espace interfoliaire : la distance basale est 9,1 à 9,4 Å. Cependant, lorsqu'il est maximum les cations compensateurs ne sont pas hydratés, la distance basale est de 9,6 à 10,1

À. Un déficit intermédiaire est compensé par des cations interfoliaires hydratés et la distance basale est fonction du nombre de molécules d'eau et de la charge.

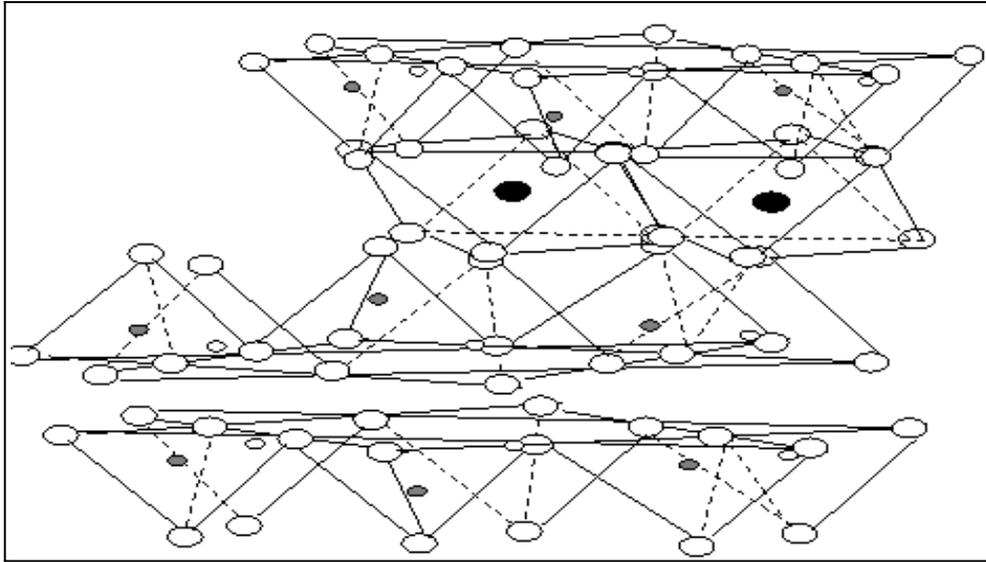


Figure I.5 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux. Structure type feuillet 2:1. Cas d'une illite<sup>1</sup>

I.1.2.1.3 Minéraux types 2:1:1 ou T-O-T-O

Cette famille comprend deux groupes résultant de la façon dont sont liés les constituants de la structure. Celle ci correspond à celle d'un chlorite vrai. (Figure I.6).

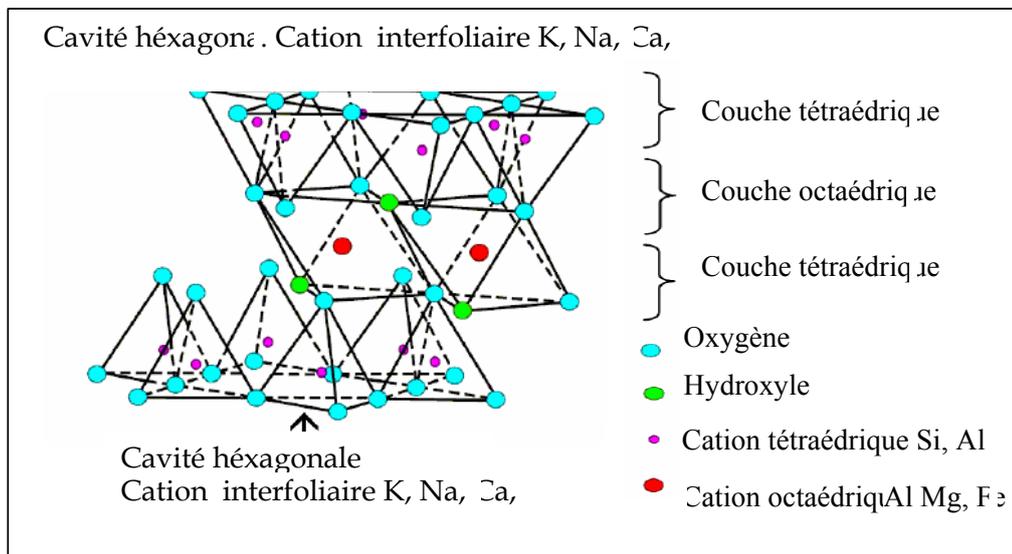


Figure I.6 : Structure phyllosilicate 2:1:1, cas de la chlorite<sup>7</sup>.

Elle se subdivise en deux feuillets (1) et (2). Ce sont des minéraux dans lesquels les feuillets micas (2) sont reliés entre eux par un feuillet brucitique (1), chargé positivement et ayant de ce fait une équidistance stable : comme suit :

<u>Feuillet hydroxyde (1)</u>	<u>feuille mica (2)</u>
6 OH	6 O
(6 - 2x) Mg , 2x Al	(4 - x) Si, x Al
6 OH	4 O, 2 OH
	6 Mg
	4 O, 2 OH
	(4 - x )Si , x Al
	6 O

De nombreuses substitutions correspondent aux diverses variétés de chlorites. Si x égal 0 dans le feuillet brucitique, le déficit de charge du feuillet mica doit être compensé par des cations échangeables qui se logent dans les cavités hexagonales du feuillet mica et par conséquent, sous le feuillet brucitique. De l'eau peut alors pénétrer entre ces deux types de feuillets provoquant un accroissement de l'équidistance fondamentale, donnant les pseudo-chlorites ou chlorites gonflantes<sup>2</sup>.

### ***1.1.2.2 Les minéraux interstratifiés***

Ces minéraux présentent des feuillets élémentaires de natures différentes A, B, en proportions variées et se succèdent plus ou moins régulièrement. Trois types de structures sont rencontrées : Celle des minéraux interstratifiés dont des feuillets A et B alternent de façon régulière : ABABABA...., celle des minéraux interstratifiés dont l'alternance des feuillets est irrégulière : ABBABAA, ou AABABA ...., celle des minéraux interstratifiés présentant une ségrégation de paquets capables d'alterner avec des feuillets interstratifiés.

### ***1.1.2.3 Les minéraux à pseudo feuillets et à faciès fibreux***

Les minéraux de ce groupe appartiennent deux familles, les sépiolites et les palygorskites. Ils possèdent ce caractère commun d'être constitués par des couches d'oxygènes hexagonales compactes T continues, séparées alternativement par deux couches d'oxygènes à assemblage compact dont l'empilement octaédrique s'étend en un long ruban. C'est la largeur de ce ruban qui caractérise chacune des familles. Ces rubans sont disposés alternativement au dessus ou au dessous de la couche continue d'oxygènes à assemblage hexagonal, de sorte que la structure présente, en coupe, l'aspect d'une brique creuse.

## **I.2. IDENTIFICATION DES MINÉRAUX ET CRISTALLINITE**

Le caractère phylliteux microcristallisé des matières premières argileuses en fait des minéraux très difficiles à étudier. Leur composition chimique complexe, souvent variable à l'échelle de la maille cristalline conduit à une grande variété des types de liaisons atomiques, ce qui complique les études théoriques. Cependant, les techniques utilisant les R-X, la microscopie et diffraction électroniques, ont permis des progrès essentiels dans la cristallographie et donc dans la détermination minéralogique.

### ***I.2.1 IDENTIFICATION DU GROUPE MINÉRALOGIQUE***

Il s'agit de préciser quel est le type d'une argile. On y parvient par des techniques comparatives et une interprétation du spectre de rayons X. Toutefois, de nombreuses précautions sont nécessaires pour bien cerner les problèmes posés par les minéraux argileux. Le réseau réciproque d'un cristal idéal tri périodique et de dimensions infinies est constitué de nœuds, d'indices hkl, quasi-ponctuels, dont l'intensité est représentée par le carré du facteur de structure  $|F_{hkl}|^2$ . Parmi les minéraux argileux, il n'existe pratiquement pas de cas semblable pour différentes raisons car beaucoup de facteurs éloignent les cristaux des minéraux argileux des cristaux idéals<sup>1, -7</sup> :

- Les cristaux peuvent être de très faibles dimensions et avoir des formes anisotropiques.
- Des défauts géométriques par distorsion des feuillets existent souvent.
- Des défauts à l'intérieur du réseau du feuillet sont également présents.
- Des désordres d'empilement des feuillets dans un même cristallite existent.
- Des empilements de feuillets de natures différentes (interstratification) sont présents dans beaucoup de minéraux.

La connaissance de chacun de ces facteurs sur un enregistrement de R-X permet de traiter le problème de la détermination minéralogique des argiles. De la faible dimension des cristallites résulte une impossibilité à obtenir aux R-X des digrammes de monocristaux. Ce sont essentiellement des digrammes de poudre qui sont réalisés. L'étude du réseau réciproque d'une particule plane montre que les nœuds sont allongés dans la direction normale au plan d'extension du cristallite. Cela met en évidence des bandes de diffraction de profil dissymétriques. Seules les réflexions (00l) qui marquent la périodicité entre les feuillets ne sont pas affectées. Le tableau I.1 donne quelques exemples de distance interréticulaires. En pratique, on étudie :

- la distance entre les feuillets sur les réflexions (00l)
- l'ensemble des autres caractéristiques sur les bandes (hk)

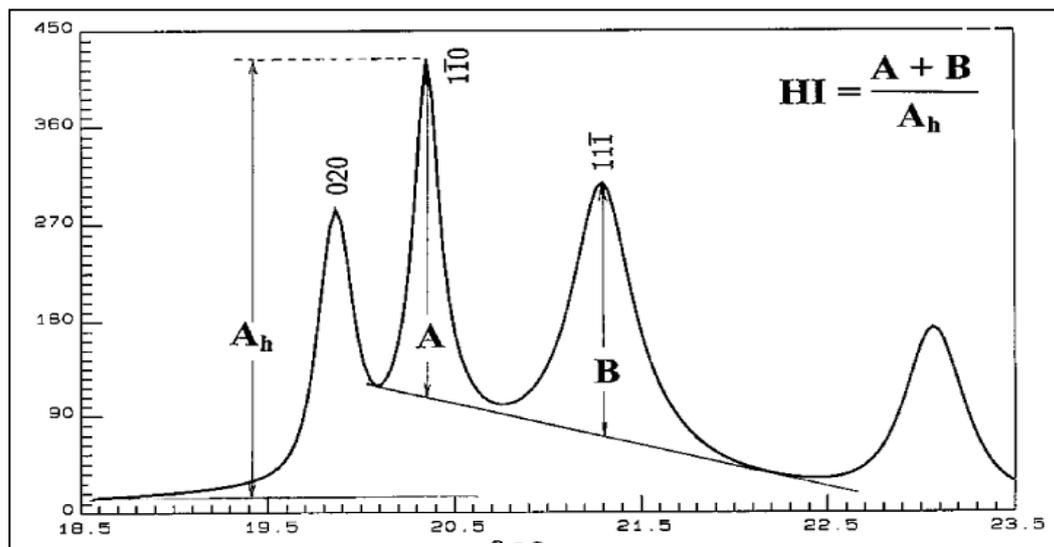
**Tableau I.1: Distance interréticulaire<sup>7</sup> des plans (00l) et intensité des raies (00l).**

Minéraux	D (001) En Å	I (00l) en %		
		001	002	003
<b>Kaolinite</b>	<b>7,15 – 7,2</b>	<b>100</b>	<b>90</b>	<b>15</b>
<b>Muscovite</b>	<b>10 – 10,05</b>	<b>100</b>	<b>55</b>	<b>100</b>
<b>Chlorite</b>	<b>14,15 – 14,35</b>	<b>70</b>	<b>100</b>	<b>50</b>

Sachant que les couches des minéraux argileux sont les mêmes dans les directions cristallographiques a et b, c'est le paramètre c qui caractérise les différents groupes minéralogiques. Il dépend de l'espace interfoliaire. Donc, l'identification des minéraux par R-X sera basée sur l'étude des positions et de l'intensité des raies caractéristiques des harmonies (00l), en particulier, les raies (001) et (002).<sup>7</sup> Le tableau I.1 indique la valeur de la distance inter réticulaire des plans 001 et celle des intensités des raies (00l) de quelques minéraux argileux. L'analyse doit aussi porter sur la position des raies secondaires si on tient compte de la complexité des différentes structures. Elle peut être compliquée par l'existence de superposition des raies et l'élargissement de certaines raies dû au faible degré de cristallinité de certains minéraux.

### ***1.2. 2 ORDRE/DESORDRE ET CRISTALLINITE DES KAOLINITES***

Les défauts à l'intérieur du réseau du feuillet (défauts essentiellement dû à des mouvements des atomes ou groupes d'atomes, à des substitutions, aux positions de vacances), se manifestent par une extension des réflexions de BRAGG. Le désordre d'empilement des feuillets a pour résultat une modulation importante du profil des bandes hk pouvant aller jusqu'à des extinctions. Une étude sur des kaolinites sous des formes très ordonnées à d'autres désordonnées montre l'influence des défauts sur l'état cristallin de ces kaolinites<sup>8, 9</sup>. Sachant que ces défauts influencent beaucoup les propriétés physico-chimiques des kaolinites, des relations empiriques ont été établies afin d'évaluer ces désordres. Elles sont basées sur l'intensité, la hauteur et la forme des pics de diffraction des bandes (hk0). Lorsque le désordre croît dans le plan (a, b), les raies correspondantes deviennent plus larges et leur intensité diminuent. Elles peuvent même constituer un ensemble sans pic distinct. HINKLEY<sup>10</sup> décrit un indice de cristallinité HI, sensible à l'ensemble des défauts présents dans le plan (a,b) et défini à partir des pics des bandes (02l) et (11l) (figure I.7) par l'expression :  $HI = (A + B)/A_h$



**Figure I.7 : Définition des paramètres A, B et  $A_h$  utilisés dans le calcul de l'indice de HINKLEY de cristallinité d'une kaolinite<sup>10</sup>**

- A et B sont respectivement des réflexions (1-10) et (11-1) par rapport au bruit de fond local des bandes (02l) et (11l).
- $A_h$  est la hauteur du pic (1-10) mesuré à partir du fond continu existant en dehors de ces bandes.

La forme et la position des pics (00l) des spectres de diffraction de la kaolinite peuvent être aussi utilisés pour estimer le nombre de défauts d'empilement suivant l'axe c. Ces réflexions sont sensibles à l'épaisseur des domaines cohérents dans la direction [001]. La position des pics (00l) et leur largeur, notamment (001) et (002), dépendent de la loi de distribution du nombre de feuillets. Il a été prouvé qu'il existe une relation entre l'évolution de l'indice de cristallinité et le nombre de défauts structuraux présents dans le plan (a, b) de différentes kaolinites à chaque fois que tous les diffractogrammes sont effectués sur le même appareil et dans les mêmes conditions<sup>11</sup>. La figure I.8 montre l'influence de ce désordre sur les réflexions (001) et (002).

Selon TCHOUBAR et al<sup>9</sup>, la position de la raie (001) est d'autant plus décalée vers les petits angles que le nombre de défauts structuraux présents au sein du minéral est élevé. Il s'agit de la diffusion aux petits angles, dont la position est centrée dans la partie centrale du diagramme, avant la première réflexion (001). Les raies deviennent moins fines lorsque le désordre augmente. On montre que l'intensité du pic central ne dépend que de la forme extérieure de la particule. La distance basale entre les feuillets de la kaolinite qui est de 7,15 Å, augmente avec le nombre de défauts d'empilement. On remarquera que pour les kaolins désordonnés, les raies (020) et (060) ont une forme étalée très caractéristique.

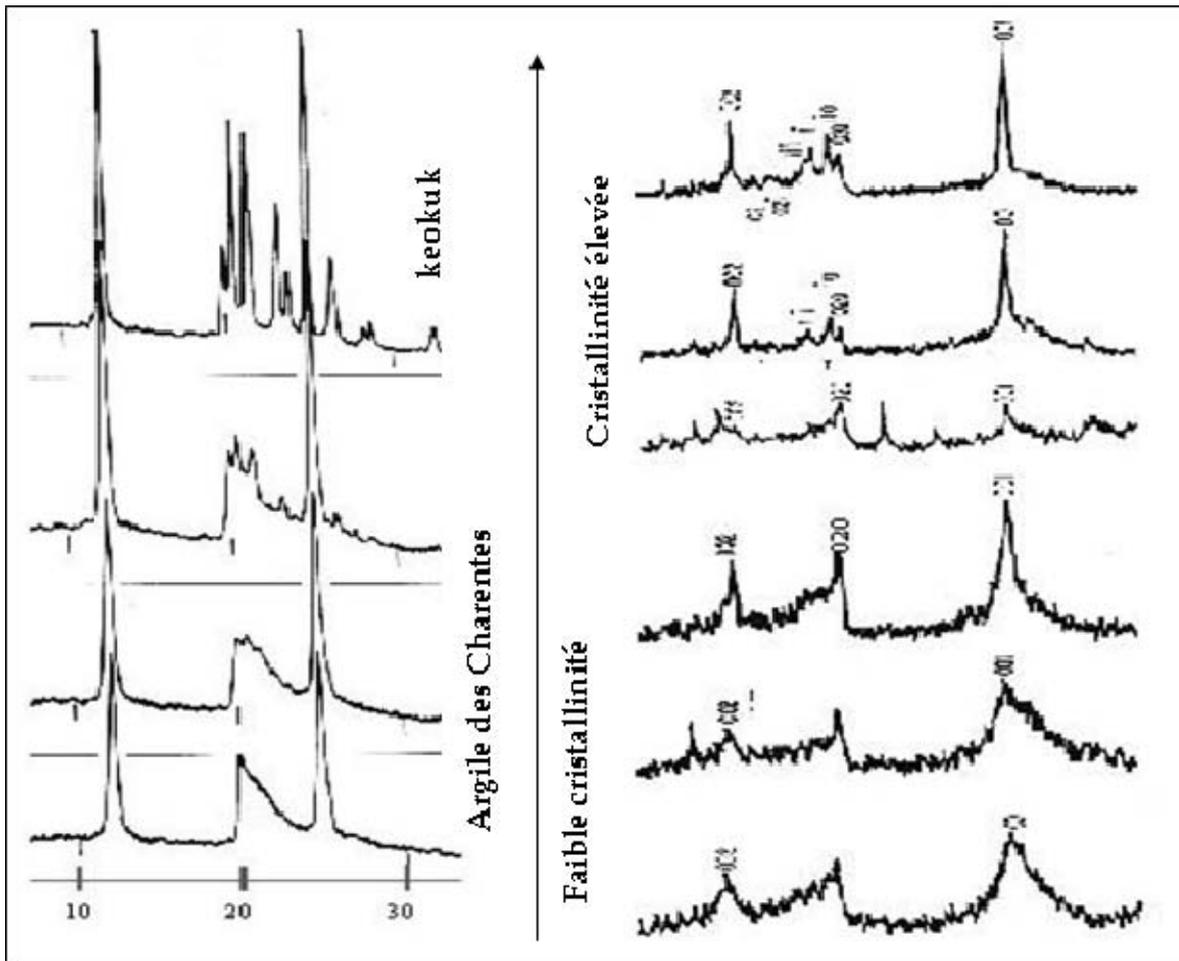


Figure I.8 : Défauts d'empilement sur la forme des raies (001) et (002) de la kaolinite<sup>12</sup>

AMIGO<sup>12</sup> a montré qu'il existe une corrélation entre la définition des bandes (02) et (11) et la largeur à mi-hauteur des raies (001) et (002). Il propose d'utiliser le critère de largeur des raies pour estimer le degré de cristallinité des kaolinites dès lors que les pics concernés sont suffisamment isolés sur le diffractogramme. La largeur de ces raies à mi-hauteur est liée au nombre de feuillets  $L$ , par domaines cohérents selon l'équation de SCHERRER :

- $\theta$  est l'angle de diffraction.
- $\beta$  est la largeur du pic après déduction de la contribution de l'appareil.
- $\lambda$  est la longueur d'onde du faisceau incident et  $K$  est égale à 0,91
- $d_{001}$  est la distance interfeuillelet qui vaut 7,15 Å pour la kaolinite.

$$L = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta \times d_{001}}$$

La figure I.9 montre des plaquettes de kaolinite caractéristique d'une structure feuilletée très ordonnée.

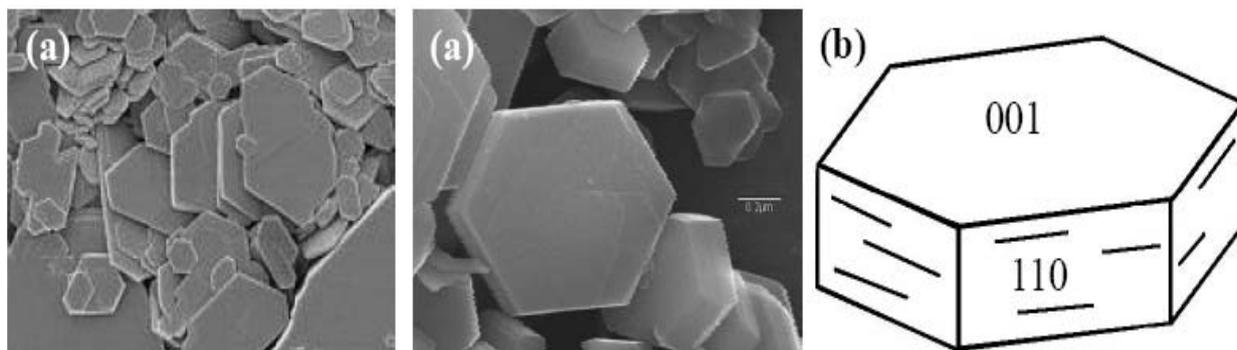


Figure I.9 : Particules de kaolinite.<sup>14</sup>

Une kaolinite est considérée comme bien cristallisée lorsque  $L = 75$  feuilletts par domaine cohérent et qu'il vaut 20 pour une illite. Certains auteurs<sup>13</sup> se sont basés sur cette méthode pour distinguer une illite, caractérisée par la relation  $0.6 \leq \Delta 2 \theta \leq 1$ , d'une muscovite qui est toujours mieux cristallisée avec  $\Delta 2 \theta = 0,2$ .

### I.2.3 Cristallinité des phases micacées

La cristallinité des minéraux du groupe des micas a une influence importante sur leur décomposition thermique<sup>15</sup>. Une structure bien ordonnée est stable à haute température. Là aussi, le désordre sera estimé à partir de la mi-hauteur de la largeur des (002) et (004). Comme pour la kaolinite un nombre  $L$  de feuilletts peut être calculé par domaines cohérents, à partir de l'équation de SCHERRER. La valeur de  $L$  est d'environ 20 pour une illite bien cristallisée.

## I.3. COMPOSITIONS CHIMIQUES ET MINÉRALOGIQUES DES ARGILES KAOLINITIQUES

La kaolinite est le minéral principal constituant le kaolin. Elle est souvent associée à d'autres minéraux. La présence de quartz, de micas et d'impuretés diverses en de très faibles proportions (différents oxydes) est systématique. La variation de compositions chimiques d'une argile à une autre correspond souvent à des propriétés et des comportements très différents de chacune. La quantité des minéraux de micas, feldspaths, carbonates peut être estimée à partir des teneurs en alcalins et/ou en alcalino-terreux. Elle influe sur la température d'apparition de la phase liquide, sans affecter la teneur en  $Al_2O_3$ . Les teneurs en oxydes de fer et titane sont également importants car elles agissent sur la couleur du produit après cuisson.

## I.4. MINÉRAUX ASSOCIÉS AUX ARGILES KAOLINITIQUES

- **Oxydes et hydroxydes de fer**

Le fer présent dans le kaolin est essentiellement sous forme d'oxyhydroxyde et/ ou d'oxyde. Le tableau I.2 indique les différentes formes de fer dans les kaolins. Ces espèces minérales se

transforment en toujours en hématite après traitement thermique ou à se combiner partiellement avec les phases silico-alumineuses majoritaires. L'influence et la présence de ces minéraux sur la mullitisation des kaolins a été étudiées<sup>16, 17, 18</sup>.

**Tableau I.2 : minéraux ferreux<sup>17</sup>**

Nom	Goethite	Lépidocrite	Akaganéite	Magnétite	Maghémite	Hématite
Formule	FeOOH $\alpha$	FeOOH $\gamma$	FeOOH $\beta$	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> $\gamma$	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$
Raies Principales	4,18 (100) 2,45 (50)	6,26 (100) 3,29 (90)	3,31 (100) 7,40 (85)			

- **La silice**

La silice se rencontre essentiellement sous forme de quartz dans le kaolin. Les particules de la silice sont beaucoup plus grosses que celle des particules argileuses (de 20 à 60  $\mu\text{m}$ ). Elles contribuent énormément à la résistance mécanique des pièces crues. La forme sous laquelle se trouve la silice conditionne les propriétés thermiques de céramiques silicatées. Le quartz et la cristobalite (qui est une forme polymorphique du quartz) n'ont pas la même influence sur la dilatation thermique des matériaux qui les contiennent. Le quartz est souvent à l'origine d'une détérioration des propriétés mécaniques des produits finis du fait de leur brusque variation de dimensions associée à la transformation réversible<sup>20</sup>. De nombreux travaux<sup>7</sup> ont montré que le quartz grossier réagit peu au dessous de 1250°C. En outre, la morphologie particulière des grains de quartz, reconnaissables à leur forme anguleuse, est conservée jusqu'à 1200°C.



La transformation en cristobalite s'avère être moins dommageable que celle associée au quartz pour le produit fini.



## I.5. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DES SUSPENSIONS DE KAOLIN

La structure en plaquette, la nature physico-chimique de la surface des argiles kaolinitiques leur permettent de former avec l'eau des suspensions colloïdales et des pâtes plastiques<sup>21</sup>. (Figure I.10). Les faces latérales portent des groupes  $-\text{SiOH}$  ou  $-\text{AlOH}$ , susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu.

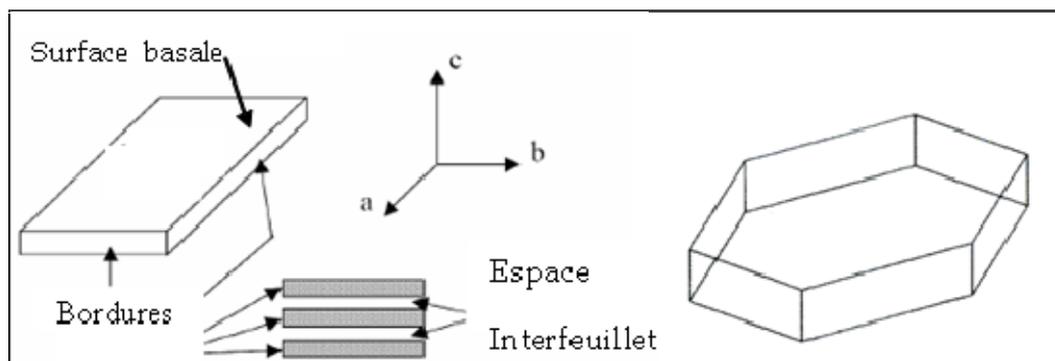


Figure I.10 : Schéma de l'empilement de feuillets d'argile, indiquant les surfaces basales, les bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets.

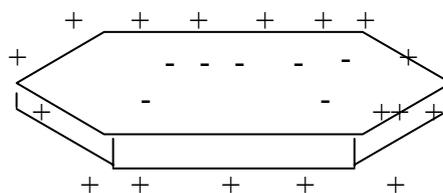
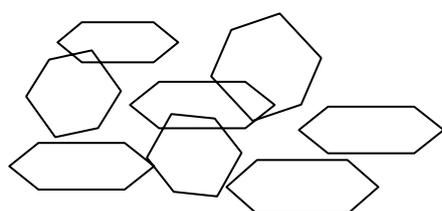
### I. 5. 1 IMPORTANCE DES SUSPENSIONS DANS L'INDUSTRIE

Les propriétés des argiles en présence de l'eau sont à la base du développement de beaucoup d'industries<sup>21, 22, 23, 24</sup>. Elles ont une plasticité très appréciable, un faible retrait au séchage, une absence de gonflement interfoliaire. Elles ont la capacité de créer des pâtes déformables (pâtes plastiques, suspensions). Les procédés de préparation par coulage nécessitent inmanquablement l'écoulement de la matière. Il est donc nécessaire de connaître son comportement pour déterminer les forces à mettre en jeu.

### I. 5.2 COMPORTEMENT DES ARGILES DANS L'EAU

Les particules d'argiles sont hydrophobes, donc peu d'affinité pour l'eau. Elles forment des suspensions colloïdales résultant d'un processus aqueux<sup>19-25</sup>. Les charges électriques se développent à leur surface. Elles peuvent se comporter de deux façons différentes, en fonction de leur charges électrostatiques superficielles : soit s'attirer, soit se repousser<sup>26</sup>. Le comportement rhéologique des suspensions minérales peut être contrôlé par la connaissance de la force d'interaction particule – particule. A l'état défloculé, les forces d'attractions entre les particules sont neutralisées : elles ne sont plus attirées les unes vers les autres et la viscosité est donc relativement faible. En règle générale, dans un environnement acide, les particules d'argiles s'attireront et cet état est dit "floculé". Dans un environnement alcalin, les particules se repousseront et cet état est dit "défloculé". Figures I.11.

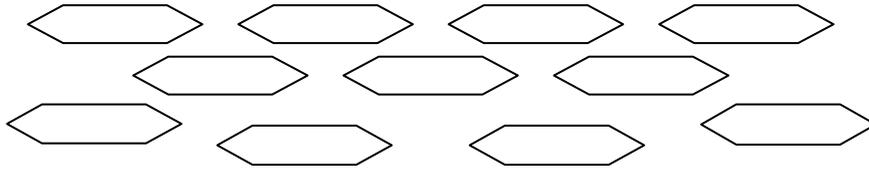
#### Etat floculé (a): environnement acide



Charges positives et négatives des particules d'argiles

**Etat défloculé (b): environnement alcalin**

Dans l'eau brute, les particules colloïdales sont généralement chargées négativement et se repoussent mutuellement.



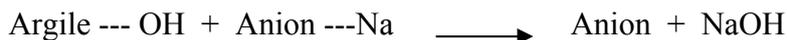
**Figure I.11 : Particules de kaolinite flocculées (a), défloculées (b).**

La kaolinite est un minéral de type 1 :1, c'est à dire, un phyllosilicate composé d'une couche tétraédrique  $(Si_2O_5)^{2-}$  et d'une couche octaédrique  $(Al_2(OH)_4)^{2+}$  constituant les deux faces des plaquettes<sup>25</sup>. En milieu aqueux, selon les uns<sup>19</sup>, les faces des phyllosilicate présenteraient des charges de signes opposés et, selon les autres<sup>27, 28</sup> seraient toutes les deux chargées négativement du fait de substitutions isomorphiques de  $Si^{4+}$  par  $Al^{3+}$ <sup>28</sup>. Les charges positives étant alors concentrées sur la tranche des plaquettes. Les attractions coulombiennes entre les charges négatives des plaquettes et les charges positives d'un composé (de fer par exemple) présent sous forme de petits nodules, assureraient la cohésion entre les deux matériaux<sup>29</sup>.

**1.5.2.1 Capacité d'échange**

Elle est due soit au remplacement d'ions dans la structure, soit aux phénomènes de bordure<sup>1</sup>.

- Capacité liée aux substitutions isomorphiques : La juxtaposition des ions oxygènes crée une charpente dans la structure des minéraux argileux, laissant des cavités de tailles variables. Des cations de valences diverses peuvent se substituer, à la seule condition qu'ils aient un diamètre convenable. La substitution d'un ion de valence  $n+ 1$ , par un ion de valence  $n$ , peut engendrer un déficit de charge et vis versa. C'est une capacité liée aux substitutions isomorphiques.
- Fixation des anions : Bien que le phénomène de fixation des cations soit général, il existe aussi le phénomène d'échange d'anions schématisé comme suit :



Ce phénomène semble comparable à la fixation des cations, mais en fait, seul certains anions sont fixés. Avec des minéraux purs, seuls les anions polyfonctionnels sont adsorbés : exemples le cas des polyélectrolytes.

- La capacité d'échange liée aux phénomènes de bordure : elle se produit à chaque fois que qu'un cristal est brisé : les valences dans le plan de rupture ne sont plus satisfaites et des

charges opposées viennent équilibrer l'ensemble. La première possibilité liée aux phénomènes de bordure se situe au niveau des couches tétraédriques.

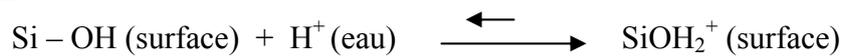
Dans une telle situation, une molécule d'eau s'hydrolyse, l'hydrogène se fixe sur l'oxygène lié au silicium et l'hydroxyl OH<sup>-</sup> se fixe sur le silicium non saturé, ce qui fait que l'on trouve deux SiOH à la limite d'une couche tétraédrique. Les ions H<sup>+</sup> peuvent se trouver remplacés par dans un milieu suffisamment basique : d'où la capacité d'échange cationique CEC. L'autre possibilité se situe au niveau des couches octaédriques où les liaisons Al<sup>3+</sup> peuvent être perturbées. A ce niveau, la situation est délicate car chaque Al<sup>3+</sup> est entouré de six oxygènes et les liaisons existantes ne représentent qu'une demi-valence positive. Selon la valeur du pH, l'une des configurations suivantes peut apparaître. Au niveau de la couche octaédrique et en fonction du pH du milieu, apparaît la possibilité d'une fixation des cations, (c'est à dire la création d'une capacité de fixation d'anions).

***1.5.2.2 localisation des charges électriques à la surface des particules de kaolin***

- Charges surfaces latérales (les bords). Trois points importants sont à l'origine des charges à la surface latérales des particules de kaolin :

Le premier est que les faces latérales des particules de kaolin peuvent avoir deux sites d'adsorption SiOH et AlOH. Le second est que les ions H<sup>+</sup> et OH<sup>-</sup> sont des ions déterminant du potentiel. En troisième point, c'est qu'en fonction du pH, on voit apparaître des charges positives ou négatives.

En milieu acide :



L'équilibre est du type :



En milieu basique :



L'équilibre est du type :



Les équilibres (1) et (2) peuvent être réduits en substituant (2) dans (1), donnant l'équation (3) :



A cette équation, correspond une constante d'équilibre  $K$  dépendant des activités des ions et de la variation d'énergie libre  $\Delta G_0$  :

$$K = \frac{a(\text{MOH}_2^+)}{a(\text{MO}^-) * a^2(\text{H}^+)} = \exp \left[ \frac{-\Delta G_0}{RT} \right] \quad (5)$$

Il existe une valeur du pH ( $\text{pH}_0$ ) pour laquelle la densité d'adsorption des ions  $\text{H}^+$  sur le solide est égale à celle des ions  $\text{OH}^-$ , c'est le point de charge nulle, ceci en l'absence d'ions spécifiquement adsorbés dans la solution. Les activités de  $\text{MOH}_2^+$  et de  $\text{MO}^-$  sont alors égales et on a :

$$K = \frac{1}{[a(\text{H}_0^+)]^2} \quad \text{et} \quad \text{pK} = 2 \text{pH}_0$$

La connaissance du pH au PCN permet de déterminer les domaines correspondant à des charges positives avec  $\text{pH} > \text{pH}_0$  et négatives avec  $\text{pH} < \text{pH}_0$  de la surface de MOH.  $\text{pH}_0$  est appelé le point de charge nulle<sup>30</sup>. Les surfaces des particules de kaolin présentent deux types de site d'adsorption : SiOH et AlOH dont les points de charge nulle (PCN) ont des valeurs différentes : 2 à 3 pour la silice et 9 pour l'alumine. En conséquence, les particules présentent des charges uniquement positives lorsque le pH est inférieur à 2 – 3, des charges positives et négatives entre  $\text{pH} = 3$  et  $\text{pH} = 9$ , et des charges uniquement négatives lorsque le pH est supérieur à 9. VAN OLPHEN<sup>31</sup> a déduit que le PCN des particules de kaolin est une moyenne des PCN des différents oxydes. Il est par conséquent, égal à 6.

**Remarque :**

Il ne faut pas confondre PCN, point de charge nulle et point Isoélectrique PI. Le point isoélectrique est une valeur du pH pour laquelle le potentiel zêta est nul. Cela ne signifie pas que l'on a une charge de surface nulle, mais que l'on a autant de charges positives que de charges négatives sur les surfaces du minéral. Le point Isoélectrique est déterminé par zétamétrie. Le PCN par contre, est déterminé à partir de dosages potentiométriques : c'est une valeur de pH pour laquelle la densité d'adsorption des ions  $\text{H}^+$  sur le solide est égale à celle des ions  $\text{OH}^-$ . Charges de surfaces basales (les faces) : les surfaces basales portent des charges négatives de substitutions dans les couches octaédriques et tétraédriques.

***1.5.2.3 Théorie de la double couche/potentiel zêta***

Dans les suspensions colloïdales le rapport surface/volume est élevé et les phénomènes de surface sont importants<sup>32</sup>. La stabilité de la suspension colloïdale repose sur l'existence de forces répulsives de nature électrostatique. Dans la théorie de la double couche, en général, la

particule est chargée négativement et une couche fixe d'ions positifs l'entoure (la particule se déplace avec cette couche).

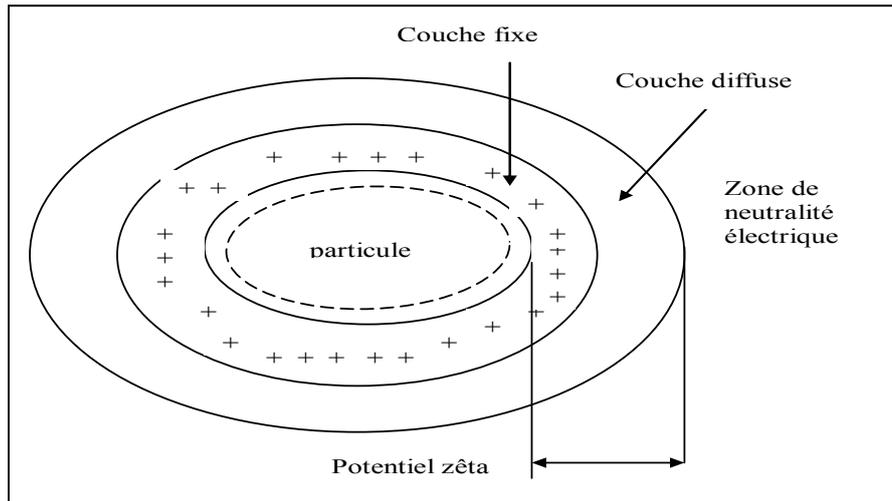
En s'éloignant, dans une couche diffuse, le potentiel décroît pour atteindre la neutralité dans la masse de la solution<sup>33</sup>. Le potentiel zêta est égal à la différence de potentiel entre les frontières de la couche diffuse. Dans ce milieu, les charges de surface peuvent avoir trois origines différentes<sup>34</sup>:

- Un déficit ou un excès de charge structural au sein du réseau dû soit à un défaut, soit au remplacement d'un ion par un autre de valence différente, soit à la présence d'un ion interstitiel.
- L'apparition de charges additionnelles en bordure des cristaux, aux endroits de fracture. Ces charges proviennent du manque de compensation des valences positives et négatives des éléments à la surface du réseau.
- L'apparition de charges superficielles par l'hydratation en surface des particules dont le signe peut changer en fonction du mode opératoire.
- L'adsorption spécifique d'ions à la surface des particules.

Il apparaît un équilibre entre les ions dissous et les ions de surface. Pour préserver l'électroneutralité de la suspension, les charges de surface des particules sont compensées par des charges de signe contraire du côté de la solution électrolytique. La double couche électrochimique dont la structure et l'évolution du potentiel électrique en fonction de l'éloignement de la particule sont décrites par divers auteurs<sup>35-37</sup> est représentée dans les Figures I.12 et I.13.

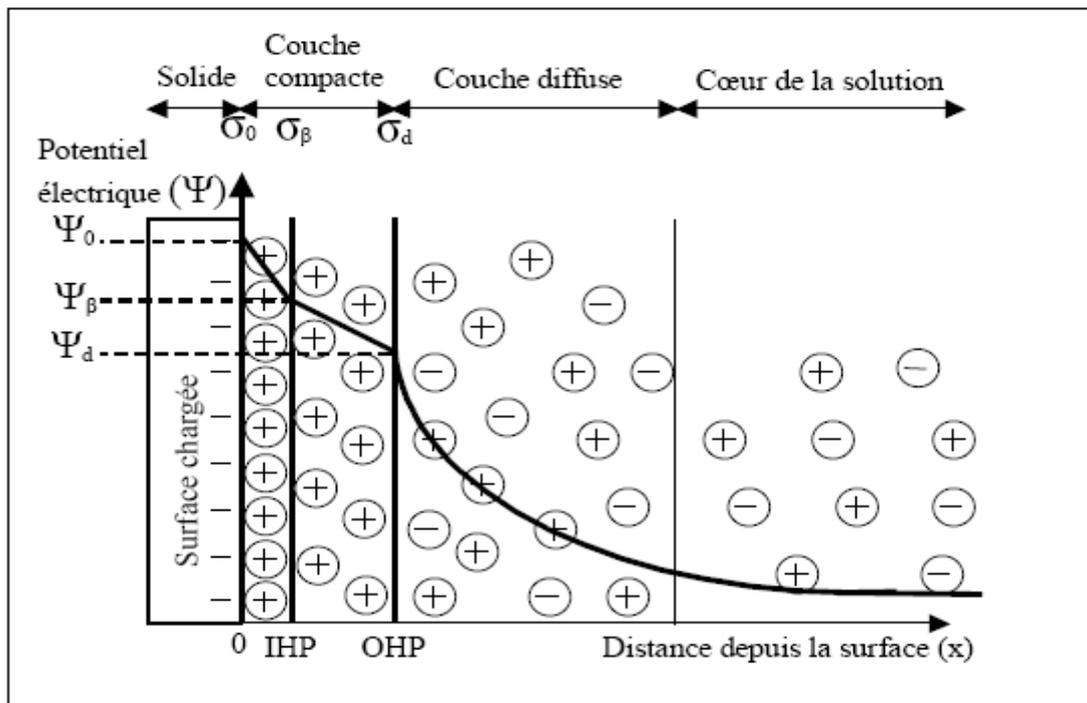
Une couche compacte souvent composée d'ions  $\text{OH}^-$ : les ions attirés et adsorbés électrostatiquement se disposent suivant une couche mono ionique au plan de moindre approche. Ce plan est le lieu des centres électriques des ions adsorbés. La distance entre la surface et le plan de moindre approche est fonction du diamètre de l'ion et vaut 2 à 3 Å en moyenne.

Une 2<sup>ème</sup> couche diffuse (dite Gouy-Chapman) est moins compacte, composé d'ions  $\text{H}^+$ . Elle est séparée de la surface de la particule par la couche compacte. Dans la couche compacte le potentiel décroît linéairement, au-delà il suit une loi exponentielle. Lorsque la molécule se déplace, elle entraîne avec elle une couche d'eau orientée et chargée positivement. La différence de potentiel entre la limite de cette couche (plan de glissement) et la solution est appelée potentiel zêta et noté  $\xi$ . Pour les suspensions diluées on peut assimiler  $\xi$  et  $\psi$ , c'est souvent le cas des suspensions céramiques.



**Figure I.12 : Modèle de la double couche**

Un potentiel nul entraînera une absence complète de force de répulsion avec une aptitude de celles-ci à s'agglomérer les unes aux autres. Pour obtenir une suspension de particules très bien dispersée et stable, il faut que le potentiel soit élevé, de l'ordre de 30 à 35 millivolts. Cette configuration révèle deux sortes d'eau : une eau liée à surface de la micelle et une eau libre de coefficient de viscosité normal. L'épaisseur de la couche d'eau liée varie de quelques dizaines à quelques centaines d'Angstrom.



**Figure I.13 : Représentation schématique de l'interface oxyde-solution et variation de la distribution des charges et du potentiel électrique.**

Dans la double couche, le potentiel ( $\psi$ ) décroît d'une manière linéaire entre les armatures comme dans le cas de tout condensateur, ensuite, le potentiel continuera à décroître suivant

une loi exponentielle. Il est entièrement déterminé par un équilibre thermodynamique d'adsorption.

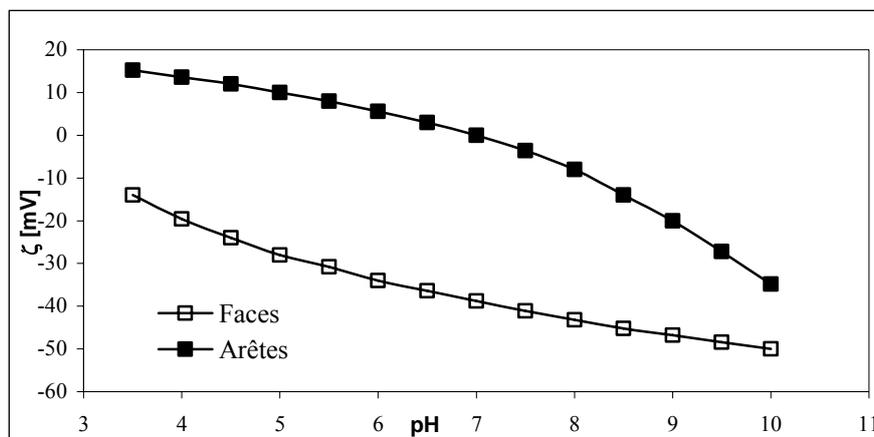


Figure I.14 :  $\zeta$  potentiel des bordures et faces des particules de kaolin<sup>36</sup>.

La croissance de la mobilité<sup>38-40</sup> des particules, due à la compression de la couche diffuse ionique est importante dans les suspensions floculées. Une addition de cations rendra le potentiel plus positif et un ajout d'anions le rendra plus négatif. Il existe donc pour chaque ion une concentration pour laquelle le potentiel de surface est nul. C'est le point de charge nulle (PCN). A l'état floculé, les attractions électrostatiques regroupent les particules. Part conséquent, la viscosité est relativement élevée. Les interactions<sup>41-45</sup> bord (+) / face (-) dans les suspensions de kaolinite sont importantes, du fait de leur épaisseur comme le montre la figure I.14. Le rapport entre le diamètre / épaisseur des particules est assez faible<sup>41</sup>.

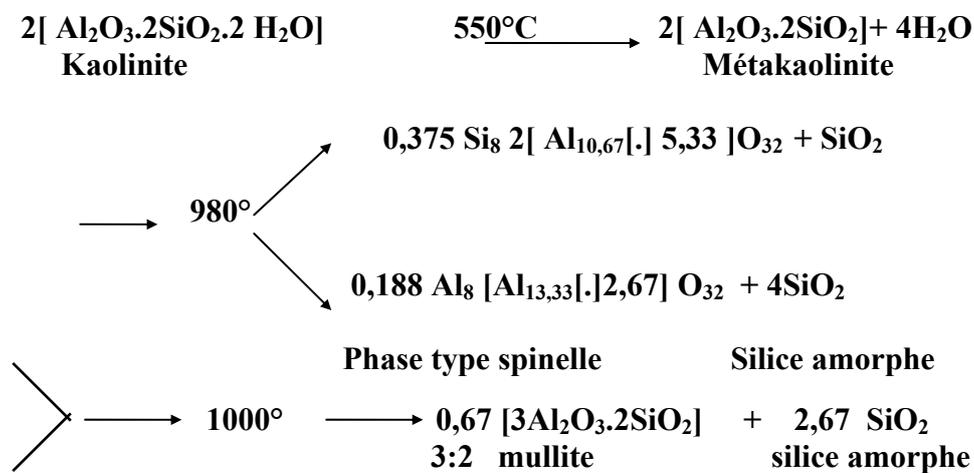
## I. 6. MULLITISATION DU KAOLIN

- Séquences des transformations des phases de la kaolinite à la mullite

Le traitement thermique du kaolin ou plus exactement de la kaolinite fait apparaître les séries de réactions kaolinite  $\longrightarrow$  mullite qui sont en controverse par rapport à la nature d'une phase intermédiaire, à la manière dont la métakaolinite se transforme en structure cristalline et à la chimie de la phase type spinelle et enfin la composition de la mullite avec une question : est-ce que la composition 3:2 existe dès le début ou est-ce que la quantité de Al et Si dans la mullite change au fur et à mesure que la température augmente.<sup>45-48</sup> Les raisons principales des controverses quand à ces séries de réactions, sont l'état amorphe de la métakaolinite détectées par la D.R.X, la nature des phases type spinelle. Ces dernières sont connues pour être Al-Si-spinelle ou Al spinelle. Elles sont difficiles à déterminer à cause de leur très faible taille. Les réactions proposées par l'exotherme à 980°C, ont été confirmées comme étant une

décomposition<sup>46</sup> de phases type spinelle de silice amorphe et de mullite. Les séquences de ces réactions sont les suivantes :

- Des résultats obtenus par ATD montrent que la kaolinite ne se décompose en métakaolinite<sup>49</sup> qu'à partir d'une température d'environ 400°C - 630°C.
- La diffraction de rayons X sur des échantillons de métakaolinite ne donnerait pas de diffraction distincte, indiquant leur nature amorphe, alors que la diffraction d'électrons démontre qu'il reste encore quelques caractéristiques de cristallinité : un ordre à courte distance est conservé, alors que l'ordre à plus longue distance est détruit.



• **Phase métakaolinite**

La déshydroxylation perturbe le feuillet AL(O,OH) octaédrique mais, n'a pas d'effet sur le feuillet SiO<sub>4</sub> tétraédrique. On suppose que les hydroxydes externes sont dans un environnement plus actif, alors que les Hydroxydes internes sont dans un environnement protégé. Donc les hydroxydes externes des feuillets octaédriques sont plus facilement éliminés par traitement thermique que les hydroxydes internes. Les hydroxydes restants jouent un rôle important, en supportant toute la structure de la métakaolinite avec des feuillets tétraédriques. Ceci peut expliquer pourquoi la diffraction d'électron est possible même à 920°C. Ainsi 10% des hydroxydes restent dans la métakaolinite<sup>49, 51</sup>.

• **Les phases type spinelle**

La phase de type spinelle<sup>46</sup> apparaît à 920°C et persiste jusqu'au moins 1150°C. Cette phase est connue comme se formant en même temps qu'apparaît la mullite. Cependant, dans les nouvelles données de diffraction d'électrons, la phase type spinelle apparaît avant la phase mullitique, juste avant que le pic exothermique ne soit observé et montre une symétrie de type

pseudo-hexagonale avec une orientation préférentielle vers la structure parent, de la kaolinite, comme expliquée auparavant<sup>52</sup>.

- **Phase de mullite**

La mullite commence à se former<sup>54</sup> dès 940°C, mais ne comporte aucune relation cristallographique avec la phase de type spinelle, ou la métakaolinite. La taille de la mullite est inférieure à 10 nm, au début jusqu'à une température de 1100°C, puis elle augmente brusquement dès 1200°C. La phase spinelle ne demande pas la destruction de la métakaolinite<sup>54</sup>. La croissance du germe de la mullite est retardée pendant une période, ce qui probablement est due à la coexistence de la mullite avec la phase type spinelle surtout que les deux phase ont besoin d'un supplément de Si à partir de base silicique amorphe dans la structure pour leur croissance.

- **Phase de SiO<sub>2</sub>**

La phase de SiO<sub>2</sub> est reliée à la décomposition de la métakaolinite<sup>54, 55</sup>. La séparation entre les feuillets tétraédriques et les feuillets octaédriques pourrait la rendre possible et former des quantités de silice amorphe. Ce point de vue est appuyé par le fait que les pics de diffraction de la métakaolinite s'affaiblissent à 940°C, que le centre du bruit de fond change de 23,20 à 21,5° (2 θ). Ceci est identique avec la silice amorphe dans les échantillons de la D.R.X. La phase cristalline de SiO<sub>2</sub> cristobalite, commence à se former des 1200°C, ce qui correspond à la température où la phase type spinelle disparaît.

- **Les phases secondaires d'impuretés dans la mullite**

La mullite générée par les minéraux du kaolin, après traitement thermique contient inévitablement des phases secondaires d'impuretés spécialement celles de métaux alcalins (K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O) et oxydes (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>). La présence de ces phases résiduelles<sup>56-58</sup> d'impuretés favorise l'apparition de phases liquides à des températures inférieures à celles de l'eutectique des systèmes Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>. Exemple dans le cas du système Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O, la phase liquide apparaît dès 985°C. Sachant que la présence de phase liquide joue un rôle dans le comportement mécanique de la mullite, il est important que ce phénomène soit minimisé.

## **I. 7 LA MULLITE**

Le seul gisement de mullite existant, celui de l'île de Mull, a donné son nom au minérale. La mullite commerciale préparée à partir de kaolin, par simple traitement thermique, peut être obtenue à grande échelle (industrielle) à des températures comprises entre 1400°C et 1500°C, n'est pas onéreuse, ni polluante. Un autre moyen<sup>59</sup> est celui utilisant un mélange de kaolin et

d'alumine. La mullite commerciale n'est pas homogène. La mullite synthétique préparée avec les méthodes modernes basées sur les solutions : (méthode sol-gel)<sup>60-61</sup>, (méthode hydrothermal)<sup>62</sup> est d'une haute pureté chimique et une très faible granulométrie. Ces derniers moyens de production sont chers, et génèrent de grandes quantités de résidus polluants.

### I. 7. 1 COMPOSITION ET MORPHOLOGIE DE LA MULLITE

La mullite est orthorhombique<sup>63</sup>. Elle est dans le groupe spatiale Pbam. Pour une composition stœchiométrique, sa maille élémentaire a pour dimensions :

$$a = 7,5440 \text{ \AA} \quad - \quad b = 7,680 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 2,885 \text{ \AA}$$

Une projection dans la direction [001] de la maille élémentaire idéale est schématisée comme suit (figure I.15). La mullite est constituée de chaînes d'octaèdres  $AlO_6$  aux sommets et aux centre de cette maille, parallèles à l'axe C, reliées par des chaînes de tétraèdres  $(Al, Si)O_4$ .

La mullite a un défaut de structure qui allie une non stœchiométrie et une composition moyenne pouvant aller de la formule  $3Al_2O_3.2SiO_2$  à la formule  $2Al_2O_3.SiO_2$ . (Notée communément 3:2 et 2:1). Une augmentation de la solubilité de  $Al^{3+}$  peut être obtenue par la substitution de un  $Si^{4+}$  et l'élimination d'un oxygène dans le tétraèdre  $(Al, Si)O_4$ , laissant une vacance en oxygène résumé comme suit:  $2 Al^{3+} + O^{2-} = 2 Al^{3+} + [O]$

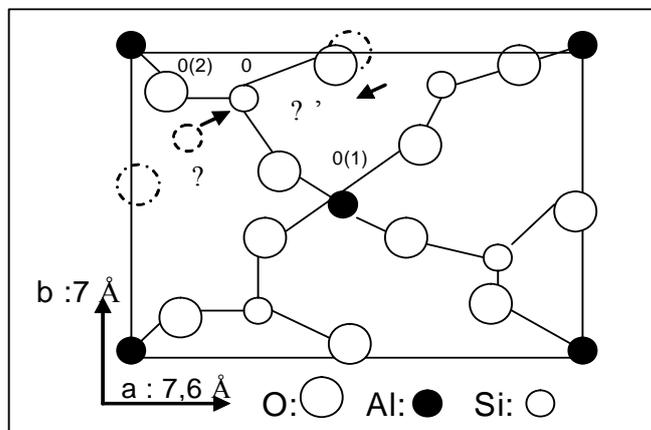


Figure I.15 : projection de la maille élémentaire idéale de mullite<sup>64</sup>.

Le changement dans la solubilité est associé à un changement des paramètres de la maille. Les valeurs de a, de c augmentent mais jusqu'à une certaine limite. La valeur de b reste approximativement constante. Les vacances d'oxygènes<sup>66</sup> dans la mullite peuvent être à des degrés variables, ce qui a donné lieu à des études systématiques afin de déterminer les conditions de process pour promouvoir la formule la plus stable de la mullite. Cette dernière paraît être favorisée par la présence d'une grande quantité d'alumine<sup>65</sup>.

I. 7. 2 EQUILIBRE DE PHASE ET SOLUBILITE

L'équilibre de phase du système  $Al_2O_3 - SiO_2$  est illustré par la figure I.16. La mullite est le seul composé présent de ce système. AKSAY et PASK (1975)<sup>66</sup> ont tracé un diagramme en examinant la zone de réaction entre les couples de diffusion des cristaux singuliers d' $Al_2O_3$  et un aluminosilicate vitreux. En supposant le métakaolin assimilable aux amorphes homogènes considérés par Aksay et Pask, il est possible d'interpréter les modifications d'énergie dégagée au cours de la transformation exothermique.

Lorsque le mélange est amorphe, il apparaît une large zone de démixtion dans le domaine de composition compris entre silice et mullite. La composition du métakaolin, représentée par le point K, est située à l'intérieur du domaine de démixtion, plus particulièrement dans la zone où un comportement de type spinodale est susceptible d'être observé à basse température. Les points A et B correspondent aux compositions limites de la zone de démixtion et C et D aux limites du domaine où un comportement spinodale est possible. K correspond ici à la composition du métakaolin.

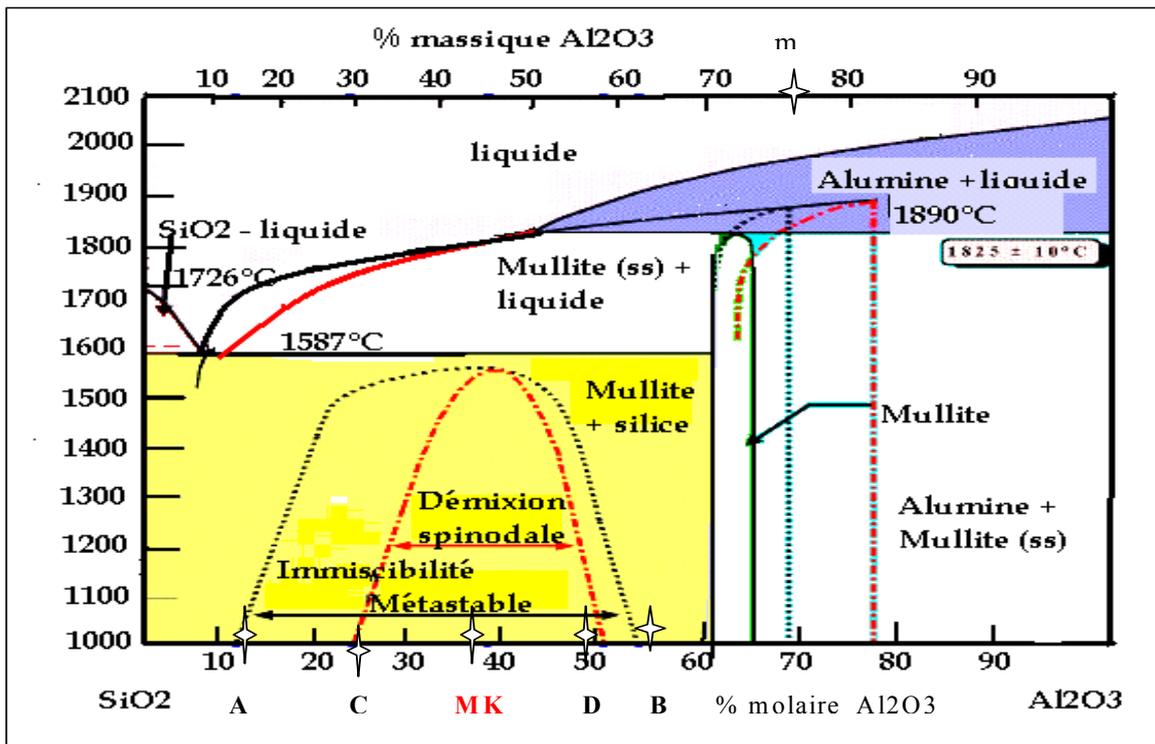


Figure I.16 : diagramme de phase d'Après AKSAY et PASK<sup>68</sup>

Ainsi, une vitesse de chauffe lente et une calcination prolongée à 900°C, qui permettent une évolution progressive vers un état plus stable, doivent favoriser la démixtion spinodale du métakaolin. Sa composition doit alors fluctuer entre des zones enrichies en aluminium et des

zones enrichies en silicium. En revanche, un traitement thermique rapide doit limiter cette démixtion spinodale.

Considérons l'hypothèse selon laquelle le phénomène exothermique est associé à une brutale démixtion des compositions, comprises entre C et D, en deux domaines, plus stables, de composition correspondant aux points A et B (figure I.15). A masse de matière constante, la réorganisation structurale associée à cette brutale transition est alors d'autant plus conséquente que la démixtion spinodale aura été incomplète, c'est-à-dire que les domaines concernés ont une composition éloignée de C et/ou de D. Les diminutions concomitantes d'enthalpie et d'entropie associées au phénomène exothermique seraient donc d'autant plus importantes que la montée en température du métakaolin est rapide et que la diffusion en son sein est lente (rôle de l'ordre, influence des impuretés).

Cette interprétation, qui associe le phénomène exothermique à une démixtion au sein du métakaolin plutôt qu'à la formation de germe de mullite et/ou de phase de structure spinelle, permet d'expliquer l'absence de corrélation simple entre la chaleur dégagée pendant la transformation structurale et la nature, la quantité de phase cristallisée détectée à 1000°C. Elle permet aussi de rendre compte de l'évolution de morphologie du matériau entre 910 et 990°C.

## **I.8. FRITTAGE DES CERAMIQUES**

Le frittage peut être défini comme le phénomène<sup>67</sup> qui permet de passer d'un compact de poudre à un produit dense sous l'effet d'un traitement thermique. Ce processus s'effectue par le biais de divers mécanismes de transport de matière qui varient d'un composé à un autre sous l'effet du cycle thermique utilisé. Au cours du frittage les réactions et les transformations se font entre phases solides ou entre phases solides et liquide plus ou moins fluide, dans le corps soumis à un cycle thermique (avec un régime fonction de la montée en température, du temps de maintien à température maximale, et du refroidissement), qui lui confère ses nouvelles caractéristiques. Des mécanismes de transport de matières sont susceptibles d'intervenir durant le frittage.

- **Frittage en phase solide**

Les différentes étapes du frittage en phase solide, sont généralement résumés comme suit :

- Etat initial

Diffusion des espèces en surface des grains

Arrondissement des surfaces de grains

Formation des joints de grains

La porosité reste ouverte et importante

- Etat intermédiaire

Réduction de la taille des pores ouverts et de la porosité  
 Diminution du volume poreux  
 Grossissement lent des grains  
 Fermeture progressive de la porosité  
 Concentration des pores aux intersections des joints de grains

- Etat final

Grossissement anormal des grains  
 Les pores intragranulaires ne sont pas réduits.

- **Frittage en présence de phase liquide**

L'étape de préfrittage des mélanges de matières premières minérales est importante jusqu'à 950°C. A haute température, la présence de fondants (composés de sodium, potassium.....) fait apparaître une phase liquide dont la composition et les propriétés peuvent évoluer avec la température et le temps du fait de divers facteurs dont la dissolutions des grains. Une très faible quantité de liquide ( $\leq 1\%$  vol) suffit pour activer la densification lorsqu'elle est répartie de façon homogène. Le liquide favorise la réorganisation des grains (lubrification et effet capillaire) et la mobilité des pores (diffusion de gaz aisée). Lorsque du matériau se dissout dans la phase liquide (c'est le cas dans de nombreux produits argileux), le flux de transport de matières dépendent des caractéristiques de la phase liquide. La dissolution a lieu de préférence dans les zones à fortes courbures (arêtes vives et petits grains). De nouvelles phases peuvent apparaître par recristallisation. Mais, ils ne favorisent pas tous la densification des matériaux traités. Tableau I.2.

**Tableau I.2 : Mécanismes de frittage et densification**

Mécanisme	Densification
Diffusion en surface	Non
Diffusion aux joints de grains	Oui
Déformations plastiques	Oui
Diffusion en volume	Oui
Flux visqueux	Oui

La densification est caractérisée par une élimination progressive de la porosité qui se traduit par une diminution du volume global caractérisée par un retrait en dilatométrie. Ce type de retrait est purement lié à la densification du matériau étudié, ce qui n'est pas toujours le cas des autres retraités observés en dilatométrie, d'où la complémentarité de ces deux techniques

## I.9. CONCLUSION

Les minéraux argileux sont des silicates plus ou moins hydratés, structurellement constitués par un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiens. La plupart de ces minéraux sont des produits issus de la transformation sous l'influence de processus physiques et chimiques de silicates primaires. Les kaolins constituent une classe à part parmi les argiles kaolinitiques dans ma mesure où le minéral majeur qu'ils contiennent, la kaolinite, présente peu de substitutions cationiques. Les minéraux qui leur sont associés fréquemment, comme le quartz, les micas sont bien connus. L'étude réalisée dans ce mémoire concerne les transformations du kaolin de Tamazert. Il renferme des impuretés et présente des défauts structuraux susceptibles d'influencer son évolution pendant le traitement thermique, ainsi que les propriétés des produits finis. Il s'agira de mieux comprendre ses transformations au cours du traitement thermique.

## I. 10. BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> CAILLERE.-HENIN-RAUTUREAU. Minéralogie des Argiles : Structure et Propriétés Physico-Chimiques. Tome 1. pp113. Ed MASSON 1982.
- <sup>2</sup> CAILLERE. S. – HENIN. S. – RAUTUREAU. M ; Minéralogie des Argiles : Classification et Nomenclature ; pp 19-44. Tome 2. Ed MASSON 1982.
- <sup>3</sup> BAILEY. S. W. Clay Minerals. Vol 15. pp 85-93; 1980.
- <sup>4</sup> J-W GRUNER. The Cristal Structure of the Kaolinite. Z -cristallo .n°.83. pp 75-88. 1992.
- <sup>5</sup> BISH. D.L. VON DREELE. R.B. Rietvelt refinement of no hydrogen atomic positions in kaolinite. Clay Minerals. Vol 37. pp 289-296. 1989.
- <sup>6</sup> BISH. Rieveld Refinement of the Kaolinite structure at 1.5.K. Clay Minerals. 41. pp738-744. 1993.
- <sup>7</sup> BRINDLEY. BROWN. G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification; Mineralogical Society Monograph n° 5; pp 323; 1980.
- <sup>8</sup> DRITS et al. X Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structure. Theorie & Application to Microdivised Silicates & Carbon. Spinger – Verlag. Berlin 1990.
- <sup>9</sup>TCHOUBAR. B et al. Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées ; Bull. minéralogie ; vol 105 ; pp 477-491 ; 1982.
- <sup>10</sup> HINCKLEY D.N., Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of georgia and south carolina, Proc. 11<sup>th</sup> national conference on clays and clay minerals, Ottawa, 229-35 (1962)
- <sup>11</sup> ARTIOLI. et al. Nature of Structural Disorder in Natural Kaolinite : a new model based on computer simulation of powder diffraction data & electrostatic energy calculation. Clays and Clay Minerals. 43. pp 438-445. (1995)
- <sup>12</sup> AMIGO et al. Crystallinity of Lower Cretaceous Kaolinites of Teruel (Spain). Appl. Clay Sc. 9. pp 51-59. (1994)
- <sup>13</sup> SHIROZU. and al. "X-ray examination of sericite minerals associated with the Kuroko deposits.," Clay Science. 1972, Vol 4, pp 137 - 142.
- <sup>14</sup> M. Sayed Hassan, "Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz ", Thèse de doctorat de l'institut national polytechnique de Lorraine,2005. BARLOW. et al. Influence of time and temperature on reactions and transformations of muscovite mica; Brit. Ceram. Trans. vol 98; pp 122-126; 1999.

- <sup>16</sup> JOHNSN.– PASK. J.A; Role on Impurities of Mullite from Kaolinite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mixtures, *Ceram. Bul.* ; vol 61; n° 8; pp 838-842; 1982.
- <sup>17</sup> SALEH et al. The Crystallinity et Surface Characteristics of Synthetic Ferrihydrite and Its Relationship to Kaolinite Surfaces, *Clay Min.*, 19, 745-755 (1984)
- <sup>18</sup> FOLLETT E. A. C., The Retention of Amorphous, Colloidal 'ferric hydroxide' by Kaolinites, *J. Soil Sc.*, 16, 334-341 (1965)
- <sup>19</sup> CARTY et al. Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 3-20 (1998)
- <sup>20</sup> CARTY M. et al, The colloidal Nature of Kaolinite, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 78, 72-76, (1999).
- <sup>21</sup> MIZA, et al. Relationships between chemico-mineralogical composition and color properties in selected natural and calcined Spanish kaolins. 2005. *Applied Clay Science* 28 (2005) 269– 282.
- <sup>22</sup> STEFFE. *Rheological Methods in Process Engineering*, 2<sup>nd</sup> Ed, P.E. Freeman Press, USA, 1996.
- <sup>23</sup> DELON et al. Possibilités d'emploi des kaolins de Charente dans le coulage des papiers et cartons, *Bull. Minéral.*, 1982, 105.
- <sup>24</sup> DELON et al. Incorporation des argiles des Charente dans les pâtes de grès cérames, *l'Industrie Céramique*, 1983, 769.
- <sup>25</sup> LAGALY, G., M DEKKER From clay minerals to colloidal clay mineral dispersions. *Coagulation and Flocculation. Theory and Applications.*, New York, pp. 427–494. Dobias, B. Edited. (1993).
- <sup>26</sup> HERRINGTON, T.M., et al. The surface charge of kaolin. *Colloids Surf.* 68, 161–169. (1992)
- <sup>27</sup> KINGERY W. D., *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, 1976
- <sup>28</sup> ROSENTHAL E., *Pottery and Ceramics*, Penguin Books, Middlesex, U. K., 1949
- <sup>29</sup> FOLLETT E. A. C., The Retention of Amorphous, Colloidal 'ferric hydroxide' by Kaolinites, *J. Soil Sc.*, 16, 334-341 (1965).
- <sup>30</sup> BAUDET. Les mécanismes de la défloculation. *Industrie Céramique*, 753. (1981).
- <sup>31</sup> VAN OLPHEN. An introduction to clay colloides chemistry, 2<sup>ème</sup> édition . A Wiley. Interscience Publication. New York (1977).
- <sup>32</sup> STEPHEN B. et al. Surface chemistry–rheology relationships in concentrated mineral suspensions. *Int. J. Miner. Process.* 58 2000 267–304.
- <sup>33</sup> FUERSTENAU, PRADIP. Zeta potentials in the flotation of oxide and silicate minerals *Advances in Colloid and Interface Science* 114–115 (2005) 9 – 26
- <sup>34</sup> SIFFERT, B., KIM, K.B., Study of the surface ionization of kaolinite in water by zetametry— influence on the rheological properties of kaolinite suspension. *Appl. Clay Sci.* 6, 369–382. 1992.
- <sup>35</sup> SPOSITO, G., GRASSO, D., Electrical double layer structure, forces, and fields at the clay–water interface. In: Hsu, J.-P. Ed. , *International Forces and Fields: Theory and Applications*. Marcel Dekker, New York, pp. 207–249. 1999.
- <sup>36</sup> SCHROTH, B.K. et al., Surface charge properties of kaolinite. *Clays Clay Miner.* 45, 85–91. 1997.
- <sup>37</sup> OHSHIMA, H Electrophoretic mobility of spherical colloidal particles in concentrated dispersions. *J. Colloid Polym. Sci.* 188, 481–485. 1997.
- <sup>38</sup> OHSHIMA, H. Dynamic mobility of spherical colloidal particles in concentrated suspensions: moderately thick double layers. *Colloids Surf., A.* 153, 477–480. 1999
- <sup>39</sup> OHSHIMA, H. Dynamic electrophoretic mobility of spherical colloidal particles in concentrated suspensions: approximation of nonoverlapping double layers. *Colloids Surf. A.* 159, 293–297. 1999
- <sup>40</sup> IOANNOU, et al. Phosphate adsorption on hematite, kaolinite, and kaolinite–hematite systems as described by a constant capacitance model. *J. Colloid Interface Sci.* 192, 119–128. 1997
- <sup>41</sup> JUN YUAN et al. Effects of particle morphology on the rheological behavior of high-solids kaolin suspensions. *Applied Clay Science* 12 (1997) 209-219
- <sup>42</sup> BESRAA et al. Flocculation and dewatering of kaolin suspensions in the presence of polyacrylamide and surfactants. *Int. J. Miner. Process.* 66 (2002) 203– 232

- <sup>43</sup> BESRAA et al. Polymer adsorption: its correlation with flocculation and dewatering of kaolin suspension in the presence and absence of surfactants *Int. J. Miner. Process.* 66 (2002) 183–2023
- <sup>44</sup> FERNANDA A et al. The role of sodium hexametaphosphate in the dissolution process of kaolinite and kaolin. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2113–2124
- <sup>45</sup> Atidel Ghorbel and al. Microstructural evolution and phase transformation of different sintered Kaolins powder compacts. *Materials Chemistry and Physics* 112 (2008) 876–885.
- <sup>46</sup> OKADA. K et al. Characterisation of spinel phase formed in the kaolinite-mullite thermal sequence; *J Am Ceram Soc*; vol 69; n° 10; pp 251-253; 1986.
- <sup>47</sup> SUJEONG. L. et al. Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope; *J. Amer Ceram Soc*; Vol 82; n°10; 1999.
- <sup>48</sup> M.A. SAINZ et al.. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite±alumina mixtures. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 403±412 (2000)
- <sup>49</sup> BRINDLEY et al The Kaolinite Mullite Reaction Serie III- the High Temperature Phases; *J- Am Ceram Soc*; 42[ 7] p319-324. 1990.
- <sup>50</sup> MAKENZIE K. & al. Outstanding Problems in the Kaolinite Mullite Reaction Sequence Investigated by <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al Solid State NMR: I Metakaolinite. *Journal of American Ceramic Society.* Vol 68.n 6.pp 293-297. 1985.
- <sup>51</sup> ROCHA J. et al. <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al Magic Angle Spinning NMR Studies of Thermal Transformation of Kaolinite. *Physics of Chemistry of Minerals.* Vol 17. pp 179-186. 1990.
- <sup>52</sup> BRINDLEY. et al. The Kaolinite Mullite Reaction Serie II: Metakaolin ; *J Am Cerame - Soc-* 42[ 7]; pp 314.-318; 1959.
- <sup>53</sup> YUNG-FENG et al.. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2389–2397
- <sup>54</sup> LEONARD. Structural Analysis of the Transition Phase in the Kaolinite -Mullite Thermal Séquences. *J-AM -ceram* 61- [ 1-2] p 37-43 1977
- <sup>55</sup> SIBEL et al. Characterization of silica polymorphs in kaolins by X-ray diffraction before and after phosphoric acid digestion and thermal treatment. *Analytica Chimica Acta* 552 (2005) 201–206
- <sup>56</sup> JOHNSN.– PASK. J.A; Role on Impurities Of Mullite from Kaolinite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mixtures, *Ceram. Bul.* ; vol 61; n° 8; pp 838-842; 1982.
- <sup>57</sup> CHARABORTY et al. Kaolinite Mullite Reaction. Serie. The Developpement and signification of binary and aluminous silicate phase. *J- Am -Ceram Society* -74 [ 6]pp 1401 -1406 (1991).
- <sup>58</sup> AELEJANDRO et al. Purification of Mullite by Reduction and Volatilization of Impurities.*J- AM Ceram soc*, Vol 82, N°10 (1999).
- <sup>59</sup> LIU et al. Mullite formation in kaolinite – alumina. *acta Metall materials* 42- 221 P489-495. 1994.
- <sup>60</sup> SAADI et al. Synthèse des précurseurs de mullite dans les sels fondus. Influences des alcalins fondus et additives. *J- Europ ceramic society* -Vol 19 -N° 4 1999 p- 517-520 1999.
- <sup>61</sup> HISAE SUZUKI et al. Processing and Sintering of fine Mullite Powder from metal Alkoxides. *Ceram soc* Vol 95 [654 - 658] (1987)
- <sup>62</sup> PIERRE. Sol- Gel Processing of Ceramic Powders. *Ceramic Bulletin* Vol .70 N° 8 (1991).
- <sup>63</sup> FISCHER., SCHNEIDER H., Crystal structure of Cr-mullite, *Am. Miner.*, 85, 1175-1179. (2000).
- <sup>64</sup> ANGEL., PREWITT , Crystal structure of mullite : A re-examination of the average structure, *Am. Miner.*, 71, 1476-1482 (1986)
- <sup>65</sup> EPICIER T., Benefits of high resolution electron microscopy for the structural characterization of mullites. *Journal of American Ceramic Society.* Vol 76. pp 332-342. 1991.
- <sup>66</sup> AKSAY. PASK. Stable and Metastable Equilibria in the System SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Mixtures. *Amer. Ceram. Soc.* Vol 58. n° 11. pp 1476- 1482. 1975.
- <sup>67</sup> BERNACHE-ASSOLANT. *Chimie physique du frittage.* Ed Hermès. 1993.

## Chapitre II : Techniques expérimentales

Notre étude relève d'une démarche mixte de chimie minérale et de génie des matériaux. En effet les travaux réalisés s'inscrivent dans une logique de compréhension des phénomènes physico-chimiques et cristallographiques ayant lieu durant les transformations du kaolin. Ce chapitre est consacré à différentes techniques utilisées au cours de ce travail. Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons, en nous intéressant plus spécialement aux qualités texturales des échantillons. Nous ferons également une description succincte des appareillages et des principes de mesure.

### II.1. ANALYSE CHIMIQUE PAR FLUORESCENCE X :

La fluorescence<sup>1</sup> X est une émission secondaire de rayons X, caractéristique des éléments atomiques qui composent l'échantillon. C'est une technique d'analyse élémentaire non-destructive de l'échantillon. Elle est utilisée pour l'analyse de la composition chimique des matériaux. Elle permet de travailler sur tout type d'échantillon. De plus ces techniques ne nécessitent pas de source de RX monochromatique. Leur sensibilité est de l'ordre du ppm (1 particule par million). La technique d'analyse comprend deux parties :

- une source d'excitation provoquant l'émission d'un spectre de rayons X caractéristique de la composition de l'objet.
- un détecteur et un analyseur de rayonnement identifiant les raies composant le spectre.

#### • Modes de préparation de l'échantillon

L'analyse qualitative ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. L'analyse globale peut être directement effectuée sur l'objet ou l'échantillon. Cependant, l'analyse des éléments de numéro atomique inférieur à celui du calcium doit être effectuée sous balayage de l'hélium ou sous vide, car l'air absorbe les rayonnements de longueur d'onde supérieure à 3 Å. La surface analysée varie de 20 cm<sup>2</sup> à 0,2 cm<sup>2</sup> selon la quantité d'échantillon disponible. Différents modes de préparation de l'échantillon peuvent être envisagés, mais seule la méthode de la perle au borax sera traitée ici.

**Méthode de la perle au borax:** 15 à 100 mg de prélèvement sont fondus dans du tétraborate de lithium contenant 15% d'oxyde de lanthane (alourdisseur). Le verre fondu est coulé dans une coupelle de platine. Il peut être étiré pour obtenir un disque de 15 mm de diamètre seulement. La fusion élimine les effets granulométriques et minéralogiques. L'alourdisseur (La<sub>2</sub>O) réduit les effets de la matrice pour les éléments légers.

**Étalons** : Une quarantaine d'étalons naturels servent de référence pour l'analyse.

**Éléments analysés** : Dix-huit éléments majeurs, mineurs et traces sont analysés quantitativement dans les silicates selon leur teneur: Si, Al, Ca, K, Ti, Fe, Mn, P, Mg, Na, Pb, Cu, Sn, Sb, Rb, Zr.

- **Précision et sensibilité**

La précision varie avec la quantité de matière disponible pour l'analyse. Elle dépend également des éléments recherchés et de la matrice dans laquelle se trouve cet élément. Elle approche le  $\mu\text{g/g}$  quand on opère sans dilution sur un prélèvement de l'ordre du gramme.

## II. 2. ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

La diffraction des rayons X des composés réduits en poudre (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides et de connaître l'organisation de la matière. La méthode consiste à soumettre le composé en poudre à un faisceau de rayons X monochromatique et à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet. Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique<sup>2</sup> et, obéissent aux aspects ondulatoires et corpusculaires de la matière postulés par Louis de Broglie en 1923. Situés entre l'ultra violet et les rayons gamma, ils constituent la plage où il y a le plus d'interactions entre la matière et le rayonnement.

Quand le faisceau de rayons X de longueur d'onde  $\lambda$  est projeté sur le matériau cristallin sous un angle  $\theta$ , la diffraction se produit seulement quand la distance entre les rayons reflétés des plans successifs diffère par un nombre complet  $n$  de longueurs d'onde. A partir des pics de diffraction, il est possible de déterminer la structure cristallographique du matériau. Elle est en effet reliée aux distances inter-réticulaires par la relation de Bragg :

$$2 d_{hkl} \sin\theta = n\lambda$$

Où  $2\theta$  est l'angle de diffraction des rayons X, et  $d_{hkl}$  la distance inter-réticulaires entre les plans diffractants (hkl) dits *en position de Bragg*. Un diagramme de diffraction est d'autant plus facilement exploitable (structure cristallographique identifiable), que les pics sont nets et fins. De la valeur  $d_{hkl}$  de chaque raie, on tire la distance interréticulaire de la famille de plan (hkl) correspondante donnée par la relation de Bragg. Le spectre de diffraction X d'un composé cristallisé a les caractéristiques suivantes:

- La valeur des  $d_{hkl}$  ne dépend que des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et positions des atomes). Dans ces conditions, chaque composé a un spectre de diffraction caractéristique (fiche d'identité répertoriée dite "fiche "ASTM", du nom de la banque de données qui les rassemble).

### II.2.1. Dispositif expérimental<sup>3</sup>

Les spectres de diffraction de rayons X sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre de montage Bragg-Brentano. Ces diffractomètres sont à focalisation approchée (*parafocussing*), pour lesquels la distance échantillon - détecteur est constante quelque soit l'angle  $\theta$ . Il y a au moins deux moteurs, un pour positionner le détecteur, et un pour le tube à rayons X ( $\theta$ - $\theta$ ). Le diffractomètre est schématisé sur la figure II.1. Les faisceaux de rayon X passent par le trajet suivant : fentes de Soller, fentes de divergence, masque, tombent sur l'échantillon, sont réfléchis vers les fentes anti diffusions, fentes de réception, et monochromateur.

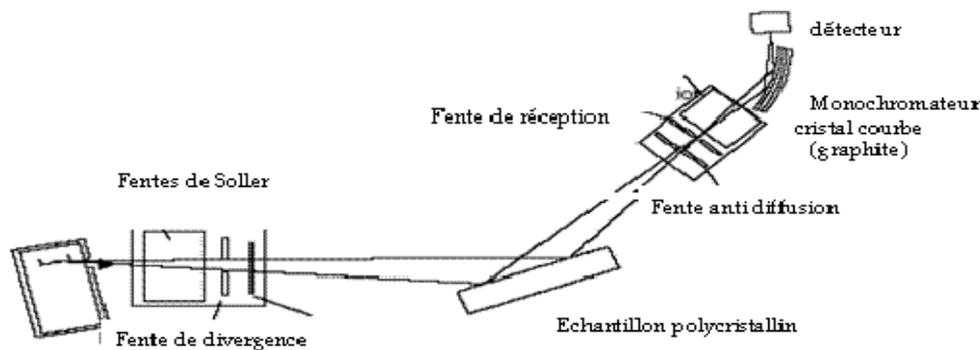


Figure II. 1 : Schéma de principe du diffractomètre<sup>4,5</sup>

Ces diffractomètres<sup>5,6</sup> permettent de descendre à des largeurs à mi-hauteur minimales de  $0.04^\circ$  ( $2\theta$ ) avec un système de fentes à largeur variable. Ils sont équipés d'une anticathode à foyer fin, d'un monochromateur dans le faisceau diffracté éliminant les raies  $K\beta$  et une bonne partie des problèmes de fluorescence mais pas les raies  $K\alpha_2$ .

L'échantillon se présente dans une coupelle remplie de poudre avec un niveau bien plan. Le porte échantillon possède un mouvement de rotation qui permet le réglage de l'angle d'incidence  $\alpha$ , pendant l'acquisition autour d'un axe perpendiculaire à sa surface, assurant ainsi la répartition aléatoire de l'orientation des cristallites. Le rayonnement monochromatique convergent utilisé a pour longueur d'onde  $\lambda = 1,540598 \text{ \AA}$  ( $K\alpha_1$  (Cu)). Le détecteur permet le comptage simultané de tous les photons X diffractés sur le domaine angulaire  $2\theta$ . La stratégie d'acquisition des données dépend de l'application : l'intensité doit être supérieure à  $\pm 10\,000$  coups pour le pic principal du point de vue de la quantification, et une indexation  $2\theta$  inférieure à  $\pm 0,02^\circ$ . La taille du pas doit être comprise entre un dixième du FWHM (largeur à mi hauteur de la raie) et son quart et de temps de mesure de 2 s.

### II.2.2 APPLICATION A L'ETUDE DES KAOLINS

La diffraction de rayons X est la première méthode de caractérisation minéralogique des matières argileuses. Cependant leur identification est complexe en raison des nombreux

défauts cristallins, de l'existence des minéraux stratifiés et autres impuretés ainsi qu'à la finesse de leur domaine cohérent de diffraction<sup>4</sup>. On a vu que les feuillets élémentaires constituant les minéraux argileux sont à quelques exceptions près très semblables dans les directions cristallographiques **a** et **b**. Par contre, la distance basale  $c^*$  séparant deux feuillets élémentaires (c.a.d. épaisseur d'un feuillet additionnée de celle de l'espace interfoliaire), est caractéristique des différentes familles des minéraux argileux. En conséquence, l'analyse par diffraction X des minéraux argileux se limite à l'étude des harmoniques basales ( $00l$ ), en particulier la raie ( $001$ )<sup>7</sup>. Pour faire une analyse qualitative complète, deux préparations sont généralement réalisées :

- La première utilise les dépôts orientés sur une lame que l'on obtient par séchage d'une suspension d'un kaolin à l'air et à l'abri de toute source de chaleur. Dans ces conditions les particules sont essentiellement déposées sur leurs faces basales et les plans **a** et **b** restent parallèles aux supports. La conséquence de ce moyen est que l'intensité des raies ( $001$ ) permettant de caractériser le plus, les minéraux argileux, est amplifiée, ce qui facilite l'identification.
- La seconde préparation utilise les poudres non orientées. Elle permet une identification très complète des minéraux puisque toutes les raies caractéristiques sont observées, y compris la raie ( $060$ ) qui est utilisée pour déterminer le caractère di ou tri octaédrique.

### ***II.2.3. UTILISATION DES LOGICIELS DU DIFFRACTOMETRE X'PERT PRO MPD<sup>5</sup>***

Le programme X'Pert HighScore est un outil d'identification de phase, d'analyse semi quantitative, de traitement de modèle et graphiques en XRD. Il contient une grande quantité de fonctions de support pour manoeuvrer des données XRD. Des formats XRDML, UDF, ASCII et formats de dossier binaire sont soutenus. L'algorithme de recherche-match combine des données de profil dans une recherche simple. Il est possible d'employer des pics ou des données de profil de points, des candidats existants proposés à partir des Bases de données de référence X'Pert d'ICDD, PDF2/PDF4. Ses applications sont nombreuses. Exemple :

- Analyse qualitative et semi quantitative de phase en utilisant des valeurs de RIR.
- Détermination de cristallinité.
- Possibilités de traitement de modèle : détermination/soustraction du bruit de fond par des fonctions algorithmes : - Profil-ajustage de précision avec un Pseudo-Voigt profil, -  $K\alpha_2$ , d'après LADELL ou RACHINGER, - Transformée de Fourier ou lissage polynôme,
- Fonctions de correction des données : correction d'intensité de fente de divergence, correction de déplacement d'échantillon.

#### II.2.4 APPLICATION DE LA DRX A L'ANALYSE QUANTITATIVE DE LA MULLITE

Les méthodes d'analyse quantitative par DRX, requièrent des mesures d'intensité  $I(hkl)$ . La surface des pics de diffraction dans les diagrammes  $(I, 2\theta)$  donne des informations sur la quantité de la phase présente dans les échantillons. Dans un mélange de phases, plus une phase est présente en proportion importante, plus la surface de ses pics est grande : il s'agit de la surface se trouvant entre la courbe et la ligne de fond continu. On peut donc, moyennant un étalonnage, faire une analyse quantitative, c.-à-d. calculer la composition de l'échantillon en % massique (1 % massique correspond à 10 mg de phase pour 1 g d'échantillon)<sup>4</sup>.

Les échantillons de kaolin sont portés à des températures comprises entre 1000 et 1250°C. Ils sont ensuite trempés à l'air après un palier de 5 minutes. Après refroidissement un étalon interne est ajouté aux échantillons.<sup>3, 8</sup>. L'oxyde de nickel<sup>9</sup> NiO est été choisi comme étalon interne car il ne présente pas de superposition de pics avec ceux des autres phases présentes dans la gamme de mesure choisie, qui est :  $30^\circ < 2\theta > 43^\circ$ . Les raies (110), (001), et (111) de la mullite et la raie (003) de NiO sont sélectionnées.

Une mullite commerciale, NOBALTEC. M 72 (exempte de phase vitreuse), est utilisée pour étudier des mélanges NiO-mullite. Dans les échantillons témoins, une quantité constante d'oxyde de nickel NiO, de masse  $m=25$  mg, est ajoutée à une teneur croissante de mullite. Les courbes d'étalonnage représentant l'évolution des rapports des intensités de  $I_{\text{mullite}} / (I_{\text{mullite}} + I_{\text{NiO}})$  sont tracées en fonction du rapport des masses des deux,  $M_{\text{mullite}} / M_{\text{NiO}}$  pour les trois réflexions de la mullite. La détermination de la quantité de mullite présente dans les échantillons traités thermiquement a été réalisée en ajoutant 25 mg de NiO à 0,5 g de kaolin et broyé.

#### II.2.5 EXPLOITATION DES DIAGRAMMES DE DIFFRACTION.

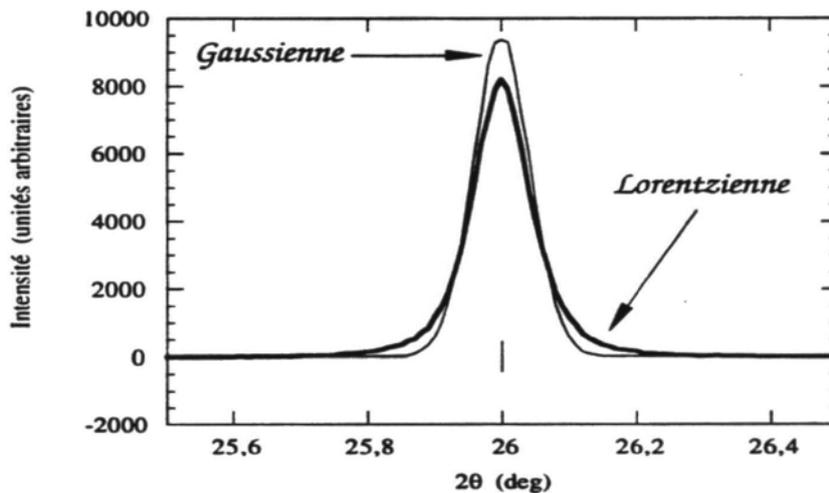
Un diagramme de diffraction est caractéristique d'un composé. La position angulaire  $\theta_{hkl}$  des raies de diffraction obéit à la relation de Bragg :  $2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = \lambda$ . De la connaissance des angles, on déduit ainsi les distances inter-réticulaires  $d_{hkl}$ . On peut alors déterminer qualitativement les phases en présence par comparaison des distances inter-réticulaires calculées avec celles stockées dans des bases de données. L'intensité diffractée contient des informations essentielles sur l'arrangement structural, c'est-à-dire sur la position des atomes dans la maille et les facteurs de déplacements atomiques (isotropes ou anisotropes).

**II.2.6.- PROFIL DES RAIES DE DIFFRACTION ET ELARGISSEMENT**

Le profil expérimental ‘‘h’’ des raies élargies est habituellement décrit comme le produit de convolution du profil instrumental<sup>10</sup>  $g(2\theta)$  et du profil de ses composantes<sup>11</sup>  $f(2\theta)$ , de taille et de microdéformations. Les effets « matériaux » sont bien nombreux, comme la distribution inhomogène dans la composition du matériau, l’anisotropie, la taille des domaines cohérents de diffraction, les distorsions locales du réseau, les fautes d’empilement... Le profil de raie de diffraction<sup>4</sup> est défini par son paramètre de forme (Gaussien, Lorentzien...), sa largeur à mi hauteur FWHM, sa largeur intégrale  $\beta$ , ses coefficients de Fourier.

**II.2.6.1.- Contribution instrumentale**

Les éléments suivants contribuent à limiter la résolution instrumentale<sup>4</sup> : la divergence du faisceau et la dispersion en longueur d’onde de la source, la mosaïcité du monochromateur, largeur des fentes, mauvaise planéité de l’échantillon et le fond continu expérimental constitué par le bruit électronique du détecteur, la diffusion par l’air et l’environnement de l’échantillon. L’élargissement angulaire des raies dû à l’instrument est souvent décrit par la fonction de résolution de Gaglioti<sup>12</sup>. Les profils de raies sont en général décrits par un mélange de fonctions Lorentzienne et Gaussienne dont les allures sont représentées sur la Figure 2.



**Figure II. 2 : Comparaison de profils gaussien et lorentzien.**

C'est le cas de la fonction de Voigt normalisée définie par le produit de convolution d'une Lorentzienne et d'une Gaussienne<sup>13</sup> et qui est bien adaptée à la description des profils expérimentaux<sup>14, 15</sup>.

**II.2.6.2.- Contribution de l'échantillon**

Sur les diffractomètres possédant une bonne résolution instrumentale, il est possible d'accéder, par analyse fine des profils de raies de diffraction, à des renseignements sur la microstructure de l'échantillon : la taille des cristallites et les microcontraintes.

### ***La taille des cristallites***

L'élargissement des raies de diffraction résulte de la taille finie des domaines diffractants de façon cohérente à l'intérieur des grains. Pour de petits cristallites, le réseau ne peut plus être supposé infini, et les taches de diffraction s'élargissent uniformément. Il est plus rigoureux d'utiliser la largeur intégrale  $\beta$  au lieu de la largeur à mi-hauteur

### ***Les microdéformations***

La variation locale des paramètres de maille crée des microdéformations qui engendrent une dispersion  $\Delta d$  des distances inter-réticulaires autour d'une valeur moyenne. L'effet de ces microdéformations est un élargissement des taches du réseau réciproque, qui est d'autant plus important que la tache est située loin de l'origine du réseau réciproque<sup>3, 4, 7</sup>. On a alors  $\Delta(2\theta)_{\text{contrainte}} = 2\varepsilon \tan\theta$ , où  $\varepsilon$  représente la déformation du réseau cristallin.

#### **II.2.6.3.- Séparation des deux types d'élargissement**

L'interprétation de la forme du profil des raies élargies est primordiale dans l'analyse structurale. La représentation de Williamson-Hall<sup>11</sup>, permet de séparer les effets liés à la taille des cristallites et aux microcontraintes. Ce diagramme consiste à représenter  $\beta \cos\theta$  en fonction de  $\sin\theta$ . Ainsi le diagramme de Williamson-Hall permet de déterminer :

- La taille apparente des cristallites  $D$  à partir de la valeur de l'ordonnée à l'origine.
- La déformation  $\varepsilon$  du réseau cristallin à partir de la pente de cette droite.

#### **II.2.6.4.-Correction des élargissements expérimentaux**

La détermination de la taille des cristallites et des microcontraintes nécessite la déconvolution du profil expérimental. La résolution expérimentale est extraite d'un composé standard ayant une microstructure ne donnant lieu à aucun élargissement. Pour les profils Gaussiens et Lorentziens, la déconvolution se résume simplement à une différence des largeurs intégrales expérimentale et instrumentale<sup>3, 4, 7</sup>.  $\sqrt{\beta_{\text{expé}}^2 - \beta_{\text{instr}}^2}$

## **II. 3. ANALYSES THERMIQUES**

Les méthodes d'analyse thermiques apportent des résultats complémentaires.

- ***Analyse thermogravimétrique***<sup>16-17-18</sup>

Le chauffage des minéraux argileux entraîne l'évacuation des différentes molécules d'eau et produits volatiles à des températures bien précises. Ces pertes d'eau s'accompagnent de variation de masse que l'on peut déterminer par l'analyse thermogravimétrique. On suit l'évolution de la masse d'un échantillon au cours d'une remontée en température linéaire. La

manipulation se fait sous gaz inerte (Argon), puis s'achève sous O<sub>2</sub>. Les échantillons sont généralement de l'ordre de 100 mg à 1g. Ils sont étudiés sur une plage de température pouvant aller de +25 °C à +1000 °C à des vitesses de l'ordre de 10 °C/min. On utilise des creusets en Al, Au ou Pt.

- **Analyse thermique différentielle**<sup>16-17-18</sup>

L'analyse thermique différentielle (ATD) est une méthode dynamique basée sur la mesure de température  $\Delta T$  entre l'échantillon à analyser et une référence soumis au même programme de traitement thermique. Cette différence de température  $\Delta T$  est mesurée au moyen de deux thermocouples montés en opposition. L'une des soudures plonge dans le matériau de référence et l'autre, dans l'échantillon à analyser. La température T est indiquée par un troisième thermocouple placé dans le témoin inerte. Pour que les résultats soient significatifs, il faut que l'échantillon de référence ne manifeste aucun changement thermique dans la zone de température explorée. Par ailleurs, il doit posséder des caractéristiques voisines de celles de l'échantillon étudié. L'utilisation de la dérivée de la courbe permet de mieux distinguer les sauts, et par conséquent de déterminer le nombre de constituants d'un matériau complexe.

### II. 3. 1 APPLICATION AUX KAOLINS<sup>20-21</sup>

Les kaolins contiennent divers minéraux en plus de la kaolinite. Ces minéraux renferment différents types d'eau (eau adsorbée, eau de constitution...). Durant le traitement thermique, des transformations vont se produire à des températures variables selon les minéraux et peuvent servir à les identifier.

- Les silicates 1:1 (7 Å) présentent une transformation endothermique due à l'élimination des groupements hydroxyles. Il peut s'y ajouter un départ d'eau hygroscopique ainsi que des phénomènes de cristallisations.
- Les silicates 2:1 (10 Å) ont un comportement assez semblable à celui des silicates 1:1. Cependant leurs phénomènes sont moins accentués du fait que leur teneur en hydroxyles est plus faible. Mais les températures auxquelles ils se produisent sont plus hautes.
- Les silicates 2:1:1 (14 Å) sont caractérisés par deux départs d'eau correspondant chacun à la décomposition d'une des deux couches octaédriques et donnant sur les courbes d'analyse thermiques deux accidents.

L'analyse thermique différentielle d'un kaolin montre un pic endothermique (déhydroxylation) aux alentours de 550°C et deux pics exothermiques, l'un devenant aigu et intense aux environs de 1000°C et l'autre faible et large à 1200°C.

- **Appareillage**

L'appareil utilisé est un Netzsch STA 449C dont le four possède une échelle de température de l'ambient à 1600°C. En outre, il offre une vitesse en montée de température de 0,01 à 50°C/min. Le four est de type SiC. Il est équipé de la tête ATD/ATG constituée de PT/Rh et permet d'atteindre une température maximale de 1500°C. Les creusets utilisés sont en alumine et la masse de 70 mg.

## II. 4. ANALYSE DILATOMETRIQUE<sup>22</sup>

Lorsqu'un matériau homogène est chauffé, son énergie interne augmente sous l'effet du mouvement brownien qui augmente avec la température. L'augmentation moyenne des distances inter-atomiques induites peut être reliée à la température par le coefficient de dilatation. Ce dernier est évalué à partir de mesures de dilatation linéaire de l'échantillon suivant les relations :

$$\alpha_L = \frac{dL}{LdT} \quad \alpha_V = \frac{dV}{VdT}$$

Où  $\alpha_L$  et  $\alpha_V$  désignent respectivement les coefficients de dilatation linéaire et volumique, L représente la longueur, V le volume et T la température. Cependant, le coefficient de dilatation d'un matériau évolue également avec les transformations structurales et microstructurales qui se produisent lors de la montée en température. Ainsi, pour un cristal donné, le coefficient de dilatation thermique augmente rapidement à basse température puis atteint un palier au delà d'une température dite de Debye qui est caractéristique du matériau. Ceci s'explique par l'accroissement du nombre de défauts de structure avec la température.

Il peut s'avérer que chacune de ces phases cristallines d'un matériau, prises isolément se comportent comme un matériau anisotrope : dès lors il risque de se former des micro-fissures lors du refroidissement, liées à la présence de contraintes locales. Cependant, ces phases peuvent constituer des domaines de petite taille avec des liaisons inter-granulaires suffisamment fortes pour ne laisser subsister que des micro-contraintes localisées. Le processus de frittage est aussi à l'origine de variations importantes de volume qui sont observées par dilatométrie. Conformément aux travaux de Bannister, l'équation qui régit le stade initial du frittage selon la technique dite de vitesse constante de chauffe<sup>22</sup>, est de la forme:  $d(\Delta L/L_0)/dt = k/(\Delta L/L_0)^n$

- $\Delta L/L_0$  est le retrait linéaire.
- $L_0$  et L sont les longueurs initiales et finales de l'échantillon.

- $t$  est le temps tandis que  $n$  est une constante relative au mécanisme qui est prépondérant lors du frittage.

Par ailleurs certains auteurs<sup>21</sup> préconisent l'usage de la courbe  $\ln(\Delta L/L_0)$  en fonction de  $(1/T)$  pour déterminer l'énergie d'activation.

#### ***II. 4. 1 APPLICATION AUX KAOLINS<sup>23</sup>.***

Les variations sont liées, soit simplement aux valeurs des coefficients de dilatation, soit à différents phénomènes tels que : l'élimination de constituants (avec éventuellement création d'une pression gazeuse interne), les réactions et les transformations structurales, le frittage, l'apparition de phases visqueuses ou liquides, les fluages. L'essai de dilatation thermique est un essai non destructif.

Sachant que le kaolin présente différents retraits durant les traitements thermiques, l'étude de son comportement dilatométrique à différentes vitesses de chauffe et par rapport à différents sens de sa texturation de la température ambiante à la température maximale de 1400°C, jusqu'au refroidissement. Outre, la possibilité de repérer et caractériser les différentes évolutions constatées, la simple évaluation des modifications dilatation/retrait renseigne sur le dimensionnement à donner aux pièces pour obtenir des cotes finales précises, ainsi que sur l'éventualité de fissuration, de déformation d'ensemble, de contraintes résiduelles<sup>22</sup>. Le comportement de la matière relativement pure sera d'abord étudiée (la matière première comporte elle même des constituants divers en proportions variées). Puis, l'analyse portera sur le comportement dilatométrique des mélanges de différentes matières réalisés à des fins de produits spécifiques.

- ***Le dilatomètre DI.10***

L'appareil de mesure est un dilatomètre différentiel horizontal DI.10. Il permet de travailler à des vitesses de chauffe constantes, comprises entre 5 et 20°C/min. Le capteur de dimension applique une pression faible et variable sur l'échantillon. La précision est de  $\pm 0,25 \mu\text{m}$ , après correction de la dilatation des pièces d'alumine.

#### **II. 5 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.**

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique performante de base destinée à la caractérisation microstructurale. C'est un moyen d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales d'un matériau. L'observation MEB des matériaux à base d'argiles permet notamment de suivre l'évolution de la microstructure avec la température, de détecter l'apparition de nouvelles phases si le

contraste chimique le permet. Très souvent, cet appareillage est couplé à un analyseur à dispersion d'énergie ou de longueur d'onde. Ce dernier montage permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives des phases constitutives grâce aux rayons X émis lors du retour à l'équilibre après l'interaction électron-matière. La résolution usuelle du MEB est de l'ordre de 50 nm d'où la nécessité de recourir au MET pour l'observation d'objets nanométriques.

- ***Le microscope électronique à balayage (M.E.B.)***

Le microscope utilisé, l'HITACHI S-2500, fonctionne sous une tension d'accélération de 20 kV. L'ensemble du faisceau d'électrons est placé sous vide secondaire. L'échantillon est balayé par une sonde électronique, alimentée par un générateur de balayage. Il émet alors des signaux qui sont captés par un détecteur et sont transformés en signaux électriques que l'on utilise pour moduler les rayons d'un tube d'oscilloscope. L'échantillon est placé sur une platine goniométrique perfectionnée qui autorise divers mouvements de translation et de rotation. Il doit supporter les bombardements électroniques (échauffement) sous vide secondaire (stabilité) et présenter une bonne conductivité électrique superficielle pour éliminer les charges induites par le faisceau incident (effets de charge). Un matériau isolant doit être métallisé (dépôt d'or par sputtering ou de carbone selon le cas).

### ***II. 5. 1 APPLICATION AUX KAOLINS<sup>24</sup>***

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour caractériser la morphologie, la taille et la répartition des minéraux au sein des kaolins. Les matériaux se présentent sous des formes variées pour lesquelles correspondent une ou des méthodes de préparation adaptées.

- Pour les poudres non atomisées, il faut séparer les grains par une mise en solution de la poudre. Quelques milligrammes sont été introduits dans des tubes à essai contenant de l'eau distillée. Ces tubes sont soumis aux ultrasons pendant 20 min, puis laissés à décanter. Seules les fines particules restent alors en suspension. Une goutte de cette suspension est déposée sur une membrane de carbone perforée. Une fois l'eau évaporée, celle-ci peut être observée au microscope électronique. Les échantillons pulvérulents peuvent aussi être mis en suspension dans de l'acétone, déposés sur un support, séchés puis métallisé ((Au/Pd).
- Dans le cas d'échantillons massifs, il est nécessaire de polir sa surface par abrasion mécanique à l'aide d'abrasifs de plus en plus fins. L'ensemble de ces opérations permet de révéler la microstructure. Dans certains cas, il faut révéler les joints de grains par une attaque thermique ou chimique. Les échantillons ainsi préparés sont ensuite collés sur le porte échantillon adapté au microscope utilisé. Ce montage est réalisé à l'aide d'une colle

conductrice puis l'ensemble est métallisé. Cette métallisation permet d'obtenir une conductivité électrique de surface, minimise les problèmes de l'effet de charge de surface qui peuvent dévier le faisceau d'électrons et altérer la qualité des observations. La hauteur totale support + échantillon ne doit pas dépasser 11,5 mm et un diamètre inférieur à 10 mm. Lorsque cet échantillon est poreux, sans phase amorphe, il suffit de sécher 01 heures à 110°C, de laver le porte-échantillon à l'acétone, de coller le matériau à l'aide de la laque d'argent de laisser sécher la colle sous une lampe avant de métalliser.

- Cependant, pour un échantillon dense, ayant une phase amorphe, le découper en 03 morceaux dont 01 ne sera pas poli et permettra l'observation d'une fracture. Sous une hotte aspirante enrober 02 des 03 échantillons dans une résine polyester. Eroder les arêtes du cylindre à la polisseuse (plateau SiC P120). Polir les massifs enrobés sur les plateaux SiC (de P120 à P1200). Le lubrifiant est l'eau. Parfaire les polissages sur les plateaux en feutre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de ( $12\mu\text{m}$  à  $01\mu\text{m}$ ). A chaque étape du polissage, environ 02 minutes en vitesse 01, les échantillons doivent être nettoyés (passés à l'eau distillée + aux ultra son). Observer l'état de surface et son évolution, au microscope optique. Déchausser les massifs de leur enrobage sous la hotte aspirante, à l'aide d'un décapeur thermique. Révéler la microstructure de l'un des deux massifs polis par attaque acide à l'aide du réactif HF à 10% pendant une minute. Neutraliser l'attaque par une solution basique NaOH 5N. Nettoyer l'ensemble des massifs dans l'eau puis les remettre dans un bain d'acétone dans la cuve à ultrason pendant 10 secondes. Coller les 03 massifs secs sur les supports propres à l'aide de la laque d'argent. Laisser sécher, puis métalliser

## **II. 6. SPECTROSCOPIE DE VIBRATION INFRA ROUGE**

L'analyse par spectrométrie infra rouge à transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour les matériaux mal cristallisés<sup>25</sup>. Les mesures sont réalisées en transmission. Les atomes, les ions et les électrons vibrent autour de leur position d'équilibre, quelque soit leur arrangement. Ils deviennent de véritables oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon la nature des types de liaisons. Irradiés, ces oscillateurs sont excités et lorsque la fréquence de rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système, il y a absorption d'énergie électromagnétique. Les spectres IR constituent de véritables empreintes digitales, de la matière. Il est utile de diviser le spectre infra rouge en deux sections. La section de droite ( $<1500\text{ cm}^{-1}$ ) est appelée "empreinte digitale" parce qu'elle comprend un très grand nombre de bandes aux formes variées. De plus la nature des bandes qui se retrouvent dans cette région du spectre révèle peu d'information structurale. On peut

donc, initialement, ignorer le côté droit du spectre et concentrer l'analyse sur le côté gauche. La section de gauche ( $>1500\text{ cm}^{-1}$ ) comporte la plupart des bandes qui sont caractéristiques de **groupes fonctionnels**. La présence ou l'absence de bandes pour les, O-H, est généralement évidente et procure l'information structurelle.

| Région des groupes fonctionnels | Région de l'empreinte digitale |

### II. 6. 1 APPLICATION AUX KAOLINS<sup>26-27</sup>.

Dans les argiles, les molécules d'eau, donc les ions hydroxyles, jouent un rôle très important dans le degré d'organisation et d'amorphisation de la matière car le repérage des bandes d'absorptions qui leurs sont associées est fondamental. La spectrométrie IR, permet de reconstituer la nature chimique d'un produit par identifications des bandes d'absorption présentes son spectre<sup>25-26</sup>. Cette méthode permet d'analyser une pastille formée d'un mélange intime de poudre broyée et tamisée à  $100\ \mu\text{m}$  avec du bromure de potassium KBr. Le mélange homogène est pressé dans un moule, à quelques MPa. Des pastilles de  $12,5\ \text{mm}$  sont réalisées. Elles permettent l'obtention d'un spectre infra rouge. La transmittance T en % est exprimée en fonction de la fréquence U en  $\text{cm}^{-1}$ . Le spectromètre à transformée de Fourier est de type PERKIN ELMER dont les longueurs d'onde sont dans une fourchette de  $450$  à  $4000\ \text{cm}^{-1}$ .

### II.7. SPECTROSMETRIE MOSSBAUER

- La spectrométrie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  est particulièrement bien adaptée pour l'étude de la nature et de la distribution des minéraux contenant du fer. L'effet Mössbauer est un phénomène de résonance nucléaire. Il se produit dans le domaine des rayons<sup>28</sup>  $\gamma$  : il y a émission, sans effet de recul du noyau et absorption résonante des rayons  $\gamma$  par les noyaux liés au solide.
- Les expériences s'effectuent en transmission: le rayonnement de fluorescence d'un matériau source traverse un matériau qui joue le rôle d'absorbant. On mesure le nombre de photons  $\gamma$  transmis en fonction de la longueur d'onde des rayons  $\gamma$  émis (figure 4).
- La source est un solide contenant un isotope radioactif par exemple  $^{57}\text{Co}$ , l'absorbant est un solide contenant l'isotope stable correspondant (dans ce cas là,  $^{57}\text{Fe}$ ). En déplaçant l'un des deux solides à une vitesse relative de l'ordre d'un mm/s, un effet Doppler produit un changement d'énergie suffisant pour balayer la région du spectre désirée. Le comptage des impulsions détectées par un compteur à scintillation est effectué par un analyseur à canaux.

- Les principaux paramètres fournis par la spectroscopie Mössbauer sont le déplacement chimique  $\delta$ , le couplage quadripolaire  $\Delta$ , la séparation magnétique hyper fine et la largeur de raie à mi-hauteur  $\sigma_H$ .

- ***Le déplacement isomérique.***

L'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire, translate les niveaux nucléaires fondamental et excité de quantités  $E_f$  et  $\Delta E_e$  Il en résulte un changement d'énergie du photon  $\gamma$  tel que :

$$\Delta E = \Delta E_e - \Delta E_f = Ze^2 |\psi(o)|^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) 6\epsilon_0$$

Avec  $\epsilon_0$  permittivité électrique du vide,  $Ze$  charge nucléaire,  $\psi(o)$  fonction d'onde électronique du site nucléaire,  $\langle r_e^2 \rangle$  et  $\langle r_f^2 \rangle$ , rayons quadratiques moyens de la distribution de charge nucléaire dans l'état excité et dans l'état fondamental (constants pour un atome donné). Si les environnements électroniques des noyaux émetteur S et absorbeur A sont différents, la raie d'absorption est alors décalée par rapport à la raie d'émission d'une quantité:

$$\delta = \Delta E_A - \Delta E_S = Ze^2 (\langle r_e^2 \rangle - \langle r_f^2 \rangle) (\psi_A(o)^2 - \psi_S(o)^2) 6\epsilon_0$$

$\delta$  est le déplacement isomérique entre le noyau émetteur et le noyau absorbeur.

- ***La séparation quadripolaire***

L'interaction quadripolaire électrique est due à l'asymétrie de la distribution de charges qui entourent le noyau Mössbauer. Cette asymétrie peut provenir de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome et l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome. L'interaction quadripolaire  $\Delta$  reflète donc la symétrie de l'environnement et la structure locale dans le voisinage de l'atome Mössbauer. Elle donne des informations sur la nature des différents niveaux électroniques de l'atome, les populations des orbitales, les phénomènes d'isomérisation, les structures des ligands, et les structures de défauts des solides. Les deux paramètres ci dessus mentionnés, sont caractéristiques de l'état d'oxydation et de la nature du site occupé<sup>27-29</sup>.

## **II. 7. 2 APPLICATION AUX ARGILES<sup>28-20</sup>**

Dans la kaolinite, l'aluminium est souvent substitué partiellement par du fer structural. On a pu, par spectrométrie Mössbauer, confirmer la présence de  $Fe^{3+}$  en coordinence 6. Simultanément on peut aussi observer la présence de  $Fe^{2+}$  en site tri octaédrique et celle de  $Fe^{3+}$  en coordinence 4. Quelques valeurs de référence de paramètres Mössbauer sont indiquées dans le tableau II-3.

**Tableau II. 1. Paramètres Mössbauer du fer en substitution de l'aluminium en site octaédrique dans la kaolinite<sup>30</sup>**

	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$\Gamma$ (mm/s)
Fe <sup>III</sup> octaédrique	0,37	0,58	0,40
Fe <sup>II</sup> octaédrique	1,00	2,39	0,30

Les octaèdres qui sont des environnements privilégiés du fer ont deux sites cristallographiques M1 (trans.) et M2 (cis), qui diffèrent par les positions relatives des groupements OH. Dans les minéraux 1:1, les deux sites sont équivalents et correspondent à un arrangement cis tandis que dans les minéraux 2:1, ils sont bien distincts et peuvent être identifiés par spectrométrie Mössbauer.

### II. 7. 2. PREPARATION DES ECHANTILLONS ET METHODES

- Les spectres Mössbauer du <sup>57</sup>Fe sont obtenus à température ambiante à l'aide d'un montage standard à Spectromètre EG&G équipé d'une source <sup>57</sup>Co(Rh). La vitesse de déplacement est calibrée par référence au sextuplet enregistré à partir d'une feuille de Fe $\alpha$  pur. Les valeurs de déplacement sont référencées par rapport au centre du spectre, pour une valeur nulle d'accélération. Le matériau absorbant a été préparé avec approximativement 1,5g d'argile broyée, inséré dans un support entouré de plomb. Etant donné la quantité de fer dans la matière (2,53%), le temps d'acquisition a été de 12h afin de maximiser le rapport signal/bruit. Les mesures ont été faites au laboratoire du CRISMAT de l'Université de Caen.
- Le spectre expérimental a été simulé sous la forme de Lorentziennes utilisant la méthode des moindres carrés selon le programme ISO spécifique à l'appareil. Les résultats peuvent être simulés sous la forme de sous-spectres caractéristiques de chaque type de fer présent. On observe typiquement des doublets pour Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup> mesurés dans la structure d'un matériau, et des sextuplets pour le fer ayant des caractéristiques ferromagnétiques. Les résultats sont quantifiés par la valeur de déplacement du centre du sous-spectre par rapport au centre du diagramme (le déplacement isomérique), de la valeur d'écartement du sous-spectre (l'écartement quadripolaire) et la surface relative de chaque sous-spectre qui est proportionnelle à la quantité d'atomes présents.

### II. 8 GRANULOMETRIE LASER

La granulométrie est l'étude de la répartition des éléments selon leur taille, dans le cas d'un matériau. Pour des poudres fines, on utilise un granulomètre laser : la poudre est convoyée par de l'eau ou par de l'air et passe dans un faisceau laser. Le laser diffracte sur les particules. La

largeur de la tache d'Airy permet de déterminer la taille des grains. De nombreuses matières sèches sont utilisées à sec par leurs consommateurs ou dans les procédés de fabrication. Certains, comme les ciments, les produits alimentaires et les amidons sont modifiés par une hydratation. C'est pourquoi il vaut mieux mesurer à sec la distribution de tailles des particules de ces produits.

Les poudres des kaolins sont caractérisées à l'aide d'un granulomètre laser type Mastersizer à Sirocco 2000A - Malvern Instruments Ltd. de logiciel de version 5.10F par des mesures à sec dont les caractéristiques sont les suivantes.

- Une cellule de mesure à débit d'air équilibrée, la présence de trémies de micro-volume rendent le sirocco 2000, adapté à la mesure. Le type de dispersion est une voie sèche, avec pression d'air réglable, alimentation réglable et trémies interchangeables détectées automatiquement par le système. Le mécanisme de dispersion est réalisé par l'accélération des particules dans un flux d'air comprimé à laquelle s'ajoute la collision des particules entre elles et avec les parois. La commande de la pression d'air par incréments de 0,02 bar dans une plage de 0 à 4 bars. Le fonctionnement est automatique par SOP, manuel par boîtes de dialogues à l'écran de l'ordinateur.
- La mesure des diamètres de particules est comprise entre 0,02 et 2000 microns (en fonction du préparateur d'échantillons de dispersion). Un préparateur d'échantillons de dispersion est connecté à un banc optique. Il est équipé d'une cassette cellule de mesure codifiée, automatiquement reconnue par le système qui se configure pour fonctionner avec le préparateur d'échantillons de dispersion.

## **II. 9. MÉTHODE DE B.E.T.**

La surface spécifique d'un corps est le rapport entre l'aire de sa surface développée et sa masse. Elle est exprimée en  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ . Elle peut être déterminée à partir de l'analyse de l'isotherme d'adsorption d'un gaz par le solide en utilisant la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)<sup>31</sup>. Pour ce faire, les hypothèses suivantes doivent être vérifiées :

- la surface, bien homogène, peut être recouverte de plusieurs couches de molécules adsorbées pour une même pression d'équilibre.
- dans la couche d'adsorption, les liaisons qui régissent l'adsorption sont du type van der Waals-London et les liaisons latérales sont négligeables.
- une couche supplémentaire ne peut se former avant que les couches précédentes ne soient complètes.

Son application dans la détermination des aires spécifiques est devenue une méthode standard. Le principe de cette méthode est basé sur l'adsorption de gaz par les matériaux étudiés. Une masse connue de matière est soumise à un dégazage poussé dans le vide. L'ensemble de la cellule de mesure est plongé dans un bain d'azote, afin de maintenir sa température constante. Les quantités connues d'azote sont introduites successivement dans la cellule. La pression résiduelle, permet de calculer la surface spécifique, qui est en relation directe avec la quantité d'azote adsorbée. Les surfaces spécifiques sont évaluées à l'aide d'un appareil : le "BET COULTONIC Micromérétics 2100" dont la précision est de 1%.

## **II.10. ANALYSE PAR SPECTROSCOPIE RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE DU SOLIDE.**

La Spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire devient une analyse indispensable pour obtenir des informations physiques et chimiques sur des matériaux complexes. En effet, la résonance magnétique nucléaire (RMN), appliquées aux solides permet de réaliser une étude qui est sensible à la structure électronique autour du noyau (ordre local limité aux premiers voisins, voire aux seconds voisins). L'avantage de la RMN, par rapport aux autres techniques spectroscopiques usuelles est de permettre de sélectionner un seul élément du matériau et de pouvoir effectuer des analyses quantitatives.

Les noyaux choisis pour l'analyse sont ceux du silicium et de l'aluminium. Le spectromètre est de type BRUCKER ASX 500MHz dont le champ principal de l'aimant est de 11,7 T. Les comportements très différents des deux noyaux  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ , notamment au niveau de la relaxation (très lente pour  $^{29}\text{Si}$  et très rapide pour  $^{27}\text{Al}$ ) et la réponse spectrale impose des conditions analytiques à chaque noyau. Les spectres de  $^{29}\text{Si}$  sont réalisés dans les conditions suivantes après 800 scans :

- Rotation à l'angle magique à 10 kHz, champ H1 tournant à la fréquence de 79,49 MHz. Le temps de pulse 3ms, avec un temps de recyclage 60s.

Les spectres de  $^{27}\text{Al}$  sont réalisés dans les conditions suivantes après 1024 scans :

- Rotation à l'angle magique à 10 kHz, un champ H1 tournant à la fréquence de 104,26 MHz et un temps de pulse 3ms avec un temps de recyclage 500s.

On applique une impulsion unique pour écarter l'aimantation de sa position d'équilibre puis on observe la précession. Comme en pratique ce mouvement de précession est observé dans un plan perpendiculaire au champ  $B_0$  le signal enregistré est maximum pour une impulsion de  $\pi/2$ . Par ailleurs, comme avec une seule expérience le signal obtenu est trop bruité on réalise plusieurs expériences successives. Entre deux impulsions un temps de recyclage suffisamment

long pour que l'aimantation ait le temps de revenir à sa position d'équilibre doit être ménagé. Notons que nous avons effectivement appliqué une impulsion de  $\pi/2$  pour le  $^{29}\text{Si}$  qui est un noyau de spin  $1/2$ .

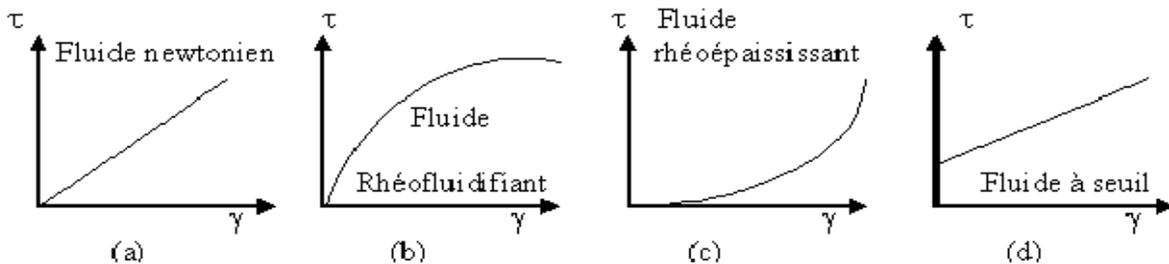
En revanche pour le  $^{27}\text{Al}$  qui a un spin supérieur à  $1/2$ , nous avons du appliqué une impulsion de  $\pi/12$  afin de n'exciter que la transition centrale et rester ainsi quantitatifs. Notons d'autre part que la référence de déplacements chimiques choisie pour le silicium est le TMS. Pour l'aluminium, c'est l'hexahydrate  $\text{Al}^{3+} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Noyau	Rotor	Impulsion	Temps de recyclage (s)	Vitesse de rotation (kHz)
$^{29}\text{Si}$	7mm	$\pi/2$	3	5000
$^{27}\text{Al}$	4mm	$\pi/12$	1	14500

Tous les spectres sont modélisés grâce au logiciel WINFIT, développé par l'équipe de recherche de D. MASSIOT<sup>32</sup>, de l'université d'Orléans. Les spectres sont développés par des composantes Gaussiennes ou Lorentziennes.

## II. 11. RHEOLOGIE

La rhéologie est définie comme une science de l'écoulement des fluides et de la déformation, sous l'effort et la contrainte. Le rapport entre l'effort et la déformation est une propriété du matériau. (Figure II.3).



**Figure II.2 : Ecoulements de différents types de fluides.**

Les différents types de suspensions donnent une indication de l'état et des interactions colloïdaux qui se produisent. En règle générale on recherche une valeur la plus élevée possible en compromis avec d'autres caractéristiques. Le point de défloculation minimal et la valeur la plus basse de la viscosité, sont tous deux fonctions de densité initiale de la suspension. En ce point de défloculation minimum, la viscosité est sa valeur la plus basse et toute addition d'agent de défloculation aura un effet contraire.

### II. 11. 1 Caractéristiques principales d'une suspension

La thixotropie désigne le comportement pseudo plastique d'une suspension. Elle indique l'aptitude qu'à cette suspension à se figer lorsqu'on la laisse au repos. La thixotropie peut être

évaluée avec les mêmes instruments utilisés pour la viscosité apparente. La figure II.3 illustre l'influence de la thixotropie. La variation de la viscosité dans le temps des points A, B, C, conduit à des valeurs de la thixotropie différentes. Au point A, la défloculation est minimum, elle donne un niveau de thixotropie le plus bas. Les points B et C conduisent à des valeurs de la thixotropie plus élevées.

La densité montre la teneur en minéraux de la barbotine et la quantité d'eau de mise en oeuvre. Plus la densité sera élevée et moins la barbotine contiendra d'eau, ce qui permettra de ne pas saturer trop rapidement les moules. La densité exprimée ici est le rapport du poids d'un litre de suspension comparé à celui d'un litre d'eau.

Au fur et à mesure de la réduction de l'état flocculé, la viscosité chute et atteint une valeur pour laquelle les forces d'attractions sont neutralisées.

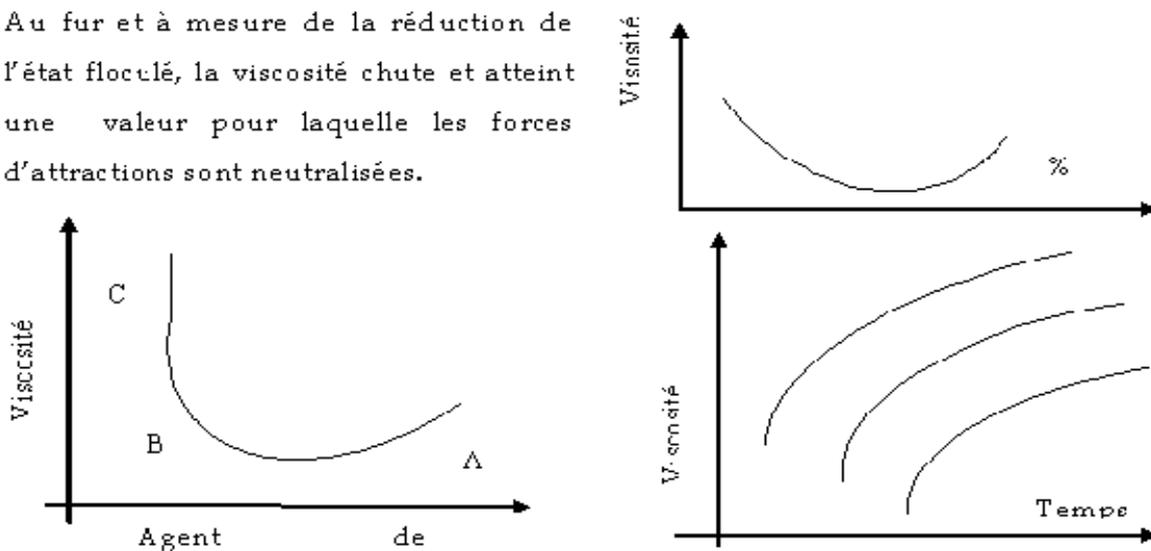


Figure II. 3 : influence de la thixotropie

Les défloculants ont un effet brutal sur les suspensions lors de leur introduction. Aussi, leurs ajouts ne peuvent être faits correctement qu'avec une puissance de délayage importante, de manière à les disperser très rapidement. Il est préférable de les diluer un peu pour atténuer cet effet. Le seul ajout qui peu être tenté dans sans conditions est celui d'un peu d'eau afin de corriger les pertes par évaporation ou l'épaississement dû au recyclage de la barbotine provenant du vidage des moules. Plus une eau sera dure, plus il faudra d'électrolyte pour obtenir un résultat d'écoulement (viscosité apparente) identique à celui obtenu avec une eau douce dans les mêmes proportions. La dureté traduit la quantité de carbonates de calcium et de magnésium dissoute contenue dans l'eau. Le temps de délayage doit prendre en compte la phase de préparation immédiate et celle qui suit jusqu'à une stabilisation des propriétés pseudo plastiques. La préparation à partir de matières sèches est la plus efficace, les particules éclatent sous l'effet de l'hydratation et l'eau additionnée d'électrolytes est plus rapidement en contact avec les feuillets.

## **II. 12. BIBLIOGRAPHIE**

- <sup>1</sup> JENKINS, R. X-Rays. Fluorescence Analysis in Materials Science & Technology. A Comprehensive Treatment & Characterization of Materials. Chap 9. Part I. Edited by R.W.
- <sup>2</sup> A. GUINIER: "Théorie et technique de la radiocristallographie" Ed Dunod, Paris, 1964
- <sup>3</sup> R. GUINEBRETIERE : "Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins" (Edition Lavoisier, 2002).
- <sup>4</sup> BRINDLEY. G.W – BROWN. G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification; Mineralogical Society Monograph n° 5; pp 323; 1980.
- <sup>5</sup> Instrumentations2. Document PANalitycal / philips. Limeil- Brévanne. Nov. 2002.
- <sup>6</sup> BERTI, U. BARTOLI, M. D.ACUNTO AND F. DE MARCO. CALIBRATION OF DIFFRACTOMETERS: A TEST METHOD TO MONITOR THE PERFORMANCE OF INSTRUMENTS Materials Science Forum Vols. 443-444 (2004) pp. 27-30. G. 2004
- <sup>7</sup> DRITS V.A. TCHAOBAR C. X Ray Diffraction by Disordered Lamellar Structure : Theorie & Application to Microdivised Silicates & Carbon. Springer – Verlag. Berlin 1990.
- <sup>8</sup> CHAO. W. – CHUNDE. P. – DAQING. W. – AIXIA. S. – JIHONG. N. – SHUHUA. An improved method for quantitative analysis of sedimentary minerals by X-ray diffraction. Powder Diffraction. Vol 11. n° 3. pp 235-239. 1996.
- <sup>9</sup> GUALTIERI A.F. – MAZZOCATO. E. – VENTURELLI. P. – VIANI. A. – ZANNINI. P. - PETRAS. L. Détermination of nickel (II) oxyde in ceramic pigment by in situ diffraction quantitative. Analysis. J. Am. Ceram. Soc. Vol 82. n° 9. pp 2566-2568. 1999.
- <sup>10</sup> G. BERTI, U. BARTOLI, M. D.ACUNTO AND F. DE MARCO. Calibration of Diffractometers. : A Test Method to Monitor the Performance of the Instruments. Materials Science Forum Vols. 443-444 (2004) pp. 27-30. 2004.
- <sup>11</sup> WILLIAMSON. G.K. – HALL. W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. Acta Metall. Pp 22-23 1953.
- <sup>12</sup> Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. Caglioti
- <sup>13</sup> Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shape. Wertheim G. K., Butler M. A., West K.W., Buchana D. N. E., Rev. Sci. Instrum., 45(11), 1369, (1974)
- <sup>14</sup> Synchrotron X-ray powder diffraction Hastings J. B., Thomlimson W., Cox D. E., J. Appl. Cryst., 17, 85 (1984)
- <sup>15</sup> Profile shape functions in Rietveld refinements. Young R A., Wiles D. B., J. Appl. Cryst., 15, 430 (1982)
- <sup>16</sup> BOUAZIZ R., ROLLET A-P., l'analyse thermique tome 1: les changements de phase, Editions GAUTHIER-VILLARS, 1972.
- <sup>17</sup> BOUAZIZ R., ROLLET A-P., l'analyse thermique tome 2: l'examen des processus chimiques, Editions GAUTHIER-VILLARS, 1972.
- <sup>18</sup> VALLET P., Thermogravimétrie : étude critique et théorique utilisation principaux usages, Editions,1972, 1-10.
- <sup>20</sup> BRINDLEY. G.W.- NAHAHRES. M; The Kaolinite Mullite Reaction Serie III- the High Temperature Phases; J- Am Ceram Soc; 42[ 7] p319-324. 1990.
- <sup>21</sup> G- W Brindey. – Mnakahira. The kaolinite Mullite Serie I-Asurvey of Outstanding Problem. J- Eur. Ceram. Soc. 16 221. pp 225 –250. 1996
- <sup>22</sup> J. M. BANNISTER. Shape sensitivity of initial sintering equations. Journal of the American Ceramic Society, 1968, 51(10).
- <sup>23</sup> G . CIZERON. Analyse Dilatométrique du Comportement Thermique des Argiles. Industries Céramique. n°795 . 6/85. 1985.

- <sup>24</sup> JOUENNE. C.A. *Traité des Céramiques et Matériaux Minéraux*. Paris. Septima 1980. pp 657-658.
- <sup>25</sup> GHOSH. S.N. HANDOO. S.K. *Infrared & Raman Spectral Studies*. Cement & Concrete Research. 1992. N° 10 pp 771-782.
- <sup>26</sup> RUSSEL J.D. *Infrared Methods*. In *A Handbook of Determination Methods in Clay Mineralogy*. New York Wilson Edit 1987. 133 – 172.
- <sup>27</sup> Delineau T., Alliard T., Muller J.-P., Barres O., Yvon J. et Cases J.-M., *FTIR Reflectance vs. EPR Studies of Structural Iron in Kaolinites, Clays and Clay Min.*, 42, 308-320 (1994).
- <sup>28</sup> RANCOURT. D.G. *Mössbauer Spectroscopy in clay Science*. Hyper fine Interactions. 1998. vol 117, pp 3-38.
- <sup>29</sup> CASTELEIN O., ALDON L., OLIVIER-FOUCARDE J., JUMA J. C., BONNET J.P., BLANCHART P., *Fe Mössbauer study of iron distribution in kaolin raw material: influence of the temperature and the heating rate*, *Journal of the European Ceramic Society*, 2002, 22.
- <sup>30</sup> Gaite J. M., Ermakoff P., Alliard T. et Muller J.-P., *Paramagnetic Fe<sup>3+</sup> : A Sensitive Probe For Disorder in Kaolinite, Clays and Clay Min.*, 45, 496-505 (1997).
- <sup>31</sup> BRUNAUER. S. EMMET. P.H TELLER. E. *Adsorption of Gases in Multimolecular Layers*. *Journal of American Chemistry Society*. 1938. VOL 60. PP 309-315.
- <sup>32</sup> MASSIOT D., FAYON F., CAPRON M. KING I., LE CALVE S., ALONSO B., DURAND J.-O., BUJOLI B., GAN Z. and HOATSON G., *Modelling one- and two- dimensional Solid State NMR spectra*, *Mag. Res. Chem.* (40), 2002, 70

### Chapitre III : Caractérisations des minéraux du Kaolin de Tamazert

Deux variétés du kaolin de Tamazert : le KF2 et le KF3 font l'objet de l'étude de ce chapitre, Issus du même gisement, ils se différencient par les traitements de valorisation et d'enrichissement<sup>1-2</sup> qu'ils ont subi. La détermination de leur composition chimique, minéralogique, de l'état cristallin de leurs minéraux, est un préalable à toute étude approfondie de leur comportement. Afin d'appréhender les réactions de déshydroxylation, de mullitisation et frittage, nous devons dans un premier temps caractériser les matériaux crus. Trois kaolins servent de matériaux modèles : le kaolin bio<sup>3</sup> (kaolins d'Echassière, dans l'Allier en France), les kaolins<sup>4-6</sup> KGa-1b et KGa-2 dans l'état de Géorgie aux Etats Unis.

Les caractéristiques chimiques, minéralogiques, cristallographiques des phases présentes dans le Kaolin de Tamazert sont définies dans ce chapitre à partir de résultats obtenus en utilisant différentes techniques de caractérisation complémentaires comme la fluorescence X, la diffraction de rayons X l'analyse thermique, la spectroscopie Mössbauer, la résonance magnétique nucléaire RMN MAS et la microscopie électronique à balayage.

#### III.1. COMPOSITION CHIMIQUE DES KAOLINS

Les analyses chimiques réalisées sur les kaolins KF2, KF3, Kbio, KGa-2, KGa-1b sont données dans le tableau III.1. La composition chimique d'une kaolinite pure de formule  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  ou  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , exprimée en pourcentage massique d'oxyde, correspond à :  $\text{SiO}_2 = 46,55\%$  -  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 39,49\%$  -  $\text{H}_2\text{O} = 13,96\%$  et  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 1,17$

**Tableau III.1 : Composition chimique des kaolins**

Oxydes	KF2	KF3	Kbio	KGa-2	KGa-1b
$\text{Al}_2\text{O}_3$	33,39	32,94	36,7	38,5	39,7
$\text{SiO}_2$	48,12	48,10	47,1	43,9	42,2
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	1,02	2,53	1,16	1,1	0,2
CaO	0,04	0,04	0,0	-	-
MgO	0,34	0,39	0,21	0,03	0,03
$\text{Na}_2\text{O}$	0,16	0,02	0,11	-	0,11
$\text{K}_2\text{O}$	2,67	2,80	2,17	0,06	0,05
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,29	0,21	0,56	0,04	0,04
$\text{TiO}_2$	0,25	0,23	0,07	2,1	2,4
BaO	0,14	0,11	-	-	-
PF	12,89	12,22	11,8	13,77	13,78
Total	99,63	100	99,88	99,68	99,51
$\% \text{SiO}_2 / \% \text{Al}_2\text{O}_3$	1,44	1,46	1,28	1,12	1,06

Elles montrent des kaolins riches en silice et alumine (éléments majeurs) ainsi de faibles teneurs impurétés comme par exemple le fer (éléments mineurs). Le rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  (% massique) est égale à 1,46 pour la variété kaolin KF3 et à 1,44 pour celle KF2, de Tamazert. Ce rapport est supérieur à la valeur attendue : cela est certainement dû à la présence de quartz. La teneur élevée en  $\text{K}_2\text{O}$  (%) suggère que ces deux nuances de kaolin renferment une phase micacée ainsi que pour le kaolin bio. Le fer présent en quantité non négligeable confère une couleur jaunâtre à la variété KF3. Les autres éléments sont sous la forme de traces.

- La perte au feu d'un kaolin pur peut s'estimer théoriquement partir de la masse moléculaire de la kaolinite ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$  de masse molaire de 258 g/mol) et celle des deux molécules ( $2 \cdot 18$  g/mol). La perte de masse est évaluée à 13,95%. Les kaolins KGa-1b et KGa-2 ont une perte au feu de 13,78 et 13,77 respectivement, ce qui reste proche de la perte au feu théorique. Cela fait penser à des kaolins purs. Par contre, la perte au feu des kaolins KF2, KF3 et Kbio, indique la présence d'autres phases.
- Les teneurs en oxydes colorants  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$  élevées influent sur le degré de blancheur du produit avant et après cuisson. La teneur en oxydes fusibles ( $\text{K}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ ) étant élevée ajoutée à la faible teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , diminuent considérablement la réfractairité.

### III.2. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

L'analyse thermogravimétrique des deux variétés de kaolin, réalisée à  $5^\circ\text{C} / \text{min}$  sous atmosphère d'air est représentée par la figure III.1. Des résultats obtenus pour les kaolins KGa-1b, KF3, sont reportés sur la figure III.2.

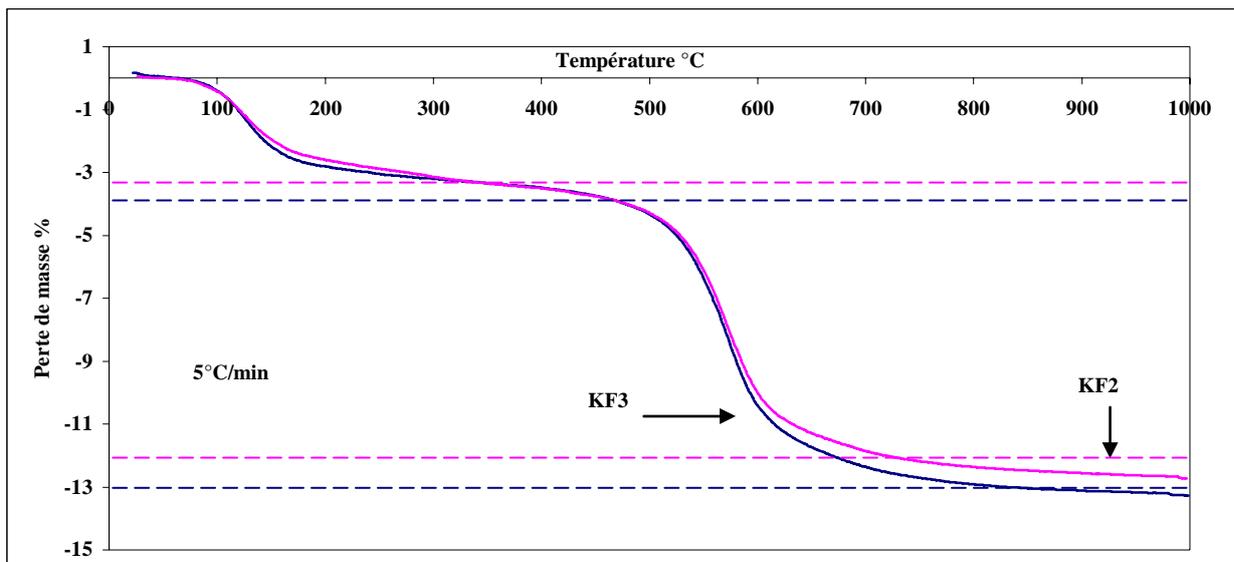
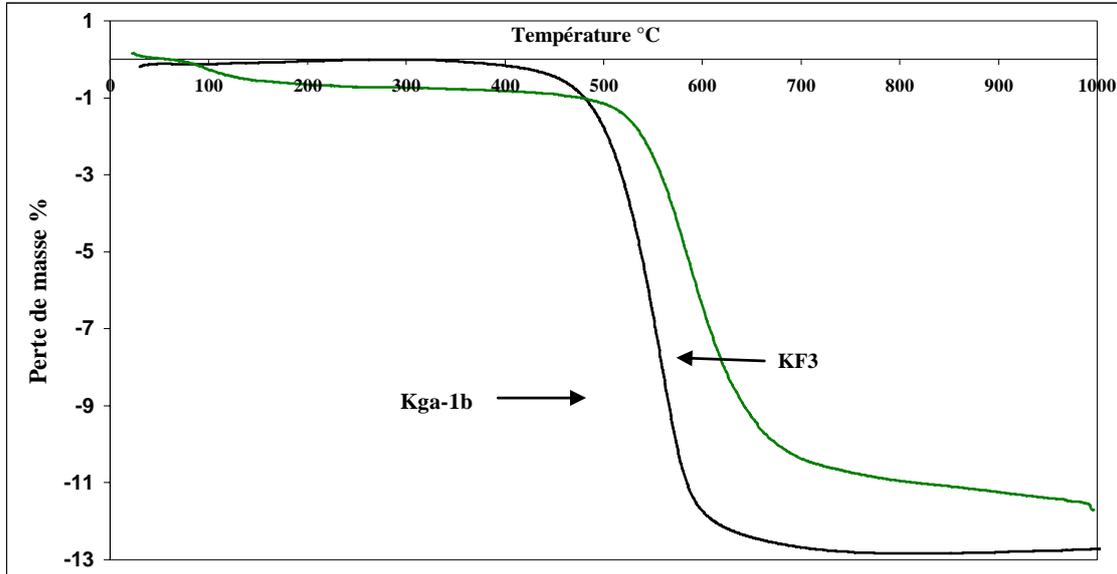


Figure III.1 : Analyse thermogravimétrique du KF3 et KF2

- Les pertes de masse totales 12,73 % pour la variété KF3 et 12,02 % pour la variété KF2, observées part ATG, sont obtenues après la transformation thermique. Elles sont proches de la perte au feu à 1000°C indiquée dans l'analyse par fluorescence X, de chacune d'elle.



**Figure III.2 : Perte de masse des kaolins KF3 et KGa-1b**

- Les pertes de masse observées dans le kaolin modèle sont inférieures à celles associées à la kaolinite idéale. La valeur déterminée pour KGa-1b est 12,93, ce qui correspond à celle attendue pour des échantillons de kaolinite pure.

L'essentiel de ces pertes de masse, (10 %), se produit dans l'intervalle de température entre 400 et 700°C : phénomène bien connu. Il est associé à l'élimination des groupements hydroxyles de la kaolinite au cours de la formation du métakaolin. La transformation de la kaolinite en métakaolin est toujours achevée dans l'intervalle de température 650-750°C<sup>7-8</sup>. La masse de l'échantillon continue à diminuer jusqu'à 1000°C. Ce phénomène serait dû à l'élimination de groupement hydroxyles résiduels<sup>7</sup>. D'ailleurs, 10% des hydroxyles OH seraient encore présents dans le métakaolin juste après sa formation<sup>8</sup>.

### **III. 3. ANALYSE PAR DIFFRACTION X.**

Les spectres de diffraction X des échantillons de kaolins sont réalisés en utilisant un angle d'incidence de 5°, afin de détecter d'éventuels pics aux petits angles, et reportés sur les figures III.3 et III.4. Le rapport signal/bruit est optimisé en utilisant une acquisition de 2 heures.

Sur la figure III.3, les mêmes espèces minérales sont identifiées par diffraction des rayons X, pour les deux variétés KF3 et KF2. Le feldspath souvent présent dans les matières premières du type kaolin en tant que résidu de décomposition n'a pas été détecté par la diffraction des rayons X.

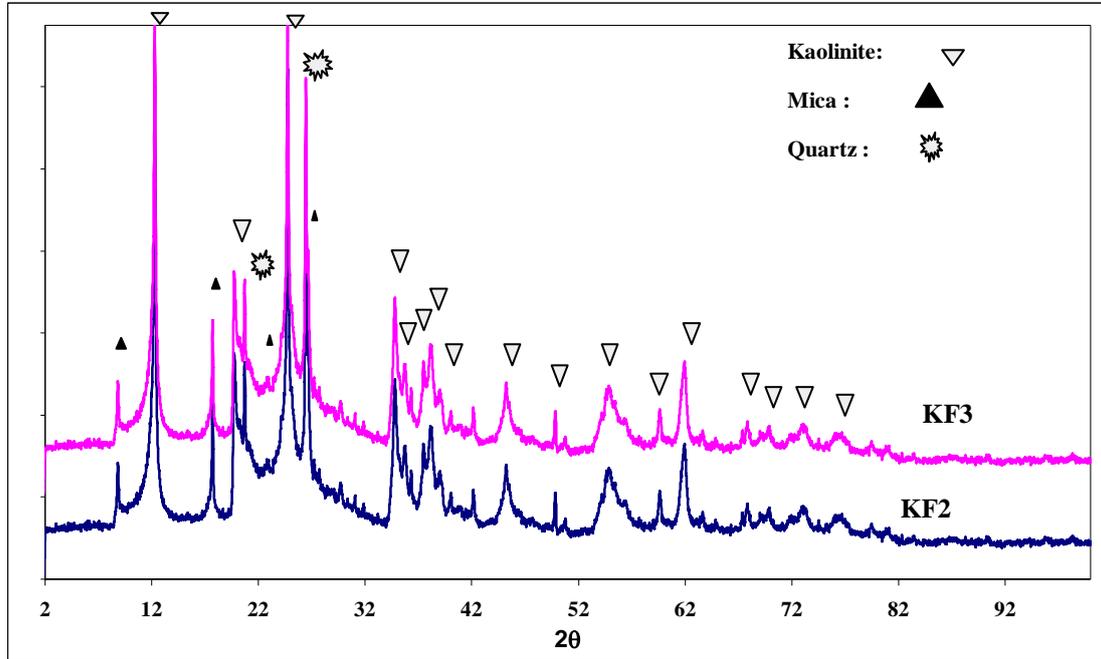


Figure III.3 : Diagramme de diffraction des rayons X des kaolins KF3 et KF2.

Les phases suivantes y ont été révélées :

- De la kaolinite (JCPDS : 00-006-0221), caractérisée par les pics à  $2\theta = 12,35^\circ$  et  $24,85^\circ$  correspondant à  $d(001) = 7,15 \text{ \AA}$  et  $d(002) = 3,58 \text{ \AA}$ .
- Une phase de mica (JCPDS : 00-026-0911), caractérisée par les pics à  $2\theta = 8,85^\circ$ ,  $17,70^\circ$  et  $26,66^\circ$  correspondant à  $d(002) = 9,95 \text{ \AA}$ ,  $d(004) = 4,95 \text{ \AA}$  et  $d(006) = 3,34 \text{ \AA}$ .
- Une phase de quartz (JCPDS : 01-083-2466), caractérisée par les pics à  $2\theta = 20,950^\circ$  et  $26,620^\circ$  correspondant à  $d(100) = 4,25 \text{ \AA}$  et  $d(101) = 3,34 \text{ \AA}$ .

Il y a un épaulement entre le pic du quartz (101) et celui de l'illite (006). Des tableaux présentés en annexe (tableau A1.1 à A1.4), résument les principaux pics des minéraux observés.

Sur la figure III.4, les diagrammes de rayons X indiquent que les kaolins KGa-1b et KGa-2 sont constitués essentiellement de kaolinite. Par contre, le kaolin K bio révèle la présence de kaolinite, de quartz et de mica, comme pour le kaolin de Tamazert. La phase de mica peut se révéler, être de l'illite ou de la muscovite. Les deux minéraux présentent la même signature en diffraction X.

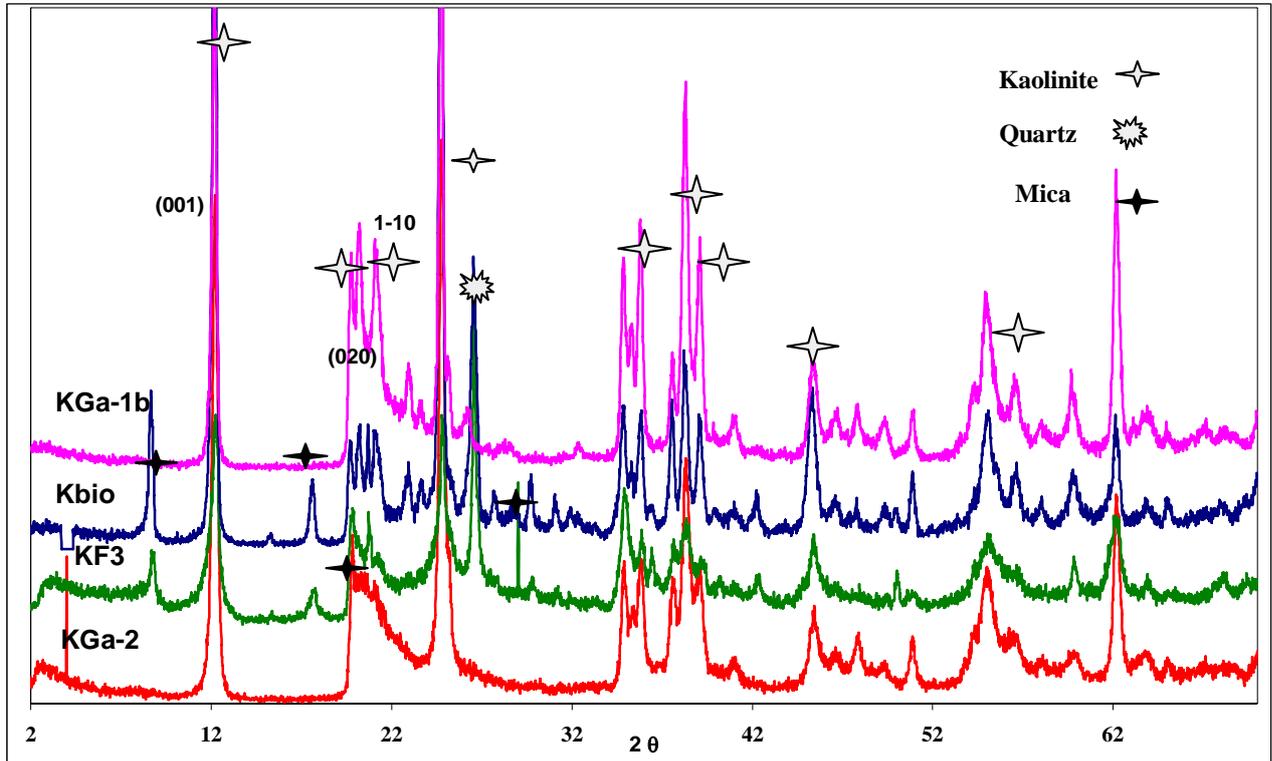


Figure III.4 : Diagramme de rayons X des kaolins KF3, KGa-2, KGa-1b, Kbio

### III.4. CARACTERISATION DE LA KAOLINITE CONTENUE DANS LE KAOLIN.

Le comportement durant une montée en température dépend énormément du degré d'ordre de la kaolinite et de la teneur en phase micacée. C'est ainsi que la température de déshydroxylation est fortement diminuée dans le cas de kaolinite à faible degré de cristallinité<sup>9</sup>, que la formation à haute température, de la phase de type spinelle est observée avant l'apparition de la mullite dans le cas des kaolinites désordonnées alors que ces phases se forment de façon concurrentielle dans le cas de produits ordonnés<sup>10</sup>.

#### III.4.1 CRISTALLINITE

La cristallinité de la kaolinite est valorisée à partir de l'indice de Hinkley<sup>6</sup>. On a vu dans le chapitre I qu'une étude sur des kaolinites sous des formes très ordonnées à d'autres désordonnées, a montré l'influence des défauts sur l'état cristallin de ces kaolinites. La figure III.5 montre les bandes (02, 11) du spectre de diffraction des rayons X des kaolins KGa-1, KGa-2, du kaolin bio et du kaolin KF3 de Tamazert.

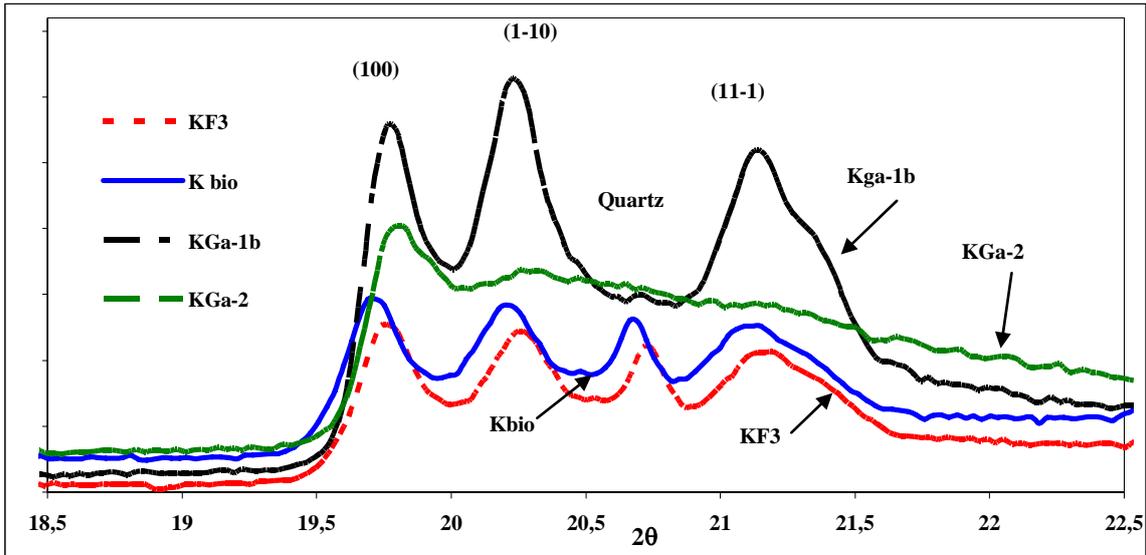


Figure III.5 : bande (02, 11) du spectre de diffraction des rayons X

Les kaolinites ordonnées présentent une régularité dans le réseau cristallin, donc des zones homogènes plus importantes que les kaolinites désordonnées. Les relations établies afin d'évaluer les désordres de la kaolinite sont basées sur l'intensité, la hauteur et la forme des pics de diffraction des bandes (hk0). Lorsque le désordre croît dans le plan (a, b), les raies correspondantes deviennent plus larges et leur intensité diminuent. Elles peuvent même constituer un ensemble sans pic distinct.

L'indice de cristallinité HI, décrit par HINKLEY est sensible à l'ensemble des défauts présents dans le plan (a, b) et est défini à partir des pics des bandes (02l) et (11l). (cf chap I). Les indices de Hinkley calculés sont résumés dans le tableau 2. La valeur de l'indice de HINCKLEY calculée pour KGa-1 est analogue de celle trouvée par CASTELLEIN<sup>3</sup>, mais reste inférieure à celle obtenue par PRUETT et WEBB<sup>4</sup>, qui est de 1,09 pour ce même KGa-1b. Ceux du KGa-2, du K bio, en accord avec celles déjà obtenues<sup>3</sup>. Les valeurs des indices de HINCKLEY calculées pour KF2, KF3 inférieures par rapport à celle du K bio, sont caractéristiques de kaolinites faiblement cristallisées. Il a été rapporté qu'une faible cristallinité entraîne un abaissement dans la température de déshydroxylation de la kaolinite.<sup>9</sup>

Tableau III.2 : Indices de Hinkley calculés et \* résultats de travaux ultérieurs<sup>3</sup>.

Echantillon	Indice <sup>3</sup> *	Indice expérimental
KGa-1b	1,03*	1,03
KGa-2	0,34*	0,40
K bio	0,98*	0,97
KF2		0,82
KF3		0,85

L'ordre dans l'empilement des plans, le long de l'axe (001) peut être estimé à partir de la forme des raies (00*l*), notamment celle (001) et (002). L'étude est faite à partir de diagrammes obtenus après un temps de pose de deux heures. Les raies (001) obtenues pour les kaolins KGa-1 et KGa-2, les kaolins Kbio, KF2 et KF3 sont présentées sur la figure III.6.

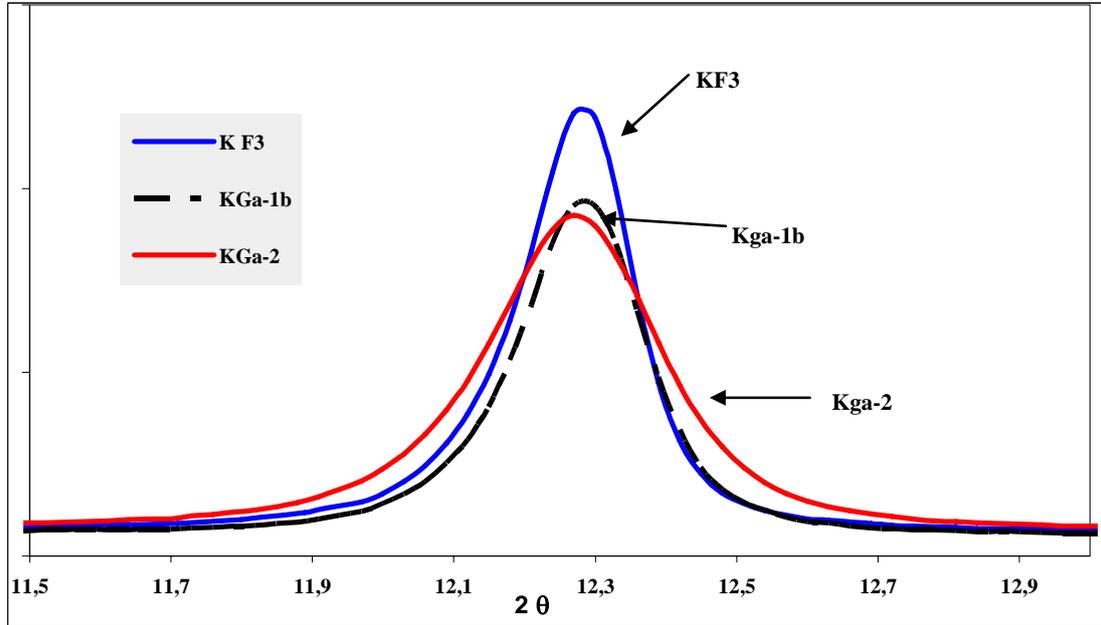


Figure III.6 : Raie (001) de la kaolinite

Chaque raie est la somme de trois composantes : la contribution propre de l'échantillon, la contribution expérimentale, la contribution du fond continu. Il faut donc soustraire les deux dernières pour accéder à la réponse propre du matériau. Pour ce faire, il faut réaliser une correction systématiquement en utilisant les informations obtenues au cours de l'analyse d'un échantillon de (LaB<sub>6</sub>) de référence connu pour ne pas contribuer à l'élargissement des raies. (cf diagramme de rayon X du LaB<sub>6</sub>, annexe 1).

La contribution de l'échantillon à la largeur à mi hauteur des raies observées sur les diagrammes peut être estimée à partir de la relation suivante<sup>11, 12</sup> :

$$-(\Delta 2\theta)^2 = (\Delta 2\theta)_k^2 + (\Delta 2\theta)_{\text{ét}}^2$$

Les indices k et "ét" indiquent respectivement la kaolinite et l'étalon. Les raies (001) et (002) doivent être simulées en utilisant toujours les mêmes procédures. Le programme 'High Score' qui est utilisé permet d'obtenir la contribution de chaque échantillon aux largeurs à mi hauteur des raies de diffraction X. Les fonctions utilisées pour simuler les diagrammes de diffraction sont des gaussiennes. La diffraction résulte de la périodicité du réseau. Chaque modification, de cette périodicité, conduit à une dispersion qui se traduit par un élargissement des raies sur le diagramme de diffraction des rayons X. Ainsi, l'analyse la largeur de plusieurs raies permet,

dans certains cas d'accéder à des informations relatives à la taille des grains et au taux de microdéformation.

Les valeurs de la contribution de la kaolinite contenue dans les kaolins de références et dans ceux étudiés aux largeurs à mi hauteur des raies (001) et (002), avec les résultats des calculs du nombre de feuillets par domaine cohérent pour les quatre kaolinites sont indiquées dans le tableau 3.

**Tableau III.3 : largeurs à mi hauteur des raies (001) et (002), et résultats du calcul du nombre de feuillets par domaine cohérent. \* : résultats de travaux ultérieurs<sup>3</sup>.**

Composés	d Å (001)	Largeur ( $\Delta 2\theta$ ) à mi hauteur				Nombre de feuillets L	
		Raie (001) (°)		Raie (002) (°)		L <sup>17</sup>	L exp
KGa -1b	7,27	0,169*	0,168	0,178*	0,179	69*	~ 70
KGa -2	7,24	0,264*	0,265	0,274*	0,276	44*	~ 40
Kbio	7,26	0,192*	0,193	0,205*	0,204	60*	~ 65
KF3	7,23	0,213		0,225		-	~ 60
KF2	7,23	0,221		0,237		-	~ 58

La comparaison des largeurs à mi hauteur obtenues pour le kaolin KGa-1b et KGa-2 montre une baisse du degré de cristallinité observée pour le KGa-2. Cette baisse de cristallinité se traduit par un désordre dans l'empilement des plans le long de l'axe (001)<sup>7</sup>. Les résultats concernant le nombre de feuillets par domaine cohérent de la kaolinite des kaolins KF2 et KF3 indiquent que l'ordre dans l'empilement de plans le long de l'axe (001) se rapproche des kaolinites de faibles cristallinités.

### III.4.2 MORPHOLOGIE DES PLAQUETTES DE KAOLINITE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE

Les morphologies observées au microscope électronique à balayage, de chaque kaolin sont représentées sur les figures III.7 à III.9. On distingue des facettes hexagonales. La morphologie feuilletée est observable. Les plaquettes de kaolinite des kaolins de Tamazert sont regroupés en amas (cf figures III.7a, III.7b). La surface des plaquettes n'est pas régulière, montre des distorsions notables pour les deux types de matériaux. Cette morphologie est généralement celle des kaolinites moyennement à mal cristallisées<sup>11</sup>.

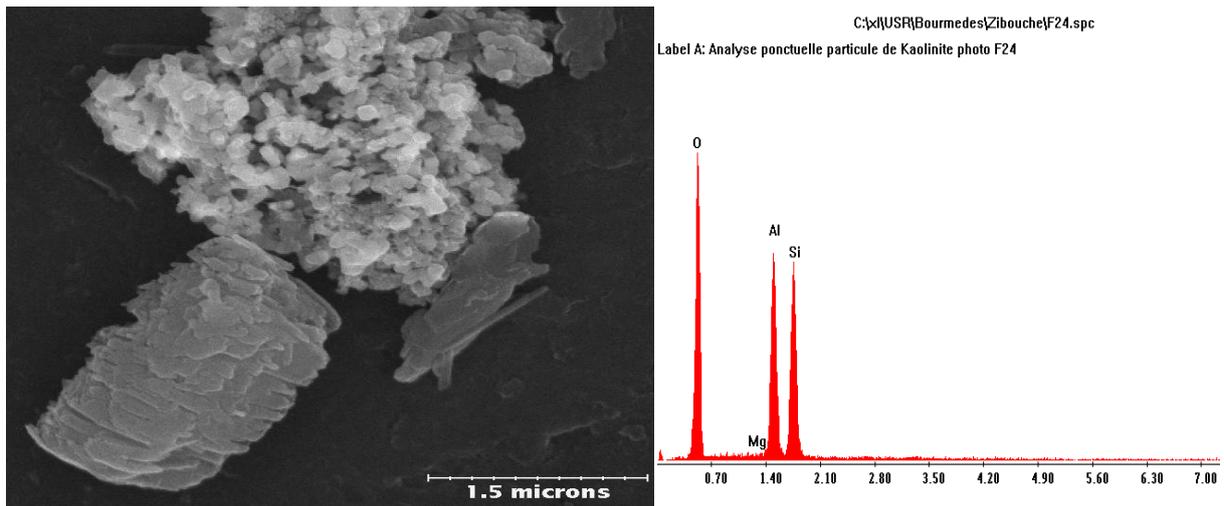


Figure III.7a : kaolinite du kaolin KF2.

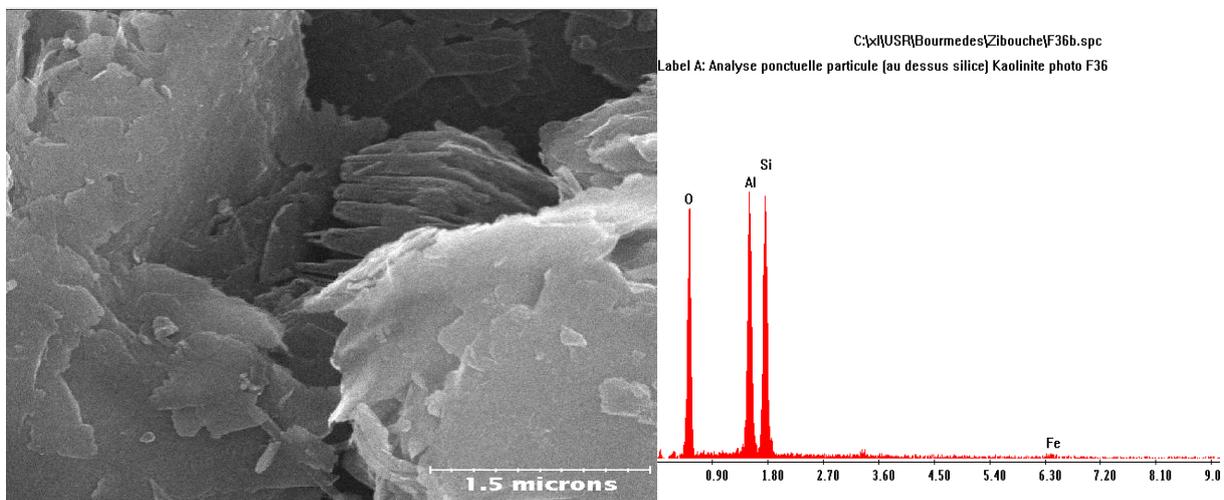


Figure III.7 b : kaolinite du kaolin KF3.

Le KGa-1b est constitué d'amas réguliers de plaquettes de forme hexagonale, homogènes (cf figure III.8, caractéristique d'une structure feuilletée très ordonnée. La longueur des plaquettes peut approcher 3  $\mu\text{m}$ . Leur épaisseur peut atteindre de 3  $\mu\text{m}$ .

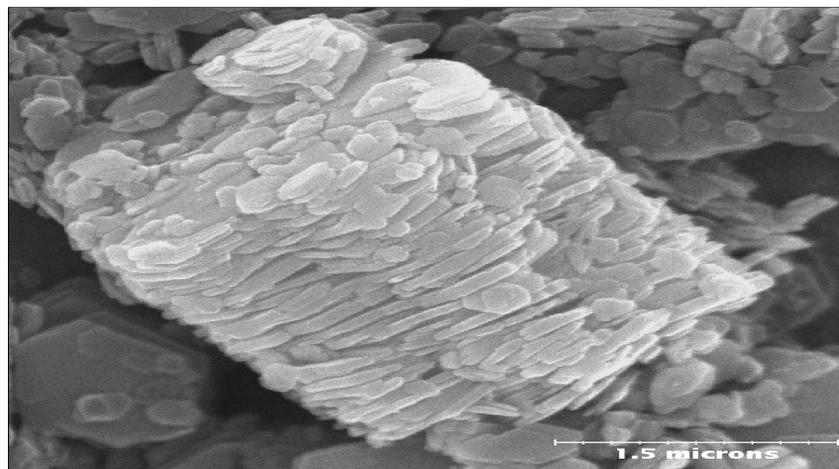
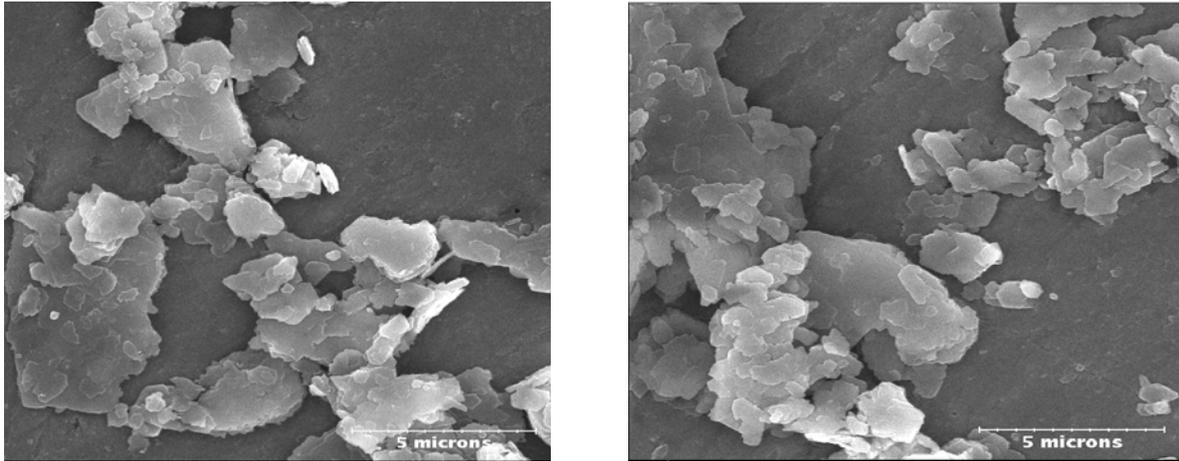


Figure III.8 : Plaquettes de la kaolinite du KGa-1b.



**Figure III.9 : Morphologie des plaquettes de la kaolinite du kaolin Bio**

Les analyses chimiques par dispersion d'énergie des rayons X (EDS) n'ont pas montré de détecter dans les amas de kaolinite d'autres éléments que l'aluminium, le silicium et l'oxygène. Les teneurs en fer et en potassium, sodium en leur sein étaient toujours inférieures à la limite de la sensibilité de l'analyse EDS (- 1%).

### III.5. CARACTERISATION DES MINÉRAUX NON KAOLINITIQUES

#### III.5.1 NATURE DE LA PHASE MICACÉE

Il est important de savoir si la phase micacée détectée par la diffraction X est une illite, une muscovite ou un autre minéral de ce groupe. L'observation seule de la position des raies de diffraction X ne permet pas de différencier ces minéraux. En effet, les distances inter-réticulaires des principales familles de plans sont très proches :

- illites :  $d(002) = 10,0 \text{ \AA}$ ,  $d(004) = 5,02 \text{ \AA}$ , et  $d(006) = 3,34 \text{ \AA}$
- muscovite :  $d(002) = 10,0 \text{ \AA}$ ,  $d(004) = 5,02 \text{ \AA}$ , et  $d(006) = 3,35 \text{ \AA}$

Leur étude permet de distinguer l'illite, (désordonnée) de la muscovite, (ordonnée).

#### III.5.1.1 Les minéraux de référence

La composition des matières utilisées comme référence est inscrite sur le tableau 4.

**Tableau III.4 : Composition chimique et minéralogique des micas référence<sup>13-14</sup>.**

Produit	Mica-muscovite		Illite des vosges	
	Chimique	Minéralogique	Chimique	Minéralogique
SiO <sub>2</sub>	49		42	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33	Muscovite : 79,5	36	Phase illite : 89
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,9	Quartz : 10,5	7	Quartz : ≤ 1
TiO <sub>2</sub>	0,6	Kaolinite : 7	1	Kaolinite : 0,7
MgO	0,8	Hématite : 2,2	2	Hématite : 7,7
K <sub>2</sub> O	9	Rutile : 0,8	12	Rutile 1,6

**III.5.1.2 Analyse de la largeur des raies de diffraction**

Les largeurs à mi hauteur des raies (002) et (004), pour les kaolins KF2 et KF3, l'illite des Vosges, le mica muscovite et le kaolin bio, sont indiquées dans le tableau 6. Le profil des raies (002) est reproduit sur la figure III.10. L'analyse des raies de diffraction (00l) est utilisée pour distinguer les produits micacés entre eux. Les raies (001), (002), (004) sont plus élargies dans le cas d'une illite<sup>6</sup>. Les hauteurs respectives de ces raies sont plus faibles dans le cas d'une illite que dans celui d'une muscovite<sup>14</sup>.

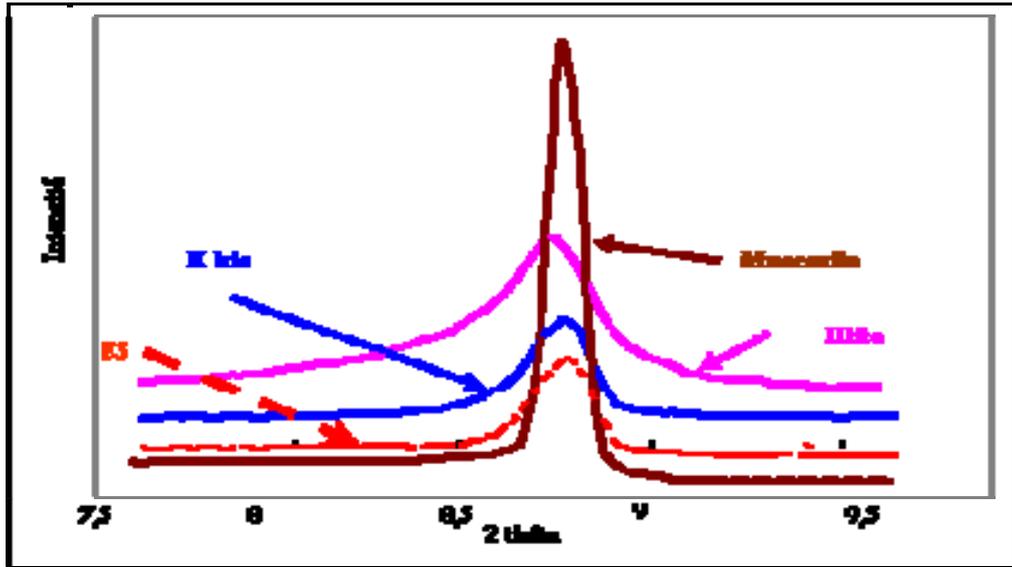


Figure III.10 : profil des raies (002) des phases micacées.

La réflexion (002) de la phase micacée contenue dans le KF3 apparaît à peine moins large que celle de l'illite des Vosges. Il semblerait que la phase micacée du KF3, présente une structure analogue de l'illite.

Tableau III.5 : largeurs à mi hauteur des raies (002) et (004) des phases micacées.

Composés	Raie (002) (°)		Raie (004) (°)	
KF2	0,146		0,259	
KF3	0,145		0,257	
K bio	0,131*	0,139	0,185*	0,193
Mica	0,118*	0,122	0,154*	0,166
Illite	0,170*	0,178	0,266*	0,257

**III. 5. 1.3 Evolution de la phase de mica avec la température**

Les spectres de diffraction de KF3, de l'illite, la muscovite et Kbio traités, à des températures entre 700°C et 1100°C, sont présentés par les figures III.11, 12, 13 et 14.

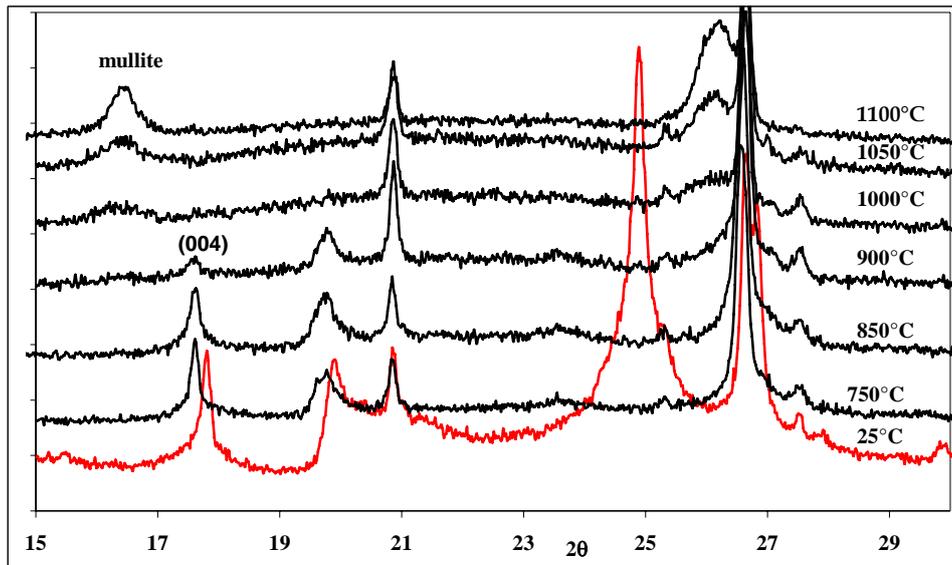


Figure III.11 : KF3 traité à des températures entre 25 et 1175°C.

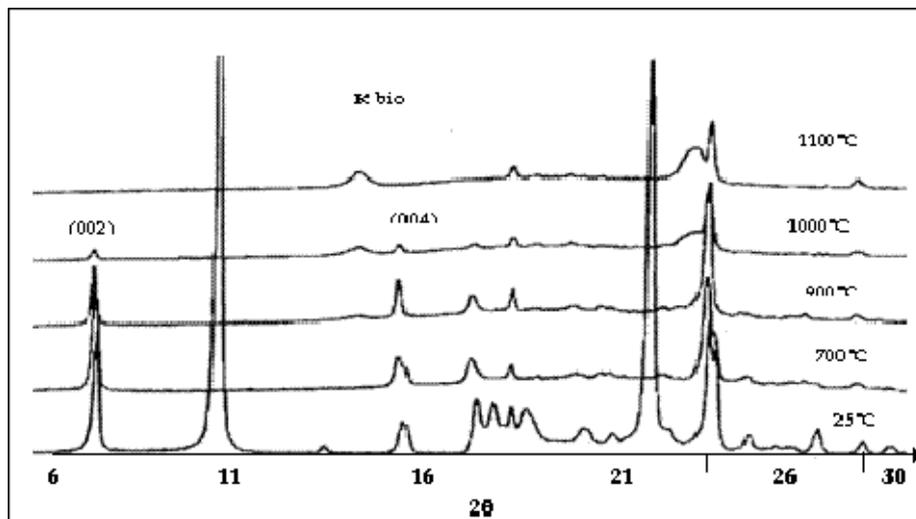


Figure III.12 : Kbio traité à des températures entre 25 et 1100°C

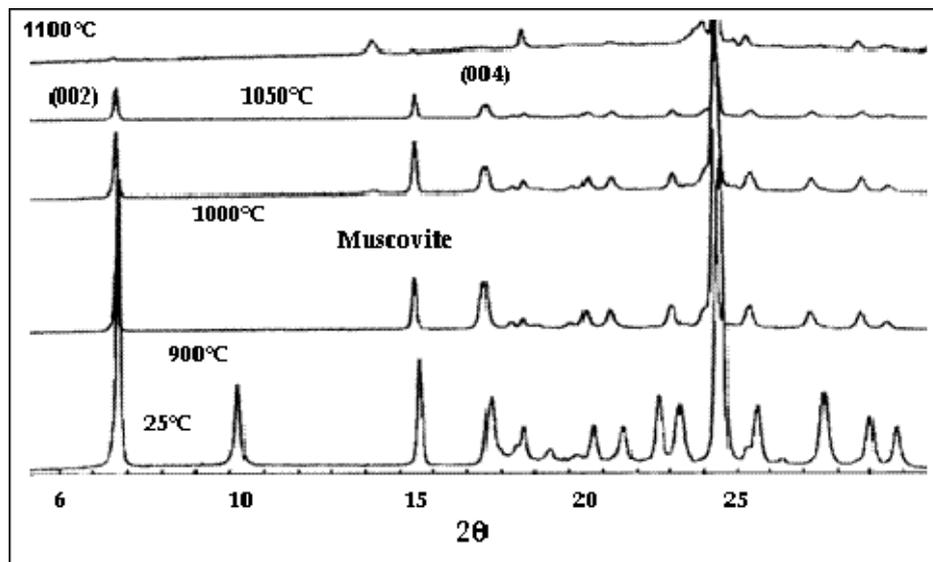


Figure III.13 : Muscovite traitée à des températures entre 25 et 1100°C.

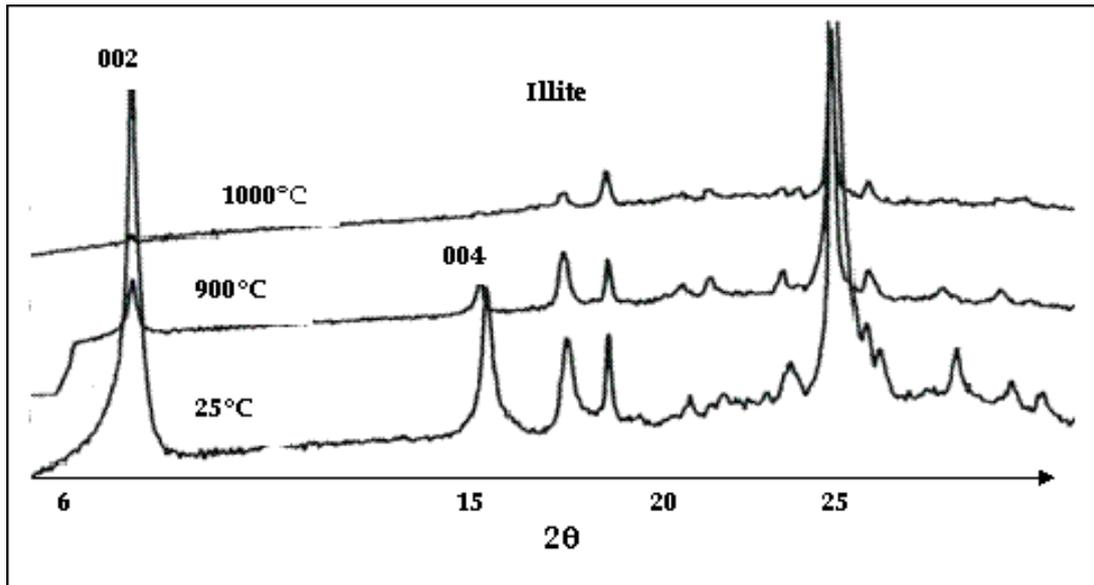


Figure III.14 : Illite des Vosges traitée à des températures entre 25 et 1000°C.

L'intensité des raies (002) et (004) de la phase micacée diminue lorsque la température augmente. Les raies caractéristiques de la phase micacée disparaissent sur les diagrammes X, entre 1050 – 1100°C dans la muscovite et vers 1000°C dans l'illite. Pour le kaolin bio, ces pics ne sont plus visibles à partir de 1100°C. La phase de mica du kaolin KF3, n'est pas analogue à celle du kaolin bio, puisqu'elle n'apparaît plus à 1000°C. Elle est moins stable à haute température que la muscovite, et semble plutôt proche de la l'illite.

#### III. 5. 1. 4 Morphologie de la phase de mica

Les observations en microscopie électronique à balayage permettent de distinguer la phase micacée de la kaolinite. Ils sont plus gros (50 µm environs) sans forme géométrique spécifique, malgré des arêtes vives (figure III.15).

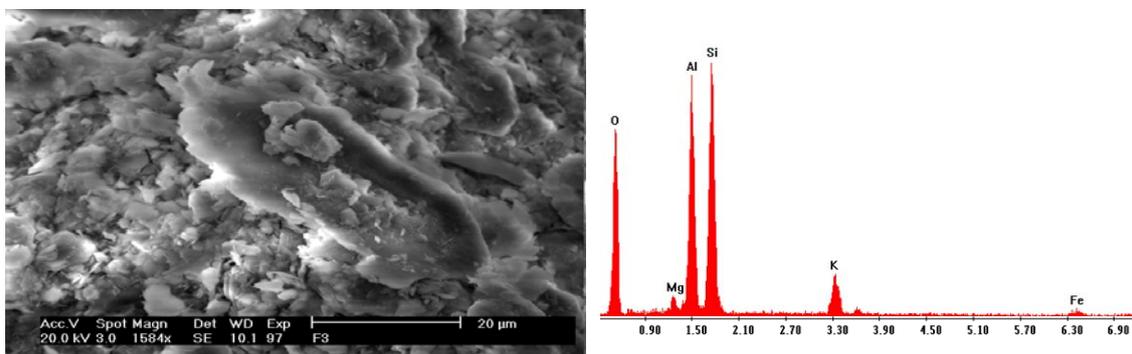
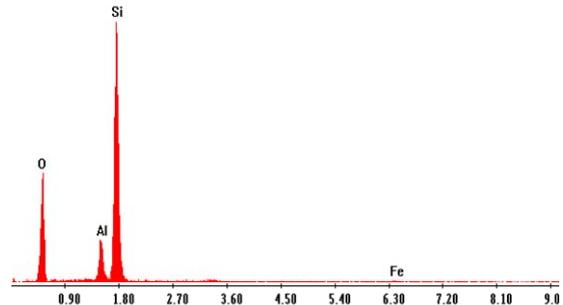
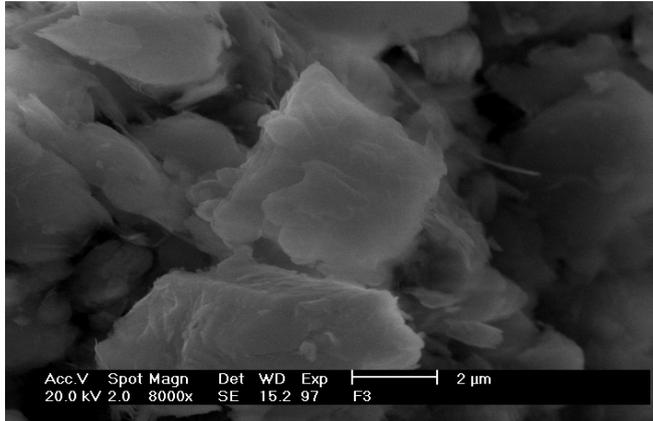


Figure III.15a : Grain de mica dans le kaolin KF2 (a) et le kaolin KF3 (b).

#### III .5. 2 Le quartz

Le quartz, (cf figure III.16), présent dans les kaolins KF2 et KF3 se trouve en quantité assez faible pour former un réseau continu dans un compact de kaolin. Il est constitué de grains

assez gros (de 15 à 20 µm) reconnaissable à leurs formes anguleuses et sont dispersés dans les amas de kaolinite et les plaquettes de la micacée.



### III. 6 COMPOSITION APPROCHEE DES KAOLINS.

Les résultats combinés de l'analyse chimiques et de la diffraction X, permettent d'évaluer les quantités relatives des minéraux, contenus dans nos kaolins. Le tableau 2 regroupe les compositions minéralogiques de ces kaolins. L'approche quantitative est effectuée sur la base suivante :

$$\% \text{ illite} = \frac{\% \text{K}_2\text{O} \times 814}{94}$$

$$\% \text{ kaolinite} = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3 - \% \text{illite} \times (102 \times 3) / 814}{102} \times 258$$

$$\% \text{ quartz} = \frac{\% \text{SiO}_2 - \% \text{kaolinite} \times 60 \times 2}{258} - \frac{\% \text{illite} \times 60 \times 6}{814}$$

Avec en g/mol :

258 : masse molaire de la kaolinite

102 : masse molaire de l'alumine

60 : masse molaire de la silice

814 : masse molaire de l'illite

94 : masse molaire de la potasse

- L'alumine est contenue dans la kaolinite et la phase de mica (illite).
- La silice est répartie entre la kaolinite le quartz et l'illite.
- Le potassium est dans l'illite,  $[\text{K}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 2(\text{Al}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}\text{OH})]$ .

Tableau III.6 : Compositions minéralogiques des kaolins.

	KF <sub>3</sub>	KF <sub>2</sub>	Kbio	KGa-1b	KGa-2
Kaolinite	68,4	69,53	75,55	96%	97%
Illite	22	21	18,2	-	-
Quartz	9,17	7,95	4,65	≤ 1	≤ 1 ± 0,1%
Autre	0,43	0,52	1,6	≥ 3	≥ 2

Les kaolins KGa-1b et KGa-2 sont les plus riches en kaolinite, suivi de très près du kaolin bio. Les deux variétés F2, F3 sont assez pauvres en kaolinite.

### III. 7. SPECTROMETRIE INFRA ROUGE PAR TRANSFORMATION DE FOURIER.

Les analyses par spectrométrie infra rouge permettent d'identifier les différentes liaisons chimiques appartenant à la kaolinite. Après observation des spectres de KF3, KGa-1b, KGa-2, Kbio, KF2, de la figure III.17, et en annexe (figure A1.1), les principales liaisons chimiques existant dans ces kaolins étudiés, sont identifiées et résumées dans le tableau III.7.

- Les vibrations de valence de ces groupes OH se traduisent par la présence de quatre bandes d'absorption centrées sur les fréquences 3695, 3669, 3652  $\text{cm}^{-1}$  (OH externes) et 3619  $\text{cm}^{-1}$  (OH interne).
- Lorsqu'en observant la zone des groupements hydroxyles, on peut distinguer un doublet à 3669 et 3652  $\text{cm}^{-1}$ , c'est le signe d'une kaolinite ordonnée<sup>16</sup>. On note que les kaolins KGa-1b, KF3 et Kbio présentent quatre bandes hydroxyles entre 3698  $\text{cm}^{-1}$  et 3424  $\text{cm}^{-1}$ , alors que le KGa-2 n'en présente seulement trois.
- Le kaolin KF2 montre seulement une large bande entre 3700 et 2900  $\text{cm}^{-1}$ .
- Ceci suppose que les kaolins KGa-1b, KF3 et Kbio sont mieux cristallisés<sup>15, 16</sup> contrairement aux kaolins KGa-2 et KF2. (cf figure III.17) qui indiquent le signe d'un désordre existant.
- Lorsque le désordre de la kaolinite augmente, on assiste une disparition progressive de la bande de vibration de valence à 3669  $\text{cm}^{-1}$ . Cette disparition<sup>15</sup> est précédée d'une inversion des intensités des bandes à 3652 et 3669  $\text{cm}^{-1}$ .

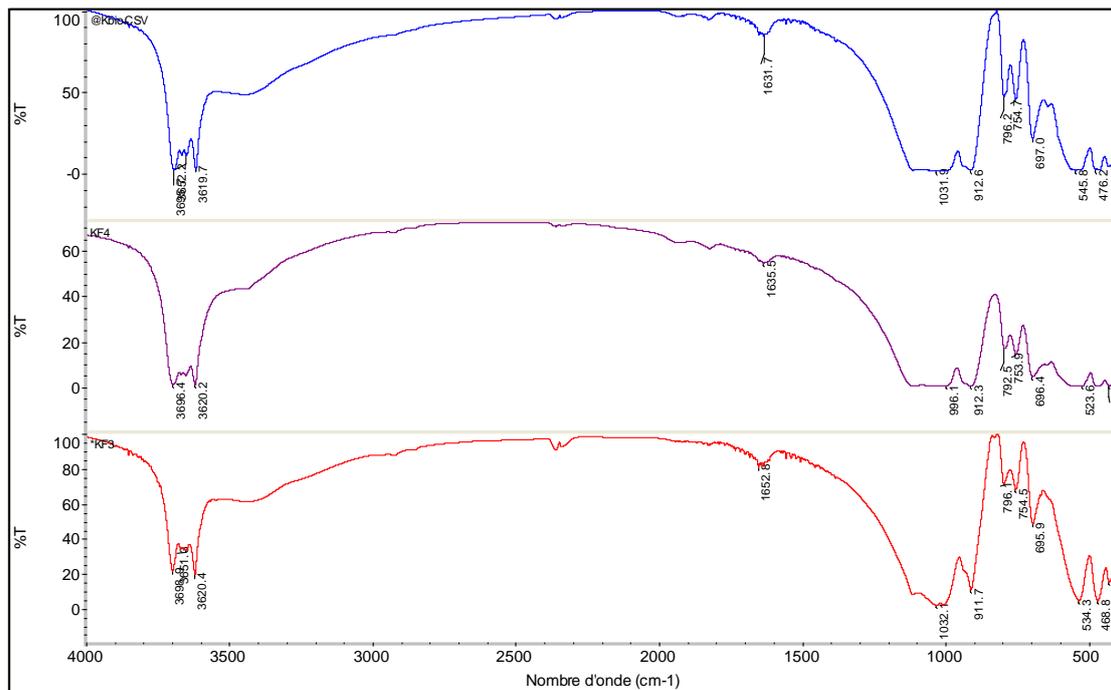


Figure III.17 : Spectre IR des kaolins Kbio, KGa-1b, KF3

Le tableau III.7 : Groupements fonctionnels observés pour les différents kaolins.

Kaolinite Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 2SiO <sub>2</sub> . 2H <sub>2</sub> O.	Valeurs en cm <sup>-1</sup>				
	KGa-1b	Kbio	KF3	KF2	KGa-2
Hydroxyles OH <sup>-</sup>	3692,75 3664,78 3651,34 3615,78	3690 3669 3651,78 3616	3696 3662 3653,33 3616,00	3700 bande ↕ bande ↕ 2900	3698 3648 3424 -
Liaison Al - OH	891 bande ↕ 958	912 bande ↕ 1200	912	1300 bande ↕ 500	1200 bande ↕ 900
Liaison Si - O	bande ↕ 1168 973 917 466,57	bande ↕ 1200 912 469	bande ↕ 1111 986 - 469,33		789,33 746,67
Liaison Si - O - Al <sup>IV</sup>	784 752	789 746	789 752		600 < b < 400
Liaison Si - O - Al <sup>VI</sup>	533,14	544	544		
H <sub>2</sub> O	1621,33	1624	1637,33	1626	1818,67

On peut estimer également la cristallinité des kaolins à partir de leurs spectres infra rouges<sup>16</sup>. La maille élémentaire de la kaolinite possède quatre hydroxyles. Les rapports P<sub>0</sub> et P<sub>2</sub> des bandes de vibration 3619 et 3695 cm<sup>-1</sup> d'une part et 3652 et 3669 d'autre part, permettent de mesurer la cristallinité de la kaolinite<sup>17</sup>. Des rapports P<sub>0</sub> > 1 et P<sub>2</sub> < 1 sont synonyme de kaolinites bien cristallisées<sup>18, 19</sup>.

$$P_0 = \frac{I(3619) / I_0}{I(3695) / I_0}$$

$$P_2 = \frac{I(3669) / I_0}{I(3652) / I_0}$$

Tableau III.8 : Indices de cristallinité des kaolins

Kaolins	P <sub>0</sub>	P <sub>2</sub>
KF2	0,68	0
KF3	0,9	0,1
K bio	1,2	0,2
KGa-1b	1,4	0,5
KGa-2	0,5	0

Les kaolins KGa-1b, k bio, KF3 ayant un indice de cristallinité supérieure à ceux des kaolins KF2 et KGa-2, sont des matériaux bien cristallisés. Le kaolin KF3 montre une cristallinité moyenne, bien que son état soit plus ordonné que le F2.

### III.8. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

La figure III.18 représente les spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des kaolins KGa-1b (a) et KF3 (b). Le kaolin KGa-1b constitué d'une raie<sup>20</sup> intense vers 0 ppm, représentant les atomes d'aluminium hexacoordonnés de la couche de la kaolinite.

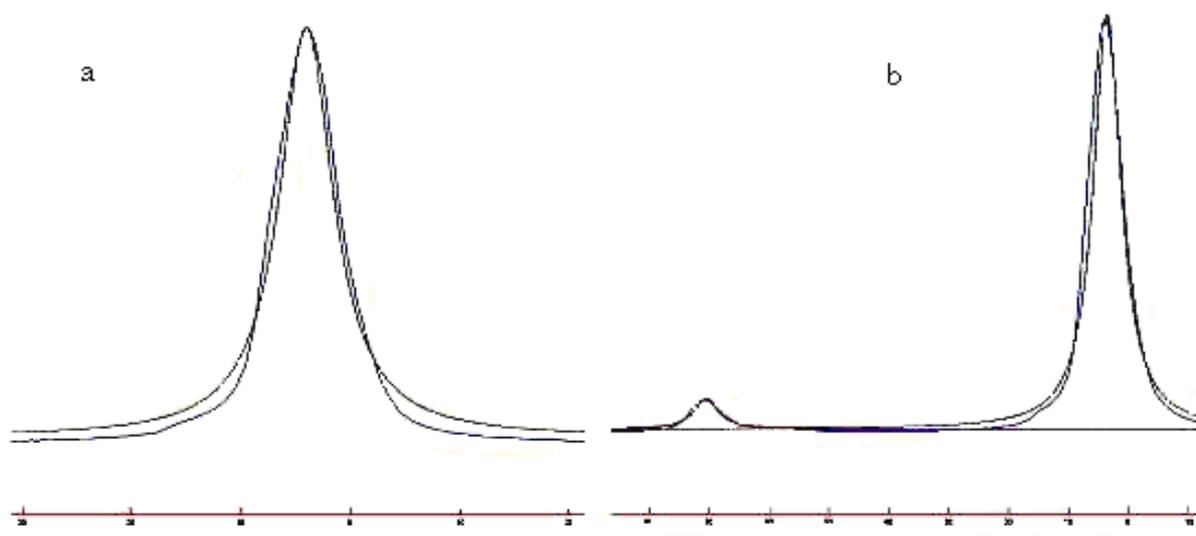
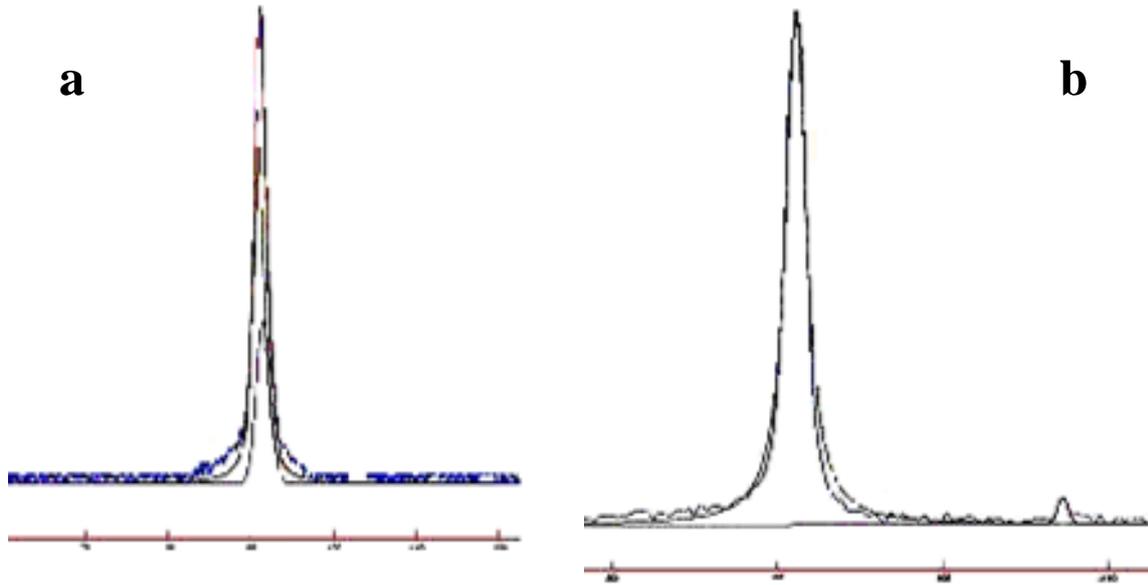


Figure III.18 : Spectres RMN-MAS  $^{27}\text{Al}$  des kaolins et déconvolution des spectres

Le kaolin KF3 constitué d'une raie intense vers 0 ppm, représentant également les atomes d'aluminium hexacoordonnés et d'une raie discrète vers 67 ppm représentant des atomes d'aluminium tétracoordonnés. Ceci implique que la structure minéralogique du kaolin KF3 est constituée d'un réseau organisé conséquence de la présence des atomes d'aluminium hexacoordonnés et d'un réseau désorganisé suite à la présence d'atomes d'aluminium tétracoordonnés.

La figure III.19 représente les spectres RMN de  $^{29}\text{Si}$  des kaolins KGa-1b (a) et KF3 (b). Le spectre du kaolin KGa-1b (II.19a) est constitué d'une raie intense vers -91 ppm représentant les sites de silicium<sup>21</sup> de type  $\text{Q}_3$ , signe d'un réseau organisé. Le spectre de KF3 (II.19b), est également constitué d'une raie intense, fine à -91 ppm représentant les atomes de silicium de type  $\text{Q}_3$  organisé, d'une raie plus large à -91 ppm de type  $\text{Q}_3$  désorganisé traduisant une dualité organisé – désorganisé dans le réseau minéralogique de ce kaolin et d'une raie vers -107 ppm, du à la présence d'une grande quantité de quartz. La RMN montre que le kaolin KF3 a une

structure désorganisée par rapport au kaolin KGa-1b qui a une structure très organisée. Cette différence a déjà été mise en évidence par les calculs de cristallinité des paragraphes précédents.



**Figure III.19 : Spectres RMN-MAS <sup>29</sup>Si des kaolins et déconvolution des spectres**

Le pourcentage de chaque espèce minéralogique (aluminium hexacoordonné, aluminium tétracoordonné, silicium Q3) contenu dans l'échantillon, peut être estimé à partir de ces spectres. Chaque surface est délimitée par le modèle et la ligne de base. Le tableau III.9 regroupe les constitutions.

**Tableau III.9 : Déplacement chimiques d'espèces minéralogiques**

kaolin	Al (VI)	Al (IV)	Si Q3 org	Si Q3 désorg	Quartz
	0 ppm	67 ppm	-91 ppm	-91 ppm	-107 ppm
%KGa-1	100	0	98	2	
%KF3	94	6	70	28	2

**III. 9. ANALYSE DES SPECTRES MÖSSBAUER.**

Le spectre Mössbauer expérimental est donné en figure III.18. La simulation donne deux doublets caractéristiques bien distincts: l'un très large et l'autre nettement plus petit. Le tableau III.10 résume les résultats obtenus pour KF3.

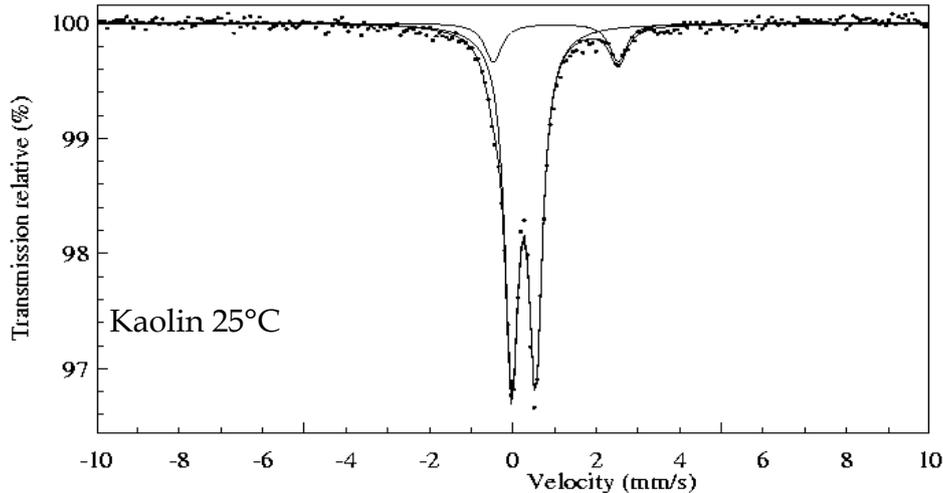


Figure III.20 : Spectres Mössbauer expérimentaux (°) et calculés (—) du kaolin KF3

Tableau III.10 : Doublets caractéristiques dans le kaolin

$\delta$	$\Delta$	$\Gamma$	%	Site
0,37	0,59	0,38	87	Fe <sup>III</sup> octaédrique
1,14	2,99	0,48	13	Fe <sup>II</sup> octaédrique

Le doublet de plus grande surface ( $\delta = 0,37 \text{ mm/s}$ ;  $\Delta = 0,59 \text{ mm/s}$ ), correspond à du fer Fe<sup>III</sup> en site octaédrique. Il représente 87% du fer total contenu dans la matière. Le second doublet, de petite surface ( $\delta = 1,14 \text{ mm/s}$ ;  $\Delta = 2,99 \text{ mm/s}$ ), correspond à du fer Fe<sup>II</sup>, aussi en site octaédrique. Il représente 13% du fer contenu dans le kaolin F3.

Au total, le kaolin de Tamazert ne contient que du fer structural en site octaédrique en absence de tout fer magnétique détectable qui serait attribuable à des oxydes ou oxyhydroxydes. D'ailleurs, l'analyse par DRX faite au II-2 indique bien que dans le kaolin de Tamazert, il y a absence de tous minéraux de fer.

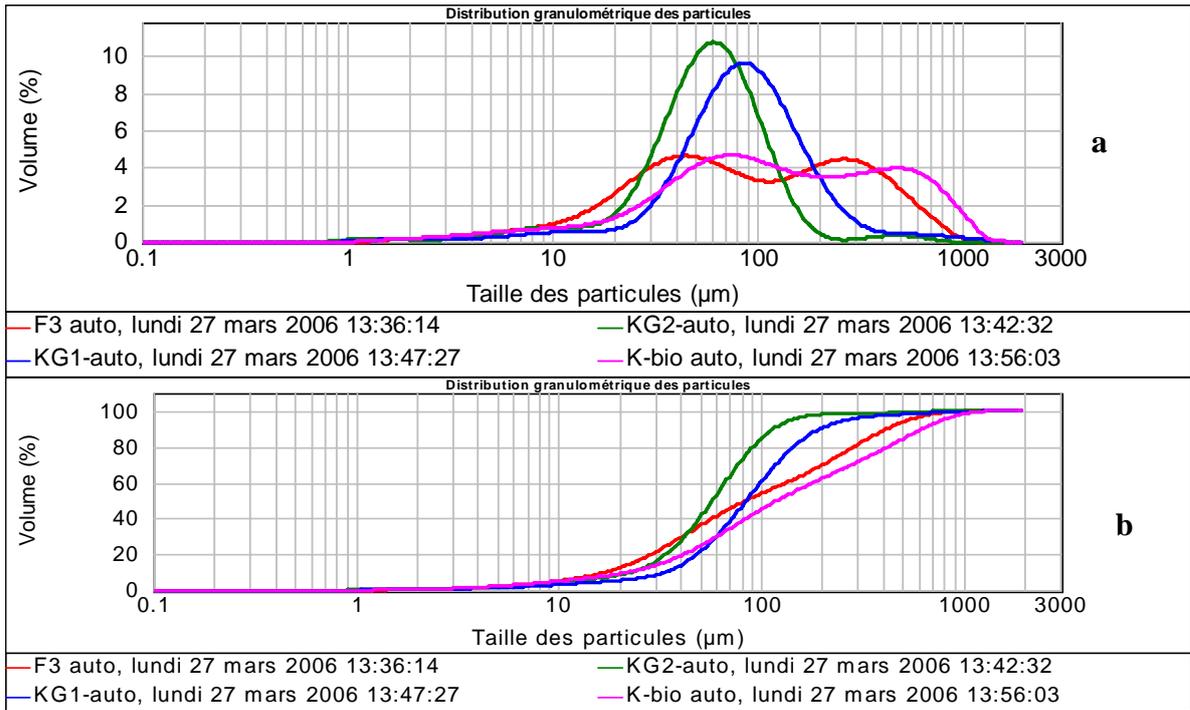
### III.10. ANALYSE DE PARAMETRES PHYSIQUES

#### III.10.1 GRANULOMETRIE.

La composition granulométrique des différents kaolins est effectuée par granulométrie laser par voie sèche. La figure III.22 a, b sont des superpositions des différentes courbes granulométriques. Les courbes granulométriques des quatre kaolins montrent que chacun de ces matériaux présentent une distribution bimodale, mis en évidence dans les courbes de fréquence.

- Pour le kaolin KF3, deux populations : une dominante dont les particules possèdent un diamètre à 50  $\mu\text{m}$ , une autre plus discrète dont les particules présentent un diamètre de 250  $\mu\text{m}$ . Les résultats de la granulométrie montrent que le diamètre médian D(50) est 73,88  $\mu\text{m}$ .

• Le kaolin bio présente aussi deux populations : une dominante dont les particules possèdent un diamètre à 60  $\mu\text{m}$ , une autre plus discrète dont les particules présentent un diamètre de 400  $\mu\text{m}$ . Les résultats de la granulométrie montrent que le diamètre médian D(50) est 73,88  $\mu\text{m}$ . Par contre, le kaolin KGa-1b a une population dominante dont les particules possèdent un diamètre à 70  $\mu\text{m}$ , le diamètre médian D(50) est 73  $\mu\text{m}$ . Le kaolin KGa-2, a également une population dominante dont les particules possèdent un diamètre à 60  $\mu\text{m}$ .



**Figure III.22 : Courbes/ fréquence (a), refus cumulé (b) des particules de F3, KGa-1b, KGa-2.**

Une représentation granulométrique de la courbe de fréquence et celle du refus cumulé fonction de diamètre moyen des particules est reportée en annexe sur la figure A1.4 pour les échantillons des kaolins KF3, KF2.

**III.10.2: DENSITE ABSOLUE ET BET.**

Les mesures de densité absolue au pycnomètre à hélium (appareil Accupyc 1330 de Micromeritics), et Surface spécifique (méthode BET sous gaz azote-hélium) ont des résultats qui confirment ceux de la granulométrie. (Tableau III.12).

**Tableau III.12 : Densité absolue et Surface spécifique**

Echantillons	KGa-1b	KGa-2	KF3	KF2	k bio
Surface spécifique $\text{m}^2/\text{g}$	11,8	17,92	14,466	15,72	15,466
d absolue $\pm 0,01 \text{ g}/\text{cm}^3$	2,52	2,60	2,66	2,64	2,65

### **III. 11. CONCLUSION**

Ce chapitre a permis de cerner le kaolin de Tamazert, dans ses deux variétés. Celles ci contiennent de la kaolinite, une phase micacée et du quartz. Ils ne renferment pas de feldspath mais des phases d'impuretés comme le fer à 1 à 2,5 %. La kaolinite du kaolin KF3 mieux cristallisée que celle de KF2, présente un réseau désordonné, comparée aux kaolinites des kaolins de référence. En effet, la valeur de l'indice de HINCLEY et la largeur à mi hauteur des raies de diffraction des rayons (00l) ne sont pas très proches de celles obtenues pour des kaolinites bien cristallisées de références. La spectroscopie infra rouge et celle de la RMN-MAS ont confortée la cristallinité. Les particules se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, regroupées en amas. Les différentes techniques ont permis de prévoir la composition minéralogique des deux variétés du kaolin de Tamazert estimée à partir de sa composition chimique et des formules idéales de la kaolinite, d'illite et du quartz. La composition chimique et minéralogique étant définie, il reste à connaître l'évolution pendant le traitement thermique des différentes phases, ainsi que les interactions qui peuvent se produire entre les espèces existantes.

### **III. 12 BIBLIOGRAPHIE**

- <sup>1</sup> Rapport ENOF/Soalka. Juillet 2002
- <sup>2</sup> Rapport BRGM/Sonarem. 1977
- <sup>3</sup> CASTELIEN. O. Influence de la vitesse de traitement thermique sur le comportement du kaolin bio : application au frittage rapide. Thèse de l'Université de Limoges. 2000.
- <sup>4</sup> PRUETT. Et al, Sampling and Analysis of Kga -1b Well-cristallized Kaolin Source Clay. Clay & Clay MINERAL, 41, pp 514-519. (1993).
- <sup>5</sup> MALENGREAU. et al. Fe-speciation in kaolins: a diffuse reflectance study. Clay & clay mineral, 42, pp 137-14. (1994).
- <sup>6</sup> HINCKLEY D.N., Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of georgia and south carolina, Proc. 11<sup>th</sup> national conference on clays and clay minerals, Ottawa, 229-35 (1962)
- <sup>7</sup> WATANABE. T et al. <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR study of the thermal transformations of kaolinite; Clay Minerals; Vol 22; pp 37-42 ; 1987.
- <sup>8</sup> GUALTIERI. A et al. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: mullite formation; Phys Chem. Minerls; vol 22; pp 215-222; 1995
- <sup>9</sup> GUALTIERI. A et al. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite dshydroxylation; Phys Chem. Minerls; vol 22; pp 207-214; 1995
- <sup>10</sup> OKADA. K ET AL. Characterisation of spinel phase formed in the kaolinite-mullite thermal sequence; J Am Ceram Soc; vol 69; n° 10; pp 251-253; 1986.
- <sup>11</sup> AMIGO. J.M – BASTIDA. J – SANZ. A – SIGNES. M – SERRANO. J ; Cristallinity of lower cretaceous kaolinites of Teruel (Spain) ; Appl. Clay SC.; vol 9; pp 51-69. 1994.
- <sup>12</sup> NANA KOUMTOUDJI. Transformations Thermiques, organisation structurale et frittage de composés Kaolinite muscovite. Pp 26. Thèse de l'université de Limoges. 2004.

- <sup>13</sup> BRINDLEY. G.W. BROWN. G. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification; Mineralogical Society Monograph n° 5; pp 323; 1980.
- <sup>14</sup> WORRALL. W.E.; Clay and Ceramic Raw Materials; second edition; Elsevier Applied Science Publishers; pp 191; 1986.
- <sup>15</sup> RUSSEL. J, D, Infrared Spectroscopy of Inorganic compounds. Laboratory Methods in Clay Mineralogy. New York. Wiley. Pp 320. 1987
- <sup>16</sup> DELINEAU et al. FTIR Reflectance vs. EPR Studies of Structural Iron in Kaolinites. Clay & clay minerals. 42, pp 308-320. (1994).
- <sup>17</sup> WORRAL. W.E. Clay & Ceramic Raw Materials. Amsterdam: Elsevier. Pp239. 1986.
- <sup>18</sup> CASES. et al. Etudes des Propriétés Cristallochimiques de Kaolinites Désordonnées. Bulletin de Minéralogie. 1982. vol 105. pp 439-455. 1982.
- <sup>19</sup> AMBOISE & al. Properties of Metakaolin Blended Cements. Advanced Cement Based Materials. Vol 1. pp 731-748. 1994.
- <sup>20</sup> FITZGERALD J. J. Solid State NMR Spectroscopy of inorganic materials. Washington: ACs Symposium series. 1998. n° 717. pp300.
- <sup>21</sup> LAMBERT J F. et al. Revisiting kaolinite deshydroxylation: a <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR study. Journal of American Ceramic society. 1989. Vol 111. pp 3517-3522.

## Chapitre IV : Transformations thermiques du kaolin entre 25 et 1000°C

La transformation de la kaolinite est à la base de l'évolution thermique du kaolin et dure jusqu'à 1000°C. Elle débute par une déshydroxylation endothermique vers les 450-550°C. Du métakaolin est obtenu. Ce dernier subit une décomposition exothermique aux alentours de 970°C. La littérature a dans une large mesure décrit et discuté les mécanismes de transformation de la kaolinite<sup>1</sup>.

### IV. 1 DESHYDROXYLATION ET FORMATION DU METAKAOLIN

Les travaux réalisés s'inscrivent dans une option de compréhension des phénomènes physico-chimiques et cristallographiques, qui ont lieu durant la transformation kaolinite – métakaolinite. La réaction globale de déshydroxylation est en fait une réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite.

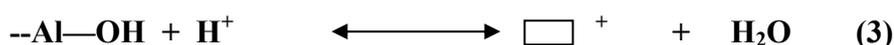
Elle peut être résumée ainsi :



**Kaolinite**

**métakaolinite**

Cette transformation se propage de la surface des particules de kaolinite vers l'intérieur de ces particules<sup>1</sup>. Elle a lieu en deux étapes. Le mécanisme de déshydroxylation repose sur les deux réactions successives de la séparation des hydroxyles OH et la formation de l'eau.



Il se peut que ces réactions soient simultanées. Pourtant, BRINDEY et al<sup>2</sup> pensent qu'elles se déroulent à partir de deux sites OH adjacents : la déshydroxylation est alors dite homogène. Un autre mécanisme dit déshydroxylation hétérogène est celui où les réactions (2) et (3) sont situées de façon aléatoire. L'élimination de molécules d'eau formées, leur migration de l'intérieur des particules vers la surface, se font par un mécanisme de diffusion<sup>3, 4</sup>, dans les espaces inter feuillet. Cette déshydroxylation se développe à partir de deux groupements hydroxyles éloignés. Après dissociation du proton, celui-ci diffuse plus rapidement que les molécules d'eau à cause de sa petite taille et migre jusqu'à un "site libre". Ensuite, l'anion O<sup>-</sup> attaque une liaison hydroxyle favorable à la réaction. La deuxième étape sera l'élimination de l'eau formée précédemment par diffusion au sein des particules. Cette étape peut être le processus limitant la déshydroxylation. Les premières molécules d'eau s'échappent facilement de la structure cristalline. Ensuite les distances inter lamellaires diminuent, la structure

s'effondre, ce qui réduit la distance entre les différents atomes. Les nouvelles molécules d'eau formées peuvent être piégées dans le réseau cristallin jusqu'à ce que la pression interne soit suffisamment grande pour permettre un éclatement des particules. La diffusion devient alors un phénomène mineur de la déshydroxylation. L'emplacement des groupements hydroxyles dans les feuillets de la kaolinite est illustré sur la figure I.2, du chapitre I.

Ce mécanisme devient légèrement différent lorsque la montée en température est très rapide à une température très élevée<sup>5,6</sup>. Cela conduit à former une très haute pression de vapeur dès la formation des premières molécules d'eau dans la structure cristalline. Il se crée une grande perturbation structurale à l'intérieure de la particule, ce va rendre la déshydroxylation plus facile. La structure chimique éclate et les molécules d'eau quittent rapidement le réseau cristallin. La présence de défaut dans la structure à l'intérieur des feuillets favorise la première étape alors que les défauts dus à l'empilement favorisent la diffusion inter feuillet. Durant toute cette transformation, les cristallites de kaolinite passent peu à peu à l'état amorphe. Mais ils conservent toujours leur taille et leur morphologie de départ<sup>7</sup>.

L'énergie d'activation du phénomène de déshydroxylation est fortement liée au nombre de défauts intra feuillets. Elle est beaucoup plus faible pour les kaolinites désordonnées. Ainsi, la valeur de l'énergie d'activation<sup>8</sup> déterminée pour le kaolin de référence KGa-1, très ordonné est de 647 kJ/kg. Celle du kaolin KGa-2, très désordonné, déterminé dans des conditions expérimentales identiques est égale à 372 kJ/kg. Une kaolinite désordonnée se déshydroxyle rapidement<sup>1</sup>. Une kaolinite ordonnée se déshydroxyle lentement car la structure a tendance à retenir plus longtemps les derniers hydroxyles.

La déshydroxylation perturbe les octaèdres  $Al(O, OH)_2$ . Elle n'affecte pas les tétraèdres  $SiO_4$  de la kaolinite du kaolin. D'après DION et al<sup>8</sup>, ce processus implique une réorganisation locale ainsi qu'une diffusion des groupements hydroxyles dans le plan des feuillets. Il semble que les hydroxyles externes soient plus facilement éliminés lors de la montée en température que les hydroxyles des plans communs aux octaèdres et aux tétraèdres situés dans un environnement plus protégé. Juste après sa formation, le métakaolin contient encore 10% des groupements OH de départ<sup>1</sup>. Ils seront éliminés durant le traitement thermique progressivement. Ces groupements résiduels ont une grande influence sur le métakaolin : il semble qu'ils maintiennent un ordre proche de celui de la kaolinite<sup>7</sup>. Cet ordre local persiste jusqu'à 920°C, a été observé par microscopie électronique en transmission à filtration d'énergie<sup>7</sup>. Seul l'ordre à plus longue distance est perturbé.

### *IV.1.1 LE METAKAOLIN*

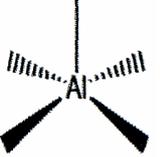
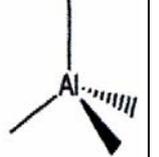
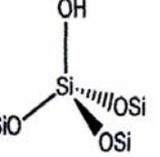
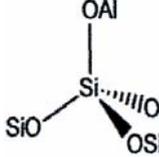
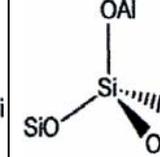
Le métakaolin est obtenu après la transformation thermique du kaolin, vers les 580°C. Il présente une structure différente de celle de ce dernier. Le métakaolin est une pouzzolane de synthèse. L'utilisation du métakaolin comme un mélange minéral pour le ciment et le béton est une pratique bien connue. Il a été utilisé pour la première fois dans le béton du barrage de JUPIA au Brésil<sup>10</sup>. L'introduction de matériau comme le métakaolin en remplacement d'un pourcentage de ciment portland est envisagé dans les mortiers et les bétons, pour réagir avec la portlandite et donner des hydrates de nature proche de ceux du ciment. La réglementation ASTM 618-71 indique qu'une pouzzolane est un matériau siliceux ou silico-alumineux, ne possédant pas de propriétés liantes, mais qui lorsqu'il est finement broyé, peut réagir chimiquement avec le  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  en présence d'eau, à température ordinaire pour former un liant. La réaction est une réaction dissolution-précipitation en milieu aqueux, entre l'hydroxyde de calcium et le métakaolin. Les produits de la réaction<sup>11, 12</sup> sont en majorité de la géhlénite hydratée, des aluminates tétracalciques hydratés, des silicates de calcium hydratés.

Le métakaolin est recherché dans la production<sup>13</sup> de géopolymères pour des applications tel les adhésifs, les revêtements et hydrocéramiques. Les polymères inorganiques, généralement nommés "géopolymères", sont des matériaux d'aluminosilicate qui possèdent des propriétés physiques et chimiques excellentes. La géopolymérisation est considérée comme l'analogue de la synthèse des zéolites puisque la chimie impliquée y est semblable, bien que les produits résultants soient différents dans leur composition et leur structure. Les produits de géopolymérisation, n'ont cependant pas de composition stœchiométrique et se composent de mélanges allant de la structure amorphes à la semi-cristalline et des particules Al-Si cristallines<sup>14-15</sup>.

La métakaolinite est la phase la plus réactive de la série des transformations thermique de la kaolinite<sup>16</sup> contenue dans le kaolin. L'atome d'aluminium<sup>3, 17</sup> est présent dans la métakaolinite sous forme d'un mélange d'atomes de coordination 4, 5, 6 et l'atome de silicium se trouve soit sous la forme de silice amorphe (site  $Q_4$ ), soit constituant une structure mixte  $\text{SiO}_4$  reliant les tétraèdres à un ou deux atomes d'aluminium (site  $Q_4(1\text{Al})$ ). (cf Figure A1.1). Quelques atomes de silicium peuvent encore posséder une liaison hydroxyles (site  $Q_3$ ). Le tableau 1 regroupe les structures des atomes de silicium et aluminium observées dans les aluminosilicates<sup>18</sup>. La figure IV.1 montre un modèle de structure pour le métakaolin proposée par MACKENZIE<sup>19</sup> Pour SANCHEZ<sup>20</sup>, la déshydroxylation de la kaolinite entre 500 et 750°C, entraîne un changement dans la coordination des atomes d'aluminium de la couche

octaédrique. Ces derniers se classent en trois structures différentes : 4, 5 et 6, coordonnés respectivement en 30 %, 60 % et 10 %. Ce changement structural est accompagné d'une destruction de réseau de la kaolinite. (Figure A1.1).

Tableau V. 1 : structure chimiques des atomes d'aluminium et de silicium<sup>18</sup>.

Structure						
Largeur	12 ppm	25 ppm	25 ppm	3,5 ppm 7 ppm	19 ppm	15 ppm
Déplacement chimique	0 ppm	27 ppm	53 ppm	Organisé : - 91 ppm Désorganisé : - 91 à -99 ppm	- 99 à - 105 ppm	- 110 ppm
Coordination	Al (VI)	Al (V)	Al (IV)	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub> (1Al)	Q <sub>4</sub>

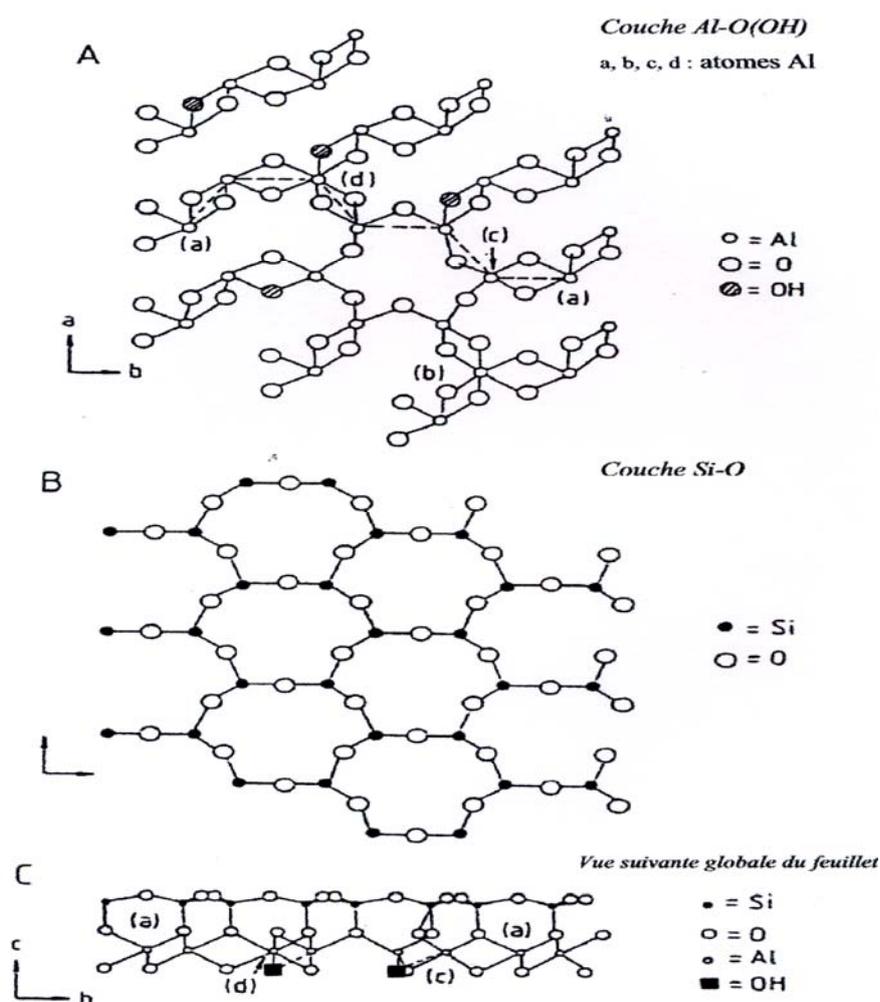


Figure IV.1 : Modèle de structure<sup>18</sup> du métakaolin.

#### IV.1.2 DECOMPOSITION DU METAKAOLIN

Le métakaolin se décompose vers 970°C. Un brusque effet exothermique apparaît<sup>21</sup>. Il est le résultat d'un réarrangement structural du métakaolin. Les mécanismes relatifs à cette transformation sont encore mal connus. Sachant qu'à ce niveau, le métakaolin est encore amorphe, la diffraction X ne permet pas d'identifications dans l'évolution de la structure associée à l'effet exothermique. Cependant, à une température légèrement supérieure, à celle de cette transformation, des phases cristallisées sont détectées. Ce sont la mullite et une phase cubique de structure de type spinelle, proche de l'alumine  $\gamma$ . C'est à partir de la valeur de la maille ( $a = 7,886 \text{ \AA}$ ), que BRINDLEY<sup>22</sup> a conclu que la phase cubique correspond beaucoup plus à un composé mixte  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  qu'à  $\text{Al}_2\text{O}_3 \gamma$  ( $a = 7,906 \text{ \AA}$ ). Il semblerait que la décomposition exothermique du métakaolin soit précédée d'un processus faiblement endothermique lié à la ségrégation de domaines riches en Al dans une matrice riche en Si<sup>7</sup>. L'existence de telles zones a été mise en évidence par RMN<sup>23</sup>.

#### IV.2 TRANSFORMATIONS DU KAOLIN DE TAMAZERT.

Dans le cas du kaolin, le départ de l'eau adsorbée à la surface externe des particules, présente en quantité variable n'influe pas sur la structure du kaolin qui ne contient que de la kaolinite, de l'illite et du quartz. C'est pour cela que les échantillons sont séchés à 200°C. L'analyse thermique différentielle du kaolin KF3 et KF2 est présentée sur la figure IV.2. Deux phénomènes importants sont observés.

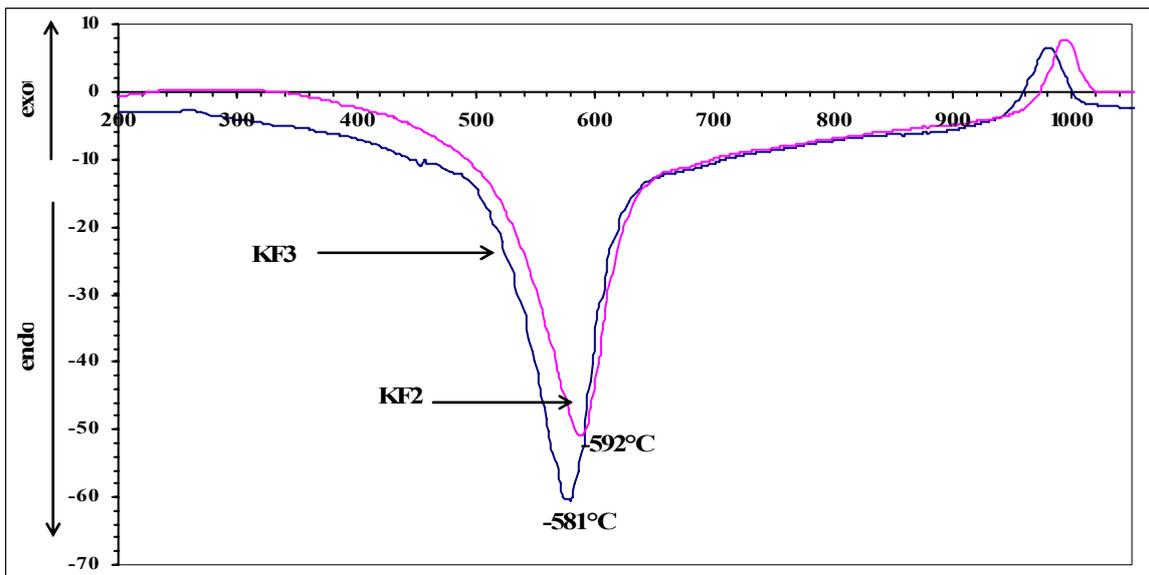


Figure IV. 2 : ATD des deux kaolins KF2 et KF3, à 5°C /min, sous air.

- Un pic endothermique débutant vers 490°C avec un maximum vers 590°C.
- Un pic exothermique débutant vers 970 avec un maximum vers 980°C.

Le début de la déshydroxylation des kaolins KF3 et KF2 est la même. La différence observée au niveau de la température du maximum du pic (592°C pour KF2 et 581°C pour KF3), peut être due à la différence de degré de cristallinité des deux matériaux.

#### IV.2. 1 Relation entre les comportements thermiques des minéraux du kaolin

Les courbes ATD obtenues au cours d'un chauffage à 20°C /min pour les kaolins KF3, Kbio et KGa-1b sont présentées sur la figure IV.3. Le comportement du kaolin KF3 est similaires avec ceux des échantillons références KGa-1b et Kbio. Le pic endothermique du kaolin de Tamazert est large, symétrique et précède ceux de KGa-1b et Kbio de référence. Cette différence ne peut être due à la seule présence de phase micacée. Elle montre aussi la différence existant dans la déshydroxylation de deux kaolinites de cristallinité différentes. Mais elle pourrait être aussi le résultat de l'effet des impuretés contenues dans le kaolin.

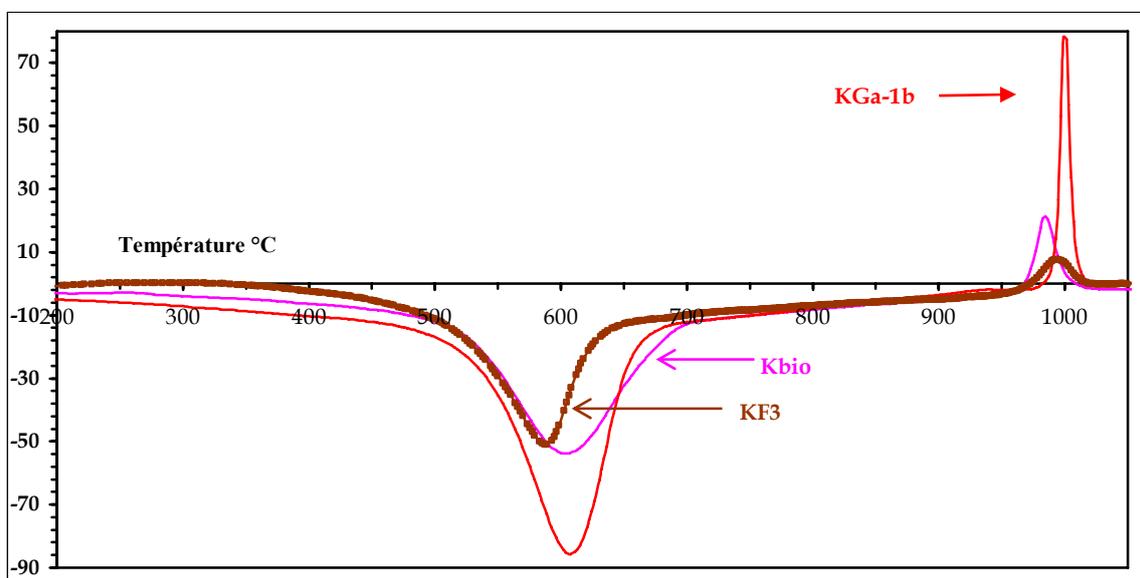


Figure IV. 3 : ATD de kaolins modèles et du kaolin KF3 à 20°C/min.

Le pic exothermique de réorganisation structurale est à plus basse température pour le KF3 que le matériau modèle. La déshydroxylation de la kaolinite est à l'origine du pic endothermique observé à 590°C et la décomposition du métakaolin à l'origine du pic exothermique apparaissant à 985°C. Le phénomène légèrement endothermique associé à la ségrégation de domaines riches<sup>7</sup> en Al, observé vers 890°C, n'est pas détecté. Le comportement thermique du kaolin est-il lié à celui de ses minéraux. Sur la figure IV.4 les transformations thermiques que présentent les kaolins KF3 et KGa-1b semblent peu dépendants de la présence de la phase mica. L'activité de la phase secondaire endothermique est faible. Le mica de référence, montre une faible activité endothermique centrée vers 550°C. (Figure IV.4). Ce pic est caractéristique de la déshydroxylation de ce type de poudre<sup>24</sup>. La

différence entre la forme des pics endothermiques de la kaolinite et du mica est liée à la façon dont s'opère la déshydroxylation. Le pic exothermique qui lui est associé en ATD est observé à plus basse température et son intensité est moindre.

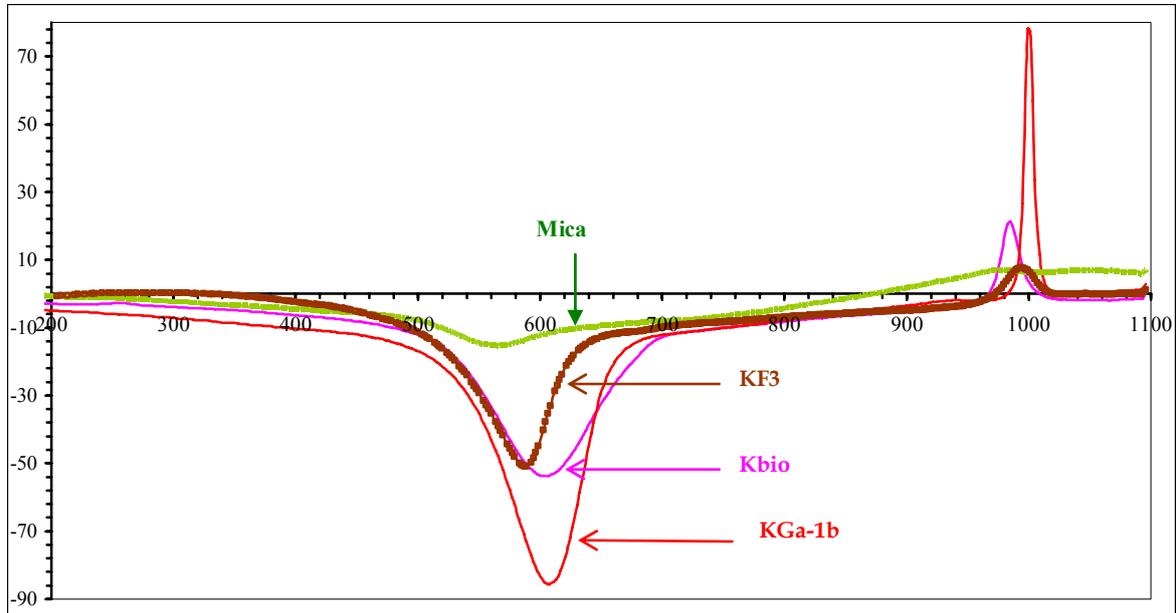


Figure IV 4 : ATD des kaolins KF3, KGa-1b, et de mica à 20°C/min.

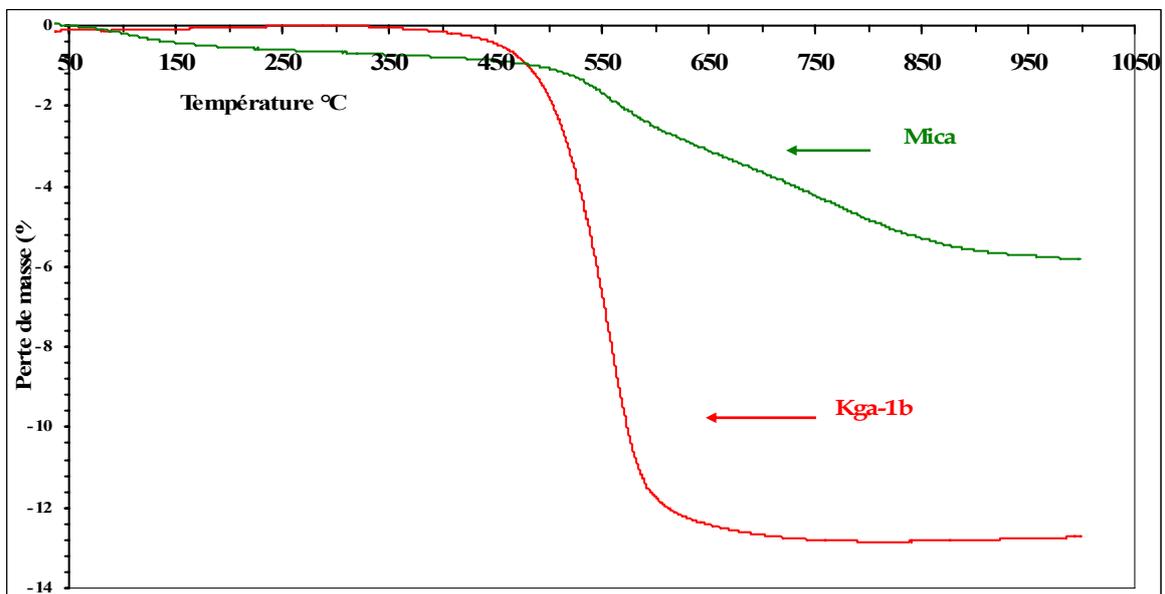


Figure IV.5 : Evolution de la perte de masse du KGa-1b et du mica à 10°C/min.

La perte de masse des échantillons de kaolin KGa-1b et d'une phase mica (illite), chauffés à 10°C/min, est illustrée par la figure IV.5. Elle évolue différemment : rapide dans le cas de la kaolinite, elle est progressive dans un large domaine de température dans le cas de l'illite, indiqué sur la Figure IV.5.

## IV.2. 2 Effet de la vitesse de chauffe sur l'évolution de la kaolinite du kaolin

### IV.2. 2. 1 Transformation endothermique.

LA figures IV.6 présente les thermogrammes obtenus pour une masse constante des kaolins, à des vitesses de chauffe allant de 5 à 20°C /min. Les courbes obtenues présentent les mêmes pics endothermiques et exothermiques que ceux décrits précédemment.

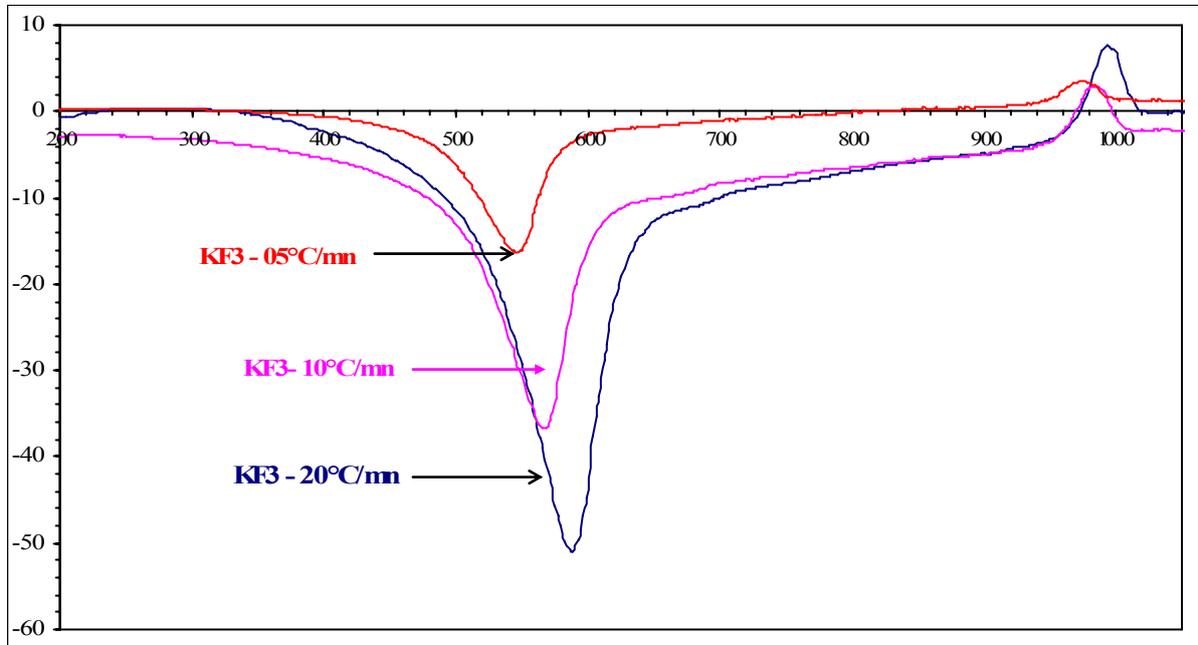


Figure IV. 6 : ATD du kaolin KF3 à des vitesses de traitement thermique différentes.

La vitesse de traitement thermique devient importante dès 10 °C/min. La transformation est associée à une déshydroxylation. Un traitement thermique rapide décale la perte de masse les températures légèrement vers de plus hautes. La perte de masse observée entre 700°C et 1000°C, correspondrait à la fin de la déshydroxylation de l'illite, ou alors, à des départ de OH<sup>-</sup> piégées dans le métakaolin, chose qui est indépendante de la vitesse de traitement thermique<sup>9</sup>.

### IV.2.2. 2 Transformation exothermique.

La transition exothermique observée vers 980°C lors du traitement thermique d'un kaolin est encore mal définie dans la littérature. Elle est soit liée à une réorganisation structurale avec cristallisation de mullite et/ou de phase de type spinelle, soit à une réorganisation structurale sans cristallisation (démixtion). Plusieurs constats ont été faits concernant l'énergie dégagée lors du phénomène de réorganisation structurale. Elle est plus élevée quand la vitesse de traitement thermique augmente, et également, lorsque le matériau est bien cristallisé. Cette transformation semble être le passage d'un état métastable vers un autre état métastable, mais plus stable que le premier. En effet plus la vitesse de traitement thermique est lente, plus la transition est lente et moins l'énergie dégagée est importante. Et mieux le premier état est

ordonné, plus l'énergie dégagée est importante (cristallinité). Elle serait plutôt liée à une répartition du métakaolin en zones riches en silice et zones riches en alumine qui cristallisera plus tard en phase de type spinelle.

Le diagramme de diffraction X représentant les kaolins KF3 et le KGa-1b traités à 1000°C, est porté sur la figure IV.7 avec une vitesse de 20°C/min et un temps de palier de 5 minutes. On note une différence dans la nature des phases formées.

- Le KF3 montre une phase amorphe, deux pics de quartz, de très petits pics de mullite. Il n'y a pas de phase spinelle détectée.
- Le KGa-1b présente une phase amorphe et de l'anatase TiO<sub>2</sub>.

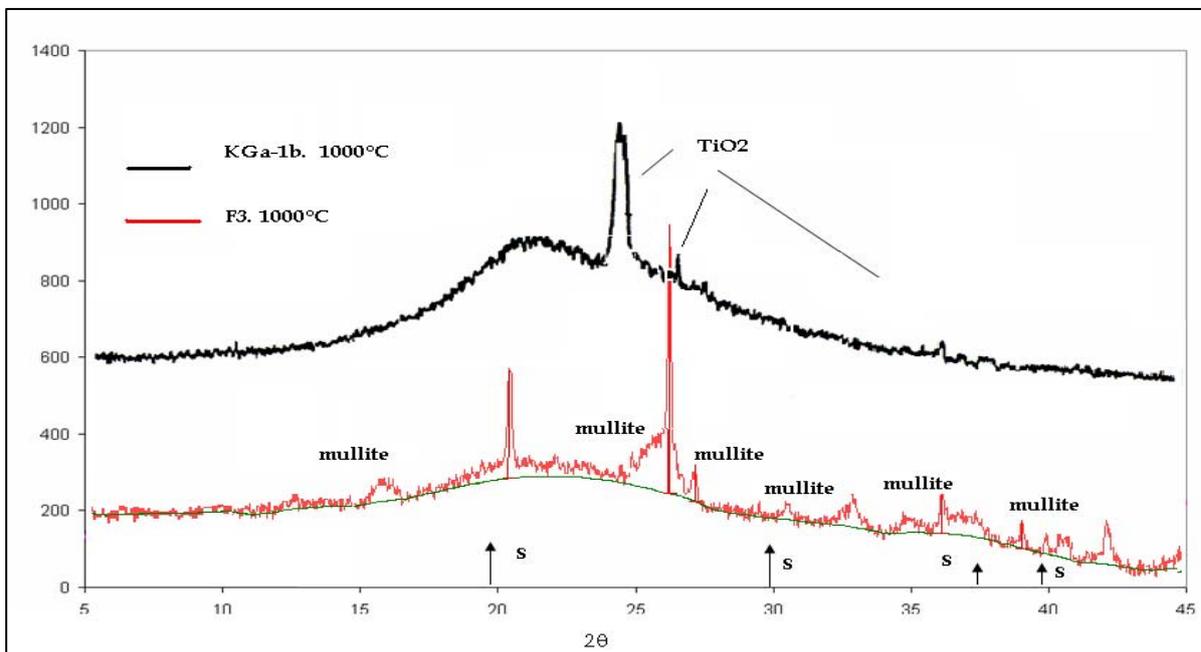


Figure IV.7 : Diagramme de rayon X des kaolins KF3 et KGa-1b.

Il est possible que la différence se situe dans la nature de la phase formée à partir des métakaolins issus du KF3 et celle du KGa-1b, et qu'elle corresponde à une différence dans la structure du métakaolin à l'échelle locale, ou alors à l'interaction avec une phase liquide. La réorganisation structurale de la kaolinite observée vers 980°C est aussi affectée par le désordre<sup>21</sup>. Le pic exothermique qui lui est associé en ATD est observé à plus basse température et son intensité est moindre

### IV. 3. CARACTERISATION DES DEFATS DE SURFACE DES KAOLINS.

Une étude approfondie de la courbe obtenue en analyse thermo différentielle permet de caractériser les irrégularités, de la surface de la plaquette de kaolinite. On définit ainsi le

« Slope Ratio<sup>10</sup> » : SR : c'est le rapport des pentes maximales de la branche descendante à la branche ascendantes de pic. (cf figure IV.8).

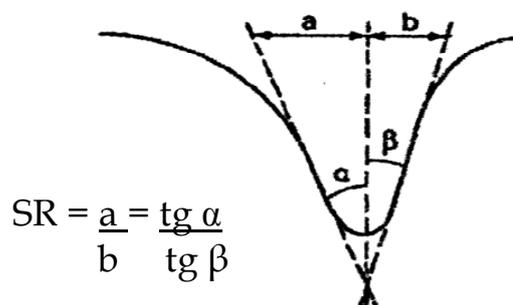


Figure IV 8 : Slope ratio sur le pic endothermique de décomposition de la kaolinite<sup>10</sup>.

En effet, les défauts de surface peuvent être estimés en évaluant la surface du pic endothermique de la déshydroxylation de la kaolinite. La symétrie du pic traduit une difficulté de diffusion des molécules d'eau et, inversement, une asymétrie du pic traduit une facilité des molécules d'eau formées durant la déshydroxylation.

Les kaolins présentant beaucoup de défauts de surface ont un 'slope ratio' de (02) deux. Par contre, les kaolins n'ayant pratiquement pas de défauts, ont un pic de déshydroxylation symétrique et donc un slope ratio de un (01). Ce rapport croit avec le nombre de défauts dans la kaolinite. Les ratios des kaolins sont regroupés dans le tableau 2.

Tableau IV.2 : Densité de défauts de surface.

Kaolins	KGa-1b	KGa-2	K bio	F3	F2
Slope ratio	0,99	2,05	1,1	1,42	1,76

Le kaolin KGa-1b contient une très faible densité de défauts de surface. Les autres peuvent être classés comme suit : Kbio, KF3, KF2 et KGa-2. Les résultats confirment que les kaolins KF3 et KF2 sont mal cristallisés. Le kaolin Kbio qui contient des phases analogues au kaolin de Tamazert, (kaolinite, mica, quartz), montre une meilleure cristallinité. Il a été montré que les matériaux mal cristallisés avaient une déshydroxylation plus facile du fait des défauts structuraux présents en leur sein<sup>8</sup>. Elle est très lente pour kaolinite bien cristallisée, car sa structure a tendance à retenir plus longtemps les ions OH. Une kaolinite mal organisée se déshydroxyle très rapidement et il ne reste presque aucun OH résiduel dans la métakaolinite<sup>1</sup>.

**IV. 4. CARATERISATION DE LA DESHYDROXYLATION**

Une analyse thermique différentielle sur des métakaolins traités à 550-650-850°C, est réalisée afin de déterminer la quantité de matière qui reste à déshydroxyler. La densité de défauts de surface est résumée pour les kaolins KF3 et Kbio traités à 20°C/min pendant 30 minutes sur le tableau IV.4. La déshydroxylation entraîne une perte de masse qui peut se calculer théoriquement. Les surfaces des pics endothermiques sont liées à cette perte de masse. Le taux de déshydroxylation est évalué à partir de la différence entre la surface du pic du kaolin de référence et celle de son métakaolin.

$$\% D = \frac{SK - SMK}{SK}$$

%D : Taux de déshydroxylation  
 SK : Surface du kaolin  
 SMK : Surface du métakaolin

Le tableau IV.3 résume le taux de déshydroxylation des kaolins KF3 et Kbio, traités à vitesses de 5°C/min et 20°C/min, des temps de cure différents, et températures entre 550 et 850°C.

**Tableau IV.3 : Taux de déshydroxylation de KF3 et Kbio: D%**

Temps d'exposition = 30 min			
Températures °C	5°C/min	%D/ KF3	%D/ Kbio
850		99	93
650		91	77
550		76	45
Vitesse de traitement thermique = 5°C/min.			
Temps minutes	650°C	%D / KF3	%D/Kbio
30		91	77
45		93	86
60		94	94
Temps d'exposition = 30 min			
Températures °C	20°C/min	%D/KF3	%D/Kbio
850		96	95
650		86	90
550		42	56
Vitesse de traitement thermique = 20°C/min.			
Temps minutes	650°C	%D/KF3	%D/Kbio
30		86	90
45		89	92
60		91	93

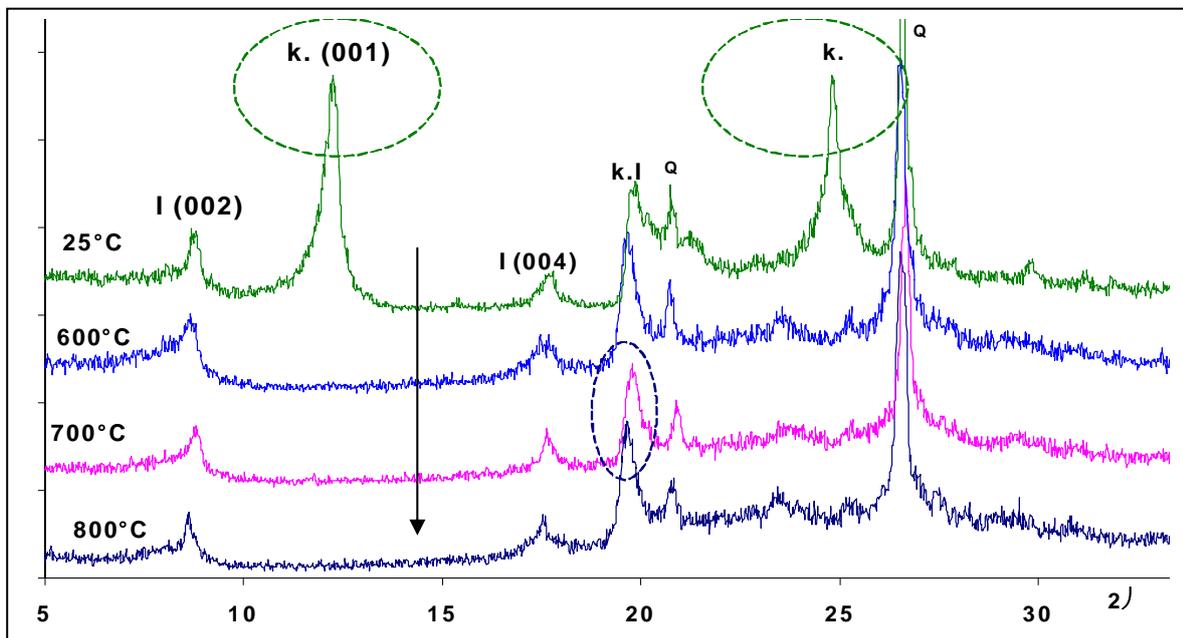
L'analyse thermodifférentielle permet d'apprécier les défauts de surface des différents métakaolins obtenus après traitement aux températures 550-650-850°C, en s'appuyant sur les pics endothermiques. (cf VI. 3). Elle augmente avec le taux de déshydroxylation. On observe une corrélation entre le taux de déshydroxylation et la densité de surface. La calcination des kaolins entraîne donc une augmentation de la quantité de défauts de surface, car ils perdent

leur cristallinité. Le kaolin de Tamazert matériau mal cristallisé perd plus rapidement ses hydroxyles.

**Tableau IV.4 : Défauts de surface des métakaolins**

T °C	%D/KF3	SR	%D/Kbio	SR
850	96	2,58	95	1,99
650	86	2,50	90	1,87
550	42	2,10	56	1,68

En diffraction de rayon X, une diminution progressive de la kaolinite, est observée et est illustrée sur la figure IV. 9. Des mesures de la surface spécifique ont été effectuées sur des échantillons du kaolin de Tamazert, traités aux températures 550-650-850°C.



**Figure IV.9 : KF3 traité à des températures entre 25 et 800°C.**

Malgré les différentes températures appliquées aux échantillons, ces mesures de la surface spécifique n'ont données que de légères variations. Il n'y a pas eu de différences fondamentales entre les surfaces spécifiques des métakaolins et celles des kaolins correspondants.

**IV.5. SPECTROMETRIE INFRA ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER.**

Les liaisons inscrites sur le Tableau IV.5 sont généralement observées, en spectrométrie infra rouge après déshydroxylation. Les figures IV.10, IV.11 montrent les spectres infra rouges des métakaolins de KF3 et du Kbio, traités à 20°C/min pendant 30 minutes à 25, 550°C et 850°C. Des figures illustrant des spectres de KF3, Kbio, KGa-1b, KGa-2, traités à T = 550°C (figure A1.2) et T = 850°C (figure A1.3) sont présentées en annexe.

Tableau IV.5 : Liaisons de la métakaolinite identifiées par FT IR

Métakaolinite : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .	ordonnée	désordonnée
Liaison Al - OH		
Liaison Si - O	1095	1087
Liaison Si - O - $\text{Al}^{\text{IV}}$	803	803
Liaison Si - O - $\text{Al}^{\text{VI}}$		538
$\text{H}_2\text{O}$ libre	1637	1635

Les résultats suivants ont été notés :

1. Toutes les bandes caractéristiques de la kaolinite disparaissent lorsque le taux de déshydroxylation est supérieur à 97 %, (entre 1115 et 538  $\text{cm}^{-1}$ ).
2. La disparition des bandes à 937 et 913  $\text{cm}^{-1}$ , indique la perte de la liaison Al-OH.
3. Pour un taux de déshydroxylation supérieur à 70%, les bandes caractéristiques de liaisons Si-O localisées respectivement vers 1118 et 1115  $\text{cm}^{-1}$ , semblent se transformer en une bande unique plus large localisées respectivement vers 1095 et 1062  $\text{cm}^{-1}$ .
4. Toutefois, les bandes caractéristiques de la liaison Si-O, localisée à 1118, semblent se transformer en une bande plus large localisée à 1087  $\text{cm}^{-1}$ . C'est une bande caractéristique de la silice amorphe.
5. Le changement de la bande Si - O et la disparition des bandes Si - O -  $\text{Al}^{\text{IV}}$ , (789 et 758  $\text{cm}^{-1}$ ) contre 794 et 752  $\text{cm}^{-1}$ , semble indiquer une distorsion des couches tétraédriques et des couches octaédriques.

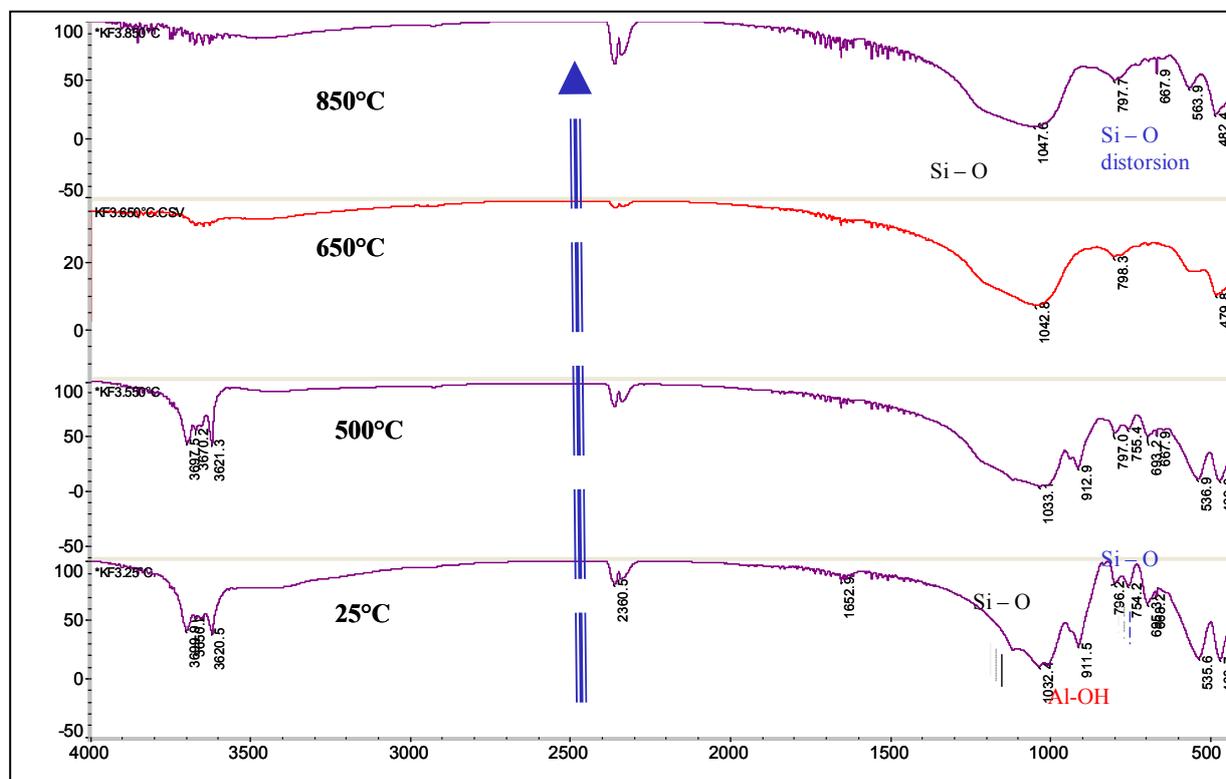


Figure IV.10 : KF3 aux températures de 25, 550, 650 et 850°C

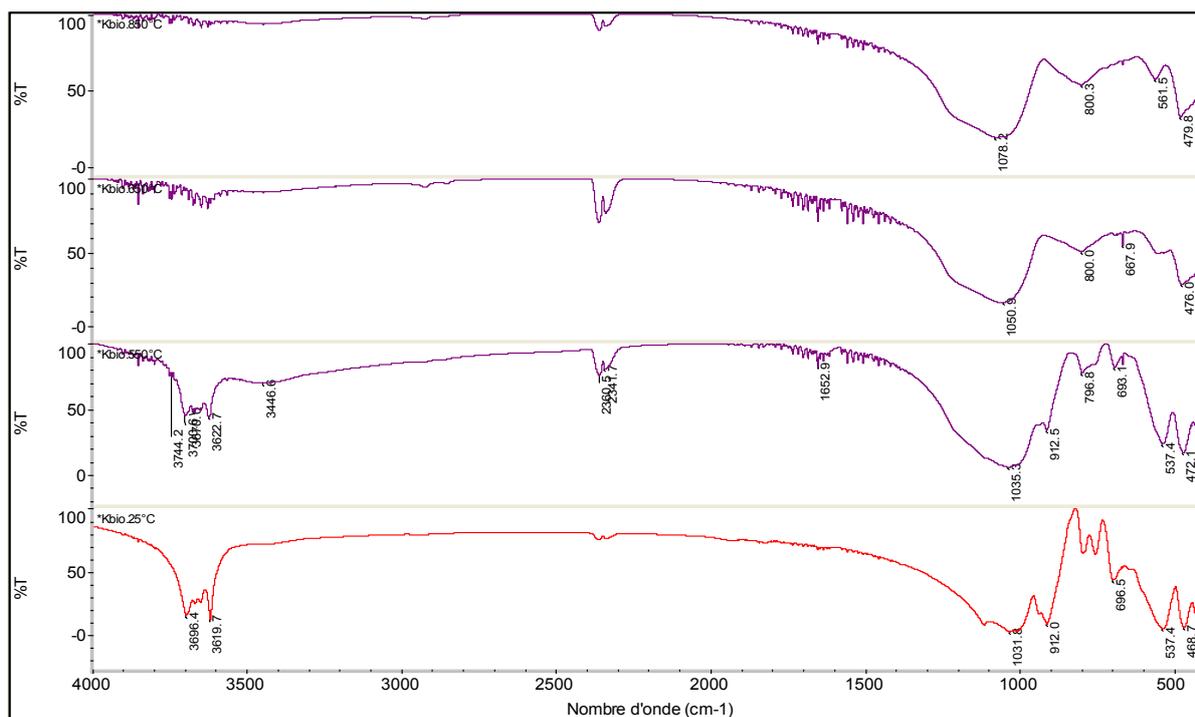


Figure IV.11 : Kbio aux températures de 25, 550, 650 et 850°C

L'évolution de la cristallinité par rapport au taux de déshydroxylation, peut être appréciée à partir des spectres en infra rouge. La cristallinité est évaluée à partir des indices<sup>11</sup> de cristallinité  $P_0$  et  $P_2$ , décrit dans le paragraphe III 8.2. Les rapports  $P_0$  et  $P_2$ , des différents métakaolins n'ont pu être calculé vu la perte de leur cristallinité. Les bandes concernées à 3619, 3695 et 3669, 3652 ne sont plus visibles pour des températures supérieures à 550°C.

#### IV.1. 6. COMPORTEMENT DU FER DURANT LE TRAITEMENT THERMIQUE

Le kaolin, en plus de son constituant majoritaire la kaolinite, contient toujours des impuretés, notamment des composés du fer (hématite, goëthite, ...) <sup>25-26</sup>. Bien que les ions fer puissent aussi être présents en substitution dans la structure de la kaolinite<sup>27</sup> ou dissous dans les autres minéraux silico-alumineux, leur influence sur le comportement thermique du kaolin est toujours considéré globalement<sup>28, 29</sup>.

La répartition du fer calculé à partir de la distribution de l'éclatement quadripolaire et de la distribution du champ magnétique est indiquée pour chaque cas dans le tableau IV.6. L'évolution des proportions en fer en fonction de la température maximale des traitements thermiques à 1100 et 1200°C est représentée sur la figure IV.12. Chaque spectre obtenu peut être décomposé en deux sous spectres : un doublet caractéristique de  $Fe^{II}$  en substitution dans le réseau silico-alumineux (Fer structural) et un sextuplet caractéristique de  $Fe^{III}$  dans

l'hématite ( $\text{Fe}^{3+}$  hématite). La détermination des aires des deux sous spectres par simulation a permis de déterminer les proportions respectives des deux types de fer.

**Tableau IV.6 : Caractéristiques Mössbauer des spectres du kaolin KF3.**

Traitement	$\delta \pm 0.01(\text{mm/s})$	$\Delta^* \pm 0.01(\text{mm/s})$	$\langle H \rangle \pm 2 \text{ (KOe)}$	$\% \pm 2$	Valence du Fer
25°C	0,37	0,57	-	87	III
	0,14	2,99	-	13	II
600°C	0,35	0,83	-	60	II
	0,33	-0,22	-	40	III
700°C	0,33	0,85	-	30	III
	0,33	-0,22	487	30	III
	0,32	-0,14	447	40	III
1000°C	0,30	1,05	-	62,9	III
	0,37	0,13	435	37,1	III
1100°C	0,27	0,95	-	65	III
	0,37	-0,23	516	35	III
1200°C	0,31	1,14	-	82	III
	0,38	-0,21	511	18	III

L'environnement du fer évolue après traitement thermique : les valeurs  $\delta$  obtenues correspondent à du fer octaédrique. Pour des traitements thermiques inférieurs à 700°C, un signal de fer II est toujours observé. (Tableau IV.6). Les sextuplés du fer magnétique ne sont pas présent sur les spectres quelques soit la température. L'analyse de la distribution du fer III magnétique permet de distinguer trois (03) composantes :

- La première à 511-515 kOe, attribuée à l'hématite est présente à partir de 1100°C.
- La seconde entre 480 et 500 kOe, est caractéristique d'une solution solide  $\text{Fe}_{2-x}\text{Al}_x\text{O}_3$  dont la composante évolue.
- La troisième entre 425 et 470 kOe, dont l'origine n'est pas identifiée.

Les signaux de la goethite  $\text{FeOOH } \alpha$  n'apparaissent dans aucun des spectres réalisés.

Le traitement thermique jusqu'à 600°C-700°C, entraîne une diminution du fer II octaédrique de 87 % pour 25°C à 30% pour 700°C, au profit du fer III structural. Cette transformation accompagne la déshydroxylation.

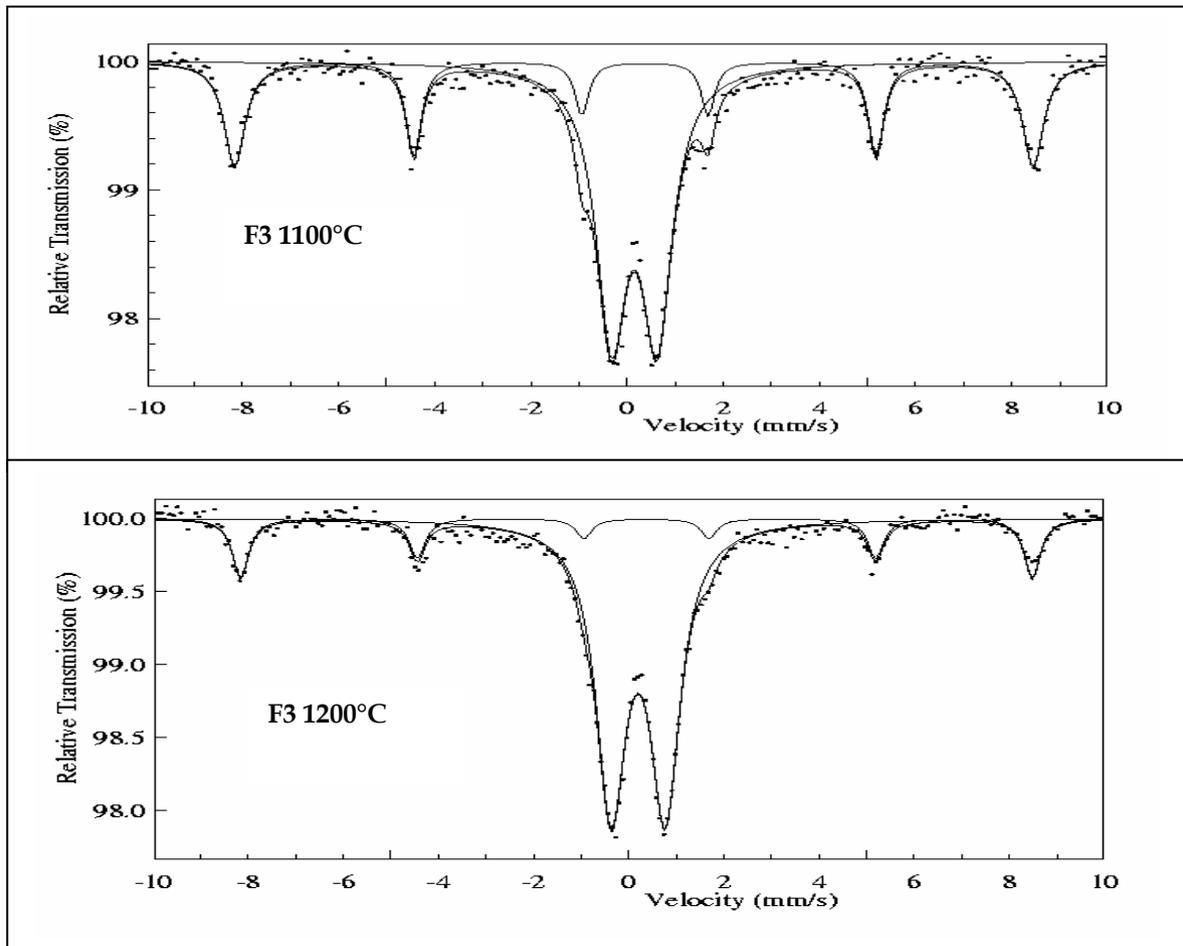


Figure IV.12 : Spectre KF3 aux températures 1100 et 1200°C

A partir de 700°C, le fer III prédomine. Les teneurs en fer magnétiques diminuent au profit du fer structural. Entre 1000-1200°C, le signal du fer III est plus élargi, sa teneur augmente. A ces températures, le fer magnétique, quand il existe, est essentiellement sous forme d'hématite. L'évolution de la quantité de fer présent dans la phase amorphe peut intervenir dans la mullitisation.

#### IV.7. RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

La métakaolinite est la phase la plus réactive<sup>8</sup> de la série de transformations de la kaolinite. La spectroscopie RMN MAS (magic angle spinning) permet d'apprécier le développement des transformations, en quantifiant les différences d'intensité des résonances spécifiques des différents noyaux, et la quantité des différentes populations d'espèces chimiques. Des structures<sup>30</sup> du métakaolin sont montrées sur la figure VII.13.

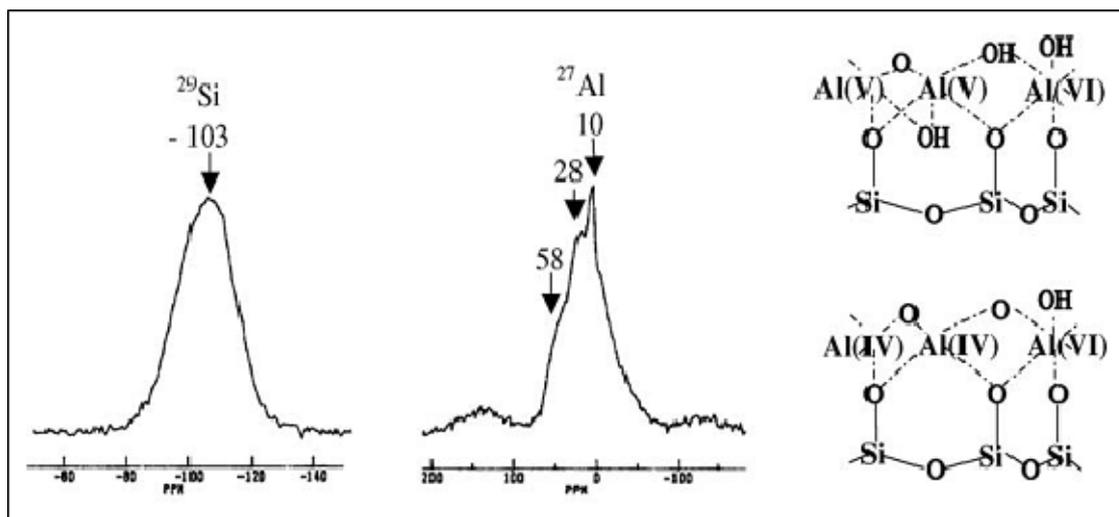


Figure IV. 13: Spectre  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR d'un métakaolin<sup>30</sup>

Bien que la structure exacte du métakaolin ne soit pas très bien définie, il est décrit comme étant composée en majorité de centre Q4(1Al) silicium.<sup>31</sup> La largeur du pic de  $^{29}\text{Si}$  RMN MAS, des métakaolins, assignée à la distribution d'angle de liaisons Si-O-Al dans les réseaux feuilletés Si-O gardent la mémoire de forme de celle du feuillet Si-O du kaolin parent<sup>32</sup>, le changement majeur étant un aplatissement du réseau Si-O lié à celui des Al.

La figure IV.15 représente respectivement les spectres de décomposition RMN de  $^{27}\text{Si}$  des métakaolins KGa-1b (a) et KF3 (b). Les métakaolins MKGa-1b et MKF3 sont obtenus à 850°C et une vitesse de 20°C/min. Leur taux de déshydroxylation est supérieur à 90%. Les valeurs du déplacement chimique évoluent de -91 ppm à -105 ppm. Lorsque les taux de déshydroxylation sont élevés, la structure commence à s'amorphiser, le signal est centré vers les déplacements chimiques de -110 ppm, suite à une formation d'une espèce chimique supplémentaire.

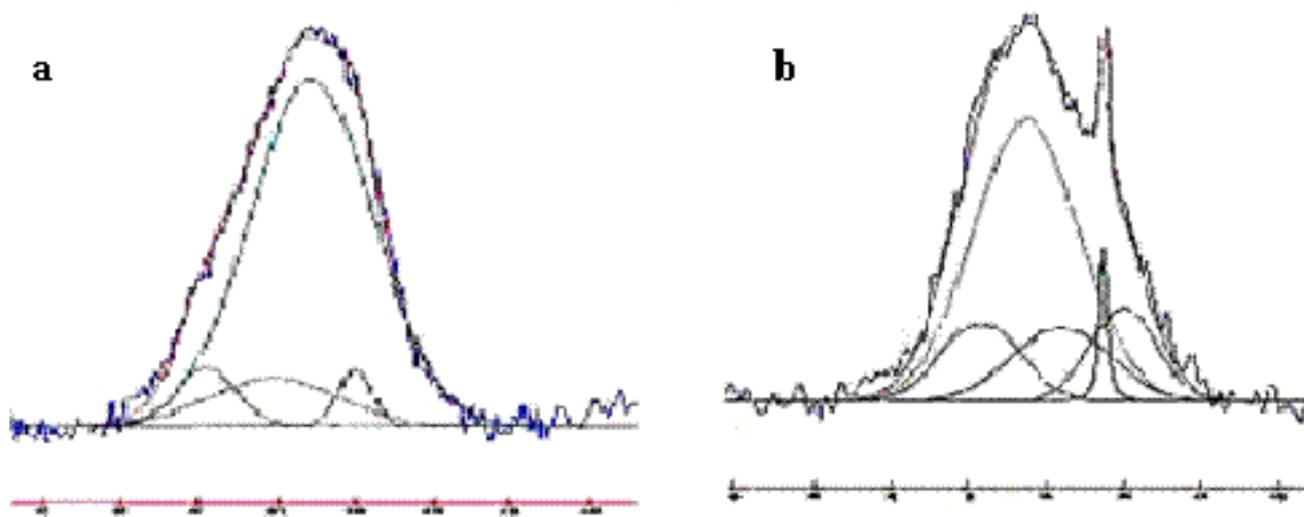


Figure IV.14 : spectres RMN de  $^{27}\text{Si}$  des kaolins KGa-1b (a) et KF3 (b).

La figure IV.16 représente le spectre de décomposition RMN MAS de  $^{27}\text{Al}$  du métakaolin du KGa-1b. L'aluminium adopte les configurations IV, V, et VI. Le site V, particulièrement instable apparaît dès 500°C lors de la déshydroxylation. Le signal augmente entre 20 et 60 ppm tandis que pour le métakaolin MKF3, le signal observé augmente entre 20 et 30 et entre 50 et 60 ppm. Les spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  présentent 3 bandes de résonance se chevauchant. Des pics à 59 ppm, 28 ppm et 2 ppm sont attribués respectivement aux espèces Al(IV), Al(V) et Al(VI). L'espèce Al(V) est prépondérante sur les deux autres.

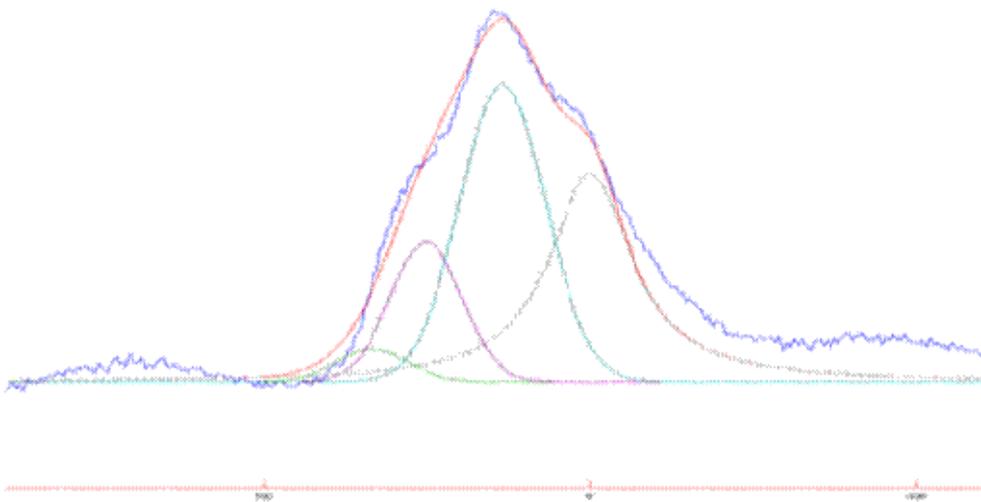


Figure IV.15 : Spectre de décomposition RMN de  $^{27}\text{Al}$  du métakaolin MKGa-1b

La figure IV.16 représente les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  des métakaolins MKGa-1b et MKF3. La large résonance centrée à -99 ppm pour le MKF3 et à -103 ppm pour le MKF4 est en accord avec les études précédentes du métakaolin et est attribuée à une conformation aplaniée de silicium comparée à celui de kaolin<sup>32</sup> non calciné. Les valeurs des déplacements chimiques se situent de -91 à -107 ppm. Le signal du déplacement chimique de -110 ppm, apparaît suite à la formation d'une espèce chimique supplémentaire de silice amorphe.

La superposition des spectres des deux métakaolins utilisés, (figure IV.16), montre un décalage entre leurs courbes, pouvant s'expliquer par l'influence des phases secondaires du métakaolin MKF3, telles que l'illite et le quartz bien visible sur le graphe. MKF3 et MKGa-1b présentent un très large pic centré respectivement à -99 ppm et à -103 ppm avec une largeur à mi hauteur élevée, attribuée aux sites Q3.

Les déplacements chimiques d'une illite pure notés par Carolla<sup>33</sup>, sont Al(VI) : 3,2 ppm, Al(V) : 24,8 ppm, Al(IV) : 65,2 ppm, Si(Q3) : 86,8 ppm, Si(Q3) : 92,0 ppm.

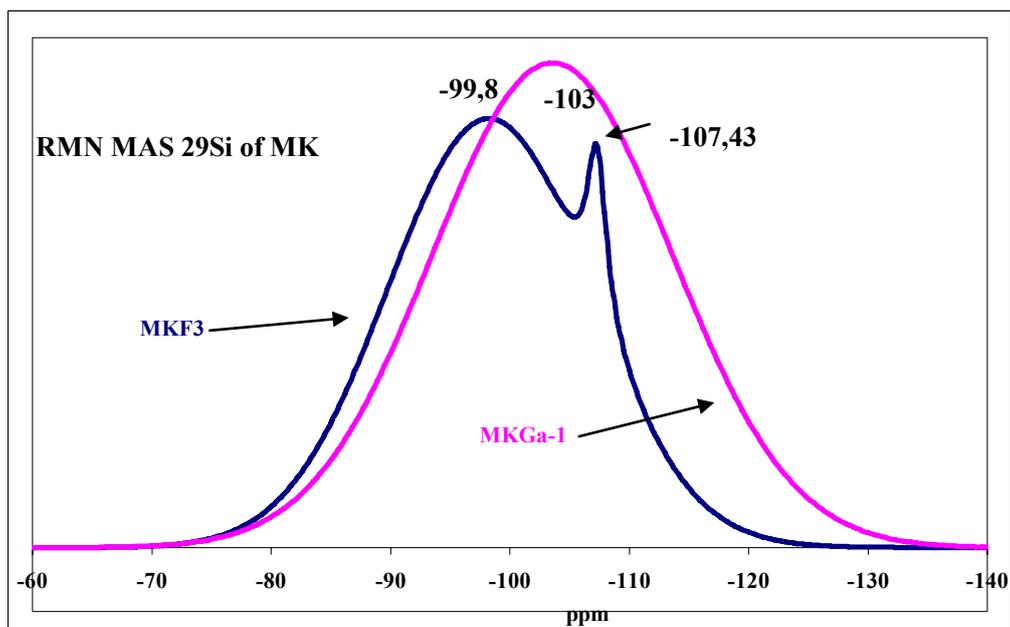


Figure VII.16 : spectres RMN de  $^{29}\text{Si}$  des métakaolins MKF3 et MKGa-1b

La RMN  $^{27}\text{Al}$  du métakaolin MKGa-1b, a montré un fort signal entre 20 et 60 ppm (figure VII.17). Quand au MKF3, les changements structuraux importants sont pour les déplacements chimiques entre 20 et 30 ppm, et entre 50 et 60 ppm. Les bandes de résonance des aluminiums se chevauchant sont les pics à 67-59 ppm, 29 ppm, 3-4 ppm, attribués respectivement aux espèces Al(IV), et Al(V), Al(VI). L'espèce Al(V) est prépondérante sur les deux.

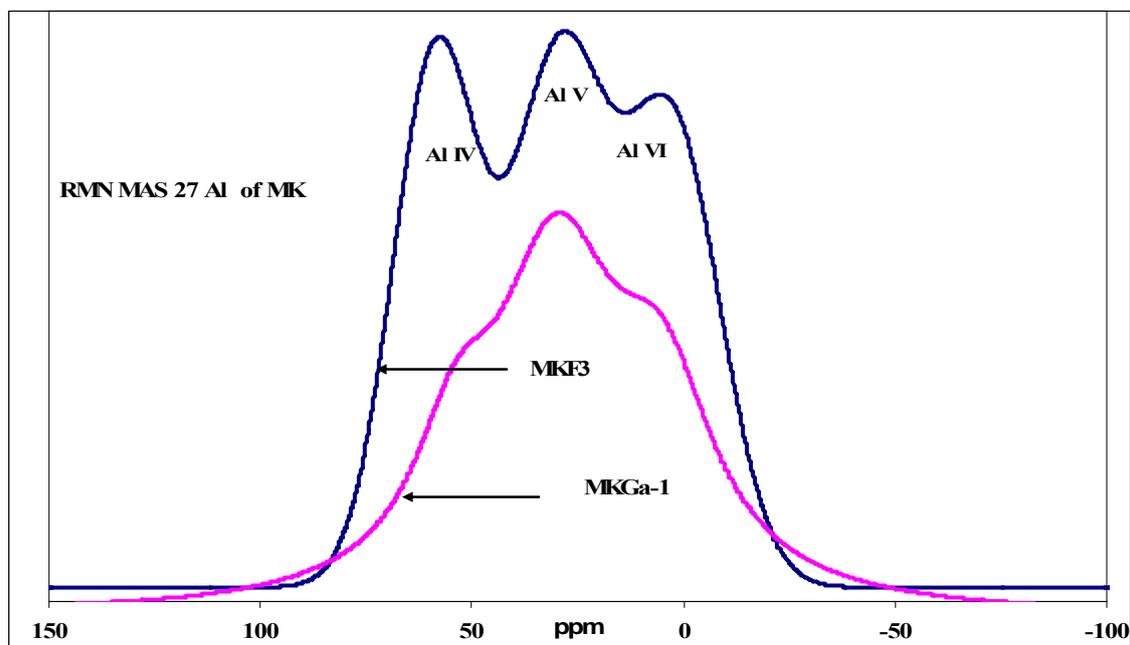


Figure VII.17 : spectres RMN de  $^{27}\text{Al}$  des métakaolins MKF3 et MKGa-1b

Durant la déshydroxylation, la quantité d'aluminium hexacoordonné diminue et celles des atomes d'aluminium penta et tétracoordonnés augmentent. L'existence de trois environnements différents<sup>8</sup> pour les atomes d'aluminium est admise, ainsi que l'existence de plusieurs structures minéralogiques de l'atome de silicium<sup>20</sup>. Les deux courbes montrent un décalage pouvant s'expliquer par la présence des phases secondaires telles que l'illite et le quartz.

#### **IV.11 CONCLUSION**

L'étude des transformations thermiques de différents kaolins a confirmé l'influence de la cristallinité de la kaolinite sur les phénomènes de réorganisation structurale : la chaleur échangée et les températures caractéristiques du phénomène, son intensité sont plus faibles et le retrait relatif correspondant est plus important pour les matériaux mal cristallisés, ce qui a été le cas du KF3. La déshydroxylation du kaolin entraîne l'amorphisation du réseau minéralogique de la kaolinite et crée des défauts de surface supplémentaires. L'amorphisation débute par la couche octaédrique et se poursuit entre celle-ci et la couche tétraédrique avec la formation de nouvelles liaisons Si – O – Al. Il semble qu'il y ait deux étapes lors de cette réaction : deux consécutives lorsqu'il s'agit d'une kaolinite bien cristallisée et deux en parallèle pour une kaolinite mal cristallisée. Il est logique d'avoir un mécanisme à deux étapes parallèles pour les kaolinites mal cristallisées, car elles possèdent un réseau mixte cristallin et synthétise la métakaolinite de deux façons.

#### **IV. 11. BIBLIOGRAPHIE.**

- <sup>1</sup> GUALTIERI. A. BELLOTTO. M. ARTIOLI. G. Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part I: kaolinite deshydroxylation; Phys Chem. Minerals; vol 22; pp 207-214; 1995
- <sup>2</sup> W BRINDEY. G- NAKAHIRA. M. The Kaolinite –Mullite. Serie I : I survey of Outstanding Problems; J- Eur -Ceram Soc; 16221 pp 225 –250; 1996.
- <sup>3</sup> TAYLOR H.F.W. Homogenous and Inhomogeneous Mechanisms in the Deshydroxylation of Minerals. Clay Minerals Bulletin. Vol 5. PP 44-55. 1962.
- <sup>4</sup> REDFERN. S. The Kinetic of Dehydroxylation of Kaolinite. Clay Minerals. Vol 22; pp 447-4456; 1987.
- <sup>5</sup> MENHOLD R.H et al Flasch Calcinations of Kaolinite: Kinetics of Isothermal Deshydroxylation : Flasch Calcines and Flash Calcination Itself. Journal of Materials Chemistry. Vol 2. pp 913-921. 1992.
- <sup>6</sup> MENHOLD R.H et al. A Comparaison of the Kinetics of Calcinations Kaolinite in Different Calciners Chemical Engineering Research and Design. Vol 72. pp 105-113. 1994.
- <sup>7</sup> LEE. S. - KIM. Y.J. - MOON. H.S; Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope; J. Amer Ceram Soc; Vol 82; n°10; 1999.
- <sup>8</sup> DION P et al. Kinetic study by controlleled transformation rate thermal analisis of the deshydroxylation Kaolinite . Clay Minerals. Vol 33. pp 269-276. 1998.
- <sup>10</sup> Ahlem Chakchouk and al. Formulation of blended cement: Effect of process variables on clay pozzolanic activity. Construction and Building Materials 23 (2009) 1365–1373..

- <sup>11</sup> Ch. Bich, J. Ambroise, J. P'era . Influence of degree of dehydroxylation on the pozzolanic activity of metakaolin. *Applied Clay Science* (2009).
- <sup>12</sup> G. BATIS et al. The effect of metakaolin on the corrosion behavior of cement mortars. *Cement & Concrete Composites* 27 pp 125–130. (2005).
- <sup>13</sup> Duxson P et al., 2007c. Geopolymer technology: the current state of the art. *Journal of Materials Science*. 42. 2917–2933.
- <sup>14</sup> Davidovits, J. (1991). "Geopolymers - Inorganic polymeric new materials." *Journal of Thermal Analysis* 37(8): 1633-1656.
- <sup>15</sup> J.L. Provis and J.S.J. van Deventer (2007) « Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling » *Chemical Engineering Science* 62 2318-2329.
- <sup>16</sup> MURRAT M. BACHIORRINI A. Correlation entre l'État d'Amorphisation et l'Hydraulicité du Métakaolin. *Bulletin de Minéralogie*. Vol 105. pp 443-555. 1982.
- <sup>17</sup> ROCHA J. KLINOWSKI J. <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al Magic Angle Spinning NMR Studies of Thermal Transformation of Kaolinite. *Physics of Chemistry of Minerals*. Vol 17. pp 179-186. 1990.
- <sup>18</sup> FITZGERALD J. J. *Solid State NMR Spectroscopy of Inorganic Materials*. Edit Washington. ACS Symposium Series. N° 717. pp 300. 1998.
- <sup>19</sup> MAKENZIE K.J.D. & al. Outstanding Problems in the Kaolinite Mullite Reaction Sequence Investigated by <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al Solid State NMR: I Metakaolinite. *Journal of American Ceramic Society*. Vol 68.n 6. pp 293-297. 1985.
- <sup>20</sup> SANCHEZ R.M & al the effect of thermal and mechanical treatment on kaolinite: characterisation by xps and iep measurements. *Journal of colloid and interface science*. Vol 215. pp 339-349. 1999.
- <sup>21</sup> TSUZUKI. Y. NAGASAWA. K. Transitional Stage of the 980°C Exotherm of Kaolin Minerals. *Clay Science Japan*. vol 3. pp 89-102. 1969.
- <sup>22</sup> BRINDLEY. G.W – MCKINSHY. M.A ; The kaolinite Mullite Reaction Serie III -the Coordination of Aluminium; *Am Ceram Soc* ; 44.[10 ] ;pp 506-507; 1961.
- <sup>23</sup> WATANABE. T et al. H; <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR study of the thermal transformations of kaolinite; *Clay Minerals*; Vol 22; pp 37-42 ; 1987.
- <sup>24</sup> F. Gridi-Bennadji and P. Blanchart. DEHYDROXYLATION KINETIC AND EXFOLIATION OF LARGE MUSCOVITE FLAKES. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol. 90 (2007) 3, 747–753.
- <sup>25</sup> MALENGREAU N., MULLER J.-P. ET CALAS G., Fe-Speciation in Kaolins: a Diffuse Reflectance Study, *Clays and Clay Min.*, 42, 137-147 (1994).
- <sup>26</sup> DELINEAU T., ALLIARD T., MULLER J.-P., BARRES O., YVON J. ET CASES J.-M., FTIR Reflectance vs. EPR Studies of Structural Iron in Kaolinites, *Clays and Clay Min.*, 42, 308-320 (1994).
- <sup>27</sup> GAITE J. M., ERMAKOFF P., ALLIARD T. ET MULLER J.-P., and Paramagnetic Fe<sup>3+</sup>: A Sensitive Probe for Disorder in Kaolinite, *Clays and Clay Min.*, 45, 496-505 (1997).
- <sup>28</sup> JOHNSON M. S. ET PASK J. A., Role of Impurities on Formation of Mullite from Kaolinite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> Mixtures, *Ceram. Bul.*, 61, 838-842 (1982)
- <sup>29</sup> JOHNSON M. S., PASK J. A. ET MOYA J. S., Influence of Impurities on High-Temperature Reactions of Kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 31-35 (1982)
- <sup>30</sup> LOEWENSTEIN. W. (1954). "The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates." *American Mineralogist* 39(1-2): 92-96.
- <sup>31</sup> Sanz j et al <sup>29</sup>Si et <sup>27</sup>Al MAS NMR study of kaolinite mullite transformation. *Journal of american ceramic society* 1988. vol 10, c418, c421.
- <sup>32</sup> MACKENZIE, AND AL. (1985). Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al solid-state nuclear magnetic resonance: I. Metakaolinite." *Journal of the American Ceramic Society* 68(6): 293-297.
- <sup>33</sup> D.L. CARROLLA AND AL. Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 28 (2005) 31–43.

## Chapitre V : Rhéologie des suspensions de kaolin

Les propriétés rhéologiques<sup>1</sup> du kaolin sont importantes pour l'industrie Algérienne : céramiques, papier. La grande surface spécifique des particules de kaolins, de l'ordre de 10 à 100 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, leur structure en plaquette et la nature physico-chimique de leur surface leur permettent de former avec l'eau des suspensions colloïdales et des pâtes plastiques. La maîtrise du comportement rhéologique de ces fluides complexes suspensions ou pâtes est essentielle pour la bonne marche des procédés. Dans une suspension, les interactions des particules entre elles sont régies par une gamme de forces d'attractions et répulsions inter-particulaires. Un certains nombres de paramètres expérimentaux sont mis en œuvre pour étudier l'importance et la nature de ces forces. Ils ne se limitent pas à la dimension particulaire, mais incluent<sup>2-8</sup> la suspension, le pH, la nature et la concentration d'électrolytes, des polymères et des poly-électrolytes ajoutés. Ce chapitre compte deux parties : les caractéristiques de surface, le comportement rhéologique des suspensions de kaolin en présence d'agents dispersants.

### V.1. CARACTERISTIQUES DES SUSPENSIONS DU KAOLIN

Les suspensions sont préparées à partir d'eau distillée et de poudre du kaolin KF3. La température est gardée constante à 25°C. Le contrôle du pH est réalisé avec un pH-mètre Eutech Instrument muni d'une électrode pour suspensions visqueuses. La figure V.1 reporte le pourcentage de refus cumulé des particules du kaolin KF3 montrant 99.9 % de particules avec une taille < à 40 microns (µm), 85% à 20 µm et 47% des particules inférieures (plus fines).

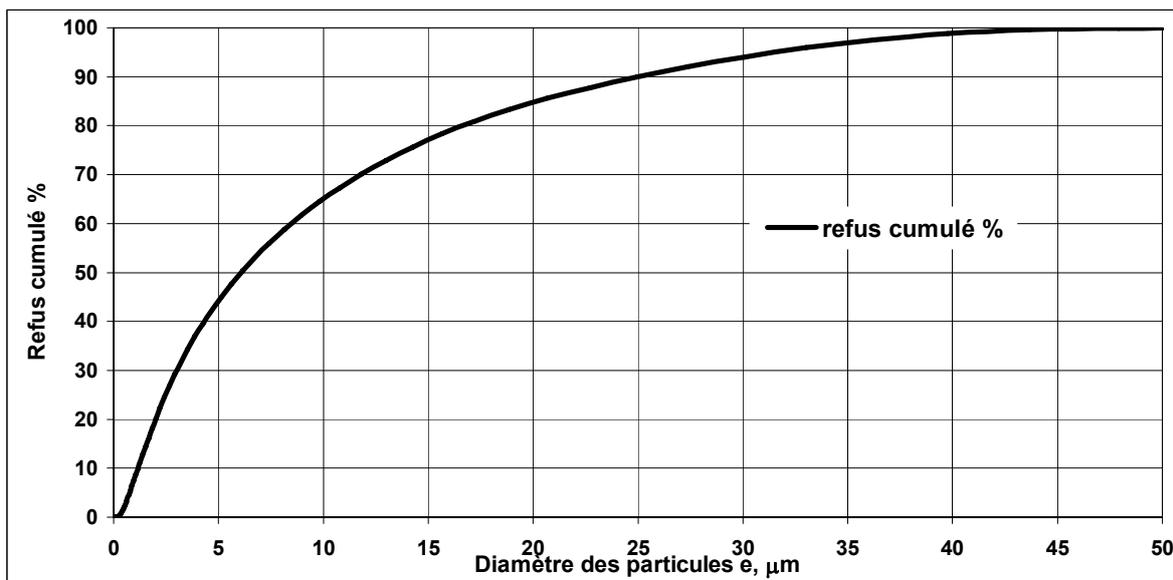


Figure V.1 : Granulométrie des particules de KF3.

**V.1.1 caractéristiques de surface des particules de kaolin.**

**V.1.1.1 Mesure potentiométrique de la charge de surface**

Le nombre d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  captés par la surface est déterminé à partir des variations du pH de la solution lors d'additions d'acide ou de base dans la suspension.

V.1.1.1. 1. Bilan global des protons

Lorsqu'on ajoute un volume  $v$  d'acide de normalité  $N$  par exemple, à un volume  $V$  de suspension, une partie des protons  $q_1$  reste libre en solution et provoque une variation du pH. Une autre partie  $q_2$  est consommée par le solide (ou par l'interface solide/solution) et, éventuellement une dernière fraction est engagée dans des réactions annexes en solutions. Un bilan global :

$$Nv = q_1 + q_2 + q_3$$

- Les protons  $q_1$  consommés dans la réaction  $OH^- + H^+ \rightleftharpoons H_2O$  amène à écrire :

$$q_1 = (v + V) [H^+]_f - V[H^+]_i - (v + V) [OH^-]_f - V[OH^-]_i \quad \rightleftharpoons$$

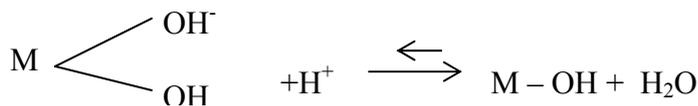
$q_1 = (v + V)([H^+]_f - [OH^-]_f) - V([H^+]_i - [OH^-]_i)$  où  $f$  et  $i$  sont les indices des concentrations finale et initiale.

- En ce qui concerne  $q_2$  il n'est pas possible de faire la différence entre :

- L'adsorption d'un proton sur un groupement OH superficiel



- Et la désorption d'un ion OH<sup>-</sup>



- Les deux réactions conduisent en effet au même résultat dans la consommation apparente des protons de la solution. Pour cette raison,  $q_2$  sera écrit de la façon suivante :

$$q_2 = A * M * [\Delta \Gamma_{H^+} - \Delta \Gamma_{OH^-}]$$

Avec :  $A$  : surface spécifique du solide en  $m^2/g$ ,  $M$  : quantité de solide en  $g$  dans la suspension,  $\Delta \Gamma$  : variation par unité de surface de l'excès d'ion sur le solide

- Le terme  $q_3$  inclut des effets considérés généralement comme parasites.

V.1.1.1. 2. Calcul de la charge

La charge de surface est définie par la relation :  $\sigma_0 = F (\Delta \Gamma_{H^+} - \Delta \Gamma_{OH^-})$  où  $\Delta \Gamma_{H^+}$  et  $\Delta \Gamma_{OH^-}$  correspondent à la quantité de  $H^+$  et  $OH^-$  consommée par unité de surface.  $F$  est la constante de Faraday. C'est le produit de la charge élémentaire  $e$  par le nombre d'Avogadro  $N_A$  :  $F = N_A * e = 9,65. 10^4 C/mol$

Même si on admet que la charge superficielle est due uniquement à l'adsorption des ions  $H^+$  et  $OH^-$ , on se rend compte que le bilan global des protons, ci-dessus (cf. parag V.1.2.1. 1.) ne donne qu'une variation des quantités adsorbées, donc de la charge :

$$\Delta\sigma_0 = \frac{F}{A \cdot M} \cdot q_2 = F (\Delta\Gamma_{H^+} - \Delta\Gamma_{OH^-})$$

Un point de référence est donc nécessaire pour accéder à la charge de surface. Expérimentalement ce point est obtenu par une adsorption égale des ions  $H^+$  et  $OH^-$  quand la densité superficielle de charge est globalement nulle. Le pH au niveau duquel cela se produit est appelé point de charge nulle : PCN.

WAKAMASTSU et al<sup>9</sup> ont montré que le PCN peut être obtenu en traçant parallèlement les courbes de titrage d'une solution à partir d'un pH extrême donné (alcalin) et la suspension préparée à partir de la même solution. La figure V.2 montre les courbes obtenues dans ce cas. Le  $pH_0$  est le point de départ du titrage de la solution et  $pH'_0$  est le pH initial obtenu après addition du solide dans la solution à  $pH_0$ . La variation du pH résulte du transfert d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  entre la surface et la solution.

Ces mêmes auteurs<sup>9</sup>, montrent par un bilan de matière et de charge que le point d'intersection  $pH_1$  des deux courbes considérées est le point de charge nulle si la surface de poudre ajoutée est initialement neutre ou si sa charge est négligeable. Ils montrent aussi que  $\Delta x$ , l'écart entre les quantités de réactifs nécessaires pour amener au même pH, la solution et la suspension est, en moles d'équivalents, la différence entre la quantité d'ions  $H^+$  et  $OH^-$  adsorbés, c'est-à-dire :

$$\Delta x = A \cdot M (\Delta\Gamma_{H^+} - \Delta\Gamma_{OH^-})$$

#### ***V.1.1.2 Détermination expérimentale du point de charge nulle : PCN***

Afin de déterminer le PCN du kaolin, on a suivi le protocole expérimental utilisé par FOURATI.<sup>10</sup> On prépare une solution de chlorure de sodium, NaCl, à  $10^{-2}$  mol/l de pH égal à  $pH_0$  dans laquelle on ajoute 2g de kaolin et on laisse le pH se stabiliser. L'addition de kaolin provoque une chute du pH de la suspension qui passe de  $pH_0$  à  $pH'_0 = 6,30$ . Cette diminution est attribuée à la capacité d'échange cationique du kaolin, en effet :



On ramène ensuite le pH à sa valeur initiale,  $pH_0$  par ajout d'un volume  $V_{NaOH}$  d'une solution déci normale d'hydroxyde de sodium ( $NaOH$   $10^{-2}$  M) à l'électrolyte support utilisé. Le dosage potentiométrique des suspensions est effectué à partir de  $pH_0$  par addition incrémentielle d'une solution d'acide chlorhydrique ( $M_{HCl} = 10^{-2}$  mol/l) jusqu'à un pH voisin de 3. L'incrément d'acide ajouté est égal à  $5\mu l$  et le temps séparant deux additions successives est égal à 60s. Ce temps a été

fixé en se basant sur une étude détaillée sur le dioxyde de titane qui a montré qu'une cinétique rapide (de l'ordre de 60s), donne des résultats reproductibles au niveau de la réversibilité des échanges à la surface (montée ou descente du pH). Le nombre d'équivalents de base ajoutée pour passer de  $\text{pH}'_0$  à  $\text{pH}_0$  est égal à  $V_{\text{OH}} \cdot N_{\text{OH}}$ , et le nombre d'équivalents d'acide ajouté pour passer de  $\text{pH}_0$  à  $\text{pH}_1$  est égal à  $V_{\text{H}} \cdot N_{\text{H}}$ . On trace ensuite la variation du pH en fonction du terme  $V_{\text{H}} \cdot N_{\text{H}} - V_{\text{OH}} \cdot N_{\text{OH}}$ . (Voir figure V.2). La même manipulation est effectuée sur une solution étalon de NaCl sans kaolin. Le tracé des deux courbes (la courbe du blanc et la courbe de kaolin) montre qu'elles-ci se croisent en un point de  $\text{pH} \simeq 6,6$ .

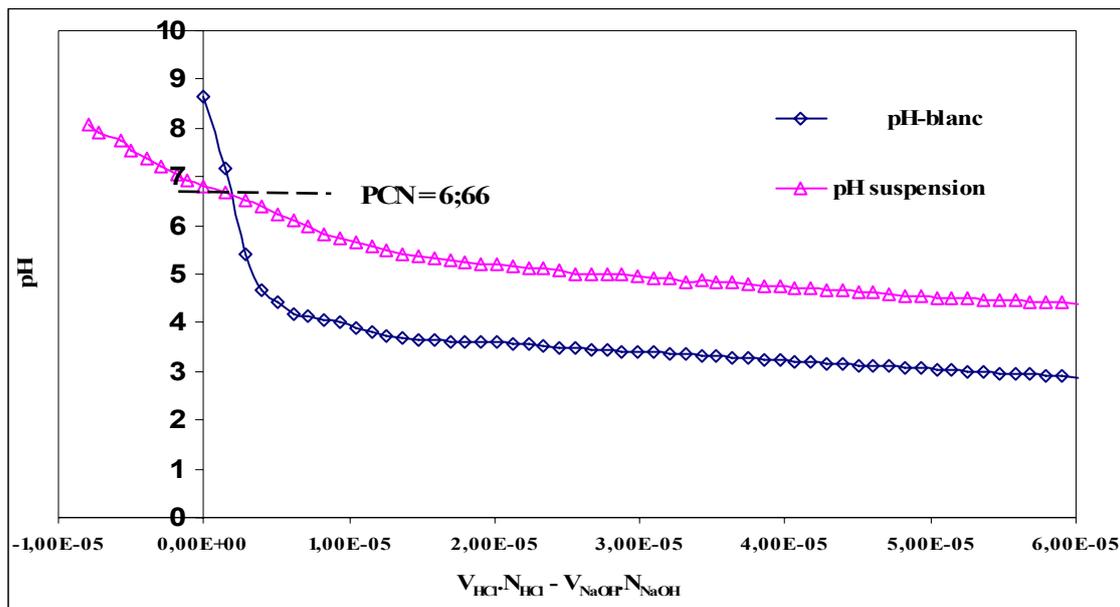


Figure V.2 : détermination expérimentale du PCN

Ce point est légèrement supérieur à celle proposée par VAN OLPHEN<sup>11</sup> qui a supposé que le PCN du kaolin est une moyenne des PCN de la silice (égal 2 à 3) et de l'alumine (égal 9). Il reste cependant dans un même ordre de grandeur que celle observées sur ce type de matériau<sup>10,12</sup>.

Le PCN évolue selon la concentration en masse de la suspension. La variation du PCN en fonction du taux de matière sèche est due à la réactivité de la surface des particules avec les ions  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  présents en solution.

### V.1.1.3 Détermination de la charge de surface $\sigma_0$ , par la méthode du titrage Potentiométrique

La charge de surface est définie par la relation :  $\sigma_0 = F (\Delta \Gamma_{\text{H}^+} - \Delta \Gamma_{\text{OH}^-})$  où  $\Delta \Gamma_{\text{H}^+}$  et  $\Delta \Gamma_{\text{OH}^-}$  correspondent à la quantité de  $\text{H}^+$  et  $\text{OH}^-$  consommée par unité de surface. (F est le Faraday.  $F = 96\,400 \text{ C}$ ). Expérimentalement, pour chaque valeur de pH, on fait la différence entre les consommations des réactifs par la suspension et par la solution étalon, ce qui donne

consommation à la surface du solide. Il suffit ensuite de multiplier cette valeur par le rapport  $F/A \cdot m$ , ( $A$  : surface spécifique en  $m^2/g$ , et  $m$  : masse de kaolin ajouté), pour obtenir la charge de surface  $\sigma_0$ , pour une valeur de pH donnée.

$$\sigma_0^{pH} = F \frac{V_H \cdot N_H - V_{OH} \cdot N_{OH}}{A \cdot m}$$

Il faut cependant noter que l'expression précédente est entachée d'une grande incertitude en ce qui concerne l'extension de la surface portant des groupes amphotères. Notre choix correspond à normaliser la charge par unité de la surface totale, ce qui n'a qu'une valeur conventionnelle<sup>10</sup>. La variation de la charge est représentée en fonction du pH (figure V.3).

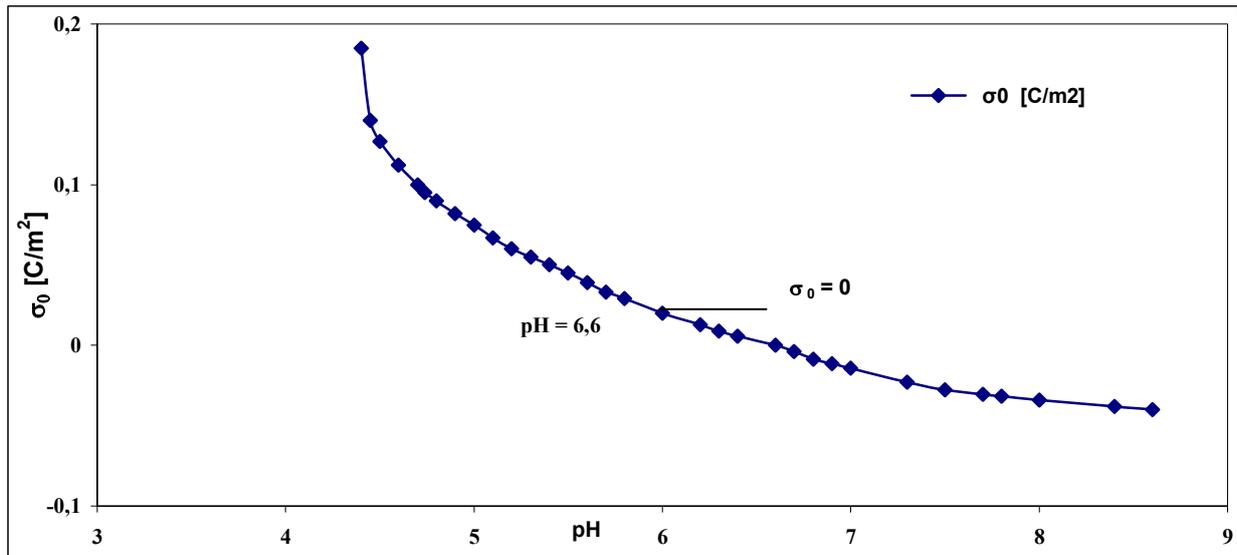


Figure V.3 : Charge de surface du kaolin

Dans le calcul de la charge de surface, les données suivantes sont été utilisées :

- $A$ , surface spécifique déterminée par la méthode du BET : égale à  $14,2 m^2/g$
- $m$  : 2 g.

Il apparaît que la surface du kaolin est chargée positivement avant le PCN ( $pH = 6,6$ ) et qu'elle est chargée négativement au delà de ce pH.

## V. 2 PROPRIETES DES FLUIDES EN ECOULEMENT

Le comportement de fluides complexes en écoulement a beaucoup été étudié ces dernières décennies. L'objectif est l'analyse des comportements rhéologiques des suspensions de kaolin, orientée notamment sur leurs comportements en écoulement, ceux viscoélastiques ainsi que les facteurs influençant la rhéologie de ces systèmes. Les fluides en écoulement, sont cisailés entre deux cylindres coaxiaux, entre deux plans ou entre un plan et un cône à l'aide d'un rhéomètre. Le cylindre intérieur tourne, entraînant avec lui, les couches de liquide adjacentes, tandis que le cylindre extérieur reste fixe. Lorsqu'une contrainte (i.e. une force par unité de surface) est

appliquée, c'est-à-dire lorsqu'un couple est appliqué au cylindre intérieur, il apparaît au sein du liquide un gradient de vitesse appelé cisaillement.<sup>13</sup>.

### V. 2.1 Méthodologie

- Les mesures rhéologiques sont effectuées en utilisant un rhéomètre BOHLIN Instrument. C-VOR. La température est gardée constante à 25°C. Les essais sont effectués dans des conditions continues et oscillatoires d'écoulement. Les courbes d'écoulement sont obtenues dans des conditions continues d'écoulement avec un taux de cisaillement de 0 en 1000 s<sup>-1</sup>. Un champ de fréquence de 0.1-10 hertz avec une contrainte constante a été appliqué après détermination de la région du comportement viscoélastique linéaire au moyen d'un champ de contrainte à une fréquence de constante de 0.1 hertz.
- Les concentrations en kaolin des suspensions vont de 30 à 40 % volumiques. Des concentrations supérieures n'ont pu être étudiées. Le silicate de sodium, (SNa), le tripolyphosphate de sodium (TPP), sont utilisés comme agents de dispersion à cause de leur capacité de dispersion satisfaisante et, pour des concentrations de 0.1 à 0.8 % par masse sèche (p.m.s) de kaolin.
- Des essais de pH sont réalisés par l'ajout du dispersant à la suspension de kaolin de 30 et 35 % et à la même fraction d'eau dé-ionisée utilisée pour la suspension

### V. 2.2 Ecoulement des suspensions concentrées

Les modèles les plus utilisés pour caractériser les fluides à seuils sont, respectivement :

- Le modèle de Bingham<sup>14</sup> (1922) avec  $\tau = \tau_0 + \eta_{pl} (d\gamma/dt)$
- Le modèle de Herschel-Bulkley<sup>15</sup> (1926) avec  $\tau = \tau_0 + k(d\gamma/dt)^n$ .

Où  $\eta_{pl}$  est la viscosité plastique,  $k$  la consistance du fluide et  $n$  l'indice d'écoulement. Ces modèles permettent de représenter le comportement rhéologique de beaucoup de fluides au delà de la contrainte seuil. Le modèle de Bingham prévoit une augmentation linéaire de la contrainte de cisaillement avec le gradient de vitesse au-delà de la contrainte seuil  $\tau_0$ .

Le modèle de Herschel-Bulkley permet de rendre compte d'une augmentation non linéaire, rhéofluidifiante ou rhéoépaississante selon la valeur de  $n$  (respectivement  $n < 1$  ou  $n > 1$ ). Ces modèles permettent de représenter le comportement rhéologique de beaucoup de fluides au delà de la contrainte seuil  $\tau_0$ . Tous les paramètres de ces équations dépendent des interactions entre les particules d'argile aux différentes échelles dans la suspension et peuvent donc être affectés par le pH de la suspension, la concentration en électrolyte, la structure des particules argileuses (charge, surface spécifique, granulométrie, capacité d'échange cationique), la nature des cations compensateurs, la température, l'âge de la suspension.

On note qu'on peut trouver dans la littérature beaucoup modèles avec différents paramètres (phénoménologiques ou d'ajustement)<sup>16-18</sup>.

Tous les paramètres clés permettant de définir le comportement rhéologique des suspensions de kaolin, à savoir la valeur de la contrainte seuil, l'amplitude de la viscosité apparente, dépendent des interactions entre les particules d'argile aux différentes échelles dans la suspension. Les propriétés rhéologiques seront donc affectées par les paramètres résumés en : pH de la suspension, concentration en électrolyte, concentration de kaolin, structure des particules argileuses (charge, surface spécifique, granulométrie, capacité d'échange cationique), nature des cations compensateurs, température, âge de la suspension.

### V. 2.2.1 Définitions et modèles

La figure V.4 illustre à titre d'exemple, le taux de cisailment fonction des gradients de vitesse d'une suspension à 30 % de kaolin KF3, en présence de 0,6% silicate de sodium où apparaît la contrainte seuil.

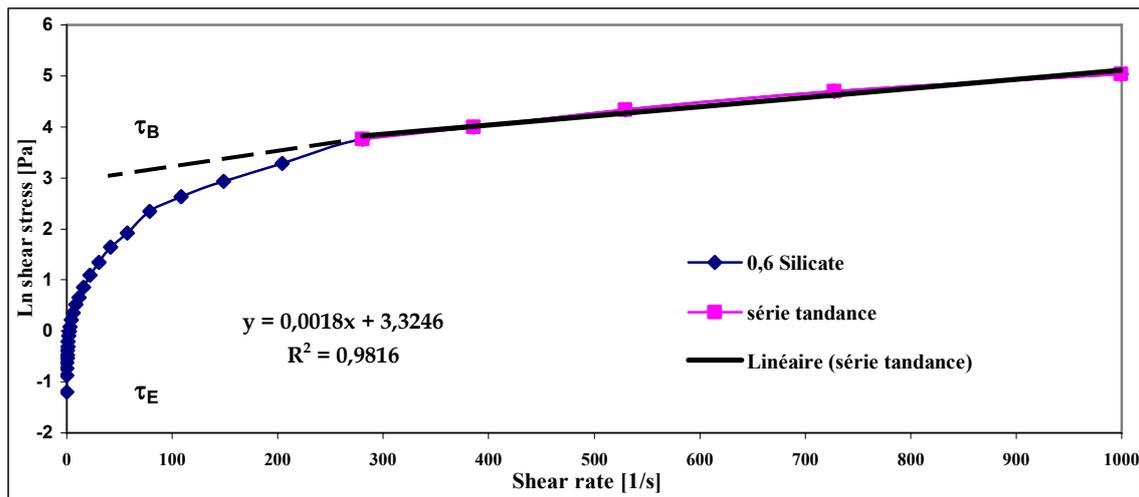


Figure V.4 : illustration de la définition du seuil d'écoulement sur la courbe d'écoulement d'une suspension de kaolin à 30%, avec 0,6% de SNa.

Selon la définition en usage<sup>19</sup>, le seuil d'écoulement  $\tau_E$  correspond à la contrainte au-delà de laquelle la suspension s'écoule. D'autres auteurs appellent  $\tau_B$  seuil d'écoulement apparent ou extrapolé ou seuil de Bingham<sup>14</sup>. Ce point  $\tau_E$  est obtenu par l'intersection de l'axe des contraintes et l'asymptote de la courbe d'écoulement  $\tau = f(dy/dt)$  dès que celle-ci est linéaire.

Sur la figure V.4 le seuil de Bingham  $\tau_B$  est supérieur au seuil "vrai"  $\tau_E$ . Pour la suite, la première définition sera retenue. Des chercheurs<sup>16-18, 20</sup>, ont étudié l'évolution des seuils  $\tau_E$  des suspensions aqueuses de kaolin en fonction du taux de matière sèche. Ils ont montré que le seuil

d'écoulement augmente avec le taux de matière sèche et qu'il y a une variation marquée à 47% qui est attribuée selon lui à un changement du type d'organisation des particules au sein de la suspension et qu'au dessus de 54% les suspensions sont pâteuses et offrent des résultats peu reproductibles. Les mesures du yield point (apparent) afin d'obtenir des informations sur la stabilité, l'homogénéité se font à partir de bas gradients vers les plus élevés<sup>20, 21</sup>.

### V. 2.2.2 Seuil d'écoulement

Les suspensions de concentration 30% et 35% volumique de kaolin KF3, sans dispersant, présentent des seuils d'écoulement très élevés (Figure V.5), de plusieurs centaines de Pa pour la suspension à 30% et de 1.000 Pa pour la suspension à 35%. Celui de la suspension à 40% de kaolin est trop élevé pour notre appareil et n'a pu être mesuré. L'ajout d'électrolytes permet de diminuer notablement le seuil d'écoulement, comme l'illustrent les figures V.6 et V.7.

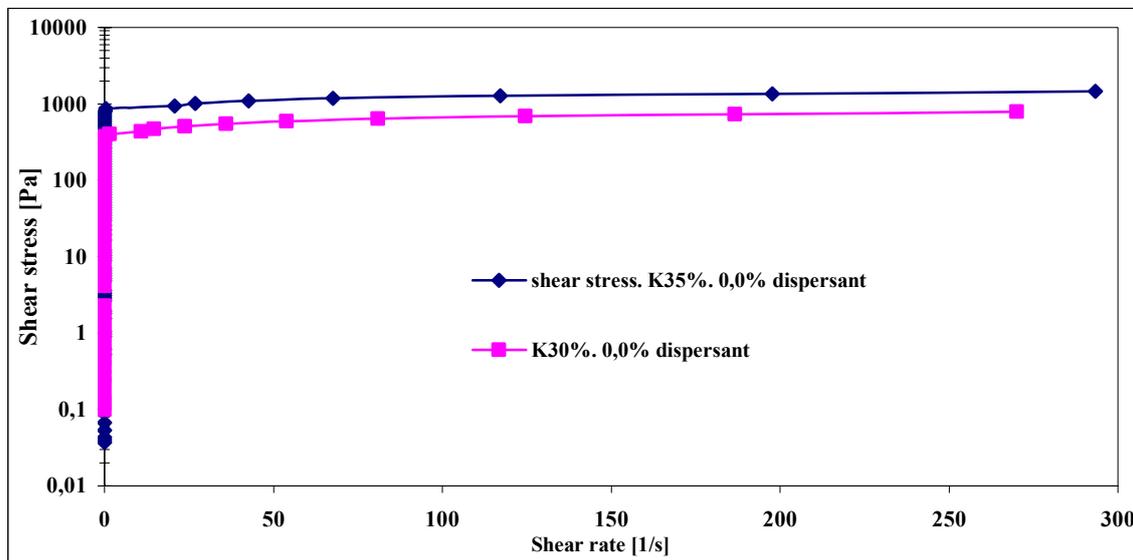


Figure V.5 : Ecoulement sans dispersant

A titre d'exemple, le seuil de la suspension à 35% de KF3 en présence de silicate de sodium est similaire à celui de la suspension à 30% en KF3 sans agent de dispersion. La comparaison entre l'influence du silicate de sodium (SNa), très utilisé par l'industrie céramique, et le tripolyphosphate (TPP), utilisés par celle du papier, montre que ces deux dispersants diminuent le seuil d'écoulement de manière comparable.

Dans ces suspensions concentrées, un réseau d'interaction fort existe et les forces électrostatiques peuvent devenir considérables. L'existence du seuil d'écoulement signifie celle d'un réseau qu'il faut briser pour provoquer l'écoulement au sein de la suspension. Comme les suspensions concentrées sont le siège d'une compétition entre les mouvements browniens et les forces colloïdales, le seuil d'écoulement ne sera résistant que si les effets de l'agitation thermique

deviennent négligeables. Dans le cas des suspensions argileuses, la contrainte seuil est toujours liée à la formation de l'état gel résultant des différents types d'associations entre particules<sup>22, 23, 24</sup>.

### V. 2.2.3 Influence de la concentration des suspensions

L'ajout d'électrolytes permet la dispersion et une diminution notable des seuils d'écoulement est observée sur la figure V.6. Une comparaison entre l'influence du silicate de sodium (SNa), très utilisé par l'industrie céramique et le tripolyphosphate (TPP), utilisés par celle du papier montre l'influence de la concentration des suspensions.

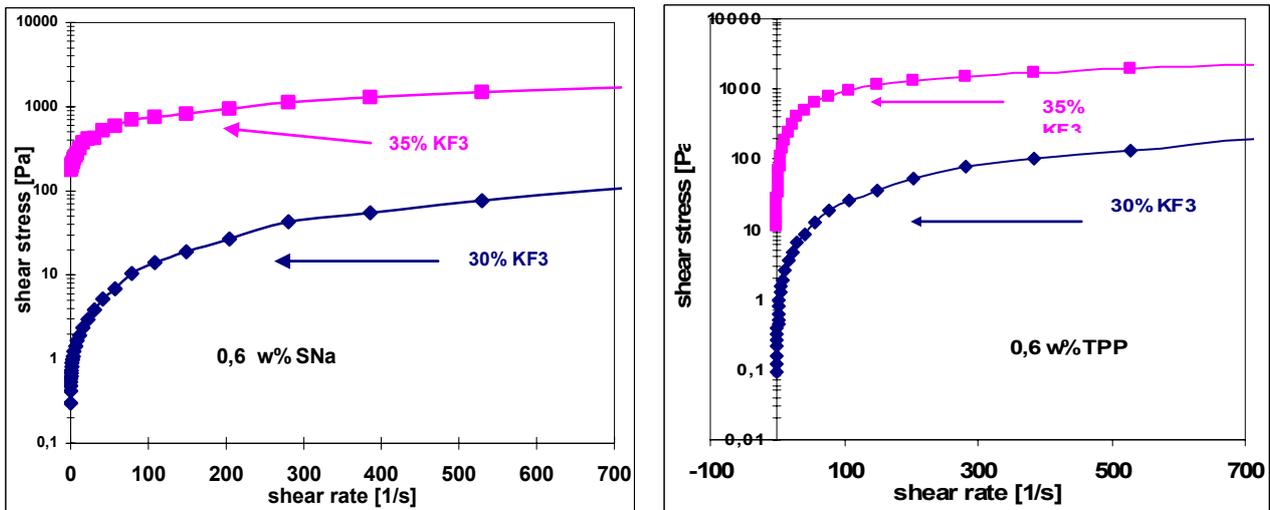


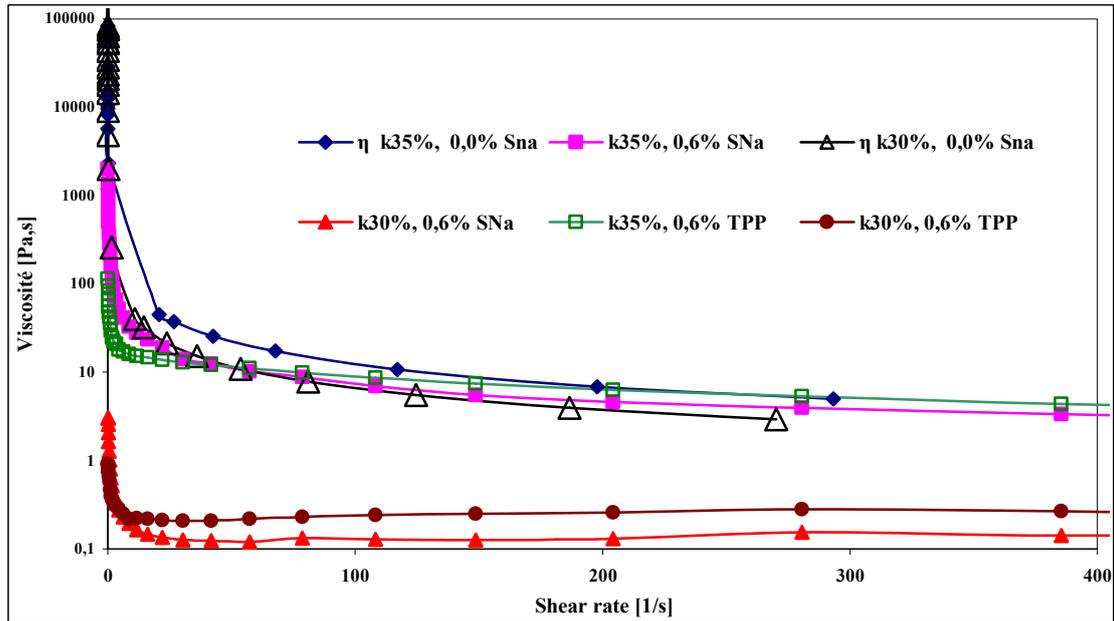
Figure V.6: Illustration de l'influence des dispersants SNa et TPP des suspensions à 30% et 35% volumique en kaolin

La dispersion de la suspension à 35% de KF3 en présence de silicate de sodium est similaire à celle de 30% en KF3 sans agent de dispersion. On peut observer que les suspensions de la figure V.6 présentent un comportement rhéologique de type rhéo-fluidifiant sur toute la gamme du cisaillement évalué étudié et pour n'importe quelle concentration de dispersant que l'on retrouve sur les courbes de viscosité.

### V. 2.2.4 Viscosité

On peut observer sur la figure V.7 que les suspensions de KF3 présentent un comportement rhéologique de type rhéo-fluidifiant sur toute la gamme des valeurs de gradient de vitesse et de concentrations en dispersant que nous avons explorées. En effet, la viscosité apparente, définie par le rapport entre la contrainte appliquée et le gradient de vitesse décroît continûment à mesure que le gradient de vitesse augmente. Ce comportement est typique des suspensions agglomérées telles que les boues de kaolin, où, à bas taux de cisaillement, les forces attractives interparticulaires

prédominant alors qu'aux taux de cisaillement plus élevés, ce sont les forces hydrodynamiques, menant à la défloculation qui prédominent.



**Figure V.7 : Evolution de la viscosité apparente avec le gradient de vitesse pour les suspensions à 30 et 35% en kaolin, avec (0,6%) ou sans agent dispersant.**

Les Figures V.8 et V.9 représentent de manière plus précise l'évolution de la viscosité apparente en fonction du taux de cisaillement, obtenues pour des suspensions de kaolin en présence de différentes concentrations de TPP ou de SNa. De manière générale, l'ajout de dispersant conduit à une baisse de viscosité. Cependant, on constate que l'efficacité des dispersants dépend du régime de cisaillement exploré. A faible gradient de vitesse, la viscosité baisse fortement avec l'addition de dispersant, que ce soit le SNa ou le TPP. En revanche, à gradient de vitesse plus élevé, l'efficacité des dispersants semble plafonner.

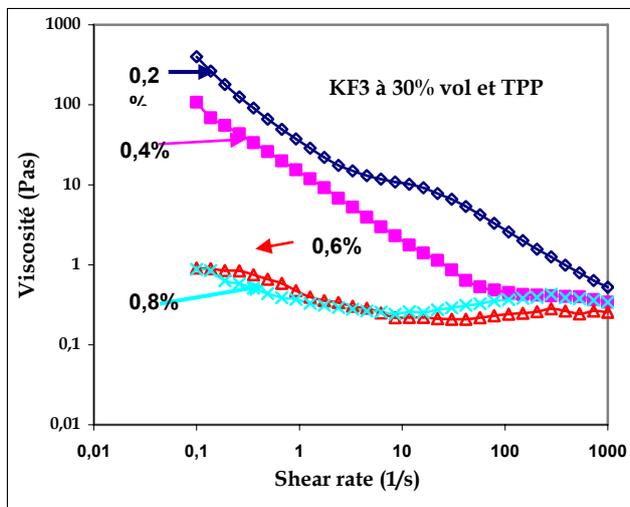
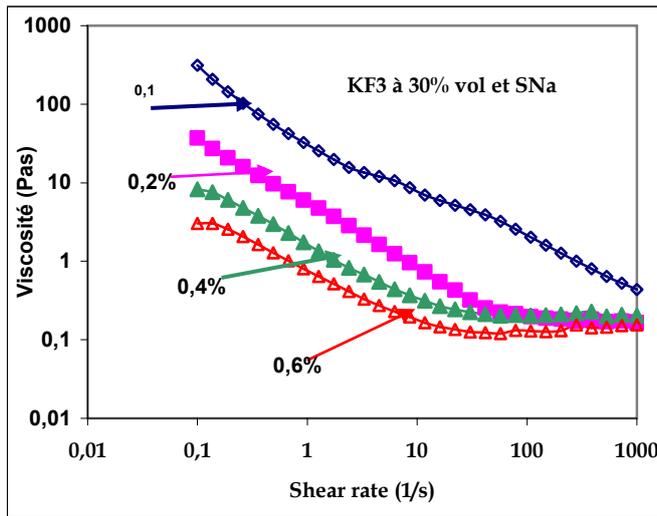


Figure V.8 : Influence des dispersants sur la viscosité des suspensions de 30% en KF3.

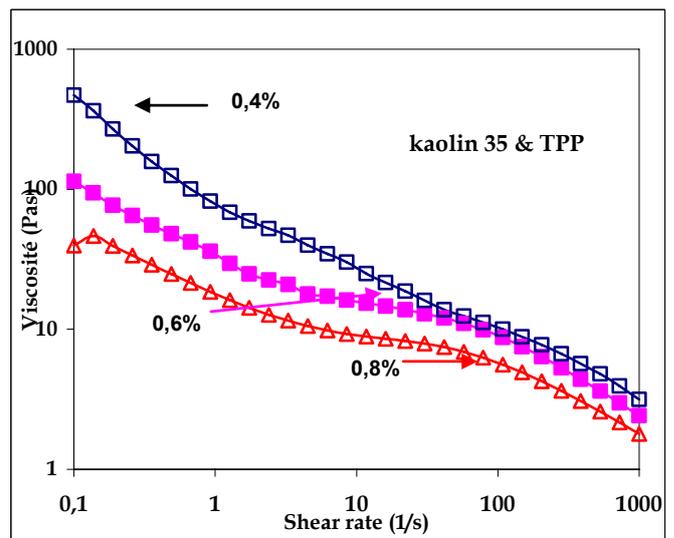
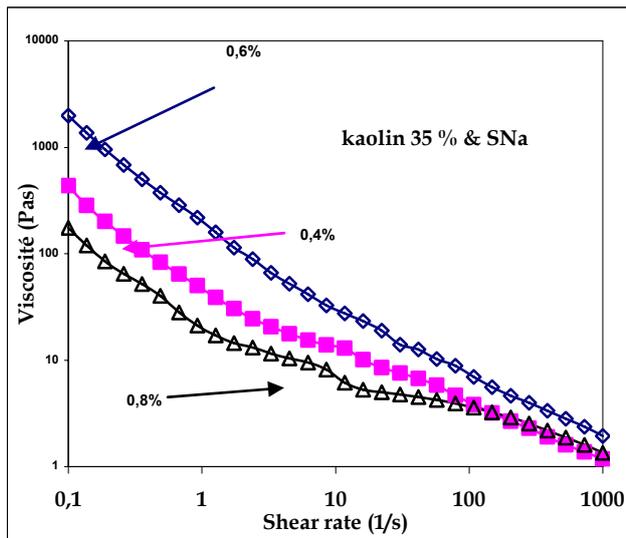
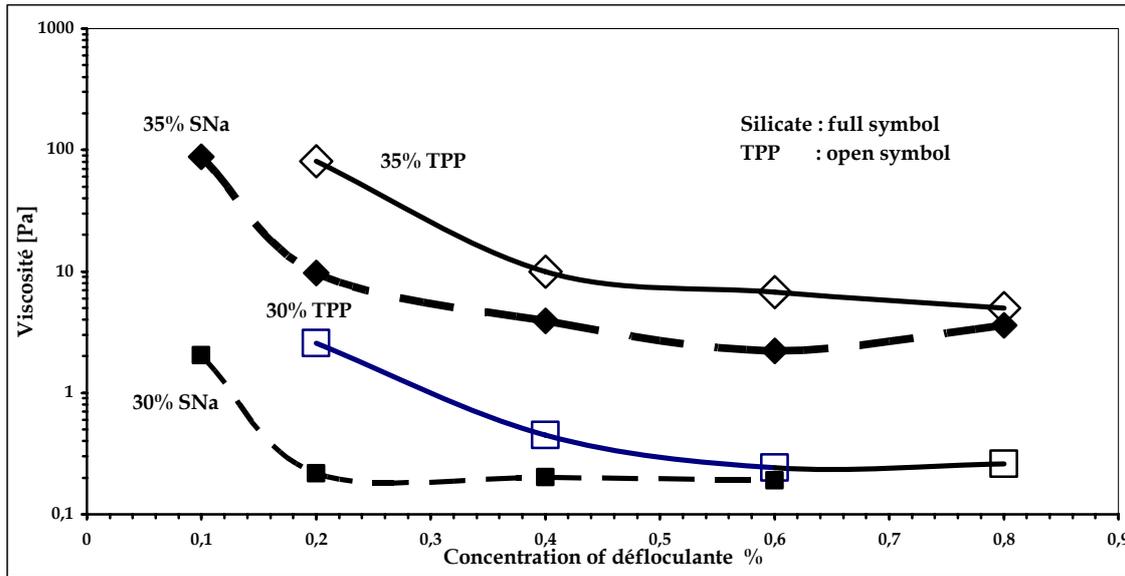


Figure V.9 : Influence des dispersants sur la viscosité des suspensions de 35% en KF3.

Une autre observation significative à mentionner (figure V.9) est la perte du caractère rhéofluidifiant à forte teneur en dispersant et à fort gradient de vitesse dans les suspensions à 30%.

Ce phénomène peut s'interpréter comme étant l'amorce d'un comportement rhéoépaississant, fréquemment observé dans les suspensions bien dispersées à gradient de vitesse élevé.



**Figures V.10 : Influence de la concentration en dispersant sur la viscosité des suspensions à 30 % et 35 de kaolin à un gradient de vitesse de 100 s<sup>-1</sup>.**

L'interprétation physique de ce rhéoépaississement reste un sujet de débat. Parmi les interprétations proposées, on peut mentionner le rôle possible des contacts directs entre particules, la formation de chaînes résistant à l'écoulement, ou encore la formation de zones très hétérogènes<sup>25</sup>. Pour les deux dispersants, la stabilisation a lieu dans des domaines de concentration différents : de 0,2 à 0,4 % pour le silicate de soude et de 0,5 à 0,6 % pour le tripolyphosphate, comme l'indique la figure V.10.

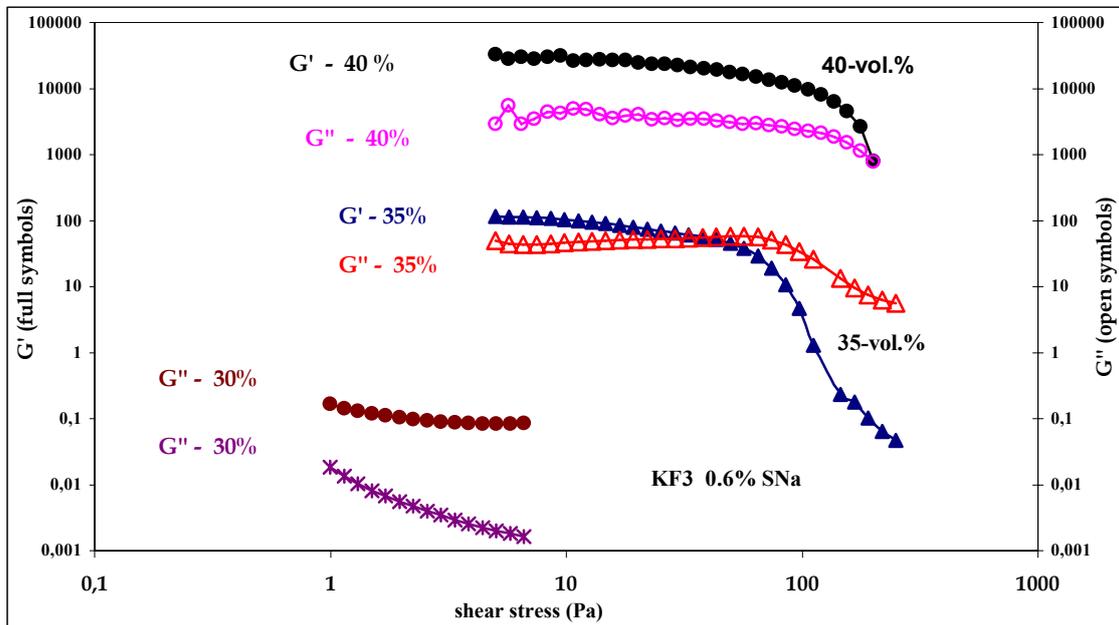
### V. 2.3 Propriétés viscoélastiques

En conditions d'écoulement permanent, la structure des suspensions est fortement perturbée. Les mesures de viscosité réalisées dans ces conditions ne renseignent donc pas sur la structure et les propriétés viscoélastiques du réseau de particules au sein de la suspension au repos. Pour accéder à cette information, il est classique d'effectuer des mesures en conditions oscillatoires (ou « dynamiques »). C'est ce que nous avons réalisé. Dans ce type d'essai, une contrainte (ou une déformation) sinusoïdale est appliquée à l'échantillon et les caractéristiques de la déformation (ou de la contrainte) - grandeur et déphasage - sont mesurées. Pour autant que la contrainte (déformation) ne soit pas trop importante, la déformation est réversible et le matériau reste dans son domaine de viscoélasticité linéaire.

On mesure alors les propriétés viscoélastiques du réseau de particules au sein de la suspension. Au-delà d'une certaine amplitude de contrainte ou de déformation, le réseau est progressivement

détruit et la déformation acquiert une composante irréversible d'autant plus importante que la déformation est grande. Les mesures étant réalisées en conditions oscillatoires, c'est un module de cisaillement complexe  $G^*$  qui relie la contrainte et la déformation. La composante réelle de ce module,  $G'$ , est appelée *module de conservation* ou module élastique. Elle renseigne sur les propriétés élastiques du matériau (déformation et contrainte en phase). La composante imaginaire,  $G''$ , est appelée *module de perte* ou module visqueux. Elle renseigne sur les propriétés visqueuses du matériau (déformation décalée de  $90^\circ$  par rapport à la contrainte). Les mesures peuvent être effectuées à fréquence variable<sup>2, 8, 9, 17, 18</sup>.

La figure V.11 illustre, pour trois concentrations en kaolin (30, 35 et 40%) et une concentration en dispersant (0,6% SNa) le comportement général des suspensions, lorsque les modules  $G'$  et  $G''$  sont mesurés à amplitude de contrainte ou de déformation croissante. Examinons séparément le cas des pâtes très concentrées (35 et 40%) et celui de la pâte moyennement concentrée (30%). Dans les pâtes très concentrées, à faible contrainte,  $G'$  est supérieur à  $G''$ , ce qui traduit un comportement essentiellement élastique. Dans un domaine limité de valeurs de contrainte, la valeur des deux composantes reste approximativement constante (surtout dans la pâte à 40%) : c'est le domaine viscoélastique linéaire.

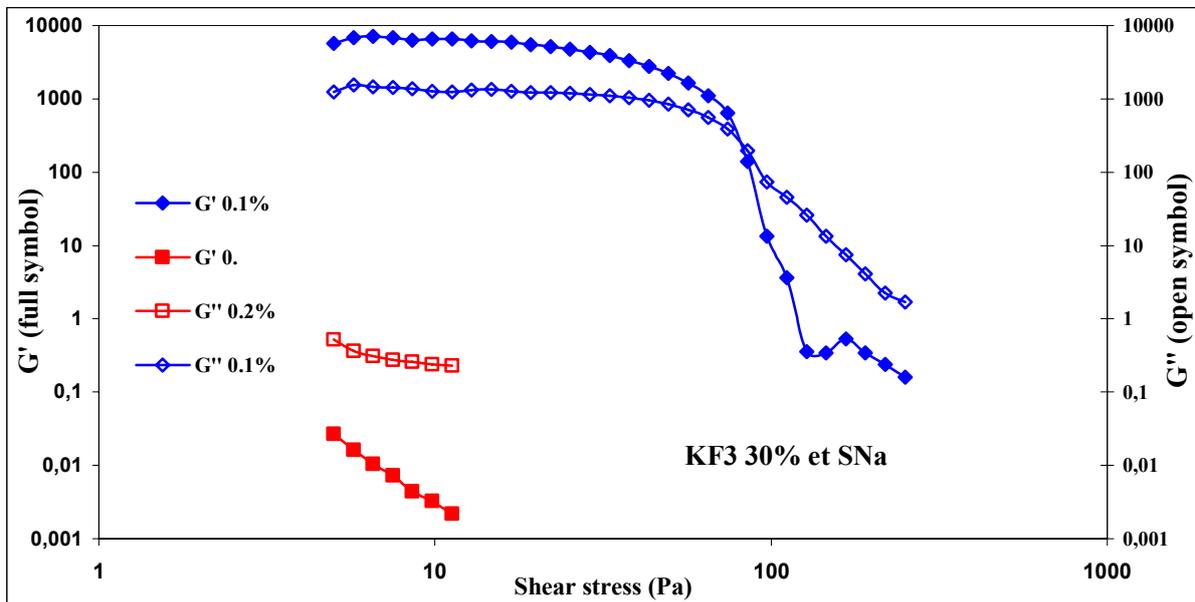


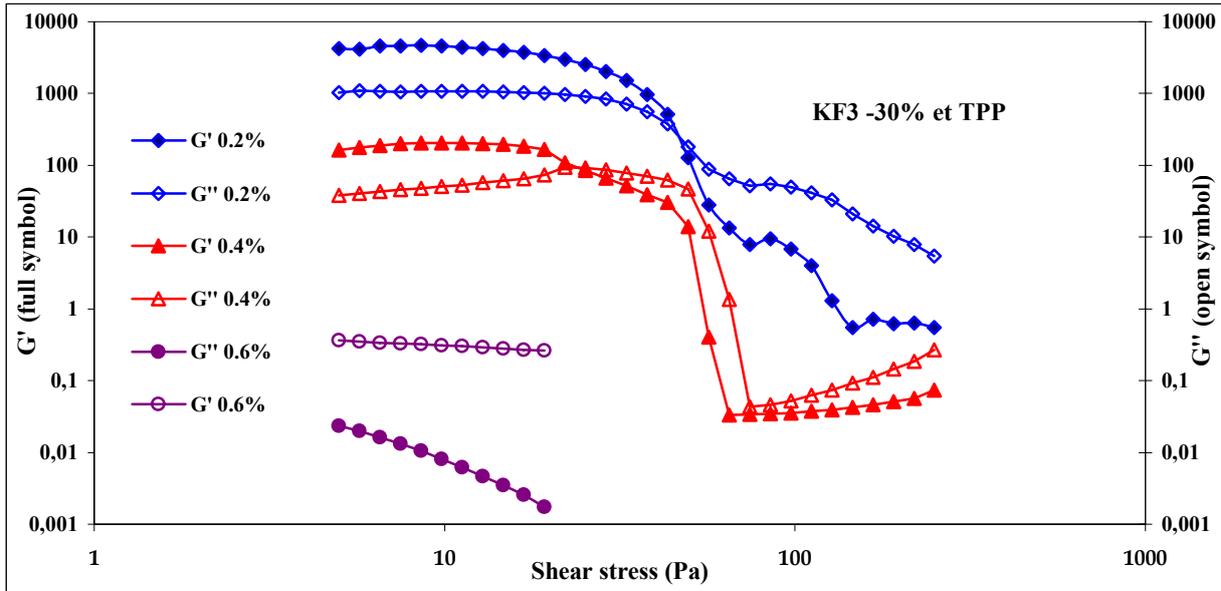
**Figure V.11 : Allure typique des courbes de module de conservation et module de perte en fonction de l'amplitude de contrainte, pour deux pâtes de KF3 à 35 et 40%, additionnées de 0,6% de silicate de soude. La fréquence est de 0,1 Hz.**

La Figure V.11 permet aussi d'apprécier l'augmentation considérable de consistance de la pâte lorsque la concentration en kaolin passe de 35 à 40%. Dans le domaine viscoélastique linéaire, on

observe une augmentation des valeurs de modules de plus de deux ordres de grandeur. La pâte à 30% présente à première vue un comportement différent des pâtes très concentrées puisque, dans tout le domaine de mesure, le module visqueux est supérieur au module élastique. En réalité, le comportement n'est pas différent. La différence apparente tient au fait que le domaine de viscoélasticité linéaire de cette pâte est situé dans un domaine de contraintes beaucoup plus faible, de sorte que le domaine de mesure est entièrement situé au-delà du point de croisement, dans le régime où le comportement est majoritairement visqueux. On devine la position du point de croisement, par extrapolation des courbes vers les faibles valeurs de contrainte (vers la gauche sur la figure), au voisinage de 0,2 Pa.

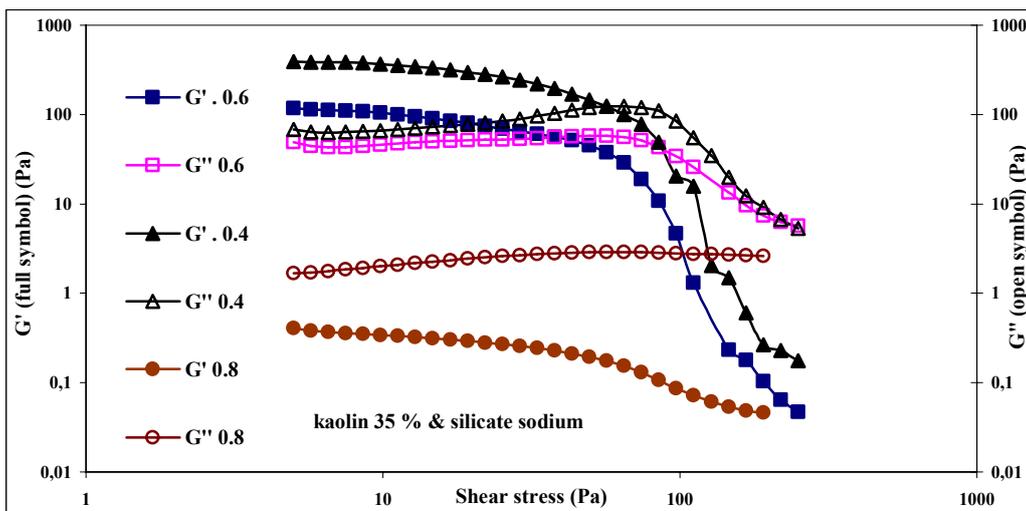
La Figure V.12 illustre, pour une teneur en kaolin donnée (30%) et pour les deux dispersants (SNa et TPP), l'influence de la teneur en dispersant (0,1 et 0,2% pour SNa ; 0,2, 0,4 et 0,6% pour TPP). On peut constater la baisse significative des modules avec l'augmentation de la teneur en dispersant, ainsi que le recul vers les faibles valeurs de la contrainte où les deux courbes se croisent. Le croisement se fait à une contrainte voisine de 50 Pa dans la pâte contenant 0,2% en TPP, à une contrainte voisine de 20 Pa à 0,4%, et probablement à moins de 1 Pa dans la pâte à 0,6%.

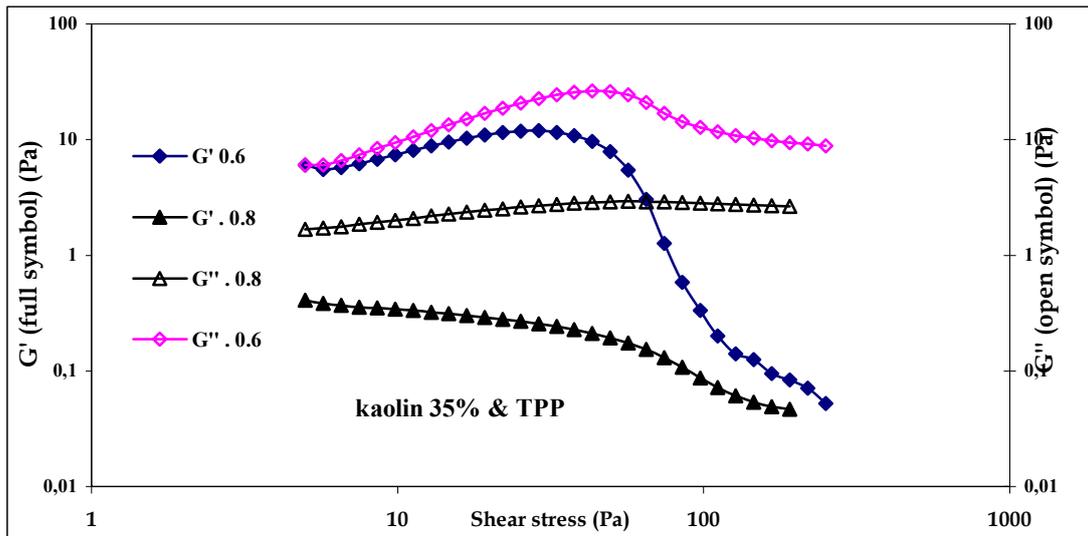




Figures V.12 : Influence de la teneur en dispersant (0,1 et 0,2% de SNa ; 0,2, 0,4 et 0,6% de TPP) sur les propriétés viscoélastiques d'une suspension à 30% de KF3.

On peut également noter l'efficacité plus grande du SNa puisqu'il suffit de 0,2% de SNa pour obtenir des modules voisins de ceux obtenus avec 0,6% de TPP, avec un comportement à caractère visqueux prédominant. Cette dernière conclusion n'est pas confortée dans le cas des pâtes à 35% en kaolin, comme on peut le voir sur la figure V.12 qui illustre l'influence de la concentration en dispersant (0,4, 0,6 et 0,8% pour SNa ; 0,6 et 0,8% pour TPP) sur les propriétés viscoélastiques d'une pâte à 35% en kaolin. En effet, à 0,6% c'est le TPP qui est plus efficace que le SNa (modules plus faibles) et à 0,8% le comportement est majoritairement visqueux dans les deux cas, avec des modules sensiblement égaux.

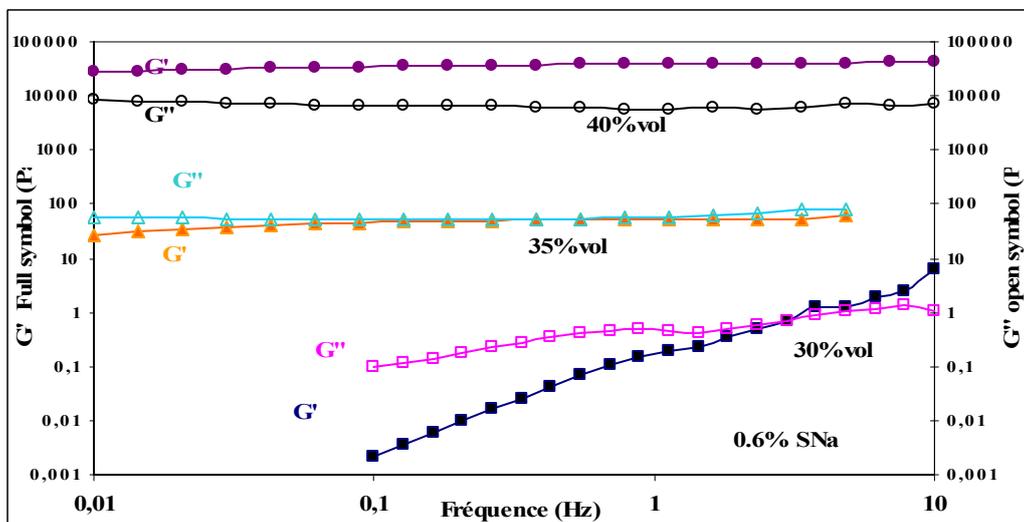


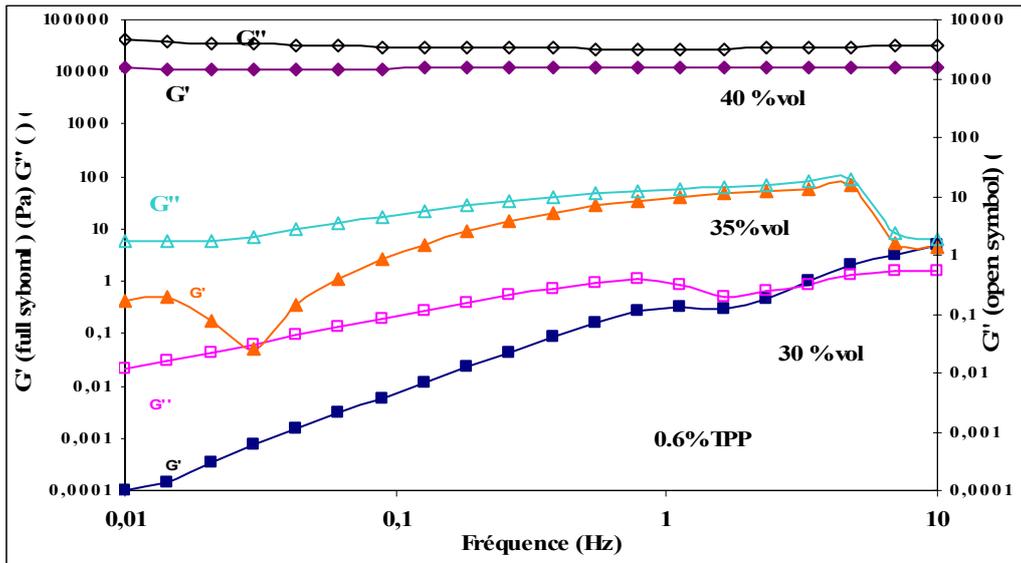


Figures V.13 : Influence de la teneur en dispersant (0,4, 0,6 et 0,8% de SNa ; 0,6 et 0,8% de TPP) sur les propriétés viscoélastiques d'une suspension à 35% de KF3.

Pour terminer ce panorama des propriétés viscoélastiques, les figures V.12 (SNa) et V.13 (TPP) illustrent la dépendance de  $G'$  et  $G''$  par rapport à la fréquence de mesure, pour trois concentrations en Kaolin (30, 35 et 40%) et une seule concentration en dispersant (0,6%), choisie à la lumière des résultats précédents. Rappelons que ces derniers (figures 9 à 11) ont été obtenus à 0,1 Hz.

Dans les balayages en fréquence, l'amplitude de déformation est maintenue constante. De manière générale, le comportement est le même, quel que soit le dispersant. A très forte concentration en kaolin (40%), les modules sont quasi-indépendants de la fréquence et le module de conservation est légèrement supérieur au module de perte. A la plus faible concentration en kaolin (30%), la réponse visqueuse prédomine à basse fréquence tandis que la réponse élastique prédomine à haute fréquence.





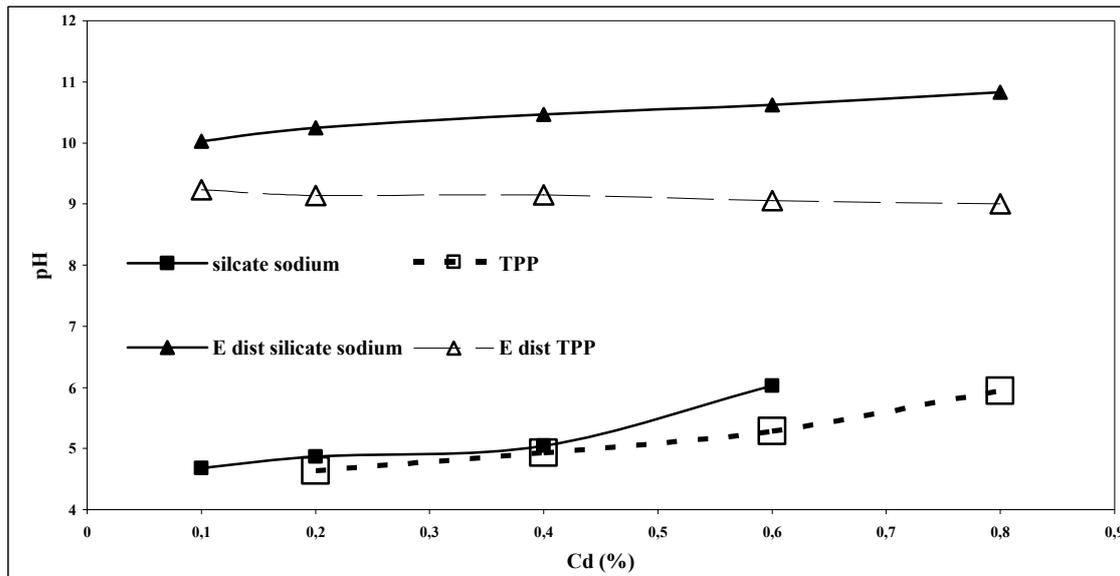
Figures V.14 : kaolin 30, 35 et 40 % à 0.6 % de silicate et TPP.

Le croisement se passe aux alentours de quelques Hz. Dans le régime de concentration intermédiaire (35%), le comportement est lui aussi intermédiaire, avec un module visqueux dominant, mais sans grandes variations des modules avec la fréquence. L'ensemble de ces résultats reflète le caractère viscoélastique « normal » des suspensions de kaolin à concentration moyennement élevée, et leur gélification à très forte concentration.

### V.3. INTERACTION DES DISPERSANTS AVEC LE KAOLIN

Afin de comprendre l'interaction des dispersants avec le kaolin, nous avons suivi l'évolution du pH des suspensions en fonction de la quantité de dispersant ajoutée. Afin d'avoir un point de référence, nous avons également suivi l'évolution du pH lors des mêmes additions à de l'eau distillée.

Les figures V.15 et V.16 résument les résultats pour, respectivement, des suspensions à 30 et 35% de kaolin. En absence de dispersant, le pH des suspensions de kaolin est voisin de 5, ce qui traduit le comportement acide des fonctions de surface du kaolin. Le pH des solutions aqueuses de SNa ou de TPP est, lui, basique. Dès que la concentration en dispersant atteint 0,1%, le pH d'une solution aqueuse de TPP dépasse 9 et celui d'une solution de SNa atteint 10. Le pH continue ensuite à croître modérément avec l'addition de silicate (jusqu'à pH 11 pour 0,8% de SNa) alors qu'il reste quasi-stationnaire aux alentours de 9 avec TPP.



**Figure V.15: Evolution du pH lors de l'addition de dispersant à de l'eau distillée et à une suspension de kaolin à 30%.**

Le suivi du pH dans les suspensions met deux régimes en évidence. Dans un premier régime, jusqu'à une certaine concentration en dispersant voisine de 0,4%, le pH de la suspension reste quasi-inchangé. Commence ensuite un second régime dans lequel l'addition de dispersant produit une augmentation du pH. L'augmentation du pH semble légèrement plus précoce avec le silicate.

On peut interpréter ces résultats en considérant que, dans le premier régime, les molécules de dispersant sont adsorbées à la surface des particules de kaolin. Les molécules de dispersant se partagent alors en deux fractions, l'une – la plus grande – étant formée des molécules adsorbées, l'autre – la plus petite – étant formée des molécules en solution, en équilibre avec les molécules adsorbées. Lorsque la saturation de la surface (le plateau de l'isotherme d'adsorption) est atteinte, l'addition de dispersant conduit exclusivement à augmenter la population de molécules en solution. Le pH augmente alors plus fortement et tend à atteindre progressivement les valeurs observées pour les dispersants en solution aqueuse.

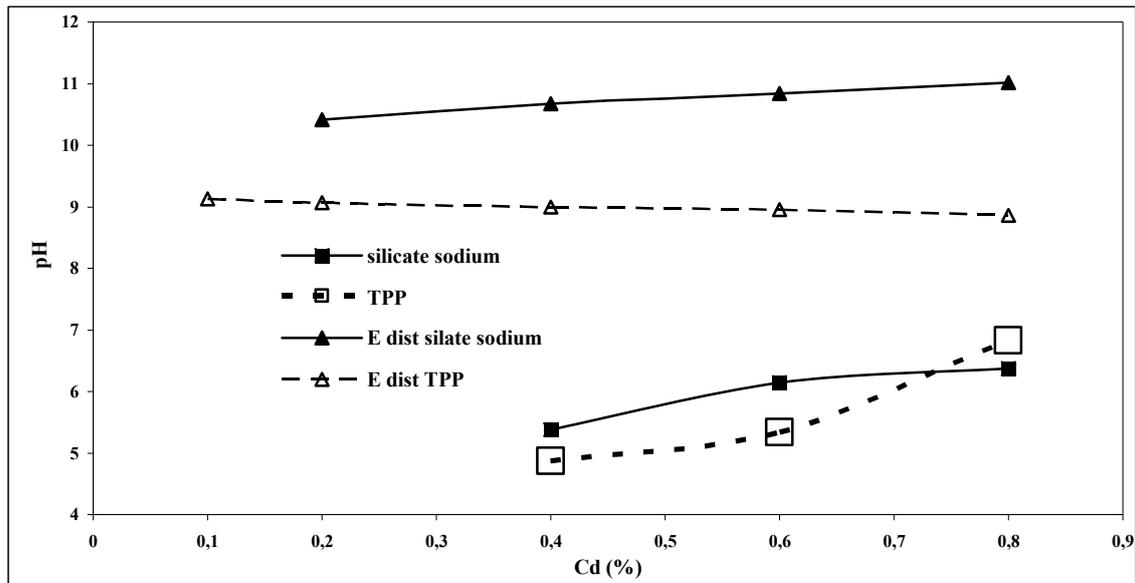


Figure V.16 : Evolution du pH lors de l'addition de dispersant à de l'eau distillée et à une suspension de kaolin à 35%.

Il est intéressant de constater que la fin du premier régime correspond approximativement à la concentration optimale de dispersant dans les essais rhéologiques. L'augmentation légèrement plus précoce du pH avec le SNa correspond bien, elle aussi, avec l'efficacité légèrement plus grande de ce dispersant pour la fluidification.

## V.5 CONCLUSION

L'évaluation des propriétés rhéologiques effectuée dans ce travail sur des suspensions concentrées du kaolin de Tamazert confirme que le silicate de sodium et le tripolyphosphate de sodium sont des dispersants efficaces pour ce kaolin. Les résultats montrent également que le silicate est légèrement plus actif que le tripolyphosphate. En effet, il conduit à des valeurs de viscosité plus faibles et à une gamme plus étendue de concentrations où la viscosité est à un niveau minimum. La comparaison des données rhéologiques et des mesures de pH suggère que l'optimum de fluidification est atteint à saturation de la surface des particules par le dispersant.

Malgré l'efficacité des dispersants, il n'a cependant pas été possible de préparer des suspensions fluides à des concentrations supérieures à 40% en volume. A cette concentration, l'examen des propriétés viscoélastiques montre que la suspension se comporte comme un gel.

## V.6 BIBLIOGRAPHIE.

- <sup>1</sup> Rapport Commission des kaolins. Juillet 2002. ENOF
- <sup>2</sup> A. PAPO \*, L. PIANI, R. RICCI. Sodium tripolyphosphate and polyphosphate as dispersing agents for kaolin suspensions: rheological characterization. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 201 (2002) 219–230
- <sup>3</sup> STEPHEN B. et al. Surface chemistry–rheology relationships in concentrated mineral suspensions. *Int. J. Miner. Process.* 58\_2000.267–304

- <sup>4</sup> Maxim Loginova and al. Fluidity of highly concentrated kaolin suspensions: Influence of particle concentration and presence of dispersant. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 325 (2008) 64–71.
- <sup>5</sup> JUN YUAN A, et al, The importance of crystal morphology on the viscosity of concentrated suspensions of kaolins. *Applied Clay Science* 12 (1997) 209-219
- <sup>6</sup> Michael Holmboe and al. Effects of  $\gamma$ -irradiation on the stability of colloidal Na<sup>+</sup>-Montmorillonite dispersions. *Applied Clay Science* 43 (2009) 86–90.
- <sup>7</sup> STEPHEN B. et al. Volume fraction effects in shear rheology and electroacoustic studies of concentrated alumina and kaolin suspensions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 141 (1998) 119–130
- <sup>8</sup> A. PAPO \*, L. PIANI, R. RICCERI. Rheological of Concentrated Aqueous Kaolin Suspensions. *Silicates Industriels*. Vol 65. Nr 3-4. 2000.
- <sup>9</sup> T. WAKAMASTSU. S. MAKAI. *Am. Inst. Ch. Eng. Symp.* N° 150, vol 7, 1975.
- <sup>10</sup> N. FOURATI. Etude des propriétés rhéologique en mode d'écoulement, fluage et oscillation. Modélisation des courbes de fluage. Thèse du Conservatoire National des Arts et Métiers. 1999.
- <sup>11</sup> H. VAN OLPHEN. An introduction to Clay Colloid chemistry. 2<sup>ème</sup> Edition. A. WILEY Interscience Publication. New York. 1977.
- <sup>12</sup> Y. HU \*, X. LIU. Chemical composition and surface property of kaolins. School of Minerals Processing and Bio-engineering, Central South University, Changsha 10083, China *Minerals Engineering* 16 (2003) 1279–1284.
- <sup>13</sup> BARNES, H.A., HUTTON, J.F. AND WALTERS, K., *An Introduction to Rheology*. Elsevier, Amsterdam. 1989.
- <sup>14</sup> BINGHAM, E. C., "Fluidity and plasticity" McGraw-Hill (1922).
- <sup>15</sup> Herschel, W. H. and R. Bulkley, "Konsistenzmessungen von Gummi-Benzollosungen" 39, 290-300 (1926).
- <sup>16</sup> BENCHABANE, A. AND K. BEKKOUR. Un nouveau modèle rhéologique pour les fluides à seuil. Application à des mélanges argile-polymère. *40ème Colloque annuel du GFR. Nice 2005c*, p. 228-231
- <sup>17</sup> ROBERTS, G. P., H. A. BARNES AND P. CAREW, "Modelling the flow behaviour of very shear-thinning liquids" 56, 5617-5623 (2001).
- <sup>18</sup> MENDES, P. R. S. AND E. S. S. DUTRA, "Viscosity Function for Yield-Stress Liquids". *Rheology*. Vol 14, pp 296-302 (2004).
- <sup>19</sup> Dictionnaire de Rhéologie, Gr. FR. Rhéologie. 1990.
- <sup>20</sup> L. SPINOSA, V. LOTITO. A simple method for evaluating sludge yield stress. *Advances in Environmental Research* 7 (2003) 655–659
- <sup>21</sup> BENCHABANE, A. AND K. BEKKOUR, "Effects of anionic additives on the rheological behavior of aqueous calcium montmorillonite suspensions" *Rheol. Acta* 45, 425-434 (2006).
- <sup>22</sup> BARNES, H. A., "The yield stress--a review or 'παντα ρει'--everything flows?" *J. Non-Newt. Fluid Mech.* 81, 133-178 (1999). [25]
- <sup>23</sup> KHANDAL, R. K. AND T. F. TADROS, "Application of viscoelastic measurements to the investigation of the swelling of sodium montmorillonite suspensions" *J. Colloid Interf. Sci.* 125, 122-128 (1988).
- <sup>24</sup> TADROS, T. F., "Correlation of viscoelastic properties of stable and flocculated suspensions with their interparticle interactions" *Adv. Colloid Interface Sci.* 68, 97-200 (1996).
- <sup>25</sup> H. Lomblois. D. Lootens. H. Van Damme. Sur le rôle de la lubrification dans la rhéologie des pâtes granulaire. *RHEOLOGY*. Vol 7. 11-21. (2005).

## Chapitre VI : Frittage du kaolin, et mélange kaolin /alumine

Les transformations durant le cycle de cuisson des kaolins ont une influence directe sur le développement<sup>1-8</sup> des phases formées ainsi que sur celui de la phase liquide susceptible de se former aux hautes températures. Cette dernière est à l'origine de la recristallisation de la cristobalite et/ou de la formation de mullite secondaire. Lors du traitement, thermique l'évolution des diverses phases formées (métakaolin, spinelle, mullite, composite mullite/alumine), est déterminante pour différents paramètres<sup>8</sup> : retraits, porosités et recristallisations.... Ce chapitre est consacré à la densification du kaolin de Tamazert. Les échantillons étudiés sont issus de mélanges de kaolin, ou de kaolin/alumine.

### VI.1. FRITTAGE DES KAOLINS.

#### VI.1.1 Les retraits.

L'apport des mesures de dilatométrie dans la caractérisation au cours du frittage est important par l'information donnée sur le retrait, paramètre de frittage. En effet, le volume apparent d'un corps varie en fonction de la température, soit du fait de dilatations, soit à la suite de retraits consécutifs à des réactions ou des phénomènes rendant le matériau plus compact. Des échantillons de KF3, KF2 et KGa-1b de 10x5x5 mm<sup>3</sup>, sont taillés dans les parallélépipèdes séchés pendant deux heures à 100°C. Leurs variations dimensionnelles sont suivies par dilation thermique entre 20°C et 1500°C, sous atmosphère d'air.

La figure VI.1 représente une courbe comparant le comportement du kaolin KGa-1b (ne contenant que de la kaolinite) et d'un mica, traités à une vitesse de 5°C/min. La courbe de la kaolinite montre :

- un premier et léger retrait d'environ 2% entre 480 et 540°C correspond à la contraction de l'échantillon lorsque l'eau de constitution est éliminée au cours de la déshydroxylation de la kaolinite.
- Le deuxième retrait, lui aussi de près de 2% entre 950°C et 980°C peut être relié au phénomène exothermique indiqué par l'ATD. Il correspond à l'effondrement du réseau du métakaolin.
- Le grand retrait débute dès 1100°C et perdure jusque vers 1400°C. Il constitue l'essentiel du retrait de l'échantillon puisqu'il est de 10%.

Quand à la phase micacée, sa courbe indique que le mica présente un gonflement jusqu'à 900°C, ce qui est lié à l'augmentation de volume accompagnant la déshydroxylation des micas<sup>7</sup>. Son retrait et transformation ne commencent qu'à partir de 1050°C.

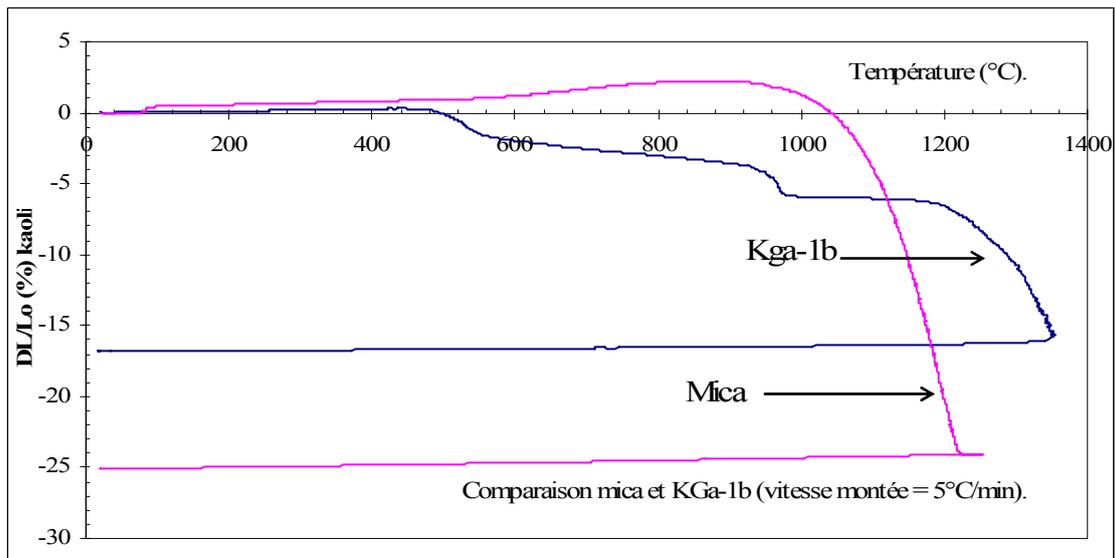


Figure VI.1 : Variation dimensionnelles Mica et KGa-1b

Les minéraux du kaolin (kaolinite, mica et quartz) influent – ils sur ses variations dimensionnelles<sup>5</sup>. Les variétés KF3 et KF2 du kaolin de Tamazert montrent une courbe similaire de dilatation thermique comme indiqué sur la figure VI.2. Les différents accidents observés pour une kaolinite pure sont retrouvés dans le comportement des deux kaolins. De ce fait, dans ce qui suit seule la variété KF3 sera discutée.

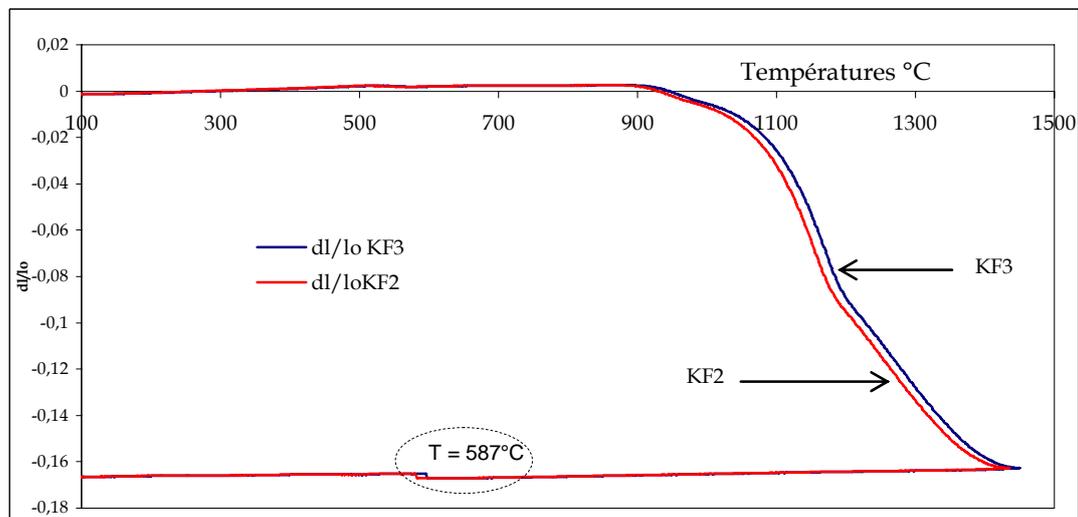
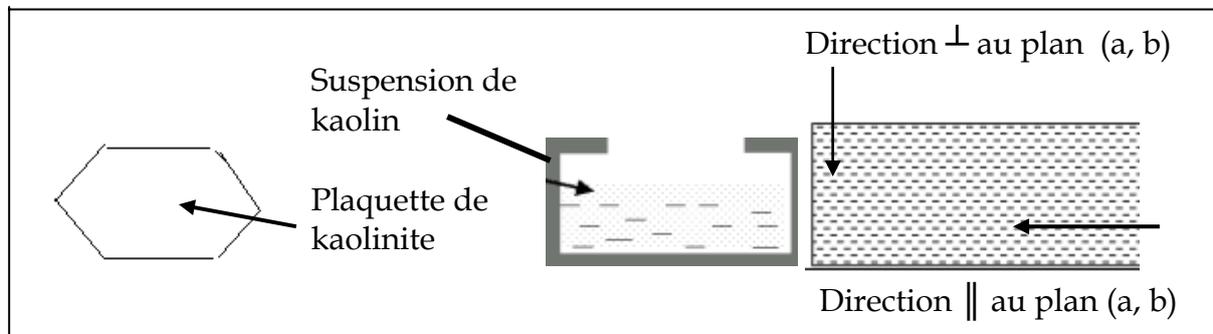


Figure VI.2 : kaolins KF2, KF3 traités à 10°C/min.

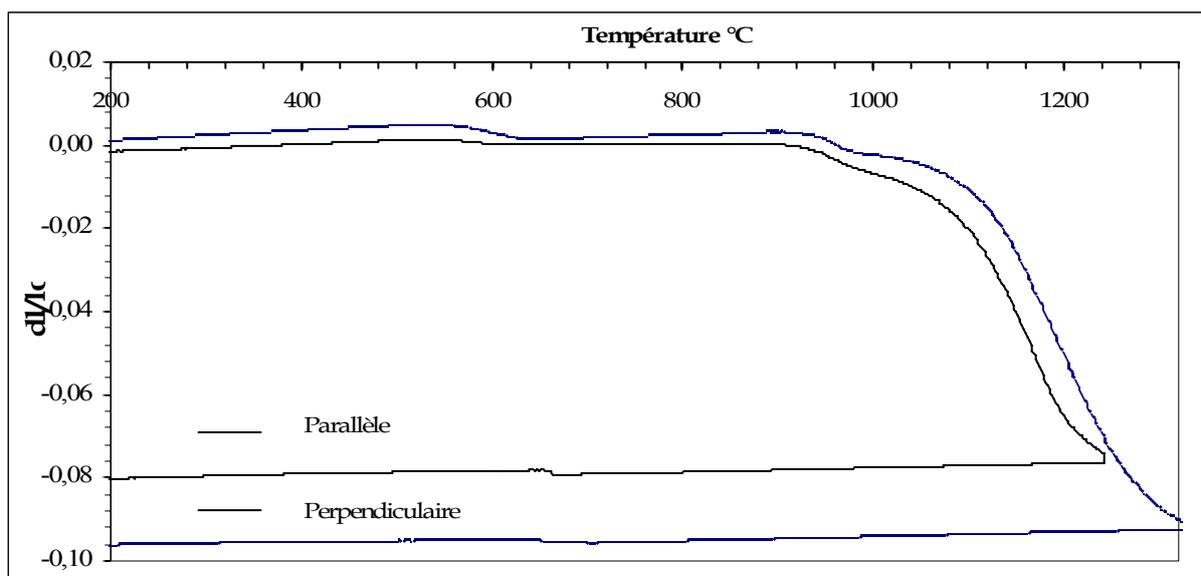
La dilatation de la phase micacée n'influe que légèrement sur le retrait, ce qui peut être dû à sa faible quantité. Au refroidissement, la transformation du quartz résiduel est légèrement visible à 585°C. L'échantillon KGa-2, n'a pas été représenté : mal cristallisé, il présente un comportement identique à celui du KGa-1b. La texture est influencée par le mode de mise en forme des échantillons. Elle affecte l'amplitude des phénomènes observés. Les échantillons élaborés par coulage sur plâtre sont traités au sein du dilatomètre à la vitesse de montée en

température de 10°C/min dans les directions parallèles et perpendiculaires aux plaquettes, afin de vérifier s'il y a une anisotropie de frittage importante. Les pâtes crues sont suffisamment texturées pour pouvoir distinguer les directions parallèles et perpendiculaires au plan des plaquettes. Le schéma de la Figure VI.3 illustre ces deux directions.



**Figure VI.3 : Disposition des plaquettes de kaolinite après coulage.**

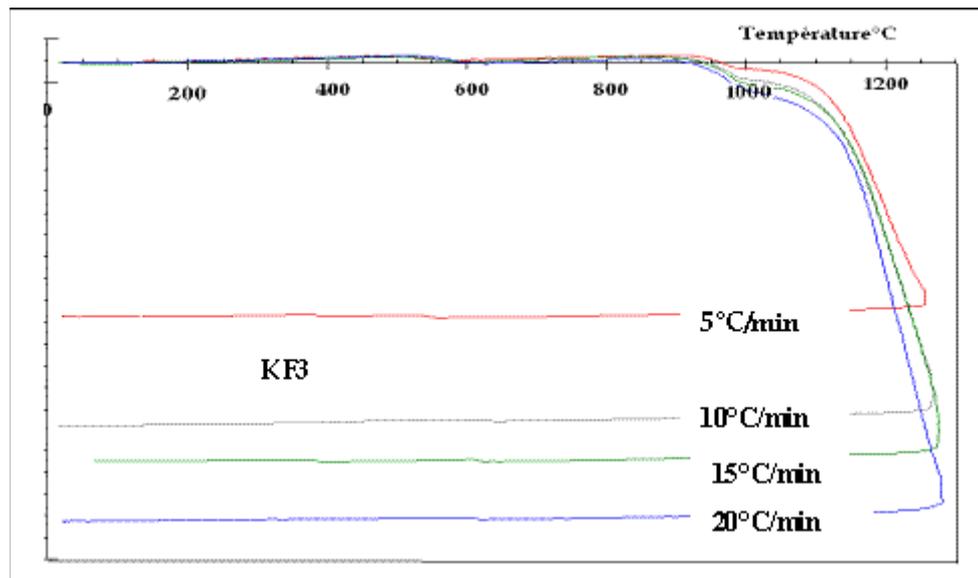
En effet, les plaquettes de kaolinite se regroupent sous forme d'agglomérats qui lors du coulage s'assemblent en strates parallèles au plan du moule en plâtre, de telle sorte que de la porosité inter-agglomérats (macroporosité) apparaît en plus de la porosité intra-agglomérat (microporosité). La porosité inter-agglomérats étant plus importante dans la direction parallèle au plan des plaquettes, va conduire à un retrait plus important lors de son élimination. En conséquence, une anisotropie de densification<sup>9</sup> observée. Cette propriété est responsable des anisotropies des propriétés thermiques, mécaniques, thermomécanique. La figure V.4 montre les résultats de l'analyse par dilatation thermique effectuée à 10°C/min dans les directions parallèles et perpendiculaires par rapport au moule de coulée.



**Figure VI.4 : Influence de la direction parallèle/perpendiculaire.**

Le retrait global est beaucoup plus élevé dans la direction perpendiculaire aux plans des plaquettes. Cette évolution se justifie par la texturation particulière de ces échantillons. Un tel

résultat serait dû semble-t-il au départ de l'eau de constitution. Un rapprochement des lamelles et la formation de ponts entre les particules seraient alors favorisés. Le retrait des directions parallèles peut être expliqué quand à lui, par la présence de pores de faibles épaisseurs disposées parallèlement aux plaquettes. Ces retraits ont été également relevés par Castelein<sup>1</sup> STUBNA<sup>3</sup>. La figure V.5 montre le comportement dilatométrique du kaolin traité aux différentes vitesses de chauffe de 5, 10, 15 et 20°C/min.



**Figure VI.5 : Dilatation thermique du kaolin pris à différentes vitesses.**

Plus la vitesse est élevée, plus le retrait à 1250°C est important. La vitesse ne semble pas avoir de l'influence sur le premier retrait qui est dû à la déshydroxylation. En revanche, elle influence dès 900°C. Ce second retrait débute d'autant plus tôt et il est d'autant plus élevé que la vitesse est élevée.

## VI.1.2 Discussion

Le traitement thermique des échantillons de kaolin montre des étapes caractérisées par des retraits liés aux différentes transformations.

### VI.1.2.1 Les retraits

#### Retrait lié à la déshydroxylation de la kaolinite

L'élimination de l'eau de constitution correspond à une faible diminution de la distance interfeuille du fait de la déshydroxylation endothermique de la kaolinite. Elle se fait aux températures entre 490 et 550°C environ avec la formation du métakaolin. Cette perte d'eau est indépendante de la vitesse de du traitement thermique. Une cinétique de la dilatation/retrait du kaolin est représentée sur la figure VI.6. La texture des échantillons implique une diminution de la distance interfeuille dans le sens perpendiculaire aux plaquettes.

Retrait lié à la transformation du métakaolin

Le deuxième retrait est observé aux environ de 920 à 1000°C. Dans cet intervalle de température, le métakaolin se décompose de façon exothermique. Le retrait ainsi que la chaleur dégagée durant cette transformation, sont fortement dépendants de la vitesse du traitement thermique<sup>1</sup> (figure VI.5). Cependant, le retrait débute à plus basse température que celui du phénomène exothermique. Il intervient aussi pendant la réorganisation structurale qui précède la transformation du métakaolin. Cette réorganisation serait en rapport avec une ségrégation en domaines riches en Al ou en Si<sup>10, 11</sup>. L'écart entre le début du retrait et le début du phénomène exothermique est d'autant plus important que la vitesse de traitement thermique est élevée et donc que le métakaolin est désordonné<sup>1</sup>.

Le tableau VI.1 indique des valeurs de températures du début du phénomène exothermique et de celles du début du retrait. Les phénomènes entre 900°C et 1000°C suggèrent que la réorganisation du métakaolin est favorisée par le désordre qui existe avant la transformation exothermique.

**Tableau VI.1 : Début du phénomène exothermique et début du retrait.**

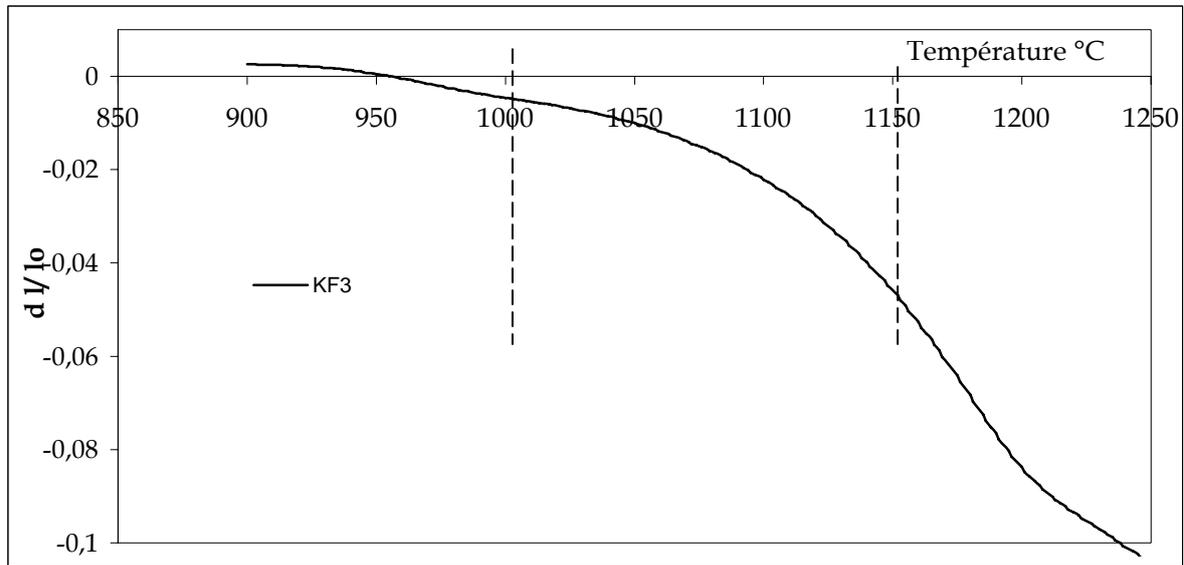
Vitesse en °C/min	Début du phénomène exothermique [°C]	Début du retrait [°C]
5	950	920
10	960	910
20	970	890

Retrait entre 1000°C et 1150°C

La variation qui est observée entre 1000°C et 1150 °C est pratiquement indépendante car il n'y a pas de phase liquide, donc pas de fluage. Un zoom de la courbe de dilatation de KF3 à partir de la figure VI.2, indiqué sur la figure VI.6, représente ce domaine. Cette variation avoisine les 3 %, dans un domaine où la phase liquide n'est pas détectée. Le liquide susceptible de se former durant la cuisson pourrait être issu de la phase mica seule ( $T_{\text{solidus}}$  d'un mica idéal = 1140°C)<sup>7</sup> ou de l'interaction entre les minéraux du kaolin ( $T_{\text{solidus}}$  d'un mélange homogène = 985°C).

Dans le paragraphe VI.2, relatif à la mullite, on montrera que dans cet intervalle de température<sup>12-13</sup>, des particules de mullite naissent à partir du métakaolin et se développent dans la phase amorphe issue du métakaolin. Cette cristallisation induit un léger retrait car il y a une diminution du volume solide, mais ne peut pas correspondre à lui seul au 3%. Un autre fait, celui de la quantité de mullite formée dans cet intervalle, qui lui est très dépendant de la vitesse de traitement (alors que le retrait ne l'est pas), implique qu'un transfert de matière

susceptible de permettre une élimination de la porosité doit être couplé à ces variations des dimensions.



**Figure VI.6 : Zoom sur les retraits observés entre 1000 et 1250°C**

Des mécanismes de frittage sont susceptibles d'être impliqués. Ce sont :

- La diffusion aux joints de grains et interface
- Le flux visqueux dans la phase amorphe

Entre 1000 et 1150°C, le kaolin est constitué d'une importante phase amorphe riche en silice, matériau dont le flux visqueux est bien connu<sup>15</sup>. Par ailleurs, les différentes transformations subies par la kaolinite et le contact avec d'autres phases présentes dans le kaolin, sont susceptibles de favoriser des défauts aux interfaces. La diffusion aux interfaces solide-solide de type joint de grain est envisageable. La dilatométrie a montré qu'il existe un phénomène de fluage sous faibles contraintes aux températures supérieures à 1150°C due à l'existence d'une phase liquide.

#### ***VI.1.2.2 Densification de KF3 et KF2 en four gradients.***

Des échantillons pressés à sec, est traités dans un four gradient électrique en atmosphère d'air entre 700 et 1550°C. Le four utilisé est de type HERAEUS K 1700. Les températures sont mesurées à l'aide d'un thermocouple PT-PT/Rh-10%. Une mesure des dimensions et une pesée sont effectuées avant et après traitement thermique. La résistance à la flexion d'échantillons rectangulaires de 50 mm de long a été déterminée par la technique de recourbement de trois-points à température ambiante. Le taux de chargement était 0.5 mm/min.

La première transformation associée au premier pic exothermique est observée sur la figure VI.8, au voisinage de 990-1000°C. Le pic exothermique généralement attribué à la formation de mullite dite secondaire est observé vers 1244°C. La dérivée montre l'existence de ce changement. La formation de cristobalite est responsable d'un troisième pic exothermique détecté vers 1357°C.

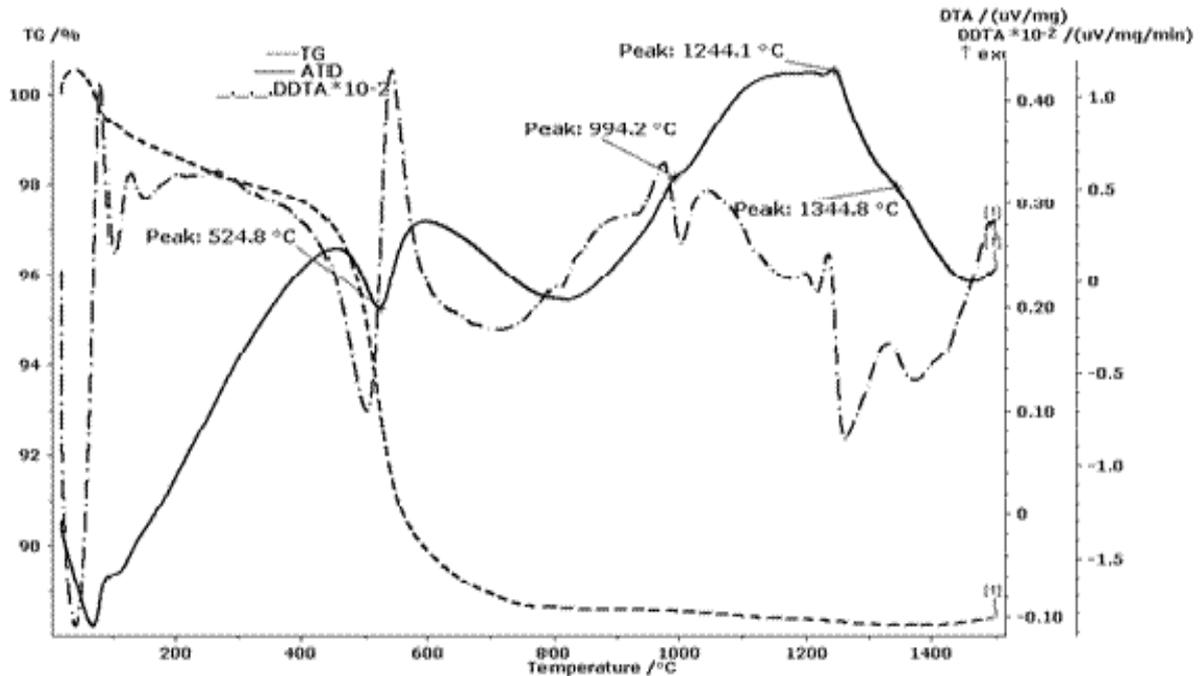
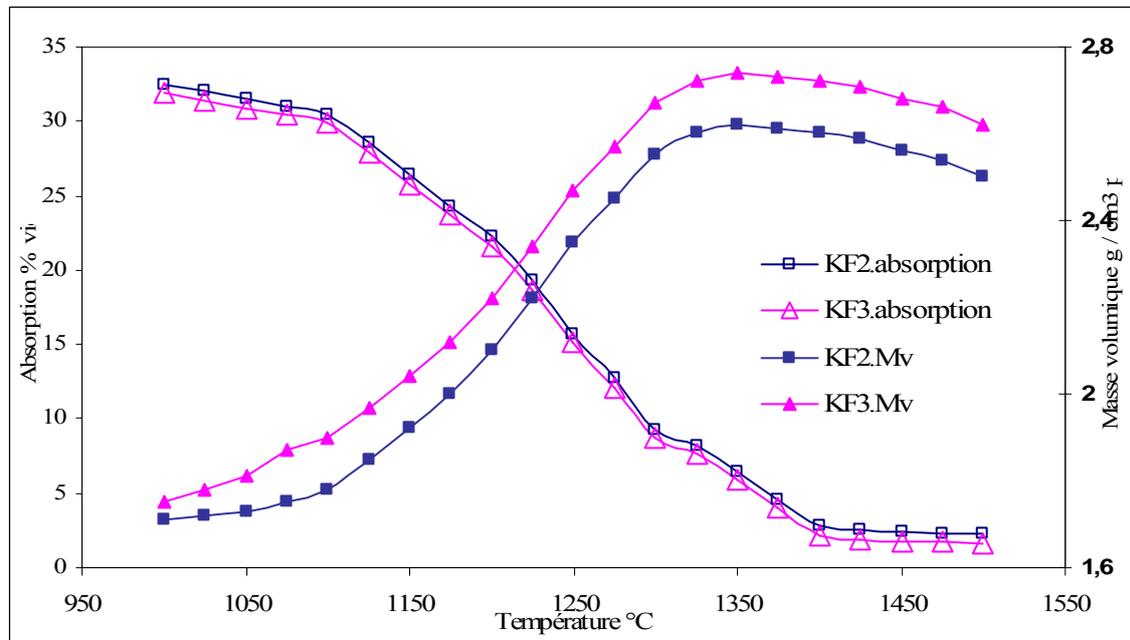


Figure VI.8 : Evolution thermique du KF3.

Masse volumique apparente, taux d'absorption et retrait de KF3 et KF2 en four gradients.

La masse volumique apparente et le taux d'absorption obtenus par la méthode d'immersion d'Archimède des échantillons frittés à différentes températures sont présentés sur la figure VI.9. Elle montre l'évolution de la densification de KF3 et KF2, par des paramètres de frittage comme la masse volumique apparente, l'absorption. L'augmentation des masses volumiques apparentes faible avant 1100°C, devient plus élevée entre 1150°C ( $d = 2.04 \text{ g/cm}^3$ ) et 1300°C ( $d = 2.67 \text{ g/cm}^3$ ). Un nivellement s'installe à partir de 1350°C ( $d = 2.75 \text{ g/cm}^3$ ), suite à une densification du matériau, bien que dans cette période, il y a transformation de la cristobalite et augmentation de la quantité de mullite. La masse volumique apparente chute au-dessus de 1350°C, ceci est dû à la présence de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  dans la poudre de kaolin. Elle est de  $2,62 \text{ g/cm}^3$  à 1500°C. Le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se transforme en  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  et produit de l' $\text{O}_2$  à la température élevée<sup>6</sup>, de grands pores sont formés, la densité est donc diminuée. L'évolution de ces paramètres peut s'expliquer par la succession d'évènements qui se passent durant le traitement thermique. Le

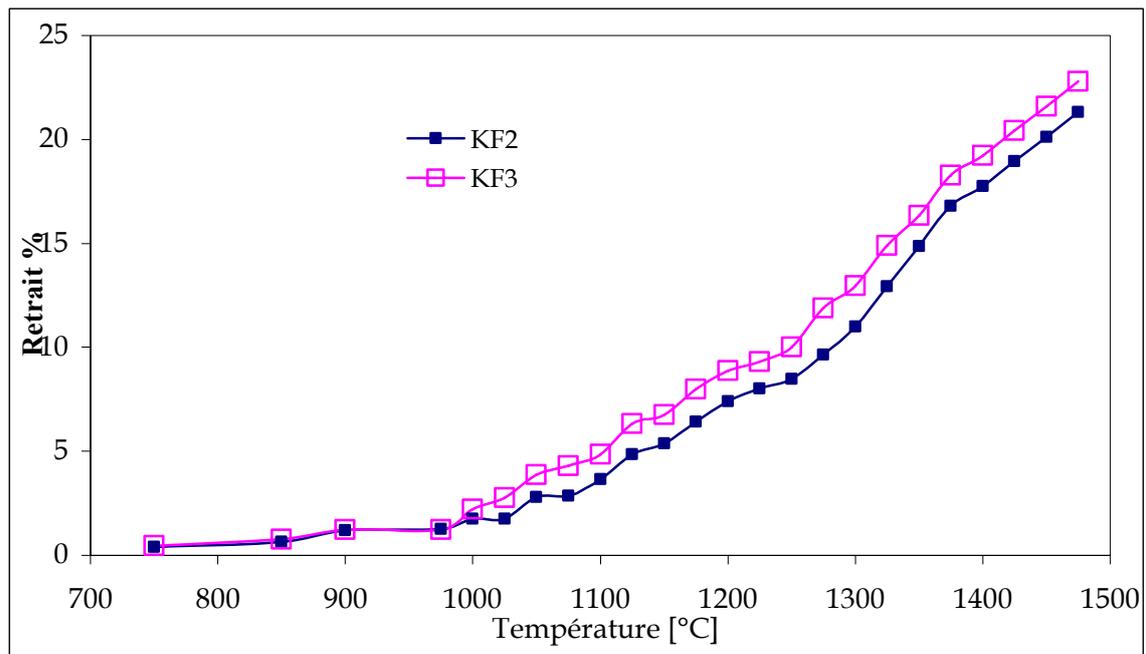
volume apparent ne varie pas au cours de cette première période de température, ainsi que la masse du métakaolin. Le volume du métakaolin se composant de lacunes dans le réseau produit par la déshydroxylation<sup>13</sup>, il est clair que les principaux minéraux ne réagissent pas entre eux avant l'apparition de la phase liquide<sup>6-7</sup> au sein des plaquettes de la phase de mica, qui intervient entre 1000-1050°C.



**Figure VI.9 : Masse volumique apparente et absorption KF3 et KF2.**

L'absence de changement du poids a été notée par ATG aux températures élevées, après déshydroxylation, confirme que le changement exothermique à environ 980°C par DTA est dû au changement de phase seulement. Dès 950°C, l'effondrement de la structure du métakaolin et la formation de nouvelle phase cristalline sont à l'origine d'un retrait. La formation<sup>16</sup> de mullite augmente avec la température de chauffe de 1050°C à 1300°C. Entre 1100-1250°C, en plus de la mullite, il y a présence d'une faible phase liquide. La croissance de mullite est accélérée par le processus instantané de nucléation et la diffusion courte de distance.

La porosité représentée par le biais de l'absorption (figure VI.9) confirme les phénomènes entre 800°C-1400°C. Le métakaolin étant poreux, l'absorption ne commence à diminuer qu'avec les variations liés au phénomène de croissance des phases cristallines, vu le rôle important que joue les pores.



**Figure VI.10 : Retrait linéaire en four gradient**

Le retrait beaucoup plus élevé à plus haute température, a pour conséquence une croissance de la masse volumique apparente (figure VI.10). Compte tenu des résultats de l'absorption, il devient évident que les phénomènes de retraits dilatométriques observés en dessous de 1150°C ne conduisent pas à une densification du compact de poudre. Au delà de cette température, la porosité ouverte diminue. Au cours du traitement thermique, le liquide issu de la phase d'illite tend à se développer et à réagir avec les autres phases présentes: la phase amorphe de silice, la mullite formée à partir de la métakaolinite et le quartz dès 1100°C. Plus la vitesse est lente, plus cette phase est riche en silice<sup>1</sup>, ce qui conduit à l'existence d'un liquide visqueux qui a pour effet de rendre difficile le mouvement des particules solides les unes par rapport aux autres.

#### Résistance à la flexion

L'évolution de la résistance à la flexion est représentée sur la figure VI.11. La résistance à la flexion d'échantillons rectangulaires de 50 mm de long a été déterminée par la technique de recourbement de trois-points à température ambiante. Le taux de chargement était 0.5 mm/min. La résistance à la flexion présentée sur la figure VI.10, des spécimens frittés augmente d'abord légèrement entre 950°C et 1150°C. Ceci peut être expliqué par le fait que la porosité induite par la déhydroxylation n'est pas complètement éliminée par la formation de mullite. Au-delà de 1250°C et jusqu'à 1350°C, la présence de phase liquide accélère la formation de mullite et permet une meilleure consolidation.

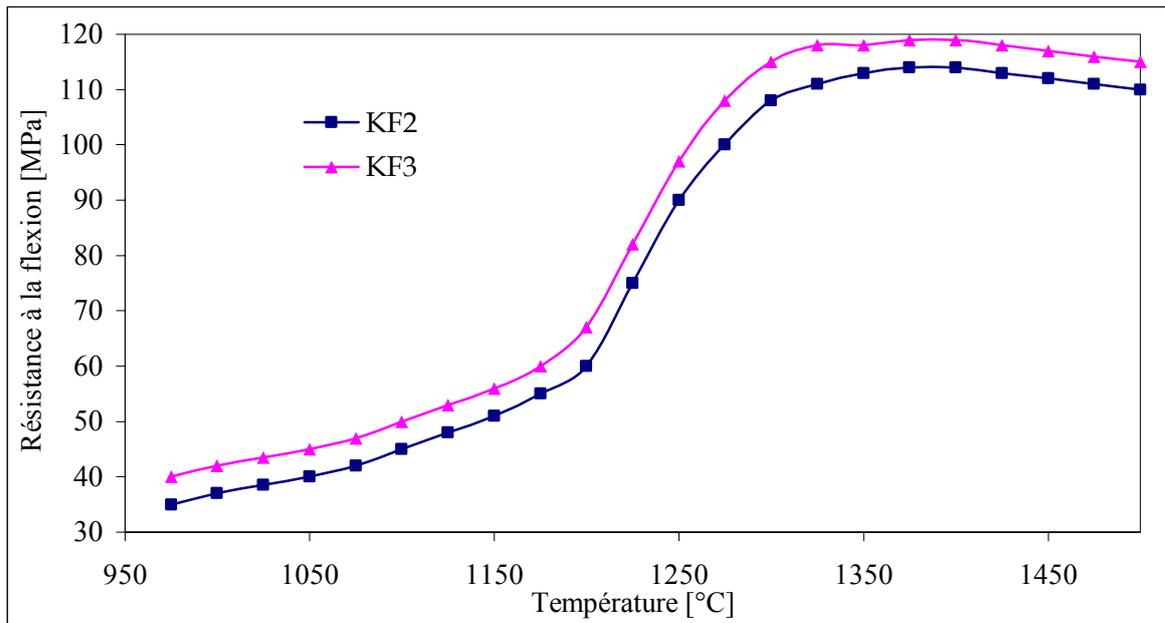


Figure VI.11 : Propriétés mécaniques

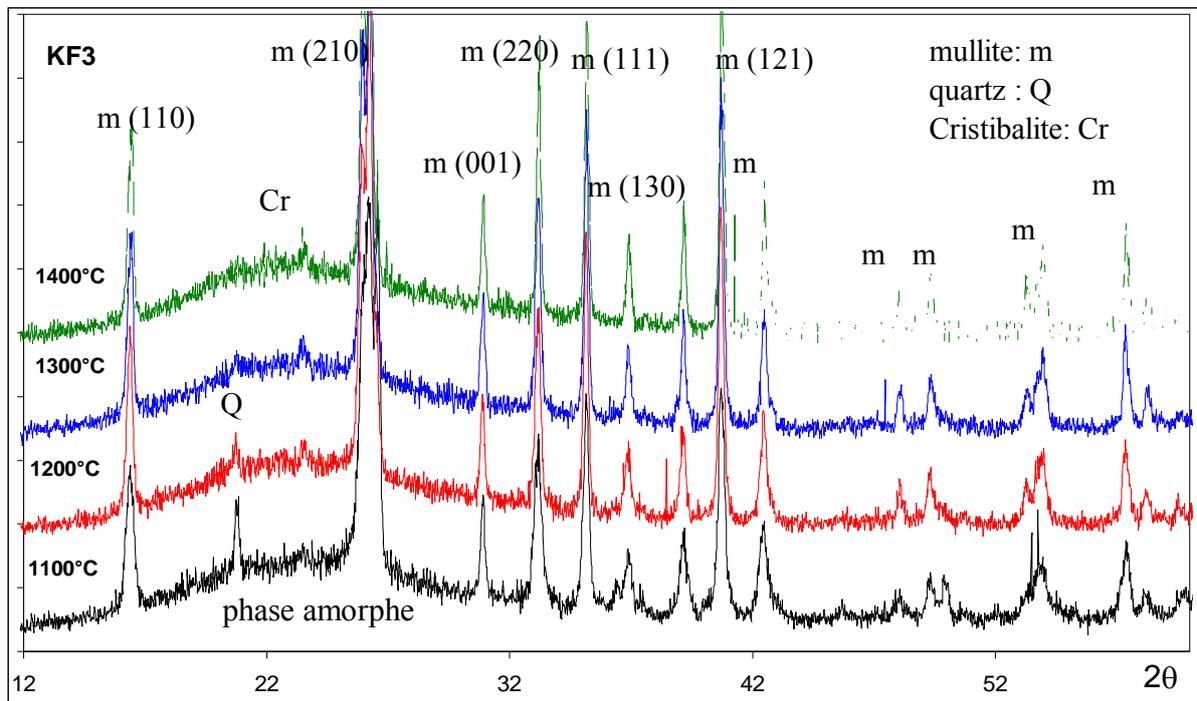
La densité des échantillons est suffisamment élevée pour conférer au produit une grande résistance mécanique. Les résultats obtenus sont dus à la densification qui s'accroît à mesure que la température augmente. Au-delà de 1350°C, est un domaine où la présence de phase liquide influence négativement la résistance mécanique. Les valeurs de la résistance à la flexion varient d'aussi bas que 40 MPa à plus haut que 120 Mpa et sont liées à ceux des deux autres paramètres de frittage : masse volumique apparente et absorption. La résistance augmente avec la proportion de phases cristalline et avec la quantité d'interfaces phase amorphe-cristal et donc la dispersion de cette phase cristalline.

### VI.1.2.3 Observation de la microstructure.

Des diagrammes de rayons X d'échantillons KF3 frittés à différentes températures 1100-1400°C, sont reportés sur la figure VI.12. Les résultats confirment que les échantillons sont convertis en mullite (JCPDS 01-079-1457), quartz (JCPDS 200722) et une phase vitreuse, détectés à ces températures.

La mullite cristallise dès 1000°C de traitement thermique. Aux températures supérieures, la mullite se transforme en mullite secondaire vers 1244°C, observé par ailleurs, sur la figure VI.8. La silice est sous deux formes : silice libre, (quartz) et la silice sous forme d'une phase vitreuse combinée avec les impuretés. Il y a une évidence de la présence de cristobalite (JCPDS 27-0605) dès la température de 1350°C, phase qui apparaît lors de la transformation du quartz en présence de phase liquide importante.

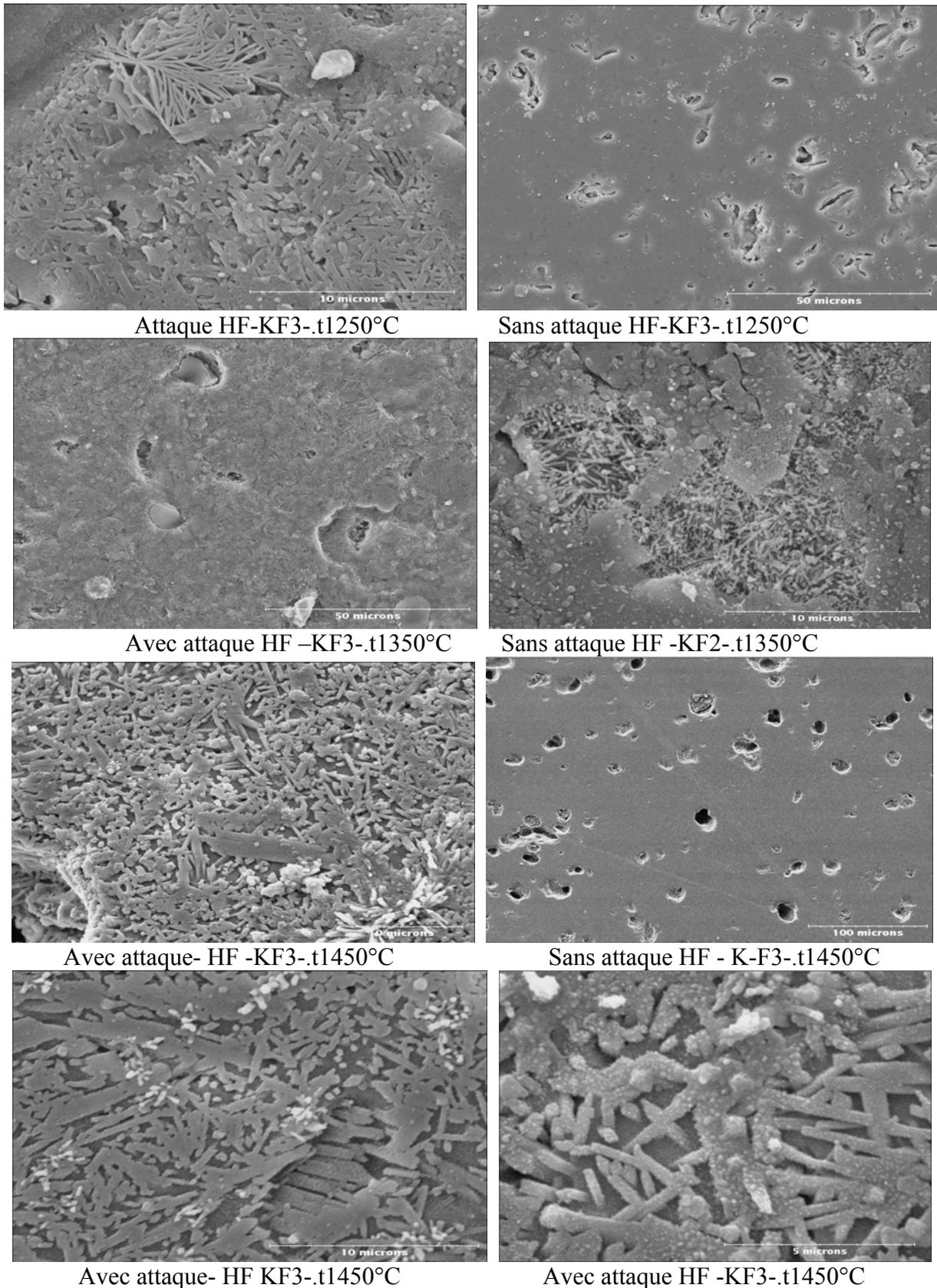
La cristobalite a été mise en évidence également sur la figure VI.8. Cependant, l'intensité du pic principal ( $2\theta = 21.68$ ) diminue graduellement à mesure que la température augmente. A  $1400^{\circ}\text{C}$ , elle disparaît.



**Figure VI.12 : Diagramme X kaolin KF3 traité à 1100, 1200, 1300 et 1400°C, et 2 heures de palier**

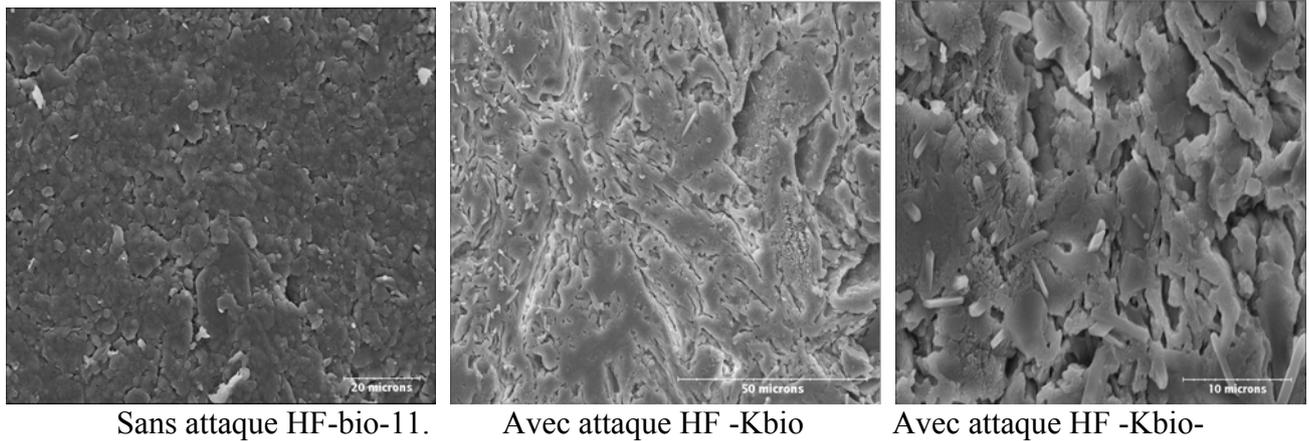
L'abaissement de la viscosité de la phase amorphe entraîne un frittage en phase liquide caractérisée par des phénomènes de dissolution-reprécipitation entre la phase liquide et les particules cristallines aboutissant à la diminution des interfaces liquide-solide. Ces phénomènes aboutissent à la disparition des petites particules et l'arrondissement des grosses. Il se produit une rétractation consécutive à la diminution de la porosité, rapprochement des grains.

Les figures VI.13 et VI.14, représentent respectivement les micrographies des kaolins KF3 et Kbio, traités pendant deux heures. Les grains de mullite du KF3 traité à  $1450^{\circ}\text{C}$ , sont sous forme d'aiguilles assez fines formées par contact pendant l'agglomération. Lorsque la température augmente, alors que les grains de mullite primaire croissent légèrement, ceux de mullite secondaire tendent à se dissoudre dans la phase vitreuse suite à un phénomène de dissolution recristallisation<sup>14, 15</sup>. La figure VI.13 montre des cristaux de mullite formés à  $1400^{\circ}\text{C}$ , sont généralement en un grand allongement, en une distribution de grandeurs étroites et sont agrégés. Ces résultats indiquent qu'il y a existence de grands cristaux avec un allongement élevé correspondant à la mullite primaire développée dans une matrice vitreuse et de plus petits cristaux de mullite secondaires. Quelques grains de mullite plus gros sont de mullite secondaire sont dus à la présence d'une phase liquide dans le KF3.



**Figure VI.13 : Micrographies du kaolin KF3 traités à un palier de 2 heures**

Le kaolin Kbio, montre des aiguilles de mullite plus grosses, signe phase liquide plus importante.

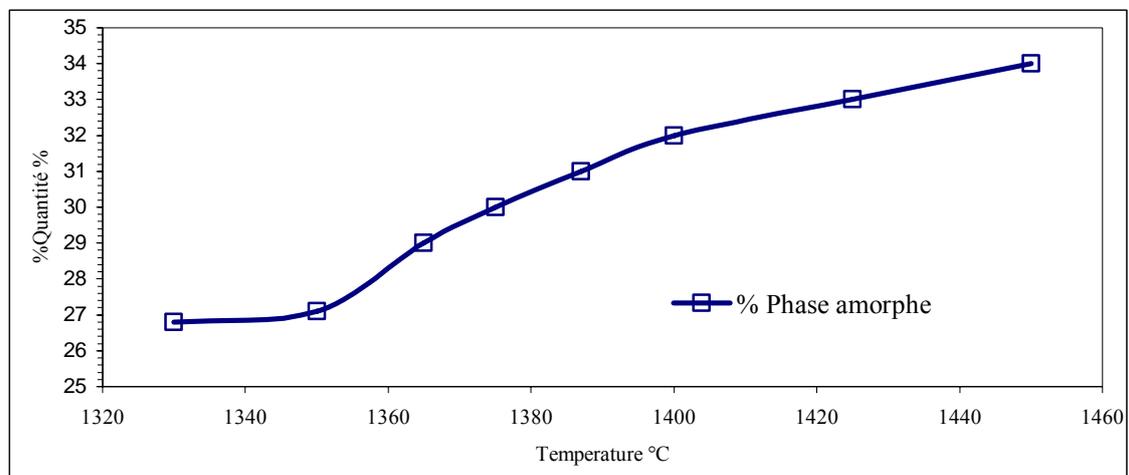


**Figure VI.14 : Kbio-1300°C**

La différence entre mullite secondaire et mullite primaire réside dans la morphologie et la taille des cristaux<sup>16</sup>. Selon cet auteur (CHEN)<sup>16</sup>, seules les aiguilles de mullite secondaire peuvent grossir, tandis que de mullite primaire est constituée d'agrégats de cristaux aciculaires. Schüller<sup>17</sup> n'a détecté aucune différence entre les spectres de diffraction des rayons X de ces deux mullites, mais a rapporté des différences d'absorption en infrarouge. HF. Lorsque la température augmente, alors que les grains de mullite primaire croissent légèrement, ceux de mullite secondaire tendent à se dissoudre dans la phase vitreuse suite à un phénomène de dissolution recristallisation<sup>1, 2, 6, 14-16</sup>. Ces aiguilles constituent un obstacle au déplacement naturel des particules solides. Plus leur taille est grande, plus les déplacements seront difficiles.

#### Phase amorphe des échantillons frittés

La cinétique de dissolution de la phase amorphe permet de déterminer la quantité de phase amorphe dans les échantillons. Les résultats obtenus sont inscrits sur la figure VI.15. L'établissement de la cinétique de dissolution de la phase amorphe est effectué en traçant le graphe perte de masse fonction du temps de cure, afin de déduire le taux de phase amorphe.



**Figure VI.15 : quantité de phase amorphe entre 1300-1450°C.**

Des échantillons frittés sont broyés jusqu'à obtenir des grains de tailles inférieures à 125 µm, afin de quantifier la phase amorphe. Le test est une attaque chimique par une solution d'acide fluorhydrique à 2% (1,1 mol/l).

La perte de masse des échantillons est mesurée à différents temps de dissolution. Une quantité de 10 grammes de poudre est mélangée à 250 ml de la solution d'acide HF. La quantité de phase amorphe est environ 28 % pour les échantillons frittés à 1300 et 1350 °C et augmente jusqu'à 34 % pour les échantillons frittés à 1450 °C.

Cette évolution résulte de la dissolution cristobalite dans la phase amorphe à mesure que la température augmente. La vitesse d'attaque chimique est contrôlée par les réactions aux interfaces liquides-solides et par la microstructure des grains en poudre. La dissolution a lieu dans les pores interconnectés où la phase amorphe est présente. La silice amorphe a une structure relativement poreuse est plus sensible à l'attaque de HF. De plus, la mullite peut aussi être soumise aux phénomènes de dissolution dans un cas limité, comme c'est le cas pour d'autres céramiques. Le comportement mécanique thermo est contrôlé par la phase amorphe à la surface et celle se trouvant aux joints de grains.

## VI.2 MULLITE DERIVEE DU KAOLIN A HAUTE TEMPERATURE

Une investigation structurale de la mullite obtenue à partir du KF3, après traitement thermique, entre 1000 et 1500°C, est réalisée à travers une étude semi quantitative de la mullite issue d'échantillons du kaolin KF3, en utilisant la diffraction de rayons X, et l'observation de sa morphologie. De nombreuses études ont portées sur des matériaux à base de kaolin<sup>16-20</sup>, contenant de la mullite.

### VI.2.1 Température d'apparition de la mullite dans le kaolin de Tamazert.

L'analyse par diffraction de rayons X d'échantillons de kaolins traités pendant 5 minutes à 1000°C, montre que ces derniers sont constitués de mullite, de quartz, de silice amorphe (dôme dans le fond continu centré vers  $2\theta = 20-25^\circ$ ) et de restes d'illite. (cf figure VI.16). Les intensités des pics permettent de comparer les quantités de mullite présentes. La température d'apparition de la mullite dans les kaolins est indépendante de la vitesse de traitement thermique.

Elle est présente en très faible quantité dès la transformation du métakaolin observé entre 970°C et 1000°C, pic exothermique en analyse thermique différentielle<sup>12, 21</sup>. Les spectres de diffraction des rayons X, montrent que la quantité de mullite formée juste après la

transformation exothermique du métakaolin dépend peu de la vitesse de traitement thermique. Nous verrons par la suite qu'elle augmente de façon très significative avec la température. Les principaux pics observés à 1000°C sont notés sur le tableau VI.2.

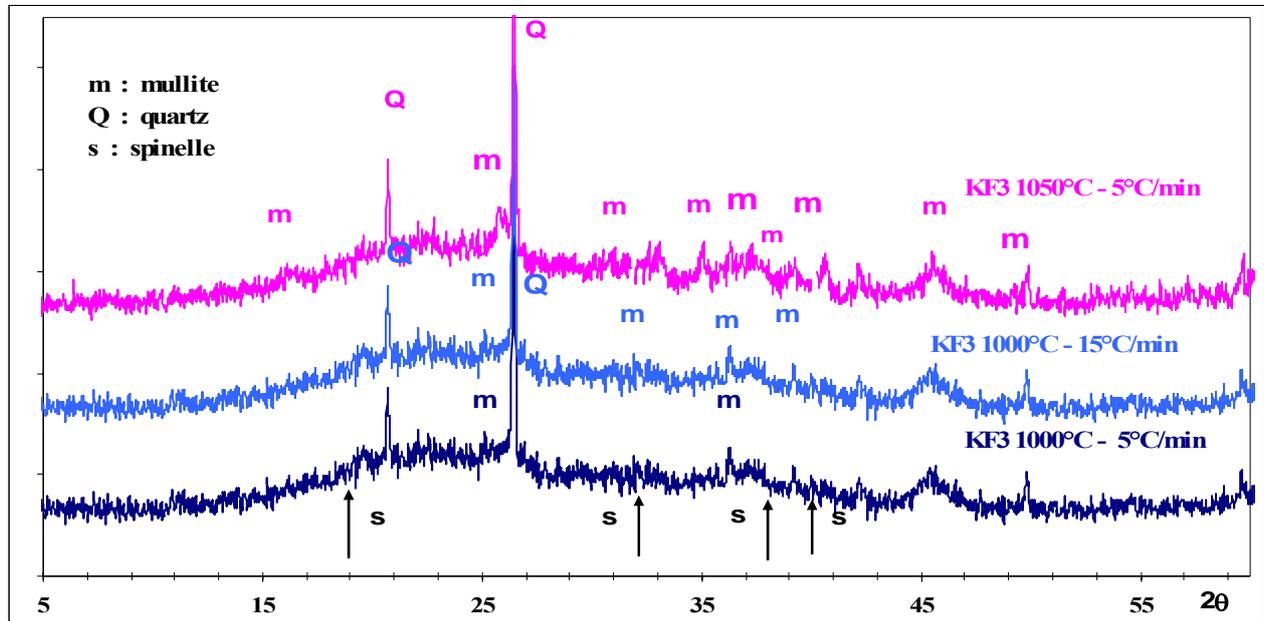


Figure VI.16 : Diagrammes X du kaolin traité à 1000°C et vitesse de 5 et 15°C/min

Deux voies de formations de la mullite existent à partir de la métakaolinite<sup>12, 13, 21</sup>. Dans la première voie, une phase spinelle se forme à partir de la métakaolinite à partir de températures voisines de 1000°C. Elle réagit ensuite avec la silice par un mécanisme de diffusion qui conduit à la nucléation de la mullite. La seconde voie consiste en une transformation directe de la métakaolinite en mullite sans passer par la phase intermédiaire. Aucune phase spinelle n'est détectée sur les diffractogrammes de la figure VII.15, où la position des raies caractéristiques de ce composé a été indiquée. Qu'elle que soit la vitesse du traitement thermique, les premiers cristaux de mullite formés à partir du kaolin KF3 apparaissent donc directement à partir du métakaolin, ou de la phase amorphe dérivée, sans passer par la phase spinelle. La mullite dite « primaire » (cf I.6 chap I), cristallise directement à partir des plaquettes de kaolinite, indépendamment des autres phases<sup>12, 13, 21</sup>.

Les premiers cristaux de mullite obtenus à partir du kaolin KF3 apparaissent donc directement à partir du métakaolin (phase amorphe), quelle que soit la vitesse de traitement thermique sans passer par la phase spinelle. La température du processus de mullitisation est donc assez basse. Elle est très près de celle des spécimens préparés par une technique de sol-gel<sup>22</sup> pour laquelle un mélange atomique est réalisé. Ce fait permet d'employer le kaolin en tant que matériau de départ. Les phénomènes de nucléation et de croissance de la mullite procèdent à de plus basses

températures pour de la kaolinite ordonnée<sup>2, 23, 24</sup> pour que de la kaolinite désordonnée. La mullite formée à basse température à l'intérieur des feuillets des argiles est généralement dite primaire<sup>25</sup>. Elle se présente sous forme de petits cristaux aciculaires

**Tableau VI.2 : liste des pics observés à 1000°C.**

N°. pics	h k l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
Mullite	1 1 0	5.38725	16.441	53.0
	1 2 0	3.42720	25.978	67.0
	2 1 0	3.38754	26.287	100.0
	2 2 0	2.69363	33.234	35.7
	1 1 1	2.54222	35.276	45.7
	1 3 0	2.42816	36.992	12.6
	2 0 1	2.29101	39.294	15.1
	0 0 1	2.88346	30.989	17.9
	1 2 1	2.20642	40.867	54.4
Quartz	1 0 0	4.23590	20.955	39.2
	1 0 1	3.33003	26.750	100.0

### VI. 2.2 Influence de la température du traitement thermique

La figure VI.17, montre que le bruit de fond entre le 15-35°C perdure jusque vers 1100°C. Les échantillons traités à plus de 1050°C montrent de faibles pics de phases mullite. Jusque 1100°C il n'y a aucun changement, mais dès 1175°C, l'intensité des pics de diffraction de la mullite augmente. Les pics de la mullite s'intensifient au fur et à mesure de l'élévation de la température. Le dédoublement des raies (hk0) à 25° -2θ et les réflexions (hk0) à 26° -2θ, de la mullite commencent à 1180°C ce qui impliquerait la transformation de la mullite primaire vers une mullite orthorhombique (mullite 3:2).

L'intensité du bruit de fond caractéristique de la phase amorphe (centré au 23°-2θ), change très faiblement vers un angle plus faible (22° -2θ) observé sur la figure VI.17, illustrant les diagrammes d'échantillons traités entre 1100 et 1400°C. Il est caractéristique lors de la formation de cristobalite, reliés à la réaction exothermique qui intervient à la température de 1385°C, indiqué sur la courbe ATD de la figure VI.8. Les cristaux croissent au fur et à mesure du traitement thermique à partir de la phase environnante<sup>1, 27</sup>. Une autre mullite dite « secondaire » se forme au environ de 1250°C, avec un phénomène exothermique<sup>14, 16, 28, 29</sup>.

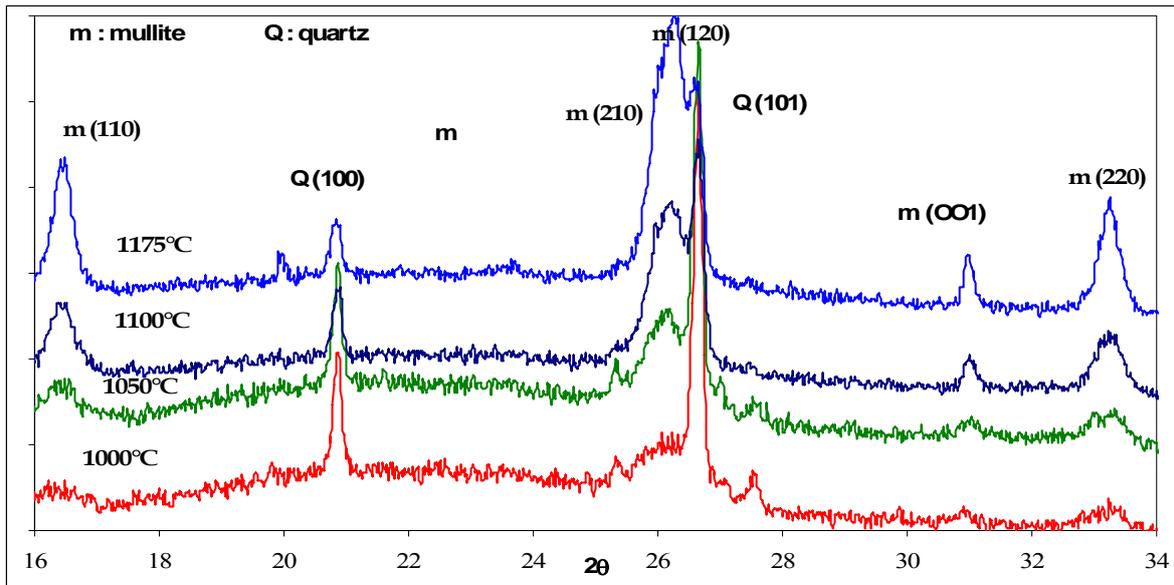


Figure VI.17 : Zoom entre 15-35 degré  $2\theta$ , d'échantillons traités entre 1000°C et 1175°C.

### VI.2. 3 Analyse quantitative de mullite formée.

Les courbes de calibration nécessaires à l'analyse semi quantitative, sont obtenues en étudiant des mélanges NiO-mullite. La mullite standard utilisée est une mullite commerciale pure, la mullite NOBALTEC M 72. La figure VI.18 représente le diagramme de diffraction de rayon X de la mullite M 72, référenciée JCPDS : 01-079-1454, de système orthorhombique et groupe spatial Pbam55 de  $a=7.5811 \text{ \AA}$ ,  $b=7.6865 \text{ \AA}$  et  $c=2.8892 \text{ \AA}$ .

Le rapport des intensités est déterminé par un traitement des diffractogrammes. Les raies (110), (001), et (111) de la mullite et la raie (003) de NiO sont évaluées à l'aide du programme X PERT Highscore. Le tableau VI.3 rassemble les valeurs  $2\theta$  des raies à observer. Les courbes d'étalonnage représentant l'évolution des rapports des intensités de  $I_{\text{mullite}} / (I_{\text{mullite}} + I_{\text{NiO}})$  sont tracées en fonction du rapport des masses des deux,  $M_{\text{mullite}} / M_{\text{NiO}}$  pour les trois réflexions de la mullite. Elles sont reportées sur la figure VI.19.

Tableau VI.3 : raies étudiées

Composés	Mullite			NiO
(h k l)	(1 1 1)	(1 1 0)	(0 0 1)	(0 0 3)
$2\theta$ °	35,26	16,42	30,96	37,25

Le rapport des intensités et la courbe de calibration sont utilisées pour calculer le pourcentage massique de la mullite dans les échantillons de kaolin traités. Pour la suite, la raie (110) ne sera pas prise en compte car elle est trop éloignée de la raie étalon.

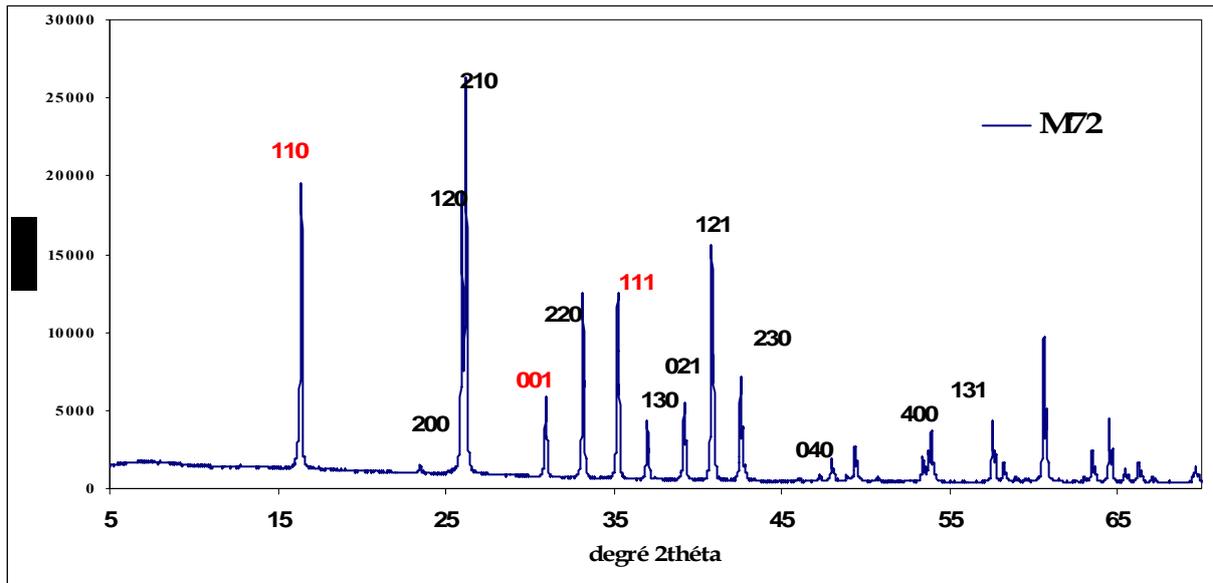


Figure VI.18 : Diagramme X de la mullite pure NOBALTEC. M 72.

Les raies (111) et (001) de la mullite sont bien isolées et sont plus proche de la raie de NiO considérée. Elles peuvent être utilisées toutes les deux. En fait, seul le pic (111), plus proche du pic de l'étalon interne, est retenu pour l'analyse semi quantitative. Le tableau VI.4 rassemble les valeurs en pourcentage massique de la quantité de mullite contenue dans les échantillons traités entre 1050 et 1250°C pour des vitesses de traitement thermique de 5 et 15°C/min.

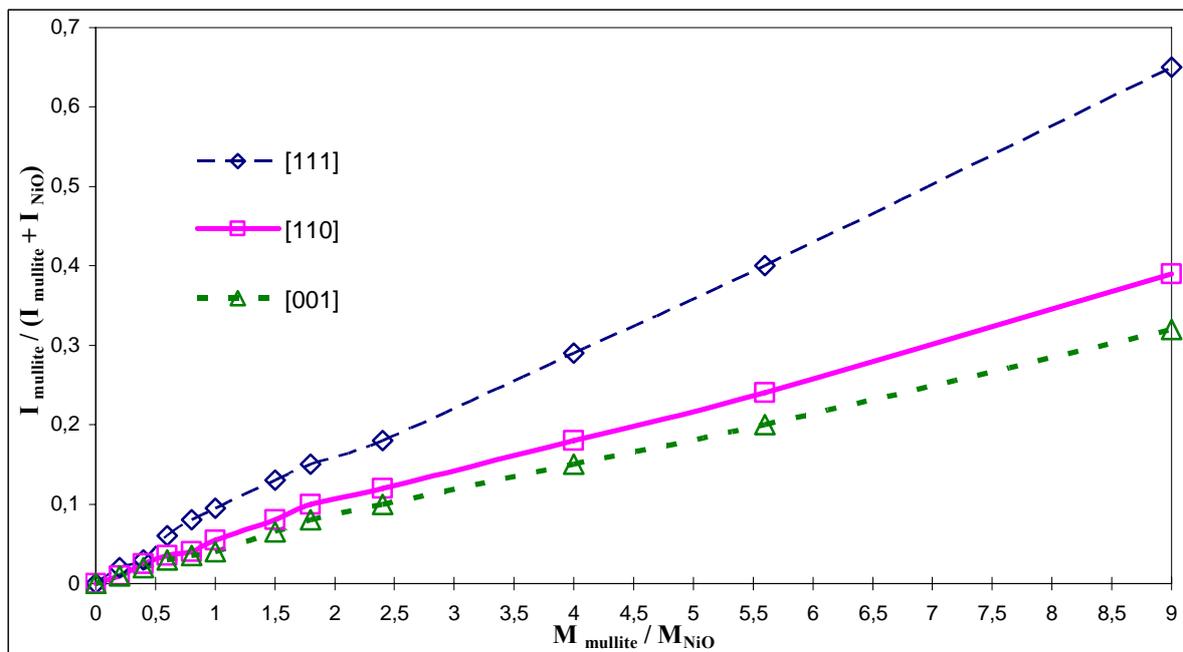


Figure VI.19 : Droites de calibration utilisées pour le dosage de la mullite.

La quantité de mullite formée est influencée par la vitesse du traitement thermique entre 1050 et 1075 à 1100°C. Dans ce domaine, la formation de mullite est nettement favorisée par une vitesse rapide du traitement thermique. Cette différence est très marquée dès 1050°C (3,25 et 6%) et à 1100°C (4,25 et 10%).

**Tableau VI.4 : Quantité de mullite (% massique)**

Température °C	1050	1100	1175	1250
Quantité % à 5 °C/min	3,25	4,25	13	15,5
Quantité % à 15 °C/min	6	10	14	16

Les résultats concordent avec ceux déjà observés<sup>1, 33</sup>. Ces auteurs ont aussi rapporté que la phase liquide n'apparaît que vers 1190°C<sup>1</sup>. La mullite se développe donc sans intervention de la phase liquide et doit résulter de la cristallisation de germes nouveaux ou de la croissance de ceux existant à 1000°C dans la phase amorphe dérivée du métakaolin. Vers les 1200°C, la phase liquide est présente en quantité importante et la mullite va se développer par dissolution-cristallisation.

#### **VI.2.4 Morphologie des particules de mullite formée.**

##### ***VI.2.4.1 Théorie induisant la forme des particules à partir des profils des raies de diffraction***

Sachant que la diffraction résulte de la périodicité du réseau, toute modification à cette périodicité implique une dispersion qui se traduit par un élargissement des raies sur le diagramme de diffraction X. Des méthodes d'analyse des profils de raies de diffraction sont employées pour obtenir des informations sur des caractéristiques microstructurales. Le paramètre le plus utilisé pour estimer l'élargissement des raies est le FWHM (largeur à mi hauteur de l'intensité maximum). Les paramètres de taille et de contrainte correspondant à la diffraction d'un échantillon peuvent être déterminés simultanément en employant une méthode d'analyse des profils de plusieurs raies. L'analyse des profils des directions choisies pour la mullite est effectuée en employant l'ajustement de programme, disponible dans le logiciel Highscore de Panalytical.

Les paramètres de taille et de contrainte correspondant à la diffraction des matériaux peuvent être déterminés simultanément en employant plusieurs méthodes d'analyse des profils de raie. Ils sont indépendants de la nature du cristal. Une de ces méthodes est le procédé de Warren et d'Averbach,<sup>37-38</sup> qui est basé sur l'analyse des coefficients de Fourier, qui décrivent les profils XRD, et qu'on considère habituellement comme un outil précis pour la caractérisation microstructurale des échantillons cristallins. Cette méthode exige au moins deux ordres d'une

même réflexion correspondant à l'échantillon étudié afin de séparer les contributions à l'élargissement des pics produits par les effets de taille et de contraintes. Les profils des raies XRD sélectionnées sont obtenus pour les deux pics (110) et (220) afin d'évaluer la taille de cristallite dans les [110] directions, ce qui est possible car ces réflexions sont intenses et relativement isolées (aucun recouvrement avec d'autres pics). Les réflexions 110, 120, 210, 001, 220, 111 et 121 de la mullite sont choisies dans l'analyse des profils de raies ou/et évaluer la quantité de mullite aux différentes températures de frittages sur les diagrammes des échantillons de poudre.

Une autre méthode, celle la méthode de fonction de Voigt<sup>39</sup> est basée sur une procédure simplifiée dans laquelle les paramètres de taille et de contrainte peuvent être extraits à partir d'un pic singulier d'un diagramme précis de XRD. Il a été montré que les profils réels<sup>30</sup> de diffraction sont ajustés sur la fonction de Voigt. Le profil de diffraction Voigtien résulte des convolutions des profils de Cauchy et Gaussien. Les composants des profils de diffraction de Cauchy et gaussien mesurés, sont liés aux paramètres microstructuraux (effet de taille et effet de contrainte) de l'échantillon. La formule utilisée pour le paramètre de taille est :  $D_V = \lambda / \beta_{cf} \cos \theta$ .  $\langle D_V \rangle$  correspond à la taille de cristallite, le  $\beta_{cf}$  est la largeur intégrale du composant de Cauchy du profil réel exprimé en rad,  $\lambda$  est la longueur d'onde utilisée et  $\theta$  l'angle de Bragg pour le  $\alpha_1$  composant. D'autre part, le paramètre de contrainte est donné par :  $\varepsilon = \beta_{gf} / 4 \tan \theta$ . Où  $\beta_{gf}$  est la largeur intégrale du composant Gaussien du profil réel exprimé en rad et  $\theta$  est l'angle de Bragg pour le  $\alpha_1$  composant.

Les profils standard, requis pour l'évaluation du profil instrumentale d'élargissement dans les diagrammes choisis de rayon X, sont obtenus à partir de mullite commerciale, NOBALTEC M72. L'analyse des profils de raies des réflexions choisies de mullite a été effectuée en employant le logiciel X'Pert Highscore. Les profils expérimentaux sont fittés par les fonctions analytiques (pseudo-Voigt et Pearson VII) après soustraction du fond linéaire ajusté et en tenant compte de l'effet du composant de  $CuK\alpha_2$  sur le profil expérimental. Le paramètre employé pour estimer la qualité du fit était  $R_{pf}$  (R : fiabilité, pf : profile fitting) définie comme

:

$$R_{pf} = \left[ \frac{\sum (I_{obs} - I_{cal})^2}{I_{obs}} \right]^{0.5} 100$$

Où  $I_{obs}$  et  $I_{cal}$  sont les intensités observées et calculées, [19] respectivement. Les données initiales utilisées pour l'application de la fonction de Voigt et des méthodes de Warren-Averbach sont obtenues à partir des profils fittés aux fonctions analytiques.

### VII.2.4.2 mise en évidence de l'effet d'élargissement des raies dans KF3

Les diagrammes de diffraction XRD réalisés sur des poudres de kaolin broyées et calcinées à 1100 et à 1150°C pendant 5 min à une vitesse de 5 °C/min et 20°C/min, sont portés par la figure VI.20. La figure VI.21 zoom la figure VI.20, montre l'élargissement des raies.

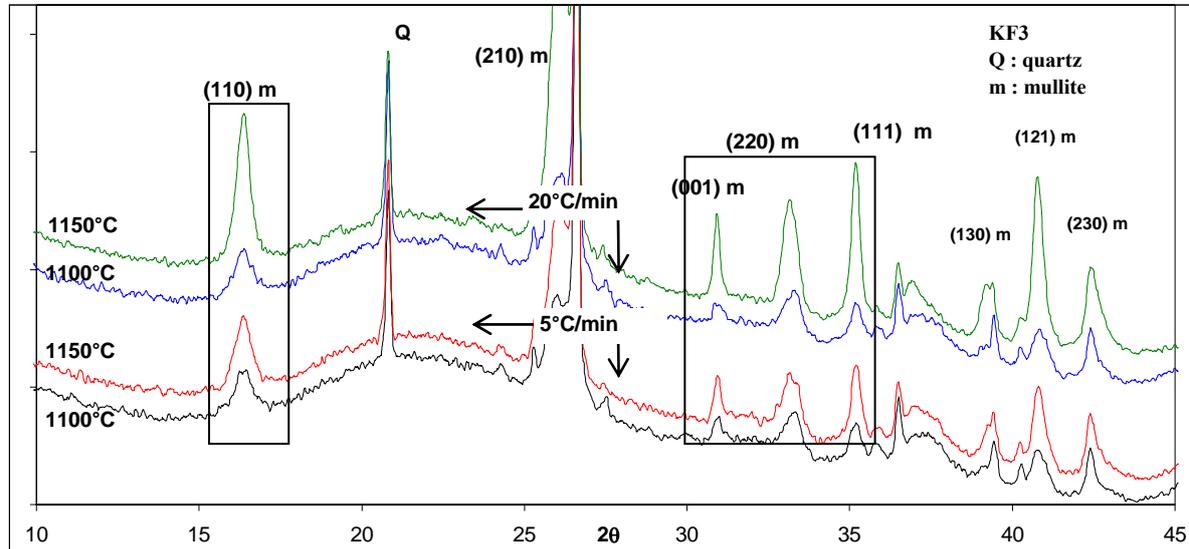


Figure VI.20 : Diagramme X du KF3 porté à 1100°C et à 1150°C.

Ils mettent en évidence les effets d'élargissement des raies du kaolin traité à haute température. Les raies (110), (001), (220) et (111) de la mullite sont différentes selon le traitement thermique utilisé. Pour une température de calcination donnée, les raies semblent s'affiner à mesure que la vitesse de traitement augmente. Par ailleurs, elles semblent aussi s'affiner lorsque la température de calcination augmente pour une même vitesse de traitement thermique donnée. Ce fait suggère l'existence de l'effet de taille et/ou de microdéformations.

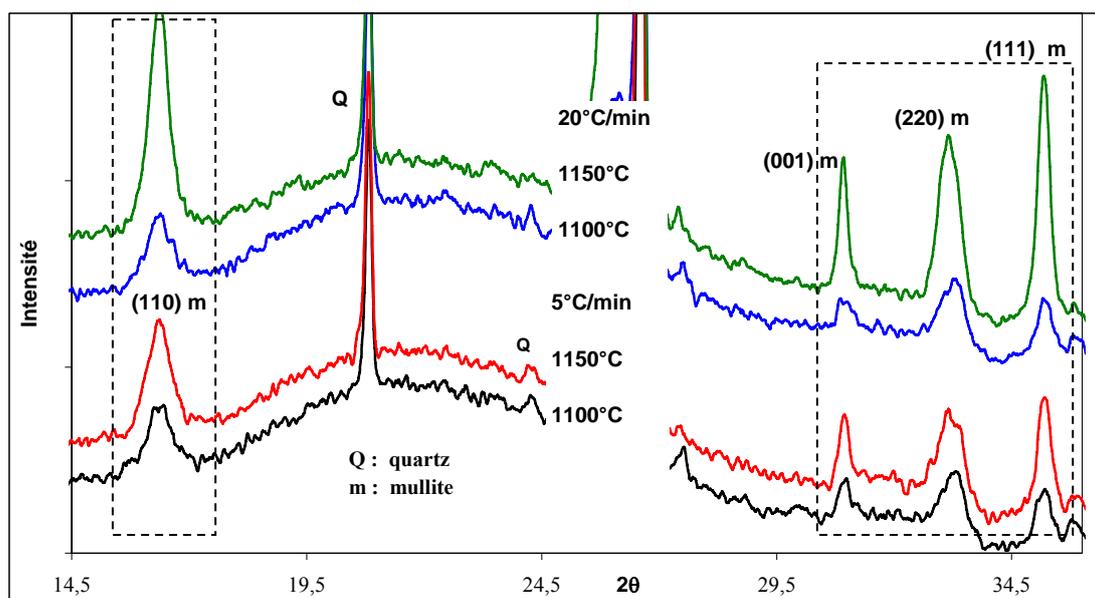
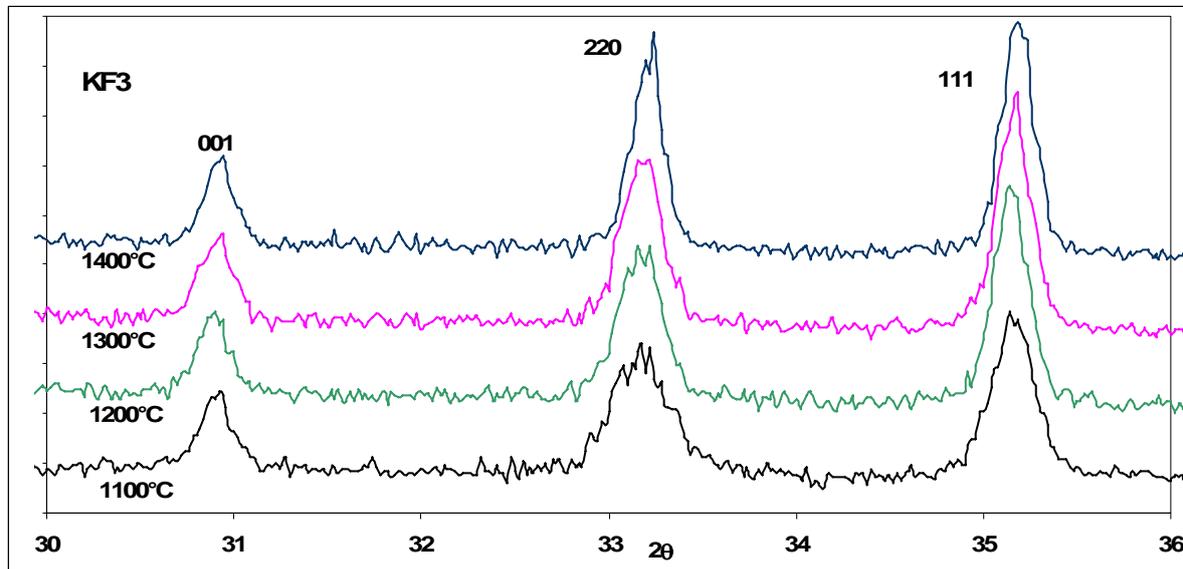


Figure VI.22 : Zoom montrant l'élargissement des raies.

La figure VI.23 montre l'évolution de profils des raies des réflexions 001, 220 et 111 de mullite, obtenus à partir de diagramme de XRD pour des échantillons frittés dans la gamme 1100-1400°C.



**Figure VI.23: Réflexions utilisées dans l'analyse des largeurs des raies, entre 1100-1400°C**

L'analyse XRD des profils exécutée sur des échantillons de mullite obtenus par réaction d'agglomération de kaolin dans la gamme 1100-1400°C est récapitulée dans le tableau VI.5. La cristallinité de la mullite a été estimée à partir des résultats de l'analyse des profils de raies des réflexions choisies (tableau VI.5).

Les paramètres des profils étudiées, indiquent que l'échantillon fritté à 1400°C présente les valeurs les plus basses du paramètre FWHM (largeur à mi hauteur de l'intensité maximum du pic) pour toutes les réflexions de mullite considérés dans l'analyse. Du tableau VI.5, on peut également déduire que l'échantillon traité à 1400°C présente la meilleure cristallinité.

**Tableau VI.5 : Paramètres obtenus pour l'analyse microstructurale par XRD.**

Température	hkl								
	110			001			220		
	R <sub>pf</sub> (%)	2θ <sub>obs</sub> (°)	FWHM [°2Th.]	R <sub>pf</sub> (%)	2θ <sub>obs</sub> (°)	FWHM [°2Th.]	R <sub>pf</sub> (%)	2θ <sub>obs</sub> (°)	FWHM [°2Th.]
1100	0,29	16,3688	0,3936	9,64	30,9217	0,1181	1,25	33,1879	0,3149
1200	0,63	16,4003	0,1181	8,97	30,902	0,1771	6,50	33,1868	0,1378
1300	6,30	16,4714	0,1574	1,23	30,897	0,1968	11,72	33,2094	0,1378
1400	1,97	16,4797	0,0984	0,9	30,9262	0,1181	3,67	33,2313	0,1368
Mullite	0,12	16,4231	0,0836	0,9	30,9532	0,0612	6,97	33,1729	0,0816

### VI.2.4.3 Méthodologie d'analyse de l'élargissement des raies.

#### Méthode de Williamson et Hall<sup>36</sup>.

L'élément de référence dans l'analyse des profils est le domaine cohérent de diffraction (DCD ou cristallite), donné par la formule de Scherrer :  $\beta = K \lambda / L \cos\theta$ .  $L$  est la taille moyenne des domaines cohérents mesurés suivant le vecteur de diffusion pour (hkl).  $K = 0,9$  à  $1$  : constante de Scherrer. L'effet de microdéformations ( $\varepsilon$  : microdéformation moyenne des champs de déformations) traduit l'existence d'une distorsion non uniforme du réseau cristallin. Ces déformations correspondent à une variation locale de position des atomes par rapport à la position idéale. Elles peuvent provenir de contraintes résiduelles, d'une fluctuation de la composition chimique (impuretés), de dislocations, de lacunes...etc. Les microdéformations provoquent un élargissement des raies de diffraction, tandis que, les microdéformations font varier la position des pics de diffraction.

Pour séparer les effets de tailles de ceux de microdéformations, il est nécessaire de connaître la largeur propre aux raies de diffraction d'au moins une famille de plans perpendiculaires à une même direction cristallographique. Pour cela, Williamson et Hall ont utilisé une méthode semi quantitative utilisant les deux effets en même temps. Ils ont montré qu'il existe une relation entre la largeur propre  $\beta$ , ( $\beta = K \lambda / L \cos\theta$ ), des raies de diffraction correspondant à une direction cristallographique donnée et le taux de microdéformation  $\varepsilon$ , ( $\beta = 4 \varepsilon \tan\theta$ ), selon le même axe :

$$\beta = \frac{K \lambda}{L \cos\theta} + 4 \varepsilon \tan\theta$$

Les résultats pour la mullite de l'élargissement propre des raies de la mullite obtenus après correction de la contribution instrumentale sont reportés sur le tableau VI.6. Les méthodes de correction des aberrations instrumentales et la séparation des effets de taille et de microdéformations font appel aux hypothèses basées sur la mesure de la largeur des raies, les différentes largeurs intégrales des réflexions de Bragg de la mullite issue de KF3. Elles sont déterminées à l'aide du logiciel de diffraction X, le X'PERT PRO Panalytical.

Tableau VI.6 : Largeur intégrale des différentes raies de la mullite.

d-spacing [Å]	hkl	Pos. [°2Th.]	FWHM [°2Th.]
5,39764	110	16,4231	0,0836
3,79145	200	23,4642	0,0836
3,43119	120	25,9687	0,0502
3,39817	210	26,2034	0,102
2,88669	001	30,9532	0,0612
2,69843	220	33,1729	0,0816
2,54543	111	35,2301	0,0816
2,42766	130	36,9995	0,0816
2,39854	310	37,4654	0,1224
2,29613	021	39,2031	0,0816
2,20815	121	40,8332	0,0612
2,12265	230	42,5561	0,0816
2,08756	320	43,3073	0,1224
1,97039	221	46,0258	0,3264
1,92184	004	47,258	0,0612
1,89424	400	47,9895	0,0816
1,86296	140	48,8475	0,0816
1,84518	131	49,3493	0,0816

Pour séparer les effets de tailles de ceux de microdéformations, il est nécessaire de connaître la largeur propre aux raies de diffraction d'au moins une famille de plans perpendiculaires à une même direction cristallographique. Pour cela, Williamson et Hall<sup>36</sup> ont utilisé une méthode semi quantitative utilisant les deux effets en même temps. Ils ont montré qu'il existe une relation entre la largeur propre  $\beta$ , des raies de diffraction correspondant à une direction cristallographique donnée et le taux de microdéformation  $\varepsilon$ , selon le même axe.

$$\beta = \frac{K\lambda}{L \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \longrightarrow \text{Soit : } \beta (\cos\theta / \lambda) = (1/L) + \varepsilon (2\sin\theta / \lambda)$$

Le tracé du graphe  $\beta (\cos\theta / \lambda) = (1/L) + \varepsilon (2\sin\theta / \lambda)$  permet de déduire la taille L des particules et le taux de microdéformation  $\varepsilon$  :

- ordonnée à l'origine  $1/L$     Pente =  $\varepsilon$

Les diagrammes de Williamson et Hall obtenus pour les directions (hk0) et 00l) des échantillons du kaolin KF3, traités pendant cinq minutes, à la vitesse de 5°/min et 10°/min sont reportés sur les figures VI.24 pour ceux traités à 1100°, et VI.25 pour ceux traités à 1150°C.

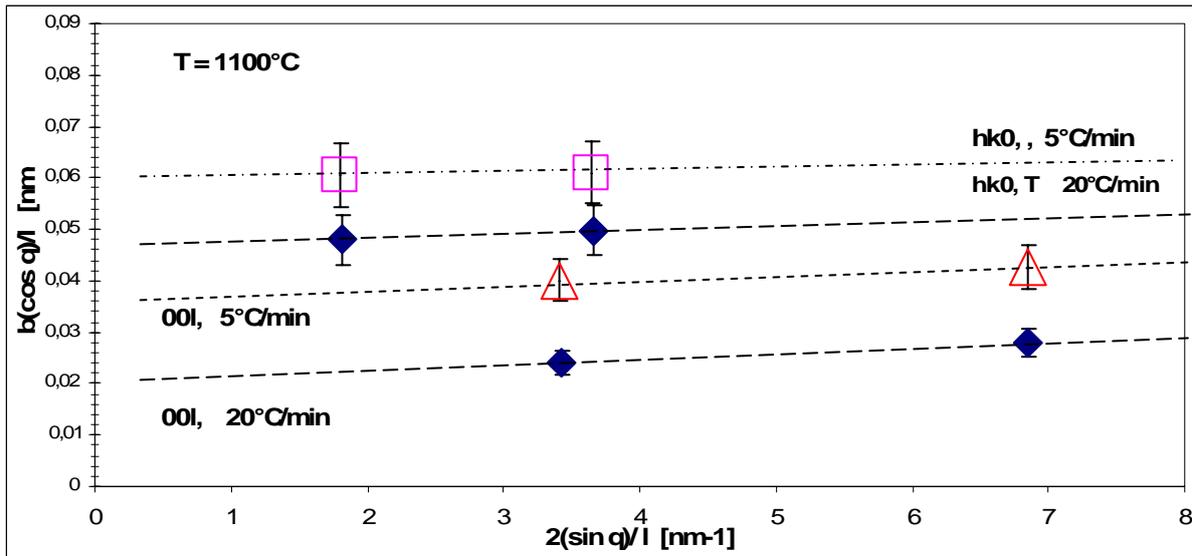


Figure VI.24 : Diagramme de Williamson et hall de la mullite /KF3 à 1100°C

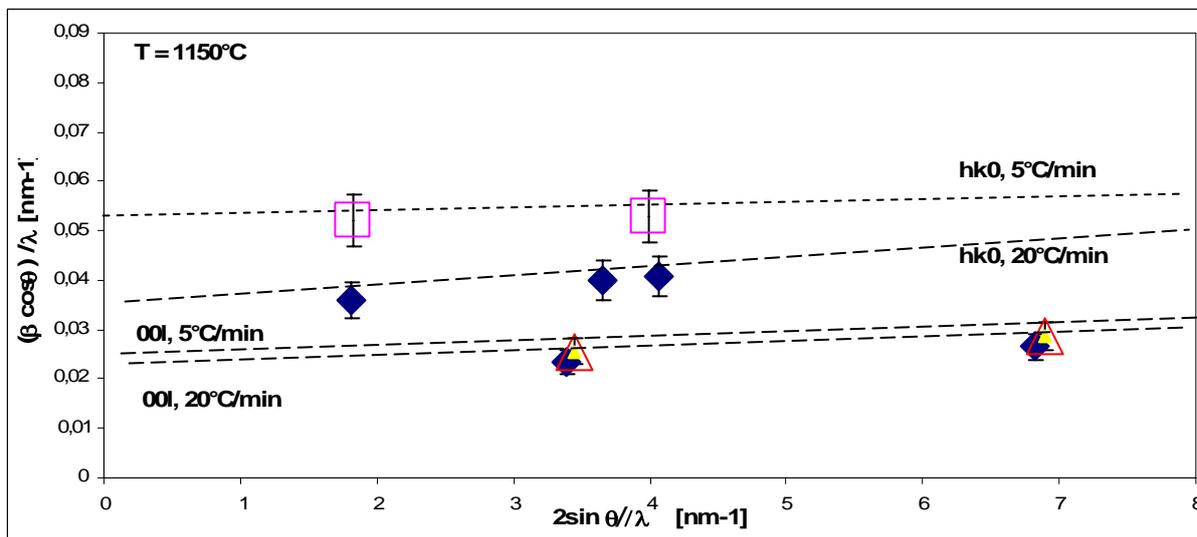


Figure VI.25 : Diagramme de Williamson et hall e la mullite / KF3 à 1150°C

Dans tous les cas, les droites obtenues présentent une pente inférieure à 0,0015. L'effet de microdéformation est considéré comme significatif<sup>31</sup>, lorsqu'il dépasse cette valeur. Par conséquent, pour les échantillons étudiés, l'élargissement des raies de diffraction est donc dû essentiellement à un effet de taille.

#### Dimensions moyennes des particules

Les dimensions moyennes  $L$  selon les directions (00l) et (hk0) des petites particules de mullite présentes dans ces échantillons sont calculées à partir des ordonnées à l'origine des diagrammes des figures VI.24 et VI.25.

**Tableau VI.7 : Dimension moyenne s de particules de mullite.**

Températures	5°C/min		20°C/min	
	Direction [00l]	Direction [hk0]	Direction [00l]	Direction [hk0]
	L [nm]	L [nm]	L [nm]	L [nm]
1100°C	26 ±	16 ± 2	50 ± 3	22 ± 3
1150°C	48 ± 10	19 ± 3	50 ± 10	27 ± 3

Les valeurs obtenues sont reportées sur le tableau VI.7. Les cristallites de mullite<sup>1</sup> formés après 5 minutes de traitement thermique à 1100 et 1150°C sont fortement anisotropes. Ils sont allongés suivant l'axe c que soit la vitesse de chauffe. Entre 1100 et 1150°C, la taille des particules augmente avec la température. Parallèlement, la vitesse de traitement thermique influe sur la grosseur des cristallites.

#### VII.5.4.1.5 Aspect quantitatif des cristallites.

Connaissant le volume moyen des aiguilles, il est possible de calculer le nombre  $N_{\text{aig}}$  d'aiguilles de mullite par gramme de kaolin KF3 à partir des résultats rassemblés dans les tableaux VI.4. Le volume moyen des aiguilles de mullite est assimilé à celui de parallélépipède :  $V_{\text{aig}} = a*b*c = L_{(001)} * (L_{(110)}^2)/2$ .

Le nombre d'aiguille par gramme est donné par la relation :  $N_{\text{aig}} = \frac{\text{Masse de mullite}}{\rho_{\text{mullite}} * V_{\text{aig}}}$

- Masse volumique de la mullite  $\rho_{\text{mullite}} = 3,17 \text{ g/cm}^3$ .

Les valeurs calculées du volume moyen des cristaux de mullite, de la masse de mullite par gramme de poudre et le nombre d'aiguilles par gramme de poudre \*  $10^{15}$ , sont présentées dans le tableau le tableau VI.8.

**Tableau VI.8 : Volume moyen, masse /g et nombre d'aiguilles de mullite**

Vitesse [°C/min]	Température [°C]	Masse mullite / g de poudre	Volume des cristaux [nm <sup>3</sup> ]	Nombre d'aiguilles/g * 10 <sup>15</sup>
5	1100	0,04	26*(16 <sup>2</sup> /2)	3,82
	1175	0,13	48*(19 <sup>2</sup> /2)	4,70
20	1100	0,99	50*(22 <sup>2</sup> /2)	2,50
	1175	0,14	50*(27 <sup>2</sup> /2)	2,39

Les résultats laissent à penser que deux tendances existent selon la vitesse de traitement thermique. Lorsque la vitesse de traitement est lente, (5°C/min), le nombre d'aiguille augmente

avec l'élévation de température : il passe de  $3,82 \cdot 10^{15}$  aiguilles pour une température de  $1100^{\circ}\text{C}$ , à 4,70 pour une température de  $1150^{\circ}\text{C}$ . Par conséquent les particules de mullite seraient toujours en phase de germination. Un traitement thermique ayant une vitesse lente favoriserait la germination. Par contre, lorsque la vitesse de traitement thermique est plus rapide, le nombre d'aiguille n'est pas modifié avec l'élévation de température : il passe de  $2,50 \cdot 10^{15}$  aiguilles pour une température de  $1100^{\circ}\text{C}$ , à  $2,39 \cdot 10^{15}$  pour une température de  $1150^{\circ}\text{C}$ . Cela suggère que les particules de mullite sont en phase de grossissement et donc, qu'un traitement ayant une vitesse rapide favorise le grossissement des cristaux.

### **VI.3 DENSIFICATION D'UN MELANGE KF3 / ALUMINE : F7**

Une composition mullitique enrichie en corindon est choisie dans un rapport qui se rapproche de 80% en mullite et 20% en corindon. La composition centésimale théorique est de la mullite :  $\text{SiO}_2 = 28,20$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3 = 71,80$ .

#### **VI.3.1 Composition d'un mélange KF3 / alumine : F7**

La composition est située sur la ligne corindon-mullite du diagramme de phase silice/alumine de la figure.I.18, (cf chapitre I). Elle correspond à un mélange composé de 77.5% d'alumine et 22.5% de silice. (% en masse). Les quantités de kaolin KF3 et d'alumine nécessaires à l'élaboration de ce mélange sont déterminées le système d'équations (S1).

$$\begin{cases} 0.3989K + 0.9844A = 77.5 \\ 0.5559K + 0.00908A = 22.5 \end{cases} \quad (\text{S1})$$

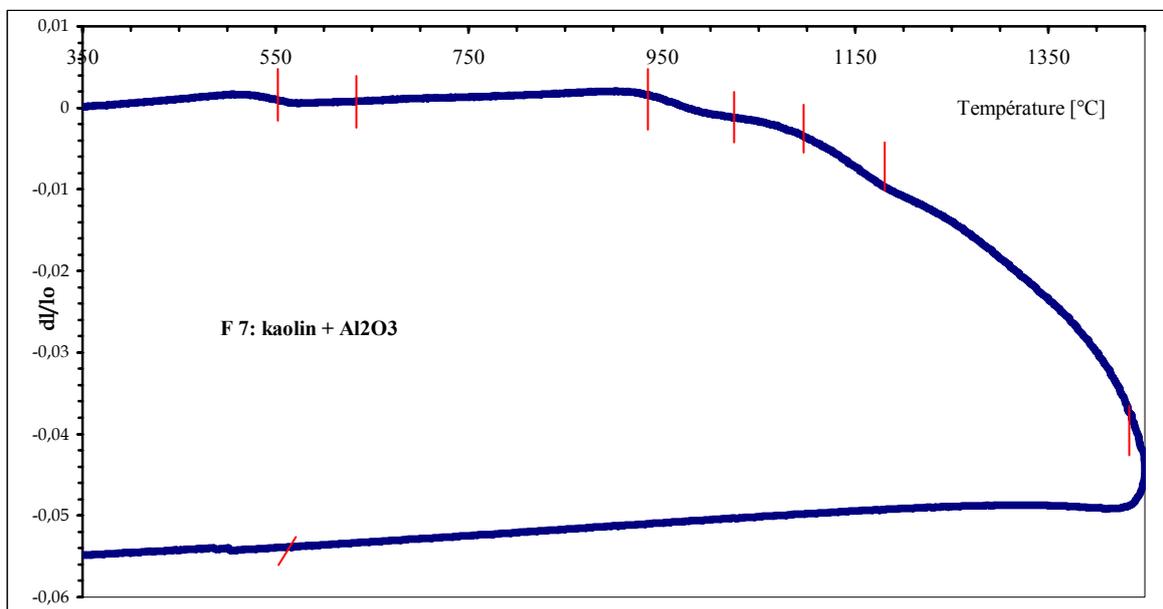
Les variables K et A du système (S1) sont respectivement les quantités de kaolin et d'alumine assurant au mélange 77.5% d'alumine et 22.5% de silice sachant que le kaolin KF3 calciné renferme 39.89% d'alumine et 55.59% de silice, alors que l'alumine pure renferme 98.44% d'alumine et 0.908% de silice. La résolution du système (S1) donne les résultats suivants : KF3 : 37,1 et Alumine : 62.9. Connaissant les compositions chimiques du kaolin et de l'alumine, il est aisé de déterminer sa composition chimique du mélange F7. Exemple : teneur en alumine du mélange :  $(38.71 \times 0.3989 + 61.29 \times 0.9844) = 73.57$ .

#### **VI.3.2 Mise en œuvre**

Un broyage assurant l'homogénéisation du mélange des solides, suit un dosage pondéral des constituants. Un raffermissement dans un filtre presse a permis d'éliminer l'eau et l'obtention d'une pâte prête au moulage. Celle-ci est laissée au repos pendant 24 heures. Les échantillons sont frittés à différentes températures en atmosphère d'air.

### VI.3.3 Caractérisation

L'étude par dilatométrie, du mélange KF3/alumine, montre que l'évolution du retrait ne diffère que légèrement de celle du kaolin seul. Une illustration de cette évolution est présentée sur la Figure VI.27. Un premier retrait s'amorce dès 500°C jusqu'à 600°C signe de déhydroxylation. Au-delà de 900°C, il y a trois retraits significatifs. Les phénomènes entre 900°C et 1000°C suggèrent seulement la réorganisation du métakaolin favorisée par le désordre qui existe avant la transformation exothermique. Cette variation particulière laisse penser que la densification ne débute pas à plus basse température en présence d'alumine pour le kaolin seul. La variation observée entre 1000°C et 1150 °C avoisine les 1 %, dans un domaine où la phase liquide n'est pas détectée.



**Figure VI.27 : Variation dimensionnelle du mélange F7.**

L'alumine ne réagit à pas à cette température comme le montrent les pics de diffraction de l'alumine qui restent intenses sur la Figure VI.28. Entre 1100°C et 1250°C, la phase d'illite disparaît, celle de la mullite croît mais l'alumine reste inerte. Dès 1250°C, débute un grand retrait. Ceci peut se justifier par l'apparition d'une phase liquide et la dissolution de l'alumine pour former de la mullite. Les figures VI.28 et VI.29 montrent les diagrammes X, des échantillons traités en four gradient, respectivement jusqu'à 1300°C et 1450°C. L'analyse des phases obtenues montre que jusqu'à 1050°C, les traces d'illite persiste ainsi que le quartz. Les pics d'alumine sont les plus intenses. La phase de mullite est présente.

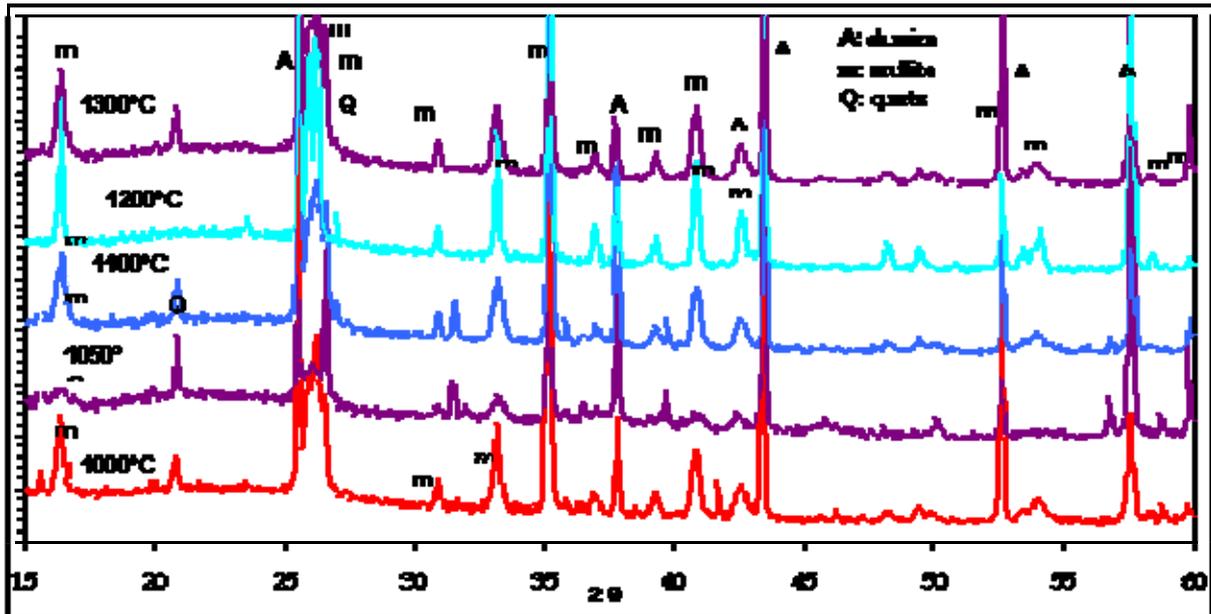


Figure VI.28 : Comportement du mélange F7 entre 1000°C et 1300°C

On observe des épaulements de pics : exemple ceux de mullite/alumine à 26,61 [°2Th.], mullite/quartz à 26,63 [°2Th.]. Avec l'augmentation de la température, la quantité de mullite augmente, celle de l'illite disparaît. A 1250°C, les pics d'alumine restent intenses. Les cristaux de mullite en plus grande quantité sont de type primaire. La mullite primaire est formée par une transformation topotactique<sup>15</sup> à partir de la métakaolinite en dessous de 1200°C, laissant l'alumine en grande partie inerte.

La réaction entre la métakaolinite et l' $\text{Al}_2\text{O}_3$  ajoutée est limitée à ces températures<sup>23</sup>. La formation de mullite par l'intermédiaire d'inter-diffusion à l'état solide peut se produire en parallèle, mais sa contribution à la formation secondaire de mullite peut seulement être considérée comme mineure. Aux températures plus élevées que 1400°C, l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ajoutée se dissout en générale dans la phase amorphe.

La formation de la mullite secondaire a lieu par la dissolution de l'alumine dans la phase liquide transitoire, suivie de la précipitation des cristaux de mullite. Selon Liu et al<sup>40</sup>, le taux de formation de la mullite secondaire est très lent à température inférieure à 1500°C mais augmente rapidement vers 1595°C en présence d'une phase liquide. La formation secondaire de mullite dans une céramique kaolin- $\text{Al}_2\text{O}_3$  est favorisée à température plus élevée<sup>23, 28, 33</sup>.

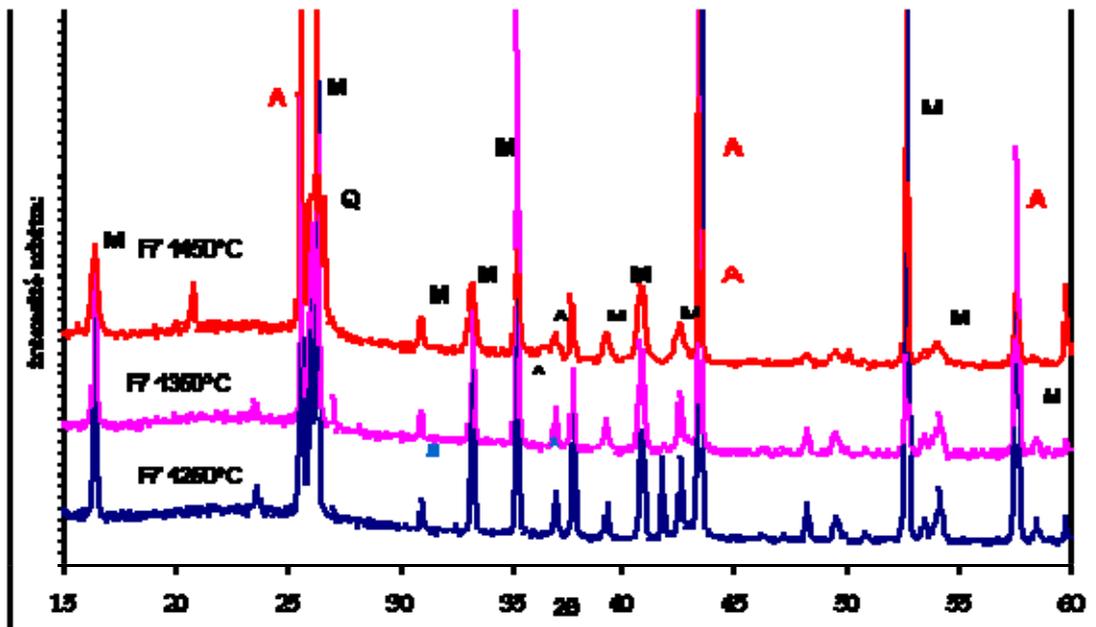
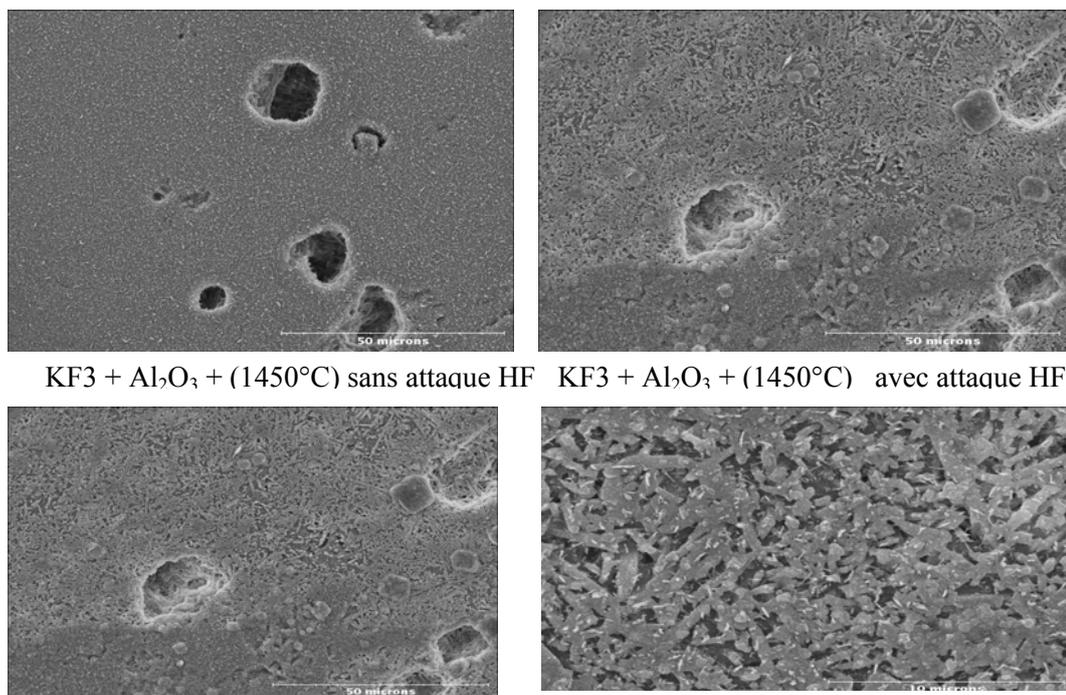


Figure VI.29 : Comportement du mélange F7 entre 1250°C et 1450°C

La figure VI.30 montre l'enchevêtrement de cristaux dans le KF3/alumine : la mullite secondaire peut être mélangée à de la mullite primaire. La coexistence de la phase vitreuse de l'alumine et mullite primaire suggèrent l'évidence d'un frittage en phase liquide et que le phénomène solution- $\pm$ précipitation par l'intermédiaire d'une phase liquide transitoire soit le mécanisme principal pour la formation de la mullite secondaire. Chen et al<sup>41</sup> ont montré, à partir de l'étude d'un mélange de kaolinite et d'alumine, que la formation de mullite secondaire diminue la quantité de phase vitreuse.



KF3 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1450°C) sans attaque HF KF3 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1450°C) avec attaque HF

KF3 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1500°C) sans attaque-HF KF3 + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + (1500°C) avec attaque HF

Figure VI.30 : Micrographies d'échantillons F7 frittés

Les mécanismes évoqués pour rendre compte de cette réaction sont les suivants :interdiffusion à l'état solide entre l'alumine et la silice, dissolution des phases riches en alumine par un liquide eutectique métastable, suivi d'une précipitation de la mullite<sup>42</sup>, réaction entre les phases riches en alumine et les impuretés contenues dans la phase vitreuse riche en silice pour former un liquide transitoire, à partir duquel précipiterait la mullite<sup>49, 43</sup>.

## VI.6 CONCLUSION

L'influence du traitement thermique sur les variations dimensionnelles de KF3 a été suivie jusqu'à 1400°C, par dilatométrie, avec une vitesse constante allant de 5°C à 20°C. Les retraits les plus importants sont observés à 900°C et à 1250°C. Ce dernier est deux fois plus élevé à 20°/min qu'à 5°/min. La vitesse de chauffe du traitement thermique n'a pratiquement pas d'influence sur le premier retrait qui correspond à la déshydroxylation. Le second retrait lié à la transformation du métakaolin débute d'autant plus tôt que la vitesse est plus élevée. Le retrait le plus important est fortement lié à la vitesse du traitement thermique surtout aux températures supérieures à 1200°C, domaine où la phase liquide existe sûrement en grande quantité. Sachant que le métakaolin est constitué d'une juxtaposition de domaines riches en aluminium et en silicium, il semble que la cristallisation de la mullite dans la phase dérivée du métakaolin de Tamazert, est en accord avec le mécanisme et que l'absence de phase spinelle riche en aluminium soit le résultat de la faible organisation des domaines riches en aluminium. L'utilisation d'analyses fines des structures (RMN) pourrait permettre de confirmer l'hypothèse de la formation de la mullite par voie directe. L'analyse des profils par rayon X, permet d'observer, entre 1300 et 1450°C, l'évolution de la taille de cristallite de la mullite. Cette évolution est typique pour la mullite développée à température élevée en présence d'une phase liquide permanente.

## VI.7 BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> CASTELEIN. O and al. Influence of heating rate on the thermal comportment and the mullite formation from a kaolin raw material. Ceramic International. 2000.
- <sup>2</sup> ANSEAU. M.R and al. The separation of sintering mecanisms for clay-based ceramics. Trans. J. Br Ceram. Soc. Vol. 80. pp 142-146. 1981.
- <sup>3</sup> CAMBIER. F. and al. Analysis of additives on the sintering of kaolinite based ceramics. Silicates Industriels. Vol 11-12. pp 219-225. 1984.
- <sup>4</sup> STUBNA. L. – TRNOVCOVA. V. The effect of texture on thermal expansion of extruded ceramics. Ceramics Silikaty. Vol 42. pp 21-24. 1998.
- <sup>5</sup> G . CIZERON. Analyse dilatométrique du comportement thermique des argiles. Industries Céramique N°795 . 6/85. 1985.
- <sup>6</sup> JOHNSN. S.M. – PASK. J.A; Role on Impurities of Mullite from Kaolinite and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> mixtures, Ceram. Bul. ; vol 61; n° 8; pp 838-842; 1982.

- <sup>7</sup> VEDDER, W. WILKINS, R. w. t. déshydroxylation and rehydroxylation, oxidation and reduction of micas. *Am.minr.* 1969. vol 54. 482-509.
- <sup>8</sup> BERNACHE-ASSOLANT. *Chimie physique du frittage*. Ed Hermès. 1993.
- <sup>9</sup> F. Sahnoune and al. Algerian kaolinite used for mullite formation. *Applied Clay Science* 38 (2008) 304–310.
- <sup>10</sup> BROWN, I.W.M and al Outstanding Problems in the kaolinite-Mullite Reaction Sequence Investigated by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al Solid-state nuclear magnetic Resonance: II High Temperature Transformation of Metakaolinite; *J. Amer. Ceram. Soc.* ; Vol 68 ; n° 6 ; pp 298-301 ; 1985
- <sup>11</sup> G- W BRINDEY. – MNAKAHIRA. The kaolinite Mullite Serie I-A survey of Outstanding Problem. *J- Eur. Ceram. Soc.* 16 221 pp 225 –250. 1996
- <sup>12</sup> TSUZUKI, Y. NAGASAWA, K. Transitional Stage of the 980°C Exotherm of Kaolin Minerals. *Clay Science Japan.* Vol 3. pp 89-102. 1969.
- <sup>13</sup> WATANABE, T and al. H; <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS NMR study of the thermal transformations of kaolinite; *Clay Minerals*; Vol 22; pp 37-42 ; 1987.
- <sup>14</sup> K. Traor'e. Gridi-Bennadji, P. Blanchart. Significance of kinetic theories on the recrystallization of kaolinite. *Thermochimica Acta* 451 (2006) 99–104.
- <sup>15</sup> W. G. SCHERER. Cell models for viscous sintering. *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. vol 74. n° 7. pp 1523-1531
- <sup>16</sup> CHEN, C.Y.and al. Microstructural Evolution of Mullite during the Sintering of Kaolin Powder Compacts. *Ceram. Intern.* N° 26. pp 715-720. 2000.
- <sup>17</sup> Schüller K. H., Reaction between mullite and glassy phase in porcelains, Joint Meet. With Soc. of Glass Technol., Cambridge (1963)
- <sup>18</sup> CASTELEIN, O., and al, Shape, size and composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin. *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2001, 21, 2369–2376.
- <sup>17</sup> F. Gridi-Bennadji and al. Structural transformations of Muscovite at high temperature. by X-ray and neutron diffraction. *Applied Clay Science* 38 (2008) 259–267.
- <sup>18</sup> Milun Krgovi} and al. THE INFLUENCE OF ILLITE-KAOLINITE CLAYS' MINERAL CONTENT ON THE PRODUCTS' SHRINKAGE DURING DRYING AND FIRING. ISSN 1580-2949. MTAEC9, 41(4)189(2007).
- <sup>19</sup> F.A.C. Milheiro, and al Densification behaviour of red firing Brazilian kaolinitic clay *Ceramics International* 31 (2005) 757–763
- <sup>20</sup> C.N. Djangang and al. Sintering of clay-chamotte ceramic composites for refractory bricks. *Ceramics International* 34 (2008) 1207–1213.
- <sup>21</sup> OKADA, K – OTSUKA, N – OSSAKA, J. Characterisation of spinel phase formed in the kaolinite-mullite thermal sequence; *J Am Ceram Soc*; vol 69; n° 10; pp 251-253; 1986.
- <sup>22</sup> PASK, J.A. TOMSIA, A. P. Formation of mullite from sol-gel mixtures and kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol 74. n° 10. pp 2367-2374. 1996.
- <sup>23</sup> PEHAK, P., and al., Study of the Al coordination in mullites with varying Al:Si ratio by <sup>27</sup>Al NMR spectroscopy and X-ray diffraction. *Am. Miner.*, 1998, 83, 1266–1276.
- <sup>24</sup> HOLM, J. L., Kaolinites–mullite transformation in different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> systems: thermo-analytical studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 1362–1365.
- <sup>25</sup> LIU, K. C., THOMAS, G., CABALLERO, A., MOYA, J. S. AND DE AZA, S., Mullite formation in kaolinite±\_±alumina. *Acta Metall. Mater.*, 1994, 42(2), 489±495.
- <sup>26</sup> KLUG F.J., and al., Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> phase diagram in the mullite region, *Ceram. Tr.*, 6 ; Mullite and mullite matrix composites. Edited by R. F. Davis, J. A. Pask and S. Somiya, *Am. Ceram. Soc.*, OH, 15-43 (1990)
- <sup>27</sup> SUJEONG, L. and al; Phase Transformation Sequence from Kaolinite to Investigated by an Energy-Filtering Transmission Electron Microscope; *J. Amer Ceram Soc*; Vol 82; n°10; 1999.
- <sup>28</sup> YUNG-FENG CHEN. and al. Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics. *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2389–2397

- <sup>29</sup> LI, D. X. AND THOMSON, W. J., Tetragonal to orthorhombic transformation during mullite formation. *J. Mater. Res.*, 1991, 6, 819–824.
- <sup>30</sup> GUINEBRETIERE. R. "Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins" (Edition Lavoisier, 2002).
- <sup>31</sup> BRINDLEY. and al. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification; Mineralogical Society Monograph n° 5; pp 323; 1980.
- <sup>32</sup> CHAO. W. and al. An improved method for quantitative analysis of sedimentary minerals by X-ray diffraction. *Powder Diffraction*. Vol 11. n° 3. pp 235-239. 1996.
- <sup>33</sup> M.A. SAINZ. F.J. SERRANO. J.M. AMIGO. J. BASTIDA. A. CABALLERO. XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite±alumina mixtures. *Journal of the European Ceramic Society* 20 (2000) 403±412
- <sup>34</sup> GUALTIERI A.F. and al. Détermination of nickel (II) oxyde in ceramic pigment by in situ diffraction quantitative. *Analysis*. *J. Am. Ceram. Soc.* Vol 82. n° 9. pp 2566-2568. 1999.
- <sup>35</sup> G. BERTI, U and al Calibration of Diffractometers. : A Test Method to Monitor the Performance of the Instruments. *Materials Science Forum* Vols. 443-444 (2004) pp. 27-30. 2004.
- <sup>36</sup> WILLIAMSON. G.K. – HALL. W. H. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metall.* Pp 22-23 1953.
- <sup>37</sup> WARREN, B. E. AND AVERBACH, B. C., The effect of cold-work distorsion on X-ray patterns. *J. Appl. Phys.*, 1950, 21, 595±599.
- <sup>38</sup> WARREN. B.E. X-ray diffraction. Edit Addison-Wesley. Massassuchets. 1969.
- <sup>39</sup> Delhez, R., and al., Determination of crystalline size and lattice distorsions through X-ray diffraction line profile analysis. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1982, 1-16, 312.
- <sup>40</sup> Liu K.-C., Thomas G., Caballero A., Moya J. S., De Aza S., Mullite formation in kaolinite, a-alumina, *Acta Metall. Mater.* 42, 489-495 (1994)
- <sup>41</sup> Chen C. Y., Lan G. S., Tuan W. H., Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2519-25 (2000)
- <sup>42</sup> Temuujin J. and al., Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 413-421 (2000)
- <sup>43</sup> Liu K.-C., and al, in *Ceramics Todaytomorrow's ceramics*. Edited by P. Vincenzini, pages 177-186 (1991)

## Chapitre VII : Géopolymères

### VII. 1. GENERALITES SUR LES GEOPOLYMERES

Les "géopolymères" sont des matériaux aluminosilicates qui possèdent d'excellentes propriétés physiques et chimiques et une gamme d'applications potentielles variée. L'utilisation des géopolymères en construction et ingénierie pétrolière semble être une voie nouvelle et prometteuse dans le cadre du développement durable et du respect de l'environnement. Scientifiques<sup>1</sup> et industriels<sup>2</sup> s'intéressent à la séquestration du CO<sub>2</sub>, envisagent son stockage en conditions supercritiques dans des gisements de pétrole épuisés. La nécessité de boucher les puits de pétrole épuisés par un matériau résistant dans le temps aux attaques des carbonates acides, éviterait tout risque de fuite et relargage du CO<sub>2</sub>. Les chercheurs<sup>3, 4, 5, 6</sup> se sont plutôt concentrés sur la fabrication de géopolymères en utilisant de la kaolinite ou métakaolinite.

Les géopolymères peuvent être synthétisés en quantité, à bas coût et à partir d'une large variété de matières premières d'aluminosilicates, par simple activation alcaline<sup>5, 7 8, 9, 10, 11</sup>, donnant lieu à une polycondensation et un durcissement dans des conditions voisines de l'ambiante. Ces matériaux sont dépourvus de matières organiques. L'utilisation du kaolin et métakaolin de Tamazert pour la synthèse de géopolymères permettrait de valoriser ce dernier.

### VII.2 COMPOSITION DE BASE DES GEOPOLYMERES

Joseph Davidovits<sup>12, 13</sup>, inventeur et développeur de la géopolymérisation, a créé le terme « Géopolymères » en 1978 pour classer ces matériaux polymères inorganiques, maintenant employés dans de nombreuses applications industrielles. Ce sont des matériaux synthétiques amorphes<sup>13</sup> aux rayons X. Ils sont obtenus par réaction hydrothermale d'aluminosilicate en présence concentrée de silicates alcalins.

Leur classification reste sujette à discussion. En effet, les géopolymères ont tendance à être classés<sup>6, 7, 14</sup> comme des hydrates de silicate au même titre que les CSH (Silicate de Calcium Hydraté) du ciment Portland, en raison de leurs propriétés de résistance mécanique, d'où l'idée de les qualifier de liants alcalins. Pourtant, ils sont plus proches des zéolites et gels d'aluminosilicates alcalins. Ils font partis de la famille des aluminosilicates alcalins de synthèse mais ils représentent à eux seuls une famille de matériaux ayant ses propres caractéristiques comme les verres ou les zéolites. Le terme le plus approprié les décrivant est celui de "polymères inorganiques"<sup>6</sup>.

### VII.2.1 Modèle de DAVIDOVITS

Le modèle de base de DAVIDOVITS est une matrice 3D de Si et Al en coordination tétraédrique liée par des oxygènes. Les alcalins jouent le rôle de contre ions des  $\text{AlO}_2^-$ . Le terme de polysialate a été proposé pour désigner ces polymères<sup>7, 12, 15</sup>. La formule générale d'un géopolymère à base de métakaolin est la suivante :



M : alcalin, p : degré de polycondensation variant de 1 à 32, z : 1, 2 ou 3 et w : quantité d'eau du composite.

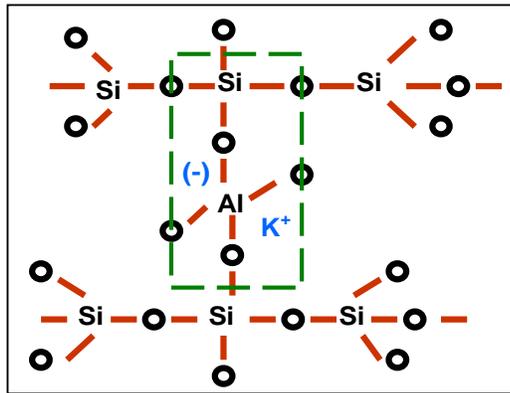


Figure VII.1: Schéma d'un réseau sialate [6].

Les géopolymères sont caractérisés par une succession de tétraèdres  $\text{SiO}_4$  et  $\text{AlO}_4$ , structure polymérique, formant le réseau sialate. (Figure VII.1). La position de l'aluminium comme ion formateur du réseau provoque un déficit de charge qui est compensé par les ions  $M^+$  ( $\text{Na}^+$  ou  $\text{K}^+$ ) dont la présence dans les cavités structurales<sup>16</sup> est essentielle au maintien de la neutralité de la matrice, en équilibrant la charge négative d' $\text{AlO}_4^-$  en coordination 4. Dans ce modèle, le mécanisme supposé de la synthèse géochimique se fait par l'intermédiaire d'oligomères (dimère, trimère) qui constituent les groupements structuraux unitaires formant la structure macromoléculaire tridimensionnelle selon les schémas (figures VII.2 et VII.3) ci-dessous avec  $z=1$  pour PS,  $z=2$  pour PSS,  $z=3$  pour PSDS. Lorsque  $z$  est  $> 3$ , la structure géopolymérique comprend des chaînes polysilicates liées entre elles par le groupement sialate ( $-\text{Si}-\text{O}-\text{Al}-\text{O}$ ).

Dans le modèle de DAVIDOVITS, les ponts  $\text{Al}-\text{O}-\text{Al}$  tels que définis selon la règle de LOEWENSTEIN<sup>16</sup> sont inexistants. Par ailleurs, ce modèle ne tient pas compte de l'alcalin et des molécules d'eau qui, comme dans les zéolites, ont sans doute un rôle déterminant dans la structure. DAVIDOVITS suppose également que lors de la dissolution de l'aluminosilicate, la liaison  $\text{Si}-\text{O}-\text{Al}$  est conservée. D'après les théories actuelles consacrées à la géopolymérisation,

cela n'est pas établi. La structure complexe des géopolymères<sup>17</sup> consiste en fait, en réseaux de composés tridimensionnels de Q unités de divers tétraèdres connectés, SiO4 et AlO4.

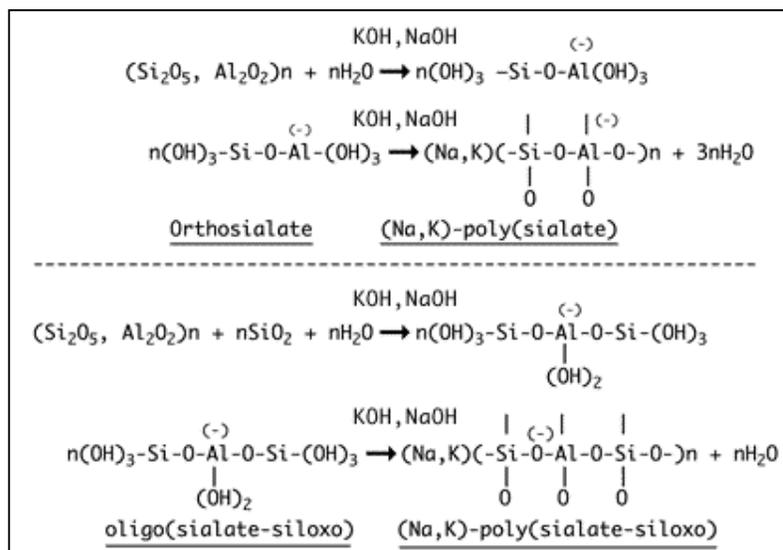


Figure VII.2 : Exemples de polycondensation vers un polysialate et polysialate-siloxo<sup>14</sup>.

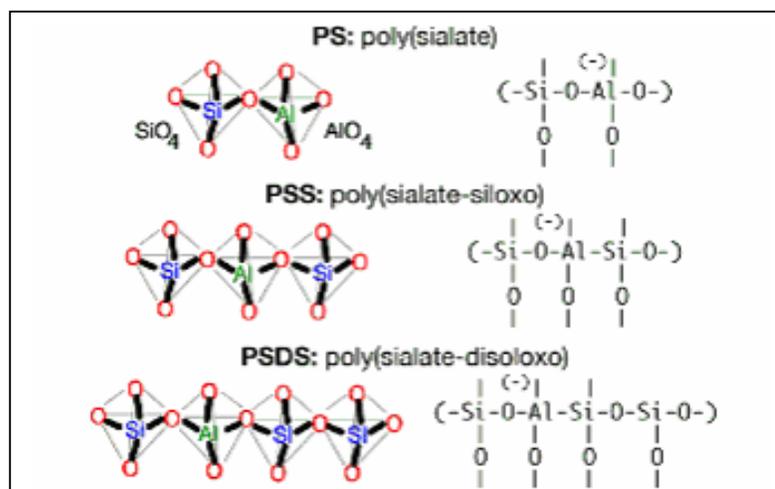


Figure VII.3 : schéma des groupements unitaires Sialates<sup>14</sup>.

La notation  $Q^n(mAl)$ , où  $0 \leq m \leq n \leq 4$ ,  $n$  est le nombre de coordination du centre de silicium et le  $m$  est le nombre de voisins Aluminium, est utilisée pour décrire la connectivité d'un tétraèdre de silicium lié par l'oxygène à l'aluminium et à d'autres centres de silicium. Cette notation décrite par Engelhardt<sup>18</sup>, est utilisée universellement pour caractériser des systèmes aluminosilicates incluant des verres, zéolithes, des gels et des minéraux dans les travaux expérimentaux et de modélisation. Elle est bien adaptée aux géopolymères car elle est flexible et ne tient pas compte du degré d'ordre dans le matériau. IL y a un déplacement de -5 ppm approximatif dans la résonance d'un centre Q4(4Al) avec le remplacement de chaque aluminium par le silicium, avec

Q4(4Al), Q4(3Al), Q4(2Al), Q4(1Al) et Q4(0Al) résonnant respectivement, à environ : -84, -89, -93, -99 et -108 ppm, dans des systèmes aluminosilicate cristallins.

Cependant, la fréquence des sites  $Q^4(mAl)$  change aux plus hautes fréquences dans les matériaux de même structure avec l'augmentation Si/Al en raison de l'effet d'induction sur le voisin le plus proche.<sup>20</sup>. Donc, lors des déconvolutions des spectres de géopolymères, on s'attend à trouver chaque composante  $Q^4(mAl)$  à une fréquence d'autant plus élevée que le rapport Si/Al est grand.

### *VII.2.2 Modèles de structure des géopolymères.*

Deux modèles conceptuels sont présentés dans la littérature : le modèle des analogues aux zéolithes et celui des verres. Cependant, les géopolymères seraient en fait des matériaux métastables situés entre des zéolithes de structures cristallines et des matériaux amorphes de type verre. Leur réseau apparenté à celui de certaines zéolithes diffère de ces dernières par une structure amorphe.

Selon ces modèles, les matériaux géopolymériques tendent donc à passer avec le temps de l'état amorphe à l'état cristallin de zéolite. La différence de ces modèles est basée sur le principe sous-jacent que les phases zéolithes sont présentes lors de la synthèse soit comme nanocristaux soit comme précurseurs de zéolithes<sup>19</sup>. Certains auteurs<sup>5, 19, 20</sup>, ont noté la formation des phases décrites comme semi-cristallines ou polycristallines particulièrement lorsque de la silice non soluble est présente dans la solution d'activation, même si la structure des géopolymères est décrite comme amorphe<sup>13</sup> aux rayons X : dôme centrée vers 15-29° en 2 $\theta$ .

Le modèle conceptuel de verres<sup>14, 15, 21, 22</sup>, repose sur l'apparence amorphe des géopolymères. Mais ce modèle ignore complètement la différence fondamentale qui existe dans la formation des géopolymères et dans celle des verres. En effet, la géopolymérisation implique une réaction de condensation-polymérisation en solution aqueuse d'aluminosilicate alors que la formation des verres est un processus physique de refroidissement d'un liquide fondu, (effet de trempe). L'analogie avec les verres demeure superficielle. Aucune donnée expérimentale n'a prouvé l'existence d'oxygène non-pontant, dans le réseau des matériaux géopolymères même en excès d'alcalins, alors que cela est une caractéristique normale des verres de silicates alcalins.

### *VII.2.3 Caractérisation de la structure des géopolymères*

DAVIDOVITS<sup>3</sup> a été un des premiers à utiliser la RMN pour déterminer la structure de géopolymères. L'ordre à courte portée<sup>15</sup> peut être décrit en tenant compte des 2 ou 3 premiers voisins de l'atome considéré RMN-MAS <sup>29</sup>Si, <sup>27</sup>Al, <sup>23</sup>Na, <sup>17</sup>O, <sup>2</sup>H et <sup>1</sup>H. La figure VII.4 illustre

un schéma de l'ordre proposé par Barbosa<sup>15</sup>. Le réseau géopolymérique montré par RMN MAS <sup>27</sup>Al, contient majoritairement des Al(IV) et des traces d'Al(VI). Les résultats montrent que, pendant la géopolymérisation, les Al(V) et Al(VI) sont convertis en Al(IV) en s'associant à un alcalin pour conserver l'électroneutralité.

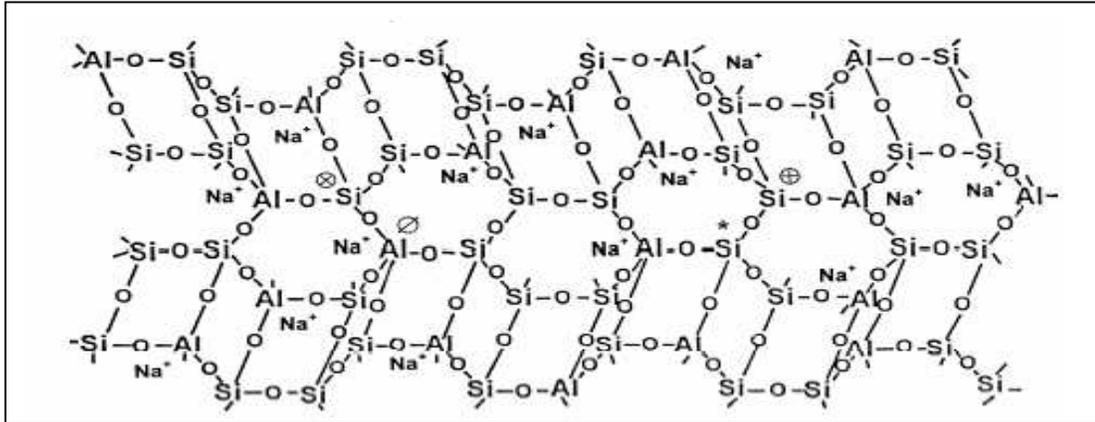


Figure VII.4 : Schéma<sup>15</sup> de l'ordre à courte portée proposé par Barbosa.

La diffraction XRD ne donne aucune information structurale perceptible. Pour explorer la microstructure l'EDX et le MEB (figure VII. 5 en exemple), sont utilisés. La microscopie électronique à transmission (TEM) indique la possibilité de régions nanocristalline dans le gel, mais les conditions dans lesquelles ces phases apparaissent n'ont pas été strictement déterminées<sup>14</sup>. La microstructure dépend des produits sources des aluminosilicates ainsi que du rapport Si/Al. Lorsque ce rapport est inférieur à 1,4 la microstructure apparaît au MEB comme étant composé de particules denses avec des pores larges interconnectés. Pour un rapport supérieur, la microstructure apparaît comme un gel homogène avec des pores très petits. Pour un rapport intermédiaire, on va observer une évolution de la microstructure<sup>21, 23</sup> vers l'aspect d'un gel homogène.

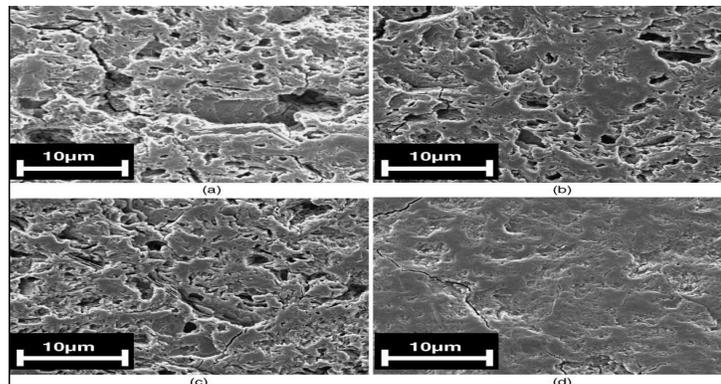


Figure VII.5 : MEB géopolymères<sup>21</sup> : Si/Al = (a) 1.45, (b) 1.50, (c) 1.55 et (d) 1.60

### VII.2.4 Propriétés des matériaux

Pour BAKHAREV<sup>24</sup>, la détérioration des matériaux géopolymériques en milieux très acide (pH<1) est plus lente que pour les ciments ordinaires Portland. Cette détérioration s'effectue par dépolymérisation des aluminosilicates, en libérant dans le milieu de l'acide silicique et en remplaçant le sodium Na dans le réseau par des ions hydronium. Par ailleurs, les petits pores rendent la structure beaucoup plus résistante. Il est apparu que plus le gel aluminosilicate est ordonné, plus la résistance est élevée. La résistance à la compression variant en fonction des rapports Si/Al et de la composition chimique<sup>23, 24</sup>, influe sur la microstructure. La résistance à la rupture atteint un point maximal pour un rapport Si/Al de 1.9 et diminue pour un rapport supérieur, ce qui est du aux matériaux bruts n'ayant pas réagi. Les géopolymères synthétisés<sup>25, 26</sup> avec un mélange d'alcalins semblent avoir une meilleure résistance que ceux avec un seul alcalin. KAPS et BUCHWALD<sup>27</sup> ont montré qu'une résistance maximale à la compression, résultait d'un rapport Al/M=1 (M : alcalin). La formation de carbonate alcalin est liée à un excès d'alcalins<sup>25, 28, 29</sup>.

### VII.3 GEOPOLYMERISATION

La géopolymérisation résulte d'une réaction chimique exothermique entre un aluminosilicate tel le métakaolin et une solution de silicate dans un environnement fortement alcalin<sup>5, 11</sup>. Le mécanisme exact de la géopolymérisation possède des zones d'ombre, à cause notamment de la rapidité de la réaction. La plupart des auteurs<sup>11, 21</sup> s'accorde à dire qu'il s'agirait d'un mécanisme de dissolution des produits bruts utilisé (comme la métakaolinite) suivie d'une polycondensation sous forme de gel.

Les étapes<sup>22</sup> de base de la géopolymérisation impliquent la dissolution des oxydes d'aluminosilicates solides dans la solution MOH (M : métal d'alcalin), la diffusion ou transport de Al et de Si complexes dissous de la surface des particule à l'espace inter-particule, la formation d'une phase de gel résultant de la polymérisation entre solution de silicate supplémentaire et de Al et Si complexes et finalement le raffermisssement de la phase de gel. L'arrangement pour la polycondensation ayant lieu pendant la géopolymérisation de minéraux pourrait être le suivant:



Dans des réactions (1) et (2) la quantité de matière Al-Si utilisé dépend de la taille de particules, la dissolution de matières Al-Si et la concentration de la solution alcaline. La formation du  $[M_x(AlO_2)_x(SiO_2)_y.nMOH.mH_2O]$  gel compte essentiellement sur la dissolution des matières aluminosilicates, tandis que les géopolymères avec une structure amorphe sont formés pendant la réaction (3). Le temps exigé pour la solution d'aluminosilicates pour former un gel continu dépend de la matière première traitant des conditions.

Le mécanisme proposé par Provis<sup>22</sup> est une extension de celui proposé par FAIMON<sup>29</sup> (présenté en annexe). Il fait apparaître que les produits de la réaction incluraient des nanocrystallites de zéolites dans une phase de gel amorphe. La conversion du gel vers la zéolite est en fonction du temps<sup>19,21</sup>. Selon ce modèle, le métakaolin se dissout complètement en monomères de silicates et d'aluminates pour se recombinaison en oligomères d'aluminosilicate.

Les alcalis sont des réactifs et pas des modificateurs de réaction. Il apparaît que le rapport molaire  $SiO_2/M_2O$  dans la solution d'activation est un facteur critique. Il affecte le degré de polymérisation de l'espèce dissoute<sup>5,30</sup>. Lors de la géopolymérisation, les solutions alcalines hydrolysent la matière première l'aluminosilicate, générant des espèces monomères, encore appelés "géomonomère". Ces derniers se polycondensent ensuite pour former des réseaux rigides sous l'action de la chaleur. Les solutions de silicate de sodium ( $SiO_2/Na_2O = 2$ ), précurseur liquide dans le processus de géopolymérisation, se compose de diverses unités de silicates monomères<sup>18</sup> (1Si). Ils sont représentés par les tétraèdres de  $SiO_2$  du type Qm avec trois ou moins d'oxygènes pontants ( $m = 0-3$ ). Le "Q" se rapporte au silicium dans la coordination 4 avec l'oxygène et le "m" indique le nombre de pont oxygène.

Dans le système<sup>6,10</sup> géopolymérique  $Na_2O-SiO_2-Al_2O_3$ , l'addition de métakaolin à la solution de silicate de sodium est accompagnée de la transformation de l'oxygène non pontant du silicate de sodium en un lien sur l'oxygène lié à des atomes de silicium ou d'Al de l'argile. Les cations de Na équilibrent les charges négatives créées par la formation des liaisons Al-O-Si ou celle de l'oxygène non pontant restant. Dans un tel système une grande variété structurale et complexe du réseau existe.

L'objectif dans ce chapitre est la synthèse de géopolymères à base de kaolins et métakaolins, de voir ensuite l'impact des phases secondaires (illites, quartz) existantes sur la texture des géopolymères correspondants comparée à celle obtenue à partir d'une métakaolinite pure. Le comportement hydraulique post synthèse de ces géopolymères est examiné.

## VII.4 MISE EN ŒUVRE

### VII.4.1 critère de sélection des précurseurs

Deux précurseurs sont utilisés, l'un liquide, l'autre en poudre. Les précurseurs doivent être stable dans le temps et ne pas présenter des variations de réactivité tout au long de leur durée de stockage. Le mélange des précurseurs doit former un liquide très fluide afin d'imprégner les charges granulaires. (Figure VII.6). La stabilité du mélange ne doit pas subir d'altération pendant la première heure à température ambiante. (Évolution de la viscosité par exemple). La prise en masse doit être activée par un simple chauffage. Cette réaction s'effectue à des températures inférieures à 70°C. La durée de prise ne devrait pas être trop longue. La proportion massique des constituants des diverses solutions des liquides précurseurs permet de les rassembler dans le ternaire H<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>-Na<sub>2</sub>O. La figure VII.6 illustre ce repérage. Les points associés à ces solutions se trouvent dans la zone ovale grise.

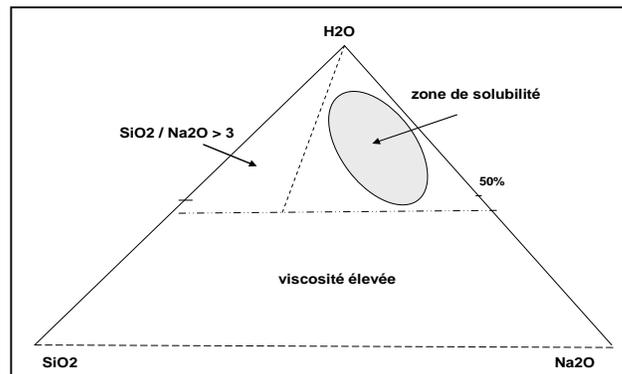


Figure VII.6 : représentation de la zone acceptable des précurseurs liquides

Ce ternaire définit deux zones interdites. La première est due à la composition chimique d'une solution de silicate de sodium. En effet, il est impossible de dépasser le rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O égal à 3. La seconde zone est beaucoup plus importante. Elle correspond à une viscosité trop élevée du fait de la solubilité de la silice. Une frontière expérimentale est fixée à 45% d'eau. Toute la partie basse du ternaire est donc interdite.

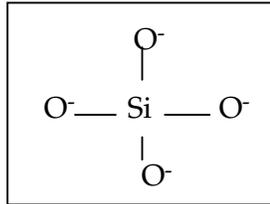
**Ex : pour SiO<sub>2</sub> / Na<sub>2</sub>O = 4 → solution silicate sodium = Gel**

La proportion SiO<sub>2</sub>/M<sub>2</sub>O (M = Na) dans une solution de silicate alcaline affecte le degré de polymérisation<sup>17, 30</sup> de l'espèce dissoute. Les espèces chimiques présentes sont importantes pour sa stabilité. Iler<sup>31</sup> indique la présence de deux espèces chimiques SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> et HSiO<sup>-</sup>.

Plus le rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O décroît, plus les espèces monomériques de silice (Figure VII.7) deviennent majoritaires. Le rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O doit être inférieur à 2, à cause de la forte teneur

en alcalin. La formation de di-silicate est favorisée pour les fortes teneurs en sodium et entraîne des suspensions qui n'entrent pas dans le cadre des critères de nos solutions.

Figure VII.7 : Monomère de silice en solution



Après démoulage, le matériau doit répondre aux impératifs suivants :

- \* monolithe à surface brillante, possédant peu de fissures
- \* pas de décantation de la suspension, mais homogénéité massique
- \* peu de déformations et de retrait pour fidélité de reproduction des formes.
- \* dureté de surface minimale ne permettant pas les rayures à l'angle.

VII.4.2. Matériaux et réactifs

- Deux kaolins sont utilisés comme matières premières, précurseurs solides : le kaolin de Tamazert symbolisé par KF3 et le kaolin pur KF4, fourni par SIGMA-ALDRICH. Les résultats de l'analyse chimique (cf chap III.), couplée à une diffraction de rayons X (figure VII.8), montrent la composition minéralogique inscrite dans le tableau 1.

Tableau 1 : Minéraux et rapport molaire silice/alumine de chacun des kaolins.

KF3 (impureté visible de fer)	KF4 (impureté visible de TiO <sub>2</sub> )
Kaolinite : 70, illite : 20, quartz 10	Kaolinite : 96, quartz 4
MKF3 : 2,48 SiO <sub>2</sub> /1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MKF4 : 2,1 SiO <sub>2</sub> /1 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

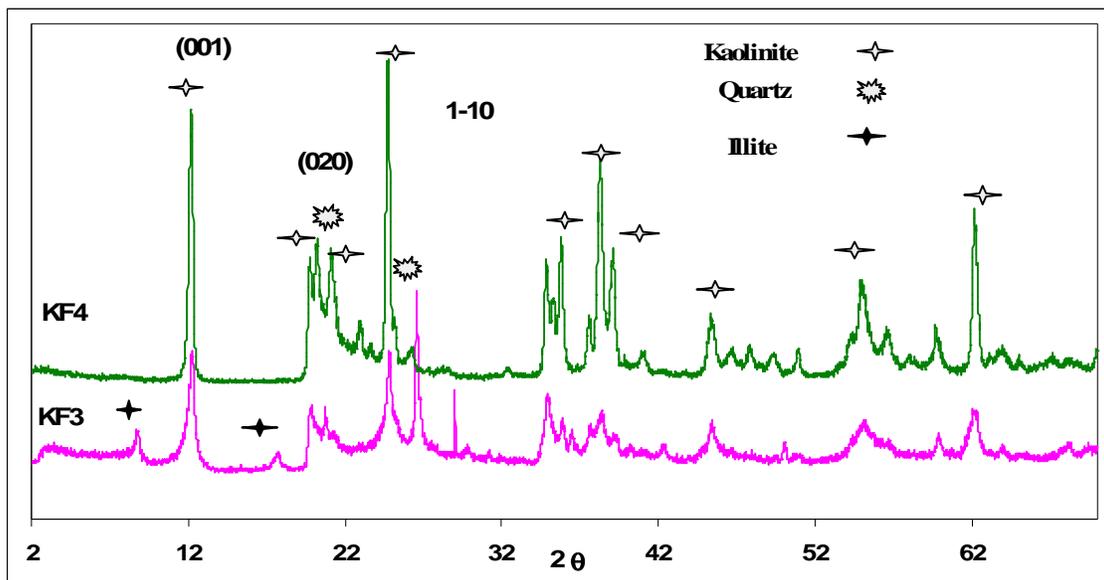


Figure VII.8 : Diagramme de diffraction des kaolins

- Les solutions d'hydroxyde de sodium sont préparées par dissolution de NaOH (Reagent grade à 98% fourni par SIGMA-ALDRICH), dans l'eau, avec tous les conteneurs tenus scellés partout où

c'est possible pour réduire au minimum la contamination par carbonatation atmosphérique. C'est la seule source de Na<sub>2</sub>O. Les solutions de silicate de sodium (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 2), utilisées comme précurseur liquide, se préparent par dissolution de la silice amorphe (40-63 μm) fournie par MERCK, dans les solutions alcalines appropriées sous agitation jusqu'à clair. Un stockage de la solution de 24 heures avant utilisation permet un équilibre.

- Le kaolin KF4 est constitué de kaolinite pure tandis que le kaolin KF3 contient en plus de la kaolinite, des phases secondaires d'illite et de quartz ainsi qu'une petite quantité de fer. Les deux métakaolins respectivement MKF3 et MKF4 sont obtenus après un traitement thermique à 850°C pendant deux heures des deux kaolins. La seule impureté du KF4 est du TiO<sub>2</sub>.
- La figure VII.9 représente les diagrammes X des métakaolins MKF3, MKF4. L'amorphisation de la kaolinite de chaque kaolin y est observée. Le traitement thermique a perturbé l'organisation des kaolins avec le départ des groupements hydroxyyles.

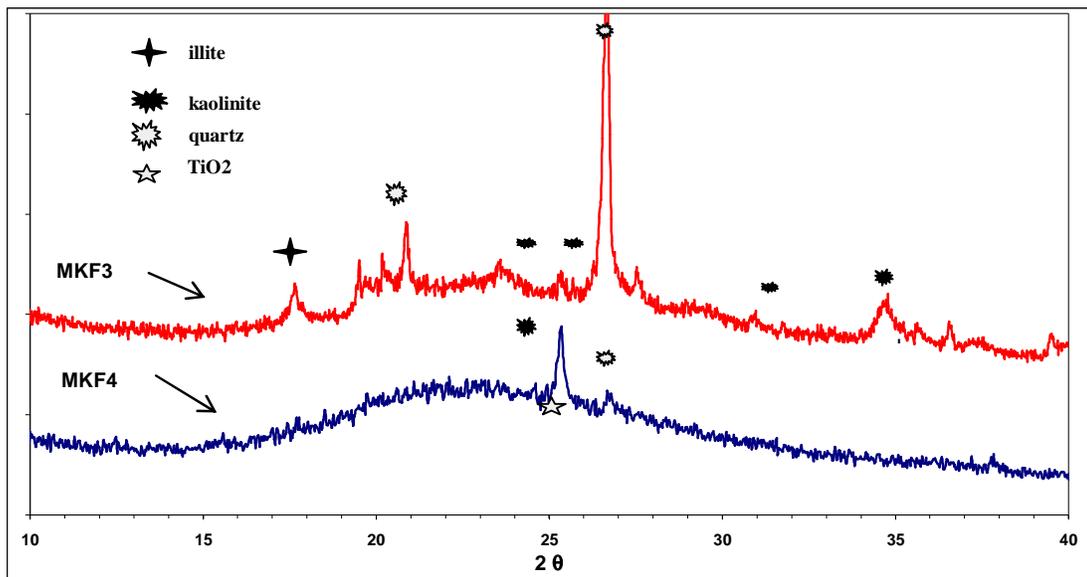
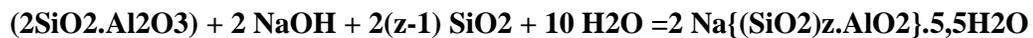


Figure VII.9 : Diagramme X des métakaolins

Le kaolin ainsi déstabilisé offrirait une bonne réactivité vis-à-vis des milieux alcalins<sup>32</sup>. Cependant, des phases cristallines de quartz et d'illite subsistent après traitement thermique de KF3 ainsi que des traces de kaolinite. L'illite étant un aluminosilicate, pourrait intervenir dans la réaction de géopolymérisation. Il serait important de connaître l'influence de ces phases sur la texture de leurs géopolymères par rapport à ceux du MKF4 qui ne contient que de la métakaolinite pure et trace de kaolinite. La résonance magnétique nucléaire du solide outil efficace pour suivre les évolutions structurales de l'argile à l'état amorphe montre les configurations IV, V, et VI pour Al (le site V de Al, particulièrement instable, apparaît dès 500°C) et les configurations Q<sub>m</sub> des sites Si.

**VII.4.3. Conditions / choix de la formulation**

- —→ Choix de NaOH, amène :  $\text{Na}[(\text{SiO}_2)_z \text{AlO}_2] \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$
- La quantité d'eau de rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 11$ , est gardée la même pour tous les préparatifs et la proportion  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à  $\text{Na}_2\text{O}$  est autour de 1:1.
- $\text{Si}/\text{Al} = z$  influe sur le rapport molaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de la solution de silicate alcaline.
- Rapport  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 1$
- Les solutions d'hydroxyde de sodium sont préparées par dissolution dans l'eau, de NaOH (Merck, 99.5 %), avec tous les conteneurs tenus scellés partout où c'est possible pour réduire au minimum la contamination par carbonatation atmosphérique.
- La solution de silicate de sodium se prépare en dissolvant la silice amorphe dans la solution alcaline appropriée sous agitation jusqu'à clair. Le stockage de la solution pour un minimum de 24 heures avant utilisation permet un équilibre pour le silicate.
- Les calculs amenant au choix du rapport  $\text{Si}/\text{Al}$  dans la synthèse du géopolymère sont liés au nombre de moles de silice que contient le métakaolin et déduits de l'équation de la réaction compte tenu des exigences des rapports expérimentaux établis.
- Un exemple d'équation de synthèse à partir de métakaolinite idéale avec/sans silice :



- Tous les échantillons sont préparés à la température ambiante.
- Les rapports  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  varient de 0 à 3, et parallèlement ceux de  $\text{Si}/\text{Al}$  de 1 à 2,5. Les calculs du choix des rapports  $\text{Si}/\text{Al}$  dans la synthèse des géopolymères sont liés au nombre de moles de silice contenues dans les métakaolins.
- La préparation des géopolymères est réalisée en mélangeant mécaniquement à l'hélice rapide, les quantités stœchiométriques du métakaolin et la solution de silicate alcaline.
- La présence d'agglomérats dans le coulis est à proscrire en vertu de l'objectif d'imprégnation.
- Les milieux alcalins favorisent la défloculation des argiles, notamment les ions  $\text{Na}^+$ .
- Les échantillons subissent un traitement à  $50^\circ\text{C}$  et un temps de cure de 24 heures.
- Durant la cure, ils sont gardés dans des moules à l'intérieur d'un conteneur scellé. Ils sont stockés à température ambiante avant les caractérisations.

**VII.5 SYNTHÈSE DES GEOPOLYMERES DERIVES DU KAOLIN KF3**

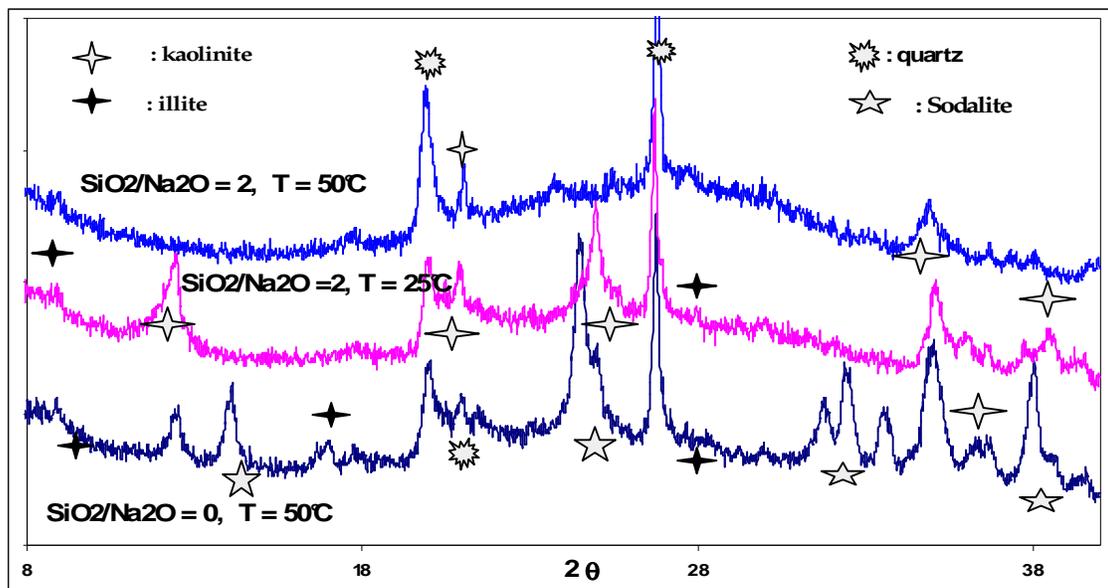
L'activation alcaline du kaolin KF3 est examinée dans ce qui suit. Les géopolymères sont préparés avec un rapport  $\text{Al}/\text{Na} = 1$ , des rapports  $\text{Si}/\text{Al}$  de 1 à 2 et ceux  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  de la solution activateur alcaline variant de 0 à 2. Le tableau VII.2 indique les conditions de synthèse de ces

géopolymères. Les produits obtenus après 24 heures de cure, séchés à l'air sont analysés en diffraction aux rayons X.

**Tableau VII.2 : Rapports molaires utilisés lors des synthèses à bases de kaolins.**

	Source Al	Si/Al	Al/Na	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O
<i>B 27-02</i>	KF3	1,71	1,18	1,7	11
<i>C 27-02</i>	KF3	1,71	1,18	1,7	11
<i>C 5-03</i>	KF3	1	1	0	11
<i>D 5-03</i>	KF3	2	1	2	11

Les phases identifiées par diffraction X sont représentées sur la figure VII.10. La diffraction de rayons X ne donne que des informations limitées en raison de la nature amorphe des géopolymères. Cependant elle a fourni des informations utiles sur les matériaux cristallins<sup>36</sup> observés. Pour ces composés une texture hétérogène est observée par microscopie électronique à balayage sur la figure VII.11 a.



**Figure VII.10 : Diagramme de diffraction des matériaux obtenus avec variation de SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, Si/Al= 1 à partir de KF3.**

Le rapport SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O a eu une importance dans cette synthèse. Le produit de réaction du kaolin KF3 avec la solution de NaOH (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O =0), reste pâteux, de couleur jaune malgré un séjour de 24 heures à 50°C. Il semblerait qu'il n'ait pas eu de géopolymérisation. Des phases cristallines de quartz, de zéolithe la sodalite Na<sub>8</sub>Al<sub>6</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>24</sub>(OH)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, de kaolinite Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> et de l'illite Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub> sont observées dans ce cas. La présence de kaolinite indique que la quantité initialement prévue n'a pas entièrement réagi. La sodalite est produite quand NaOH réagit avec kaolinite selon la réaction<sup>35</sup> :



De précédentes études<sup>36</sup> mentionnent la présence d'hydrosodalite quand la kaolinite ou autre phyllosilicates réagissent à 100 °C, avec une solution NaOH concentrée.

Dans le cas où  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ , c'est-à-dire que la solution activateur est une solution du silicate de sodium, une phase amorphe apparaît. Lorsque le mélange est traité à température ambiante, la phase amorphe aux rayons X est visible, ainsi que de la kaolinite qui n'a pas encore réagi et du quartz. Cependant, la réaction est lente, le temps de cure a duré 48 heures. L'observation au MEB (figure VII.11 b), de ces échantillons montre une structure lamellaire, de gros pores. Ces solides sont de couleur jaune, rayables à l'ongle et friables. En revanche, lorsque ce mélange (où  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2$ ) est exposé à une activation thermique à 50°C, un solide amorphe aux rayons X, de couleur jaune rayable à l'ongle est obtenu. Le dôme caractéristique des géopolymères entre 16 et 35 degrés  $2\theta$  et des traces de kaolinite, d'illite et quartz sont également observées.

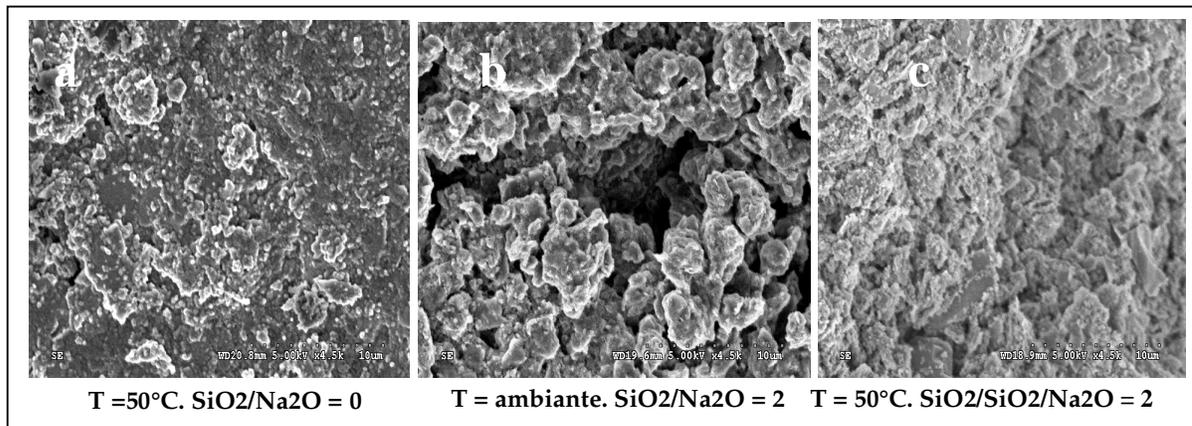


Figure VII.11 :MEB pour Si/ Al= 1 dans KF3.

Le kaolin a montré une basse réactivité. La dissolution de KF3 en milieu alcalin est une étape importante pour activer les surfaces des minéraux qu'il contient. En présence de la solution d'hydroxyde de sodium, seule la formation de zéolithe a eu lieu. Le liquide géopolymérique a été la solution de silicate de sodium nécessaire à la dissolution des minéraux du kaolin. Les interactions entre les minéraux, sources d'Al (kaolinite et illite du kaolin) et la phase de gel obtenu après dissolution pour former le géopolymère exige un temps suffisant du fait de leur faible dissolution, d'où leur basse réactivité. De ce fat, des réactions secondaires ont lieu, limitant la géopolymérisation. La présence de silicate dans la solution activateur apparaît comme importante dans la géopolymérisation. D'après Phair<sup>37</sup>, le sodium de la solution de silicate agit comme un liant, activateur et dispersant, mais les connaissances sur l'étape de la dissolution intervenant dans la géopolymérisation ne sont pas encore clairement<sup>37</sup> établies. Peu de travaux

sur le comportement de la phase de gel et sur l'influence de la nature des matières de départ et leurs concentrations réelles dans la solution lors de sa formation sont réalisés.

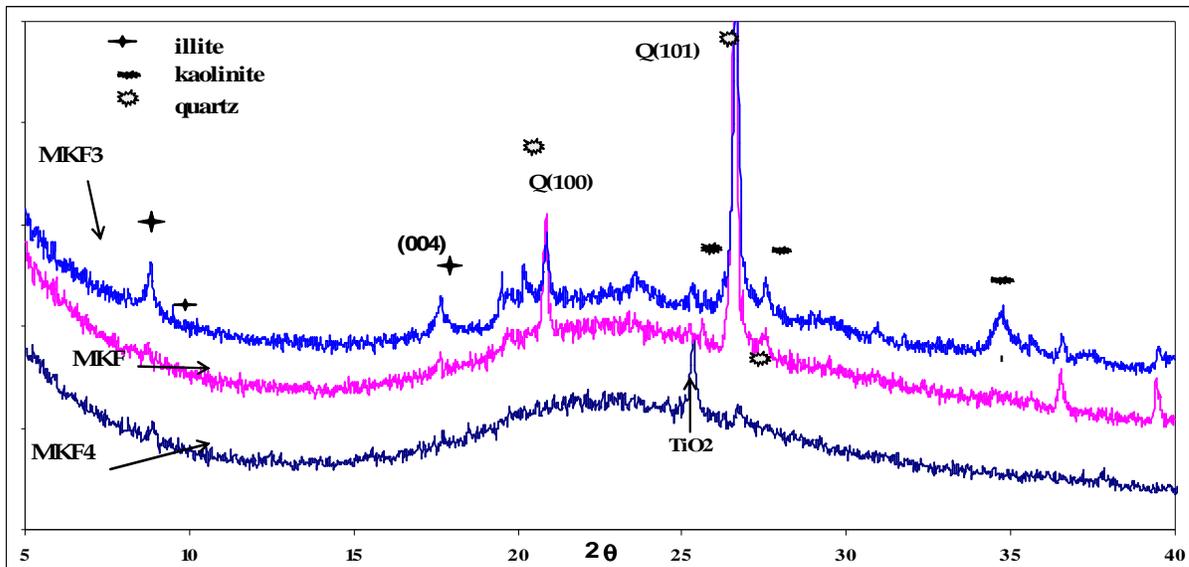
**VII.6. INFLUENCE DES PHASES SECONDAIRES. METAKAOLINS : X/1. SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Il s'agit de réaliser une polycondensation du silicate de sodium avec les métakaolins MKF3, MKF4 et MKF. Les géopolymères à base de ces métakaolins sont symbolisés par G4. Ils sont réalisés avec trois métakaolins ayant des phases minérales différentes. La composition molaire d'une métakaolinite idéale est (2:1) SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Les différents métakaolins contiennent un nombre x de moles de silice pour une mole d'alumine. Le métakaolin MKF est issu d'un kaolin KF contenant 84% de kaolinite, 6% d'illite et 10% de quartz comme le kaolin de Tamazert. Le tableau VII.3, résume le protocole de synthèse des géopolymères G4 :

**Tableaux VII.3 : Précurseurs activateurs de synthèse des G4 :  $NA_1 \{ (SiO)_2 AlO_2 \}_1 . 5,5.H_2O$**

	Si/ Al= 2	Al/Na = 1	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O=11
Métakaolins	MKF3	MKF	MKF4
(x:1) SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(2,48:1) SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(2,50:1) SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(1,95:1) SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	1,45	1,5	1,95
Echantillons	G4-1.	G4-3.	G4-4.

La diffraction X des trois métakaolins représentée sur la figure VII.12 indique les phases observées après l'amorphisation de leur kaolinite. Seul le métakaolin MKF3 contient le plus de phase secondaires : quartz, illite et reste de kaolinite. Le MKF4 est complètement amorphisé. Dans le métakaolin MKF n'apparaît que le quartz comme phase secondaire, après calcination.



**Figure VII.12: Diagramme X de métakaolins contenant des phases secondaires.**

Les métakaolins libèrent les atomes d'aluminium qui viennent former des monomères  $AlO_4^-$ , qui sont en position tétraédrique plus rapidement que les kaolins<sup>22, 30</sup>. Les chaînes tétraédriques des métakaolins peuvent être considérées comme de la silice amorphe, dont la dissolution est accélérée à pH basique<sup>38, 39</sup>. Le cation  $Na^+$  de petite taille, conduit plus facilement à la formation de silicates oligomère (type monomers) plus petits que ceux du  $K^+$ .

### VII.6.1 Analyses des phases obtenues

Trois types de géopolymères sont synthétisés. Les diagrammes de diffraction X révèlent sur la figure VII.13, un réseau amorphe, mis en évidence par le halo de diffraction (dôme) allant de 15 à 35° (2θ).

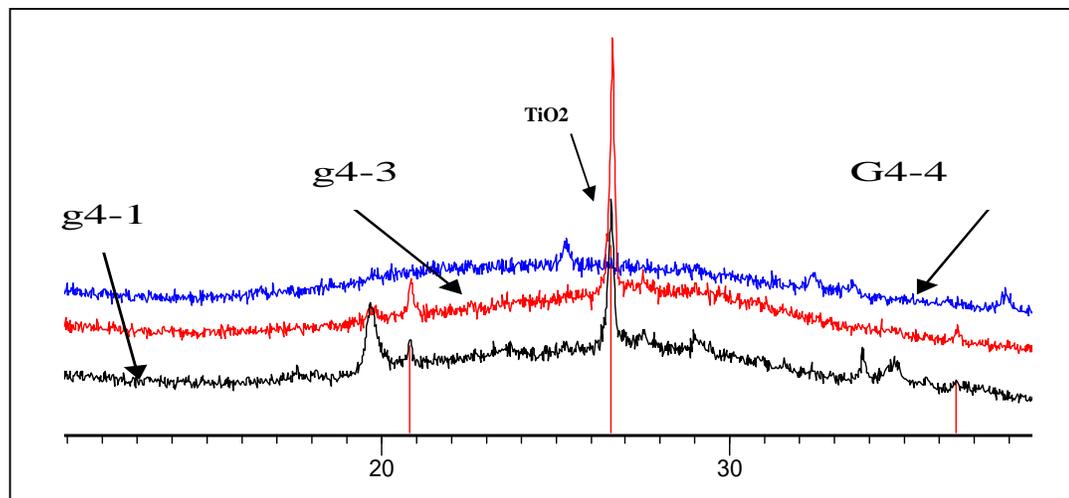


Figure VII.13 : Diagramme X des géopolymères G4

La structure métastable des différents précurseurs en poudre ne donne pas lieu à une cristallisation puisque seules les phases cristallines présentes dans les métakaolins subsistent encore pour certains bien que leur pics soient plus faibles. Ces pics de diffractions sont dus à la présence résiduelle des phases cristallines montrant la présence quartz, celle d'une faible quantité d'illite n'ayant pas réagi surtout pour les G4-1 et G4-3.

Il semble qu'il n'existerait pas un autre ordre cristallin à grande distance pour le reste de la structure. On observe aussi un décalage de la zone caractéristique de l'amorphe vers de plus grandes valeurs de 2θ pour les deux géopolymères issues de métakaolins contenant de l'illite et du quartz. Les phases cristallines incluses dans la matrice géopolymère jouent le rôle de charge.

**VII.6.2 Etude par RMN MAS du solide des géopolymères G4.**

La résonance magnétique nucléaire, appliquée aux éléments aluminium et silicium fait apparaître dans les spectres du silicium 29, une large dispersion de la configuration de cet élément en Q<sub>3</sub> et Q<sub>4</sub> (Tableau VII.4). Tous les spectres sont modélisés à l'aide du logiciel WINFIT, par des composantes Gaussiennes et/ou Lorentziennes. Les contributions caractéristiques du silicium<sup>40</sup> en environnement tétraédrique peuvent être décrites par les unités suivantes (par ordre d'abondance) :

- Les unités<sup>18, 40</sup> Q<sub>4</sub> qui caractérisent un Si en environnement tétraédrique où tous les oxygènes sont pontants. Cette contribution est divisée en deux catégories, les unités Q<sub>4</sub>-4Si qui se situent à -110 ppm et une autre Q<sub>4</sub>-3Si à -108 ppm. Ces deux contributions diffèrent par le second voisin des atomes de silicium, les unités Q<sub>4</sub>-4Si correspondent aux siliciums entourés exclusivement de Si et les unités Q<sub>4</sub>-3Si correspondent aux siliciums entourés par des silicium et un autre élément (Na ou Al)<sup>41</sup>. Quel que soit le géopolymère étudié, les unités Q<sub>4</sub> constituent la contribution majoritaire.

- Les unités<sup>15, 18</sup> Q<sub>3</sub> (-98,5 ppm) caractérisent des siliciums en environnement tétraédrique liés à un oxygène non pontant (ramification de chaînes). La contribution des unités Q<sub>3</sub> est importante pour les géopolymères étudiés.

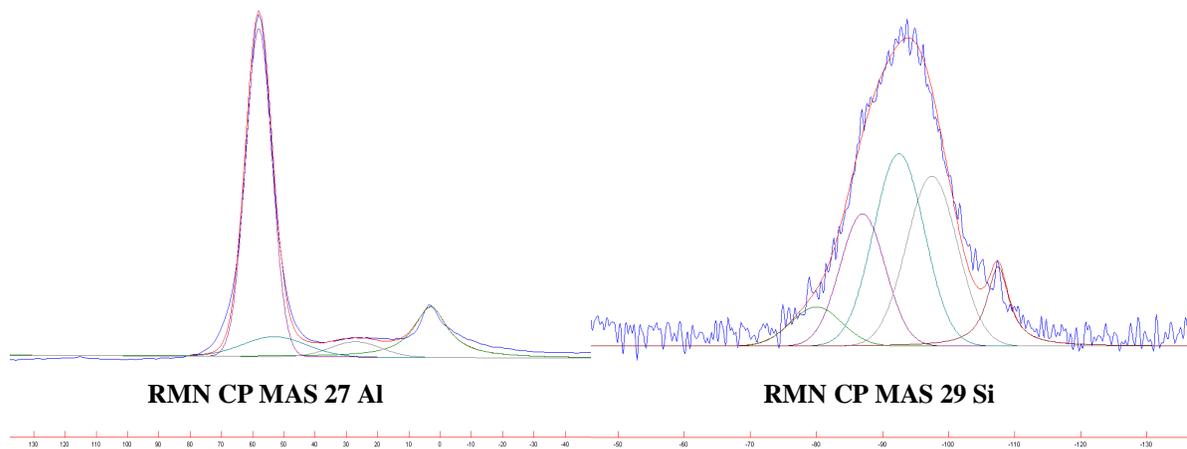
- Les unités<sup>15, 18</sup> Q<sub>2</sub> (-89 ppm) : contribution de ces unités caractéristiques de silicium en environnement tétraédrique à deux oxygènes non pontants (milieu de chaîne).

Les contributions peuvent être également décrites par les unités<sup>40, 44</sup> dans la notation Q<sup>4</sup>(mAl), résumés dans le tableau VII.4

**Tableau VII.4: Déplacements chimiques caractéristiques<sup>40,44</sup> de ces populations.**

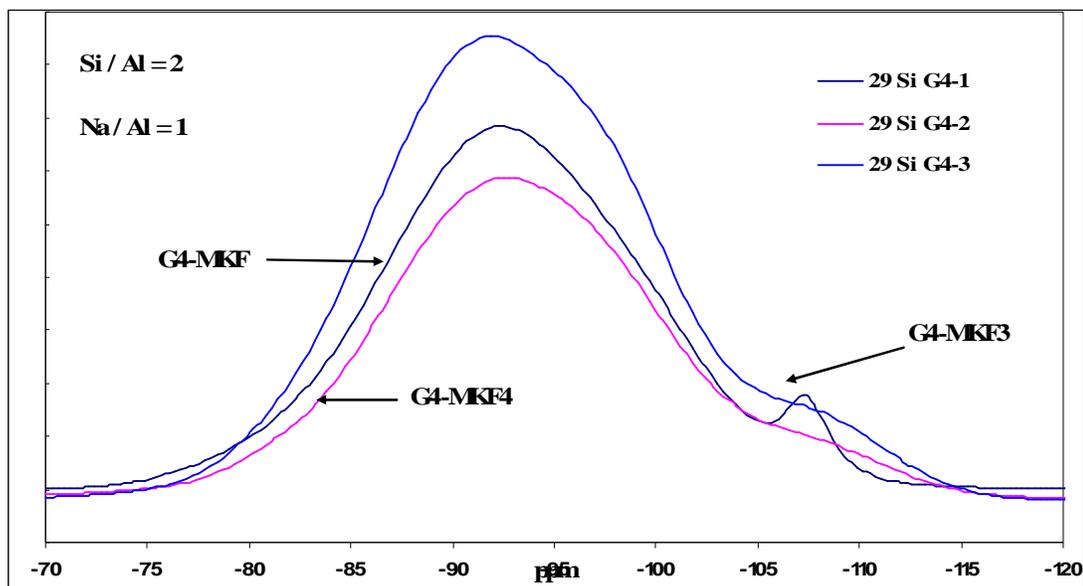
Q <sup>n</sup> (mAl)	Q <sup>4</sup> (4Al)	Q <sup>4</sup> (3Al)	Q <sup>4</sup> (2Al)	Q <sup>4</sup> (1Al)	Q <sup>4</sup> (0Al)
ppm	-84	-89	-93	-99	-108

La figure VII.14 montre un exemple de décompositions spectrales RMN MAS 29Si et 27Al d'un géopolymère G4 obtenu ainsi que le résultat de déconvolution montrant quatre contributions comprises entre -88 et -115 ppm pour Si et trois contributions entre 2 et 60 ppm pour Al.



**Figure VII.14 Décomposition spectrale et déconvolution d'un G4 issu de MKF3:  
RMN CP MAS Al (à gauche) et Si (à droite)**

La figure VII.15 présente un spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  des géopolymère G4. La résonance des métakaolins n'ayant pas réagi présents dans ces géopolymères est supposée être inchangée et contribuer comme composante dans les spectres RMN des matériaux géopolymériques obtenus. Les spectres des géopolymères G4 montrent de larges résonances, centrés de -83 à -108 ppm (antérieurement observées<sup>7</sup>). Trois résonances entre -80 à -100 ppm dans les spectres  $^{29}\text{Si}$  indiquent la présence des phases qui n'ont pas entièrement réagis.<sup>34, 44</sup>. Ces résonances résultent du silicate oligomère qui n'est pas nécessairement liés au gel. Par ailleurs, le bas niveau d'intensité à -100 ppm observés dans tous les échantillons suggère que les composés à Q4 (1Al) présent dans les spectres sont en faibles quantité.



**Figure VII.15 : spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  des géopolymère G4.**

Le spectre expérimental RMN MAS Al 27 obtenu pour les géopolymères G4 ainsi que les modèles mettent en évidence 3 contributions qui sont, par ordre d'abondance (cf figure 16) :

Les unités<sup>15, 42, 43</sup> AlO4 (56 ppm) (54-80) caractéristiques d'aluminiums en environnement tétraédrique qui sont formateurs de réseau. Cette composante est largement majoritaire quel que soit le géopolymère étudié.

- Les unités<sup>43, 34</sup> AlO6 (15,4 ppm) (0-16) caractéristiques d'aluminiums en site octaédrique, jouant le rôle de modificateurs de réseau.

- Les unités<sup>15, 42</sup> AlO5 (34,3 ppm) (25-35) : cette composante est minoritaire pour chacun des géopolymères purs étudiés.

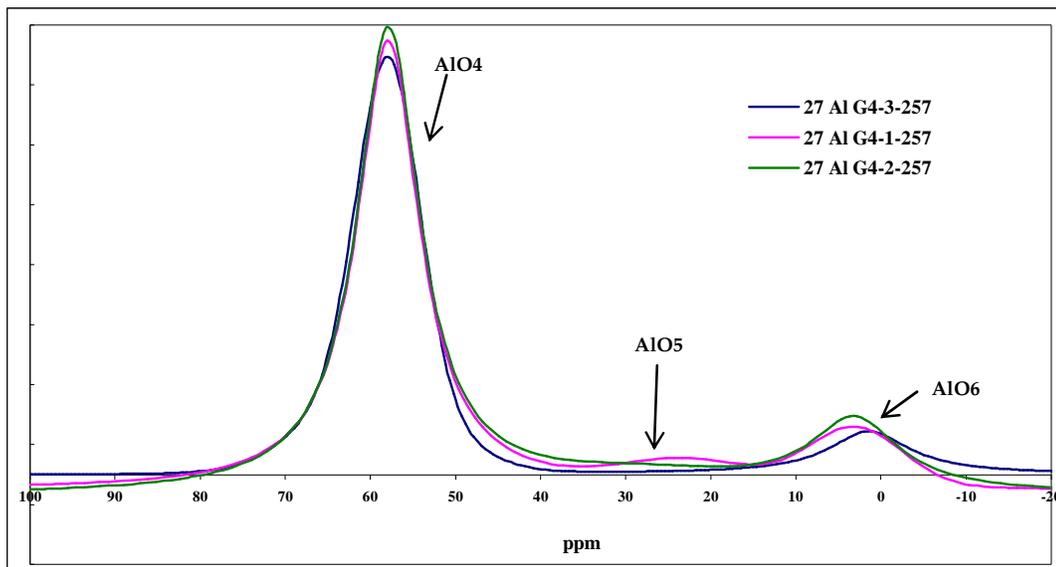
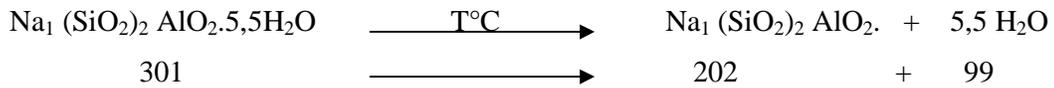


Figure VII.16 : spectre RMN MAS 27 Al des géopolymère G4.

D'après Provis<sup>22</sup> lorsque la quantité de silice augmente le taux de la réaction ayant lieu dans une pâte formant des géopolymères diminue en conséquence. Dans les systèmes de silice élevée, la solidification de la pâte avant l'achèvement de réaction peut aussi avoir lieu. Il devient clair que la proportion des matières de départ influence l'homogénéité de la microstructure des géopolymères.

### VII.6.3 Caractérisation thermique

L'analyse thermique et différentielle des géopolymères G4 obtenus entre 25 et 1000°C, montre deux déshydratations. La figure VII.17 illustre l'ATD/ATG des géopolymères G4. Elle représente l'évolution de la perte de masse liée à un départ d'eau en fonction de la température. Elle met en évidence différentes zones. Les courbes ATD/ATG des autres géopolymères sont identiques, avec les mêmes proportions de perte de masse.



La perte de masse théorique des géopolymères est de 32,89 %. La première de 09 %, vers 50°C-55°C, correspond une perte de masse relative à de l'eau chimisorbée. La seconde dont le maximum de perte de masse de 10%, se situe vers 100°C-102°C, et perdure jusque vers 200°C où elle se stabilise à 32-33%. Cela est conforme à la perte de masse théorique. Aucune autre transformation n'apparaît durant le traitement thermique qui va jusqu'à 1000°C.

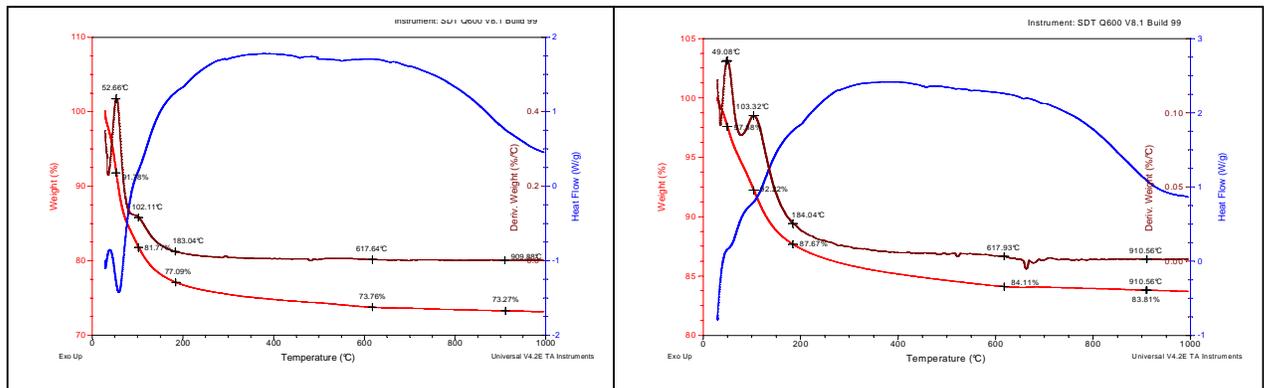


Figure VII.17: ATD-ATG de Géopolymères G4-1 (à gauche) et G4-4 (à droite)

#### VII.6.4 Morphologie des géopolymères

La figure VII.18 présente une micrographie d'une surface de fracture MEB, permettant un examen<sup>23, 25</sup> visuels du matériau montrant des matériaux denses. Elle présente des états de surface des trois matériaux très semblables, relativement lisse avec des arrêtes saillantes et des pores. Ces trois matériaux présentent en surface des pores et des fissures qui sont dues à une perte d'eau. Les géopolymères G4 sont denses et homogènes.

#### VII.6.5 Discussion

Le métakaolin offre une bonne réactivité vis-à-vis des milieux alcalins, du fait des configurations IV, V, et VI de l'aluminium dont le site V est très instable. Ils libèrent rapidement les atomes d'aluminium qui viennent former des monomères qui sont en position tétraédrique. Les chaînes tétraédriques des métakaolins peuvent être considérées comme de la silice amorphe, dont la dissolution est accélérée à pH basique. Il a été prouvé que les matières calcinées, montrent une réactivité plus élevée pendant la géopolymérisation comparées aux matières non calcinées<sup>3, 45</sup>. On peut expliquer cela par le fait que la calcination active les matières en changeant leur état cristallin en structure amorphe. Lors de la géopolymérisation, les solutions alcalines induisent une certaine quantité d'atomes de Si et d'Al de l'aluminosilicate, forment de "geomonomers" dans les solutions puis se polycondensent pour former des réseaux rigides sous l'action de la

chaleur. La présence de phases comme l'illite ou le quartz qui se dissolvent très lentement, renforcent un excès de silice et de sodium non réactif. Dans ces matrices géopolymériques, la formation de structure aluminosilicate est prépondérante, mais l'existence de zones possédant encore la structure du métakaolin (MEB de la figure 17) de départ privilégie la formation de silicate de sodium, à l'extérieur des feuillets à condition que l'alcalin soit en excès.

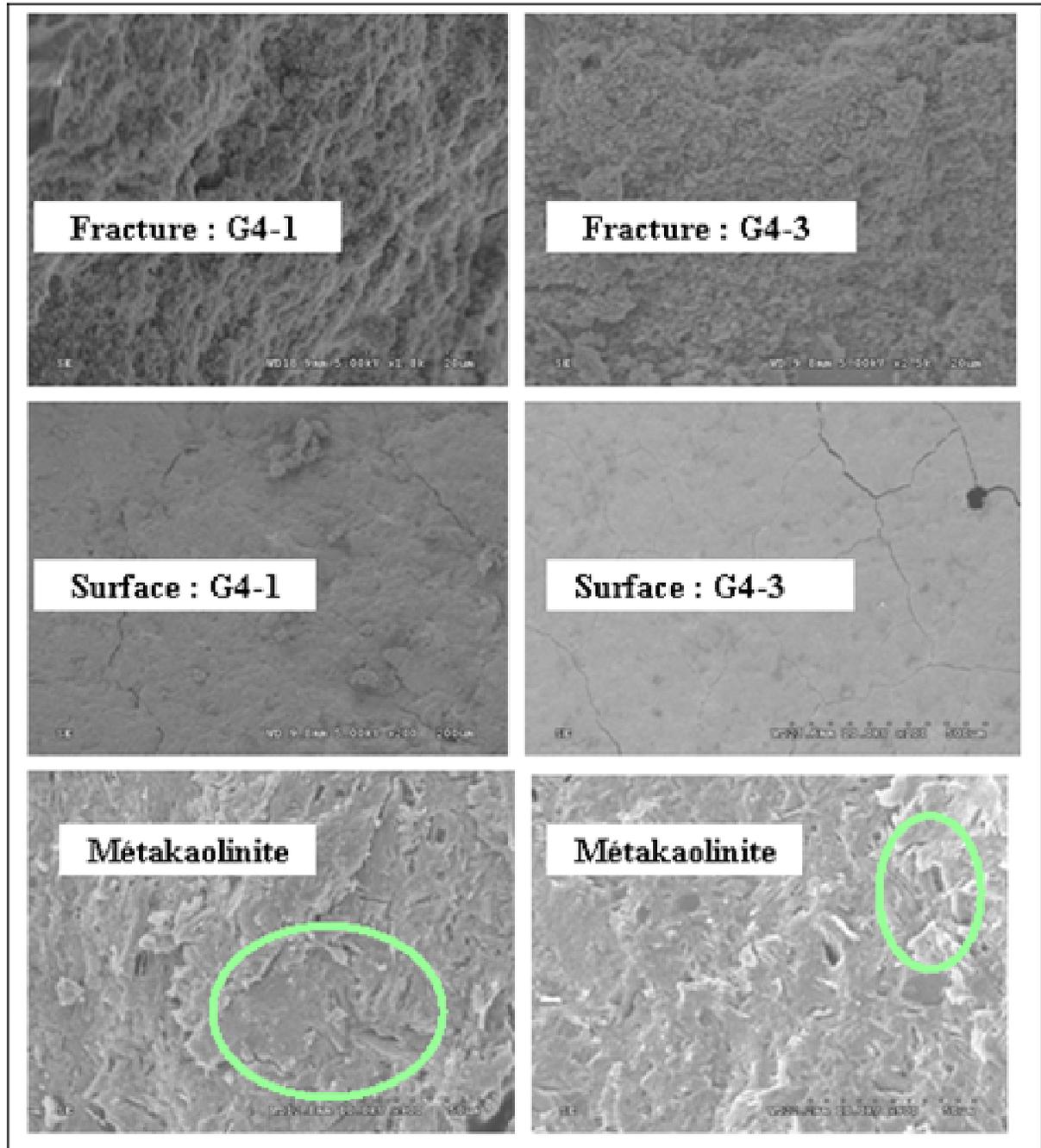


Figure VII.18 : MEB des géopolymères G4.

**VII.7. INFLUENCE DES RAPPORTS Si/AL ET SiO<sub>2</sub>/NA<sub>2</sub>O**

L'investigation porte sur l'influence des rapports Si/AL et SiO<sub>2</sub>/NA<sub>2</sub>O sur la synthèse et la structure des géopolymères obtenus, puis de caractériser les modifications éventuelles de la structure de la matrice géopolymère. Les conditions requises pour différents points de rapports Si/Al divers, sont inscrites sur le tableau VII.5. Les réactions des métakaolins sont examinées avec la solution NaOH seule d'une part, puis avec les solutions aqueuses de silicate de sodium ayant différents rapports molaires SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O, d'autre part.

**Tableau VII.5 : Rapports molaires utilisés pour les différentes synthèses.**

	Source Al	Si/Al	Al/Na	SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/Na <sub>2</sub> O=11
<i>MSZF 20-02</i>	MKF3	1,95	0,9	1,7	11
<i>A 27-02</i>	MKF3	1	1,26	0	11
<i>F 27-02</i>	MKF3	1	1,26	0	11
<i>G 27-02</i>	MKF3	1,95	0,9	1,7	11
<i>A 5-03</i>	MKF3	1	1	0	11
<i>B 5-03</i>	MKF3	2	1	2	11
<i>E 5-03</i>	MKF3	1,76	1	1,52	11
<i>A 13-3</i>	MKF3	2,3	1	2,6	11
<i>B 13-3</i>	MKF3	1,5	1	1	11
<i>E 13-3</i>	MKF	1,5	1	1	11
<i>G 13-3</i>	MKF	2	1	2	11
<i>02-05A</i>	MK4	1	1	0	11
<i>02-05B</i>	MK4	1,08	1	0,16	11
<i>02-05C</i>	MK4	1,16	1	0,33	11
<i>02-05D</i>	MK4	1,25	1	0,5	11
<i>02-05E</i>	MK4	1,33	1	0,66	11
<i>02-05F</i>	MK4	2,16	1	2,33	11
<i>02-05G</i>	MK4	2,4	1	2,66	11
<i>02-05H</i>	MK4	2,5	1	3	11

**VII.1.1 Réaction en présence de NaOH (SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O = 0).**

Lorsque le MKF3 réagit avec une solution de NaOH, il se transforme en zéolite Faujasite-Na (Na<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>.4O<sub>8,8</sub>.6.7 H<sub>2</sub>O). Il n'y a pas de géopolymérisation. Cette observation est illustrée en diffraction X, sur la figure VII.19.

Une couleur rouge est visible dès le contact avec la solution alcaline, du à la présence du fer dans les phases du métakaolin. L'observation au microscope électronique à balayage, (figure VII.20a : surface, VII.20b : fracture), montre une structure poreuse. Il semblerait que la présence de silicate dans la solution d'activation soit importante pour qu'il y ait géopolymérisation.

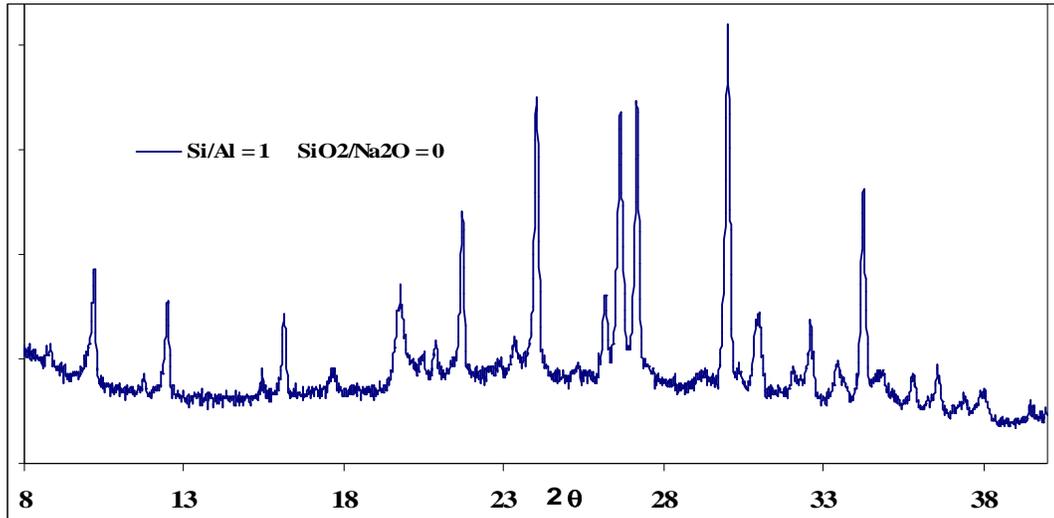


Figure VII.19: Zéolite à base de MKF3.

Le spectre RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  reporté sur la figure V20c, représente un rapport  $\text{Si}/\text{Al}=1$  (sans silice dans la solution d'activation) présente un seul pic à  $-89$  ppm caractéristique d'une zéolite [9]. Les géopolymères ne se sont pas formés. L'apparition de pics de halloysite observé en diffraction X, pour ce produit pose un point d'interrogation sur une éventuelle réhydratation de la métakaolinite dans ce milieu.

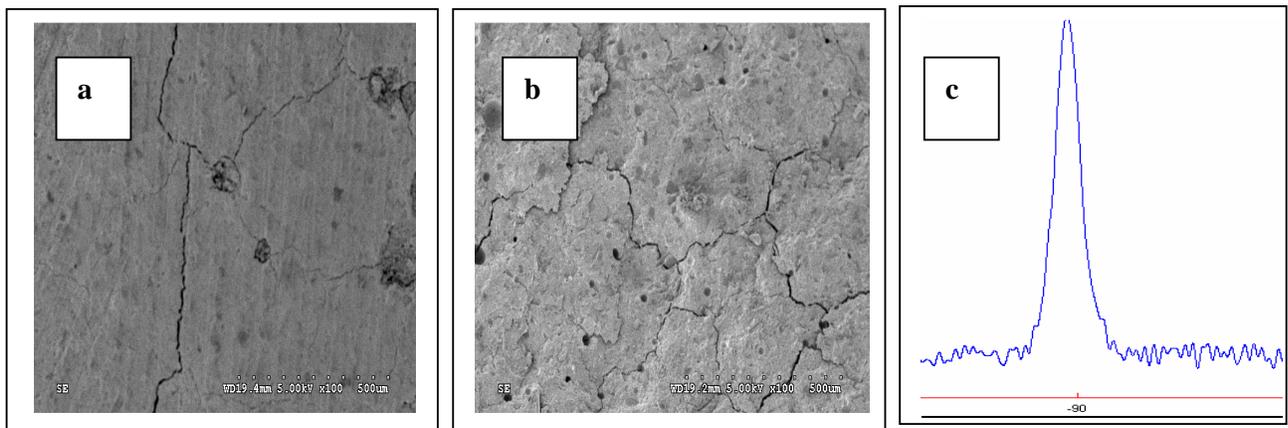


Figure VII.20 : Echantillons à base de MKF3.  $\text{Si}/\text{Al} = 1$  et  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 0$

### VII.7.2 DRX de géopolymères en fonction du rapport Si/Al

Les effets d'une variation des valeurs de Si/Al sont illustrés sur la figure VII.21 pour MKF4 avec  $1 < \text{Si/Al} < 1,2$  et sur la figure VII.22 pour MKF3 avec  $1 < \text{Si/Al} < 2,3$ . La diffraction de rayons X de la figure VII.22 illustre l'apparition de ces phases, pour les  $\text{Si/Al} > 1$ . On y observe que les phases cristallines de types zéolithiques sont concurrencées par une phase amorphe supposée géopolymérique de plus en plus importante à mesure que le rapport augmente. Mais les pics de quartz et des restes d'illite indiquent la présence de ces minéraux. De plus, la présence de zéolite apparaît de plus en plus faible

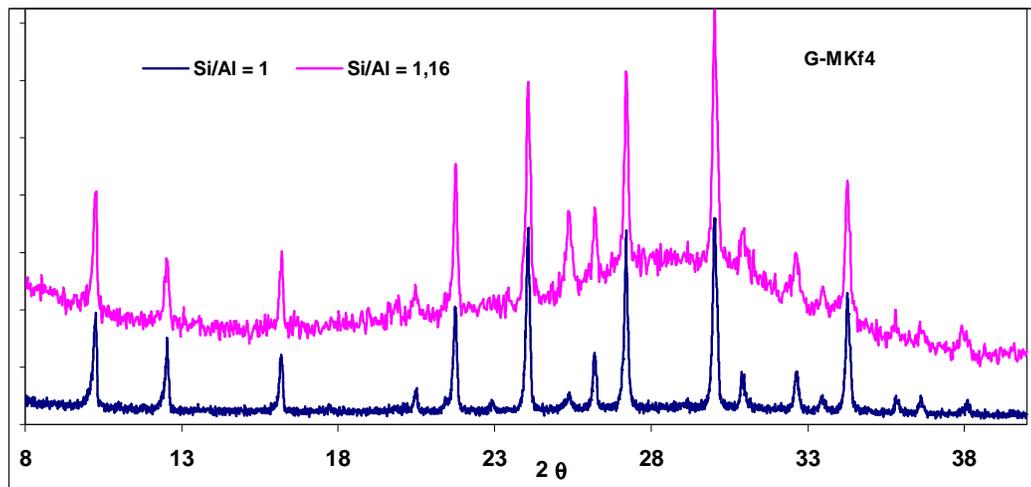


Figure VII.21 : spectres de géopolymères à base de MKF4 à  $\text{Si/Al}=1,08$  et  $1,16$ .

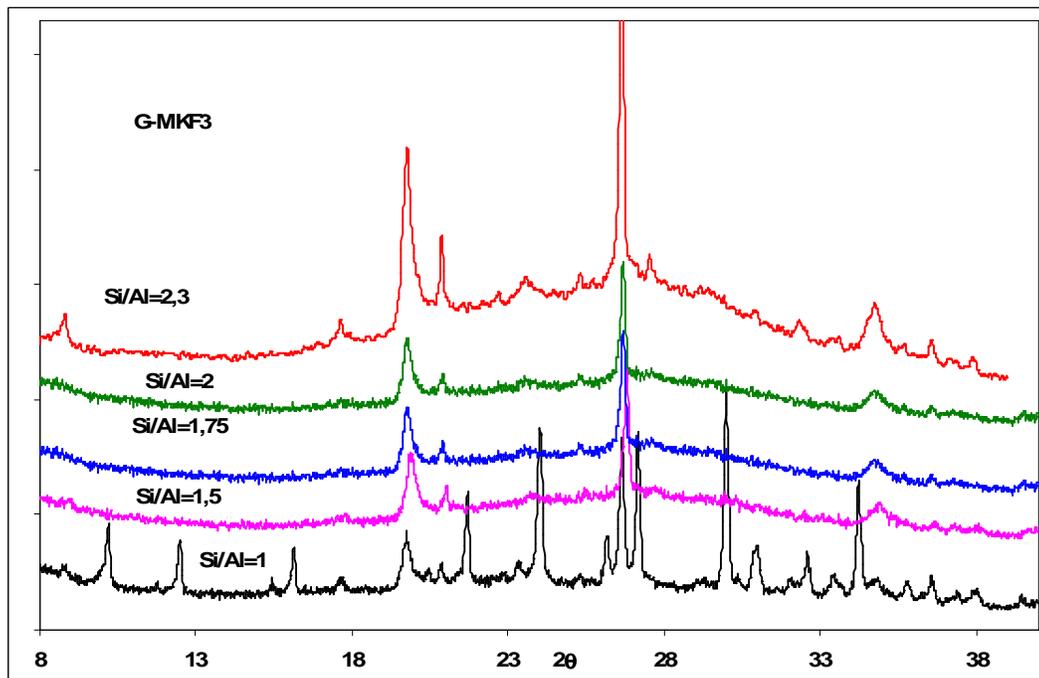


Figure VII.22: DRX des géopolymères G-MKF3 à base de MKF3.

Cependant, pour les rapports  $\text{Si/Al} > 2$ , d'autres pics cristallins accentués apparaissent en plus de la phase amorphe. Ce sont des solides fragiles qui se fissurent dès absorption d'eau. Sur la Figure VII.23, une micrographie MEB représente des échantillons de géopolymères G-MKF3, où l'on voit une structure type lamellaire.

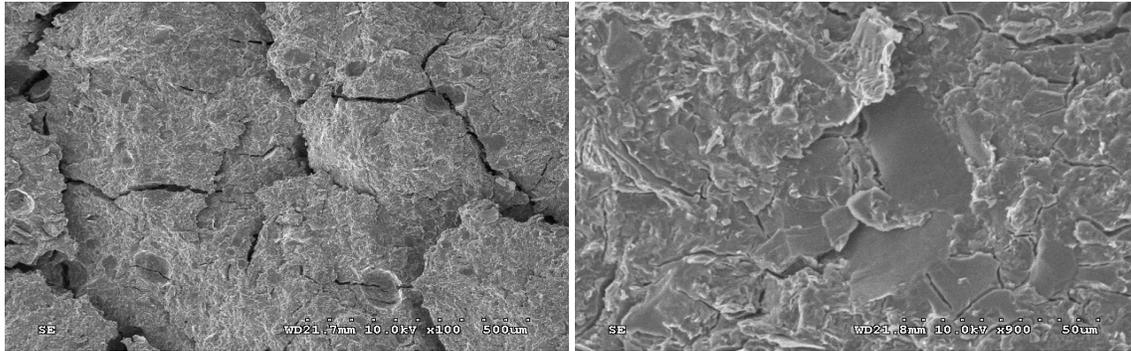


Figure VII.23:  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O} = 2,6$ .  $\text{Si/Al} = 2,3$ .  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O} = 1$  pour G-MKF3

### VII.7. 3 RMN MAS 27Al de géopolymères en fonction du rapport Si/Al

Les spectres RMN MAS 27Al des géopolymères fonction de différents rapports Si/Al, sont représentés sur la figure VII.24. La bande dominante dans ces spectres est située à 59 ppm. Elle est caractéristique de l'espèce Al(IV). Elle ne varie pas de manière significative pour les différents rapports Si/Al. Ceci confirme le fait que la géopolymérisation transforme les Aluminium de configurations octaédriques en Al tétraédriques conformément aux travaux antérieurs<sup>34</sup>. A forts taux de Si/Al, on observe des bandes larges à 28 ppm et 2 ppm qui sont dues respectivement aux espèces Al(V) et Al(VI).

La présence de ces bandes montre qu'à des taux élevés de Si/Al, soit la dissolution du métakaolin n'est plus totale, soit il y a réhydratation et de l'halloysite est formée, observé dans certains échantillons, par DRX. Les résultats montrent aussi que lorsque la quantité de silice est élevée, le taux de la réaction ayant lieu dans une pâte formant des géopolymères diminue. Ceci est en accord avec des travaux<sup>41</sup> disant qu'une grande quantité de silice freine la géopolymérisation.

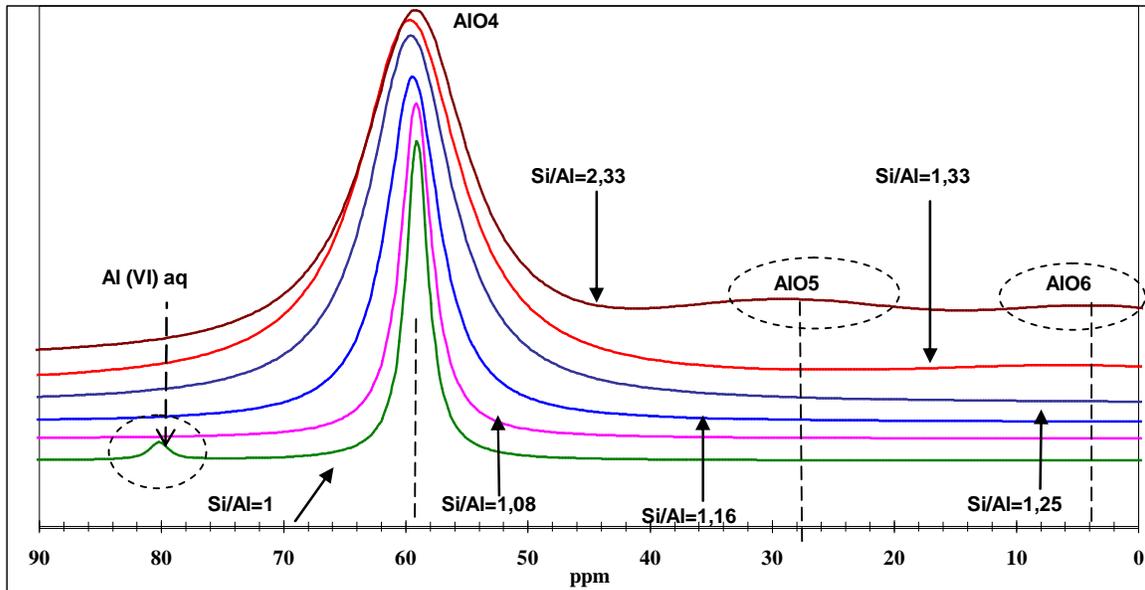


Figure VII.24 : RMN  $^{27}\text{Al}$  de différents rapports  $\text{Si}/\text{Al}$ , d'échantillons G-MKF3

Lorsque les taux  $\text{Si}/\text{Al}$  sont faibles, les spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  présentent une faible bande à 80 ppm. Cette bande correspond aux  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  aqueux<sup>7</sup>, relâchés lors de la dissolution du métakaolin. Cette espèce doit être consommée durant la géopolymérisation. D'après les données de DRX, (cf figure VII.22), certains échantillons contiennent également des phases cristallines de type zéolithiques. Cependant, sur les spectres de RMN MAS  $^{27}\text{Al}$  il est impossible de différencier les Al (IV) d'origine zéolithique des Al (IV) d'origine géopolymérique. La seule certitude c'est la réactivité de l'aluminium dans le métakaolin qui est converti en Al (IV).

#### VII.7.4 RMN MAS $^{29}\text{Si}$ de géopolymères en fonction du rapport $\text{Si}/\text{Al}$

L'analyse quantitative des éléments silicium et aluminium permet d'étudier les modifications structurales induites par la variation du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$  sur la matrice géopolymère. La déconvolution des spectres RMN MAS du silicium indiquant la structure des espèces Q4 (mAl) est employée pour déterminer quantitativement les spéciations, la dépendance à  $\text{Si}/\text{Al}$  et la proportion d'alcalins. Ils peuvent permettre la comparaison de l'ordre dans le réseau des divers systèmes. La figure VII.25 montre deux exemples de décompositions spectrales RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  ainsi que le résultat de déconvolution pour le silicium.

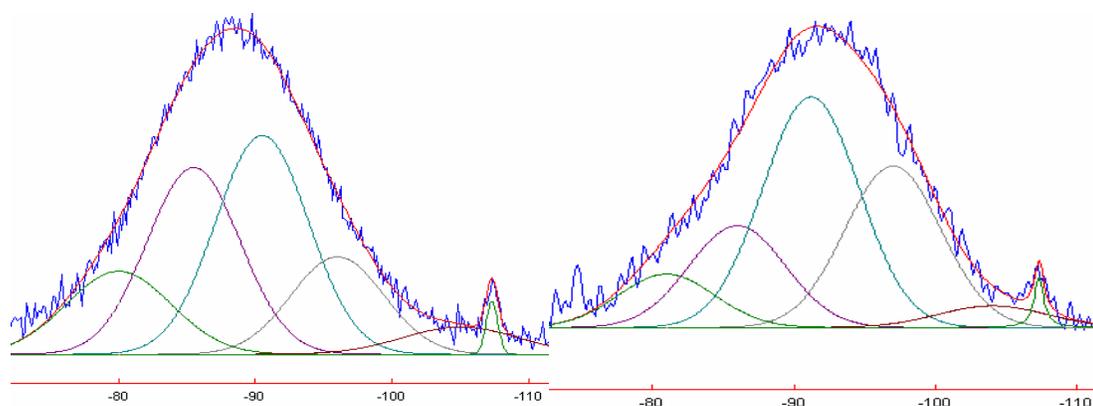


Figure VII. 25 Décomposition spectrale Si/Al=1,5 (gauche) et Si/Al=1,75 (droite)

Les distributions de lien sont limitées à Si-O-Si, Si-O-Al et Al-O-Al dans ces systèmes tétraédriques. En supposant la densité Al-O-Al basse, ce qui est valable pour tous les spécimens à l'exception de ceux dont le rapport est proche de l'unité, le rapport Si/Al d'un spécimen peut être calculé par les distributions de liaison déterminées par RMN utilisant l'équation suivante, où  $I_{Si(mAl)}$  est l'intensité de chaque pic dans les spectres déconvolués  $^{29}Si$ :<sup>20</sup>

$$Si/Al = \frac{\sum_{m=0}^4 I_{Si(mAl)}}{\sum_{m=0}^4 \frac{m}{4} I_{Si(mAl)}}$$

L'équation fournit un contrôle interne de cohérence pour les résultats expérimentaux. La proportion calculé Si/Al, bien que légèrement surestimée quand des liens Al-O-Al sont présents, fournit le moyen d'assurer que la déconvolution est précise en ce qui concerne la composition symbolique.

Les résultats de RMN  $^{29}Si$  des géopolymères reproduits sur la figure VII.26 montrent l'influence du rapport Si/Al compris entre 1,5 et 2,3. Le problème qui se pose lors des décompositions est celui des déplacements chimiques. Selon les études antérieures<sup>25</sup>, ces déplacements chimiques se décalent de quelques ppm vers les hauts champs en fonction du rapport Si/Al. Normalement avec les aires des différents pics, le rapport Si/Al devrait pouvoir être retrouvé<sup>26</sup> mais ce léger décalage des pics, les largeurs à mi-hauteur pouvant également varier ainsi que la supposition d'une distribution statistique engendreront une forte incertitude sur les résultats.

Les spectres sont décomposés pour voir l'évolution des populations en  $Q^4(4Al)$ ,  $Q^4(3Al)$ ,  $Q^4(2Al)$ ,  $Q^4(1Al)$  et  $Q^4(0Al)$ , pour les différents géopolymères. Le quartz garde son état cristallin. Lors de ces décompositions, les déplacements chimiques vont se décaler de quelques ppm vers les hauts champs en fonction du rapport Si/Al. Le centre de gravité des bandes de résonance des spectres de RMN  $^{29}Si$  de ces géopolymères évoluent de -85 à -95 ppm vers les

hauts champs lorsque le rapport Si/Al croit. Cela est attribué au remplacement de l'aluminium comme premier voisin par d'autres noyaux de silicium.

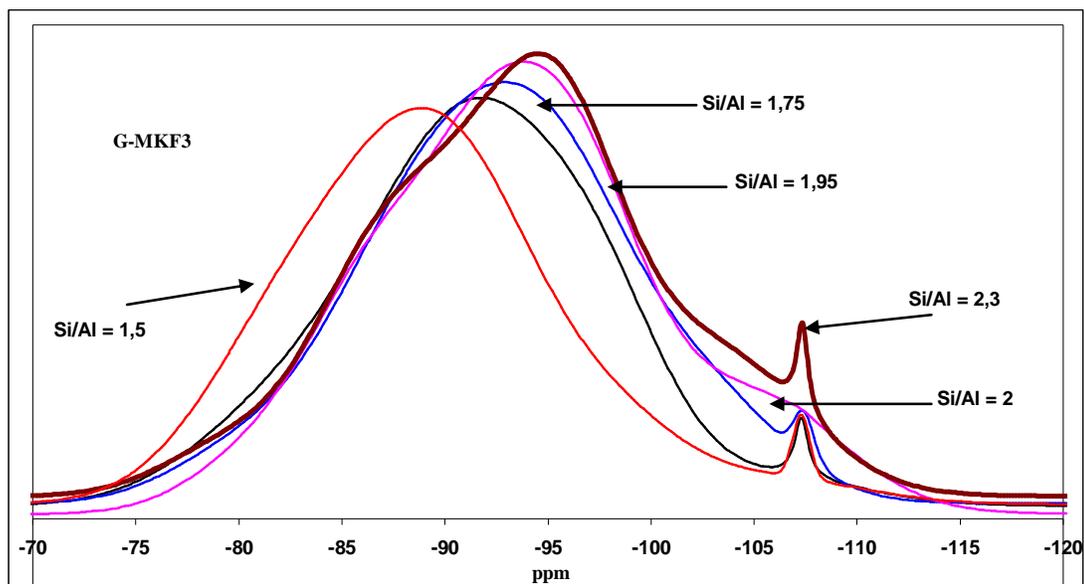


Figure VII.26 : RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  de géopolymères en fonction du rapport Si/Al

Le déplacement apparaissant à  $-107,34$  ppm est celui du quartz du kaolin KF3 utilisé dans la synthèse des géopolymères. Ces résultats concordent à ceux d'études<sup>39, 44</sup> citées. Les tableaux VII.6, VII.7 et VII.8 tiennent compte de ces suppositions.

Tableaux VII.6 : Déplacement des résonances (ppm) selon l'évolution du rapport Si/Al :

Si/Al	$Q^4(4Al)$	$Q^4(3Al)$	$Q^4(2Al)$	$Q^4(1Al)$	$Q^4(0Al)$
1,5	-81,5	-87,5	-92,5	-98	-107
1,75	-81,5	-87,5	-92,5	-98	-107
1,95	-81,5	-87,5	-92,5	-98	-107
2	-81	-87	-92	-97,5	-105,5
2,3	-80	-86	-90,5	-96	-104

Tableaux VII.7 : Prépondérance (%) des populations avec l'évolution du rapport Si/Al :

Si/Al	$Q^4(4Al)$	$Q^4(3Al)$	$Q^4(2Al)$	$Q^4(1Al)$	$Q^4(0Al)$
1,5	16,44	41,33	29	10,29	0,46
1,75	11,78	24,89	36,25	22,65	1,78
1,95	7,81	22,59	34,46	26,85	8,15
2	4,59	19,09	34,12	32,3	9,9
2,3	9,8	16,51	25,29	35,16	12,14

Le centre de gravité des populations évoluent vers les  $Q^4(1Al)$  et les distributions des populations semblent relativement statistiques. Normalement avec les aires des différents pics<sup>18</sup>, le rapport Si/Al devrait pouvoir être retrouvé. Mais ce décalage de pics, plus des largeurs à mi-hauteur pouvant également varier et la supposition d'une distribution statistique engendrent une forte incertitude sur les résultats.

Compte tenu des incertitudes mentionnées avant et excepté le rapport Si/Al=2, les rapports recalculés par les aires donnent des résultats proches des résultats attendus, mais ils sont systématiquement supérieurs. Ceci est peut-être dû au fait que tous les aluminiums n'ont pas réagi.

Pour des taux Si/Al proche de 1, les spectres <sup>29</sup>Si RMN MAS présentent une bande large vers les - 85 ppm, caractéristique des géopolymères, mais également un pic intense à -89 ppm caractéristique de zéolites, (figure VII.20), identifiées en DRX. (Figure VII.21).

**Tableau VII.8 : Comparaison des taux Si/Al introduits et recalculés**

introduit	Recalculé by aires	% Différence
1,5	1,47	2
1,75	1,89	8
1,95	2,27	16
2	2,69	34
2,33	2,65	15

Comparée à celle des géopolymères, l'intensité de la bande des zéolites diminue lorsque le rapport Si/Al augmente, L'échantillon ayant un taux Si/Al=1,33 montre une nette baisse de présence des zéolites. Au niveau des décompositions, les taux Si/Al mesurés diffèrent et sont supérieures de plus de 20% pour les rapports 1,16 et 1,25 mais seulement de 8% pour le rapport 1,33. Comme indiqué dans la Figure 27, l'augmentation du Si/Al dans ces spécimens a abouti à des déplacements de résonance dans les spectres <sup>29</sup>Si aux MAS NMR changeant pour de plus basses fréquences (plus de déplacements chimiques négatifs), attribués au remplacement d'aluminium.

La résonance du silicium<sup>20</sup> est devenue de plus en plus asymétrique (cf Figures VII.25-VII.26 et VII.27) à mesure que le rapport Si/Al augmente ainsi que celui de la largeur à mi hauteur FWHH. Des résonances relativement symétriques de spécimens ayant un Si/Al proche de l'unité, sont attendues pour deux distributions entièrement aléatoires des liaisons<sup>17</sup> Al-O-Al ou Si-O-Si. La croissance observée à plus haut rapport Si/Al est typique de résonances comprenant de larges composantes multiples.

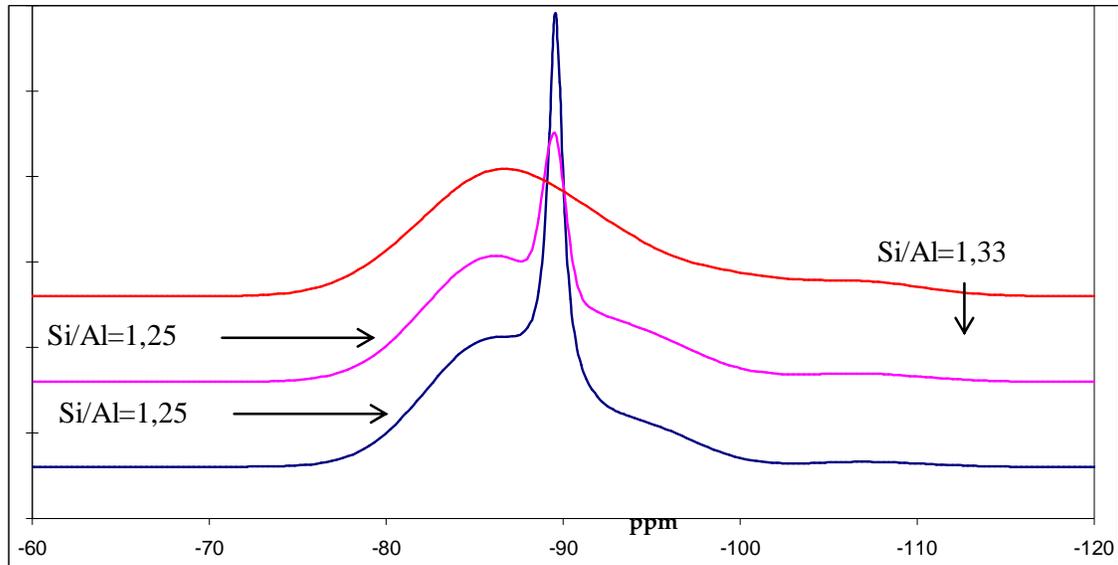


Figure VII.27 : RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  en fonction du rapport Si/Al

**VII.7.5 présence de silicate de sodium dans des géopolymères**

Les spectres RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  de la figure VII.28, présentent des pics caractéristiques [9] des  $\text{Q}^0$ ,  $\text{Q}^1$ ,  $\text{Q}^2$  et  $\text{Q}^3$  des solutions de silicates alcalins<sup>43</sup>, (à -72 ppm, -79 ppm, -88 ppm et -97 ppm) prouvant que toute la silice mais aussi tout le sodium de la solution d'activation n'ont pas totalement réagi. Ces pics sont mêlés avec une large bosse située vers -100 ppm caractéristique de la formation de géopolymères. La décomposition présente plus de variables que pour les précédentes : des pics de silicates alcalins, des pics correspondant aux métakaolins n'ayant pas réagi et ceux à -110 ppm caractéristiques de silice amorphe.

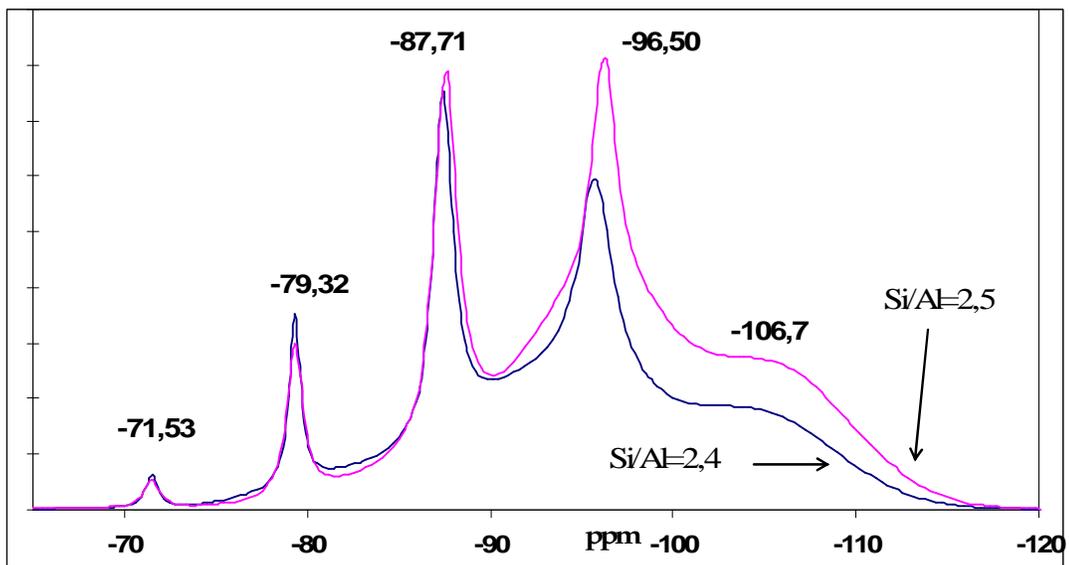


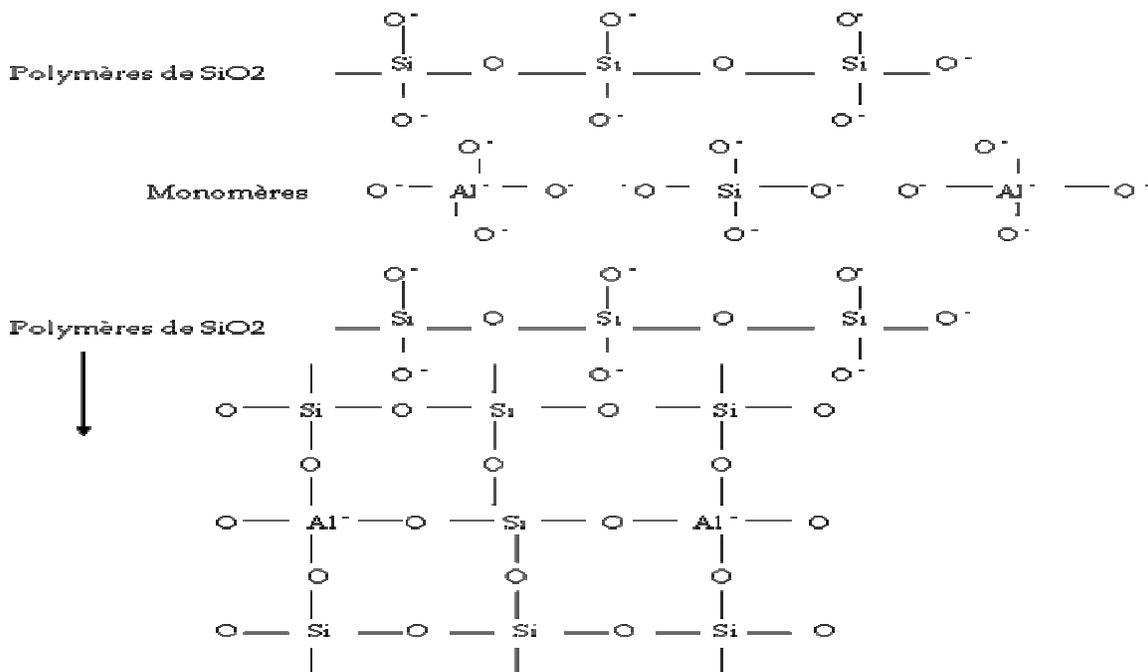
Figure VII.28 : RMN MAS  $^{29}\text{Si}$  en fonction du rapport Si/Al

**VII.8. DISCUSSION**

Les étapes de base de la géopolymérisation impliquent :

- la dissolution des oxydes d'aluminosilicates solides dans la solution de silicate de sodium,
- la diffusion ou transport de Al et de Si complexes dissous de la surface des particules à l'espace inter particule,
- la formation d'une phase de gel résultant de la polymérisation entre solution de silicate supplémentaire et les Al et Si complexes
- finalement le raffermissement de la phase de gel.

Les espèces présentes dans le mélange initial sont les monomères de silicate de sodium provenant de la solution d'activation et les monomères  $Al(OH)_4^-$  aqueux<sup>7</sup> provenant de la dissolution du métakaolin. L'appréciation de l'étape de la dissolution intervenant dans la géopolymérisation n'est pas entièrement claire<sup>44,46</sup>. La proportion  $SiO_2/Na_2O$  dans une solution de silicate alcaline affecte le degré de polymérisation de l'espèce dissoute.  $Na^+$ , de taille petite montre une forte formation de petits silicates oligomères (type monomères). La polymérisation de ces espèces en un réseau tridimensionnel s'opère lentement et s'accélère par chauffage. L'aluminium s'intègre aux polymères de silice en site tétraédrique et capte un alcalin. Cette polymérisation fixe le rapport  $Na_2O/Al_2O_3$  égal à 1. De façon schématique, la réaction peut s'écrire :



Cependant, il devrait exister localement des concentrations de silice. Brady et Brown<sup>47</sup>, ont montré que la formation de silicate dans ce type de solution, vient en compétition avec la

construction de la structure tridimensionnelle d'aluminosilicate. La cristallisation de silicate de sodium a été observée dans des solutions équivalentes de géopolymères. Dans un premier temps, l'aluminium s'intègre dans le réseau des polymères de silice, puis l'assemblage des entités (Si, Al)O<sub>2</sub> s'effectue dans un second temps et entre en compétition avec la formation de silicate de sodium. Ces composés semblent être favorisés par les excès de silice et excès de sodium. La présence de phases comme l'illite ou le quartz qui se dissolvent très lentement, renforcent cet excès de silice et de sodium non réactif. Dans certaines matrices de géopolymères, la formation de structure aluminosilicate est prépondérante, mais l'existence de zones possédant encore la structure du métakaolin de départ privilégie la formation de silicate de sodium, à l'extérieur des feuillets à condition que l'alcalin soit en excès. (Micrographies MEB de la figure VI.18).

L'observation des faciès de fracture des matrices des géopolymères fait apparaître une texture fine malgré la présence de quartz. (Figure VII.29). La texture lamellaire semble subsister légèrement. La microstructure apparaît comme un gel homogène avec des pores plus petits dans le cas des géopolymères G-MKF4, issus de métakaolinite pure.

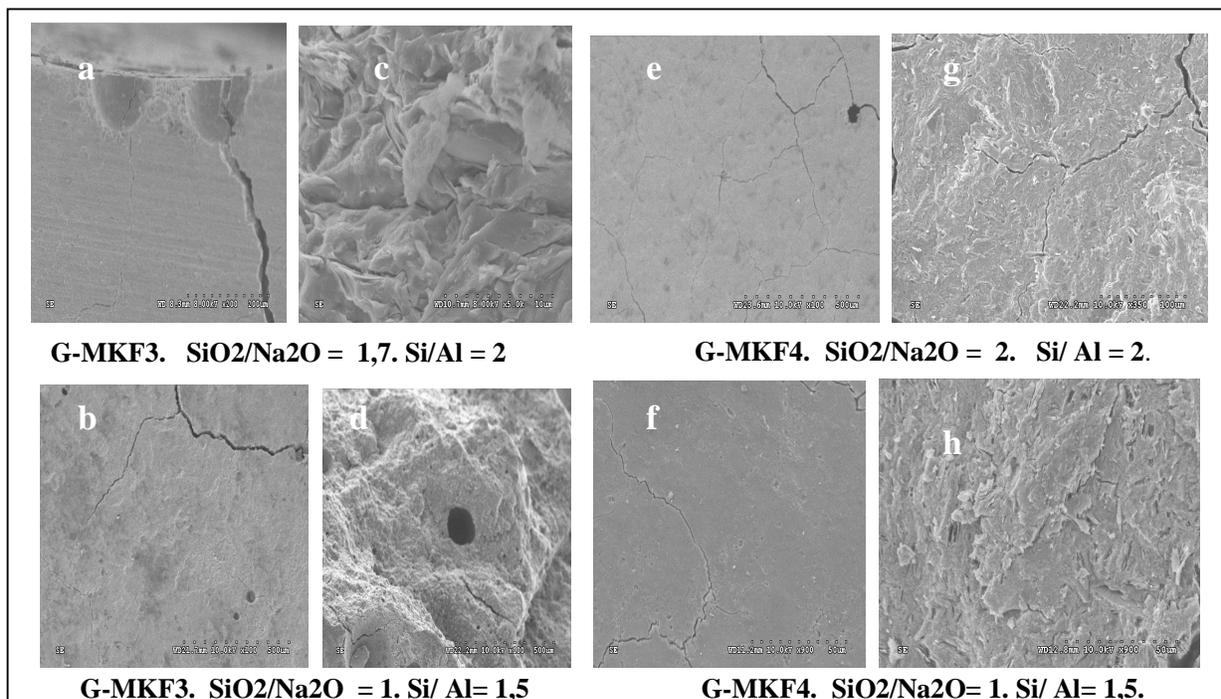


Figure VII.29 : micrographies MEB. Surface : a, b et e, f. Fracture : c,d et g,h

La synthèse du géopolymère se déroule en milieu basique (ajout de NaOH) nécessaire à la polymérisation et la polycondensation totale du matériau. Le milieu de réaction fortement alcalin induit des valeurs de pH élevées pour les géopolymères purs. La réduction de la quantité de

soude initiale ne modifie pas le pH des géopolymères. Les échantillons de ces géopolymères mis dans l'eau perdent du poids du fait de la solubilité du silicate.

La figure VII.30 représente le comportement dans l'eau de ces matériaux. La réaction chimique de prise en masse se fait dans un milieu contenant environ 30% en masse d'eau. Après séchage des échantillons, les pores sont découverts par absorption d'eau après immersions dans de l'eau distillée. Le pH de la solution aqueuse élevé au départ, diminue ensuite. Les géopolymères du métakaolin MKF3 sont tous de couleur rouge due probablement à la présence de fer. Ceux issus du métakaolin MKF4 sont blancs. Les deux types de géopolymères sont des solides durs, ne se rayent pas à l'ongle. Ils possèdent une grande porosité.

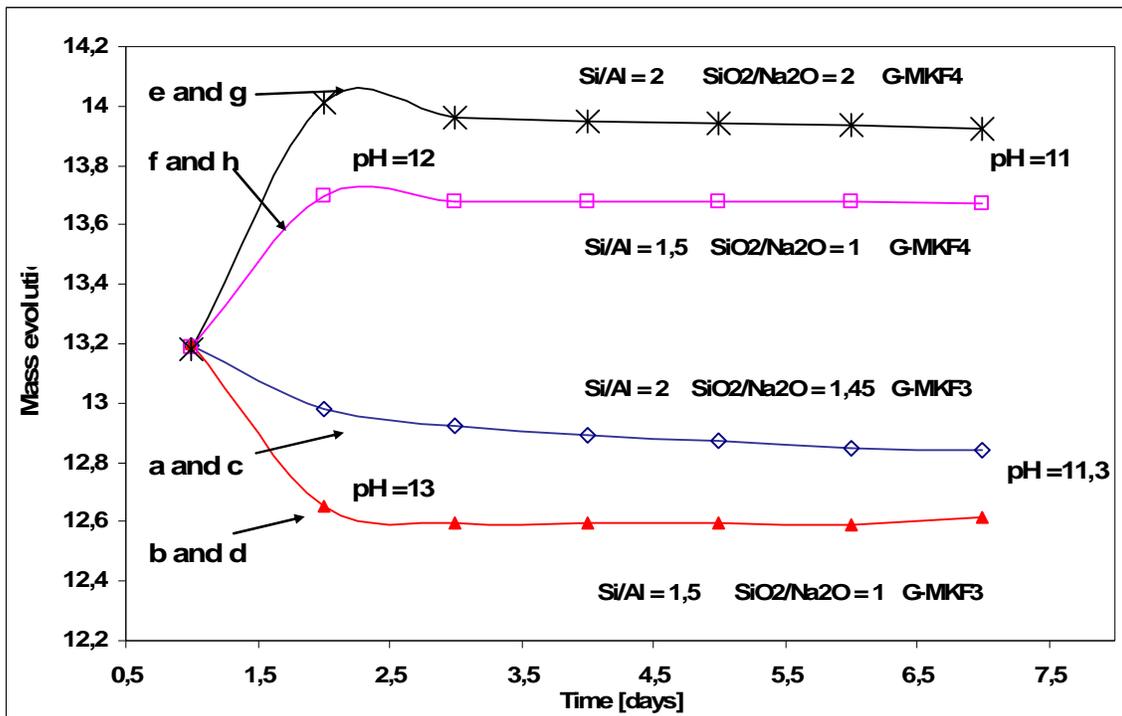


Figure VII.30 : Comportement dans l'eau de géopolymères.

La réaction chimique de prise en masse se fait dans un milieu contenant environ 30% en masse d'eau. Après séchage des échantillons, les pores sont découverts par absorption d'eau après immersions dans de l'eau distillée. Le pH de la solution aqueuse élevé au départ, diminue ensuite.

### VII.9 CONCLUSION

Le métakaolin MKF3 utilisé contient plusieurs phases : du quartz et de la kaolinite et de l'illite source d'aluminosilicate donnant des Al (IV), Al (V) et AL (VI). Les résultats ont permis de dire que, pendant la géopolymérisation, les Al(V) et Al(VI) sont convertis en Al(IV) en s'associant

avec un alcalin pour conserver l'électroneutralité. Mais il resterait toujours un excès d'alcalin et silice ce favoriserait la formation de silicate de sodium. Lors de la dissolution des matières de départ, l'espèce polysialate se formant est libérée des matières de départ d'une façon semblable comme dans la formation de précurseur zéolite. Ensuite, cette dissolution active les surfaces. Mais, La dissolution étant plus lente dans les phases secondaires, cela constitue un freine dans les réactions de liaison qui contribuent à la structure finale des géopolymères.

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR a fournit des informations sur le type des divers tétraèdres  $\text{SiO}_4$  réticulés ainsi que les effets caractéristiques de décalage qui permettent pour déterminer le nombre d'Al tétraédriques reliés par l'intermédiaire des ponts oxygène à un tétraèdre  $\text{SiO}_4$  donné. Le  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR a montré les différents décalages définis parmi les  $\text{AlO}_6$  (coordonnées octaédriques) à 0-16 ppm, les  $\text{AlO}_4$  (coordonnées tétraédriques) à 55-80 ppm et les  $\text{AlO}_5$  (espèces coordonnées quintuples à 25-35 ppm. La réaction de polymérisation a engendré une réorganisation complète du précurseur en poudre. L'aluminium et le silicium obtenus forment un réseau tridimensionnel à partir de tétraèdre uniquement. Les aluminiums pentaédriques et octaédriques disparaissent lors de la réaction chimique en milieu basique. Les alcalins jouent alors le rôle de compensateur de charges au niveau de l'aluminium. Ils se retrouvent ainsi intégrés au réseau solide  $\text{Na}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Une théorie basée sur la compréhension de la chimie des zéolites<sup>46</sup>, postule que la phase géopolymérique consiste en agglomération de nanocrystallites zéolitiques liés ensemble par un gel d'aluminosilicate. Ce concept plausible permet l'interprétation de plusieurs caractéristiques des données expérimentales obtenues.

### VII.8 BIBLIOGRAPHIE

- <sup>1</sup> CAILLY. B. LE THIEZ P. ERGEMAN. Challenge of Geological Storage of CO<sub>2</sub>: A state of the art injection processes and technologies. Oil & gas Science and Technology. Vol 60. n° 3. pp 517-525. 2005.
- <sup>2</sup> LECOLIER. E., ET AL. Durability of oilwell cement pastes aged in H<sub>2</sub>S containing fluids. Society of Petroleum Engineers IADC. SPE paper n° 99 105. Miami US. 2006.
- <sup>3</sup> Christina K. Yip, John L. Provis, Grant C. Lukey and Jannie S.J. van Deventer. Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. Cement and Concrete Composites Volume 30, Issue 10, November 2008, Pages 979-985
- <sup>4</sup> BARBOSA, V.F.F., MACKENZIE, K.J.D., 2003b. Thermal behaviour of inorganic geopolymers and composites derived from sodium polysialate. Materials Research Bulletin 38 (2), 319–331.
- <sup>5</sup> DUXSON, P., et al, 2007b. Effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin-based geopolymers. Colloids and Surfaces A–Physicochemical and Engineering Aspects 292 (1), 8–20.
- <sup>6</sup> DUXSON, P., et al., 2007c. Geopolymer technology: the current state of the art. Journal of Materials Science. 42. 2917–2933.
- <sup>7</sup> Zhang Yunsheng, Sun Wei and Li Zongjin; Preparation and microstructure of K-PSDS geopolymeric binder; Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects Volume 302, Issues 1-3, 20 July 2007, Pages 473-482.

- <sup>8</sup> A. FERNÁNDEZ-JIMÉNEZ, A. PALOMO. Microstructure development of alkali-activated fly ash cement: a descriptive model. *Cement and Concrete Research* 35 (2005) 1204–1209.
- <sup>9</sup> BAKHAREV, T., 2005. Geopolymeric materials prepared using Class F fly ash and elevated temperature curing. *Cement and Concrete Research* 35, 1224–1232.
- <sup>10</sup> A. Fernández-Jiménez, and al. Alkaline activation of metakaolin–fly ash mixtures: Obtain of Zeoceramics and Zeocements. *Microporous and Mesoporous Materials* 108 (2008) 41–49.
- <sup>11</sup> E. Álvarez-Ayuso, and al, Environmental, physical and structural characterisation of géopolymère matrixes synthesised from coal (co-)combustion fly ashes. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 175–183.
- <sup>12</sup> DAVIDOVITS, J. (1979). "Synthesis of new high-temperature geo-polymers for reinforced plastics/composites." *Annual Pacific Technology Conference Technical Displays* 4: 151-154.
- <sup>13</sup> DAVIDOVITS, J. (1988b). Structural characterization of geopolymeric materials with X-ray diffractometry and MAS-NMR spectrometry. *Geopolymer '88 - First European Conference on Soft Mineralurgy*, Compeigne, France, Universite de Technologie de Compeigne.
- <sup>14</sup> YIP, C.K., LUKEY, G.C., VAN DEVENTER, J.S.J., 2005. The coexistence of geopolymeric gel and calcium silicate hydrate at the early stage of alkaline activation. *Cement and Concrete Research* 35 (9), 1688–1697.
- <sup>15</sup> BARBOSA, V.F.F., et al., 2000. Synthesis and characterisation of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers. *International Journal of Inorganic Material* 2 (4), 309–317.
- <sup>16</sup> LOEWENSTEIN, W. (1954). "The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates." *American Mineralogist* 39(1-2): 92-96.
- <sup>17</sup> SINGH, P.S., BASTOW, T., TRIGG, M., 2005. Structural studies of geopolymers by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS-NMR. *Journal of Materials Science* 40, 3951– 3961.
- <sup>18</sup> G. ENGELHARDT, D. MICHEL, *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*, John Wiley & Sons Ltd, 1987.
- <sup>19</sup> PROVIS, J. L., et al. (2005c). "Do geopolymers actually contain nanocrystalline zeolites? A reexamination of existing results." *Chemistry of Materials* 17(12): 3075-3085.
- <sup>20</sup> PETER DUXSON, et al (2005) " <sup>29</sup>Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels" *Langmuir* 2005,21,3028-3036.
- <sup>21</sup> PETER DUXSON, et al (2005) "Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties" *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*. Vol 269, Issues 1-3, Nov 2005.
- <sup>22</sup> J.L. PROVIS AND J.S.J. VAN DEVENTER (2007) « Geopolymerisation kinetics. 2. Reaction kinetic modelling » *Chemical Engineering Science* 62 2318-2329
- <sup>23</sup> DUXSON, P., et al., 2007a. Physical evolution of Na-geopolymer derived from metakaolin up to 1000 °C. *Journal of Materials Science* 42, 3044–3054.
- <sup>24</sup> Kenneth J.D. MacKenzie , Suwittha Komphanchai, Ray Vagana. Formation of inorganic polymers (geopolymers) from 2:1 layer lattice aluminosilicates. *Journal of the European Ceramic Society* 28 (2008) 177–181.
- <sup>25</sup> LEE, W. K. W. AND VAN DEVENTER, J. S. J. (2002c). "The effects of inorganic salt contamination on the strength and durability of geopolymers." *Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects* 211(2-3): 115-126.
- <sup>26</sup> ROWLES, M. AND O'CONNOR, B. (2003). "Chemical optimisation of the compressive strength of aluminosilicate geopolymers synthesised by sodium silicate activation of metakaolinite." *Journal of Materials Chemistry* 13(5): 1161-1165.
- <sup>27</sup> KAPS, C. AND BUCHWALD, A. (2002). *Property controlling influences on the generation of geopolymeric binders based on clay*. *Geopolymers 2002. Turn Potential into Profit*, Melbourne, University of Melbourne.

- <sup>28</sup> Holger Lindgreen, and al. Microstructure engineering of Portland cement pastes and mortars through addition of ultrafine layer silicates. *Cement & Concrete Composites* 30 (2008) 686–699.
- <sup>29</sup> FAIMON. (1996). Oscillatory silicon and aluminum aqueous concentrations during experimental aluminosilicate weathering. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 60(15): 2901-2907.
- <sup>30</sup> SWADDLE, T.W., 2001. Silicate complexes of aluminum(III) in aqueous systems. *Coordination Chemistry Reviews* 219-221, 665–686.
- <sup>31</sup> ILLER the chemistry of silica’’ John Wiley and Sons, New York, 1978.
- <sup>32</sup> D.L. CARROLLA, et al. Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 28 (2005) 31–43.
- <sup>33</sup> MACKENZIE, K. J. D., et al (1985). Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al solid-state nuclear magnetic resonance: I. Metakaolinite." *Journal of the American Ceramic Society* 68(6): 293-297.
- <sup>34</sup> PUYAM S. SINGH, et al. Geopolymer formation processes at room temperature studied by <sup>29</sup>Si and <sup>27</sup>Al MAS-NMR. *Materials Science and Engineering A* 396 (2005) 392–402
- <sup>35</sup> KOMNITSAS, K., ZAHARAKI, D., PERDIKATIS, V., 2007. Geopolymerisation of low calcium ferronickel slags. *Journal of Materials Science* 42, 3073–3082.
- <sup>36</sup> DOMBROWSKI, K., BUCHWALD, A., WEIL, M., 2007. The influence of calcium content on the structure and thermal performance of fly ash based geopolymers. *Journal of Materials Science* 42, 3033–3043.
- <sup>37</sup> PHAIR, J.W., VAN DEVENTER, J.S.J., 2001. Effect of silicate activator pH on the leaching and material characteristics of waste-based inorganic polymers. *Minerals Engineering* 14 (3), 289–304.
- <sup>38</sup> G.S. WIRTH – J. M. GIESKES. ‘‘The initial kinetic of the dissolution of vitreous in aqueous media’’ *Journal of colloid and interface science*, 68, pp 492, 1979.).
- <sup>39</sup> Phair, J.W., Van Deventer, J.S.J., 2002. Effect of the silicate activator pH on the microstructural characteristics of waste-based geopolymers. *International Journal of Mineral Processing* 66 (1–4), 121–143.
- <sup>40</sup> DUPREE R., et al., Magic angle spinning NMR of alkali alumino silicate glasses, *J. Of Non-Chrys. Solids* (112), 1989, 111
- <sup>41</sup> SEN S. AND YOUNGMAN R.E., NMR study of Q speciation and connectivity of K<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> glasses with high silicate content, *J. Of Non-Chrys. Solids* (331), 2003,
- <sup>42</sup> YASUI I., HAGIHARA H. AND ARAI Y., Glass formation in the system AlF<sub>3</sub>-BaF<sub>2</sub>-CaF<sub>2</sub> and properties of these glasses, *Mat. Sci. Forum* (32), 1988, 173
- <sup>43</sup> BELKEBIR A., et al., Structural characterisation of glassy phases in the system Na<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> by MAS and solution NMR, EXAFS and vibrational spectroscopy, *Spec. Acta Part A* (55), 1999, 1323
- <sup>44</sup> PETER DUXSON, et al (2005) ‘‘<sup>29</sup>Si NMR study of structural ordering in aluminosilicate geopolymer gels’’ *Langmuir* 2005,21,3028-3036.
- <sup>45</sup> PALOMO, A., GRUTZECK, M. W. AND BLANCO, M. T. (1999b). "Alkali-activated fly ashes – A cement for the future." *Cement and Concrete Research* 29(8): 1323-1329.
- <sup>46</sup> RAHIER, H., et al., 2007. Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers. *Journal of Materials Science* 42, 2982–2996.
- <sup>47</sup> A P BRADY, A G BROWN, ‘‘the polymerisation of the aqueous potassium silicate solution’’ *J colloid science*, 8, pp 252, 1953).

---

## CONCLUSION

Les travaux présentés dans ce mémoire décrivent l'ensemble des processus impliqués dans la transformation du kaolin de Tamazert traité jusqu'à 1400°C avec des rampes de montées en température comprises entre 5 et 20°C/min. La caractérisation des phases minérales présentes dans ce kaolin a permis de détailler des caractéristiques structurales essentielles de ses minéraux majoritaires. La comparaison avec des minéraux de référence a conduit à identifier la présence d'une kaolinite mal cristallisée et d'un mica de type illite. A partir de l'analyse chimique globale et des caractérisations structurales, la composition minéralogique a pu être établie comme étant 70% en masse de kaolinite, 20% d'illite et 10% de quartz. Les autres minéraux et composés minoritaires sont présents en quantité non significative.

Au cours du traitement thermique du kaolin, jusqu'à 1000°C, les minéraux majoritaires subissent des transformations. L'étape de déshydroxylation de la kaolinite (400-700°C), entraîne un phénomène de désordre au niveau du métakaolin formé. Le phénomène exothermique qui accompagne la réorganisation structurale est observé vers 986°C. La quantité de mullite formée au cours de cette transformation est indépendante de la vitesse du traitement. Cet effet pourrait être lié à une modification de la cinétique des mécanismes de diffusion de l'aluminium ou du silicium dans les phases dérivées de la kaolinite.

Les impuretés pouvant avoir une influence sur les transformations du kaolin, l'évolution de l'environnement chimique et structural du fer est caractérisée, par spectrométrie Mossbauer. Au cours du chauffage, le fer contenu dans la structure de l'illite évolue vers une phase hématite et vers du Fe<sup>III</sup> combiné, surtout localisé en site octaédrique. Le Fe<sup>II</sup> initialement présent dans l'illite disparaît entre 700 et 800°C. Au-dessus de 800°C, le fer combiné est distribué dans la phase amorphe résultant de la transformation de la kaolinite.

L'analyse du retrait des échantillons du kaolin a permis de distinguer plusieurs étapes entre 900 et 1250°C. La texturation des échantillons, induite par la méthode de mise en forme utilisée, a permis de montrer que ce retrait est anisotrope. Il est nettement plus important dans la direction perpendiculaire au plan des feuillets de la kaolinite initiale que dans la direction parallèle. Une première densification intervient entre 920 et 1000°C. Même si elle commence avant le phénomène exothermique, elle est liée à la réorganisation structurale du métakaolin.

Le retrait associé est d'autant plus important que la vitesse de traitement est élevée. Entre 1000 et 1150°C, la densification se poursuit. Son amplitude est alors indépendante de la vitesse de traitement. Ce frittage devrait être régi par la diffusion aux interfaces solide/solide ou par un flux visqueux. Au-dessus de 1150°C, le retrait devient très rapide. Il correspond à la coexistence d'une densification et d'un phénomène de fluage. Il résulte de la présence d'une phase liquide qui constitue une phase intergranulaire au-dessus de 1190°C. Les caractéristiques du liquide formé sont très dépendantes de la cinétique de traitement comme en atteste l'augmentation du fluage avec la vitesse de traitement.

La transformation du métakaolin observée vers 986°C s'accompagne de la formation de germes de mullite, sans passage par une phase spinelle. Une vitesse de traitement élevée favorise la formation de la mullite au sein des produits de transformation de la kaolinite aux températures inférieures à 1150°C. Le caractère essentiellement anisotrope des aiguilles de mullite a été observé. Il a été montré que le nombre des aiguilles formées diminue quand la vitesse de traitement augmente. Cet effet est largement compensé par une croissance bien plus importante de leur taille. Le volume de maille et la teneur en alumine de la mullite formée en absence de liquide sont plus élevés pour des traitements rapides que pour les montées en température lentes. Les caractéristiques de la mullite obtenue pendant un chauffage rapide (20°C/min) sont très proches de celles observées après un très long palier à 1100°C. L'ensemble des comportements observés semblent indiquer que les traitements rapides favorisent le désordre dans le métakaolin, amplifient le retrait associé à sa transformation.

L'étude a montré que le comportement du kaolin durant la montée en température, est essentiellement régi par l'évolution de la kaolinite jusque vers 1100°C. Dans ces conditions, les interactions entre les différents minéraux présents sont négligeables jusqu'à l'apparition de la phase liquide au sein des phases dérivées de l'illite.

Ce travail est une approche du comportement du kaolin pendant un frittage. Un certains nombres de points doivent encore être éclairés. On peut citer :

- le kaolin est un mélange naturel complexe de minéraux dont les interactions sont encore mal connues. Ces dernières restent donc à identifier.
- Le rôle de chacun des minéraux majoritaires a pu être éclairci, durant les étapes de transformation. Celui des impuretés reste à approfondir
- Le frittage du kaolin reste difficile à interpréter du point de vue structural et chimique. Des études spécifiques focalisées sur chacune des étapes du retrait, transformation du

métakaolin (900-1000°C), densification sans liquide (1100-1150°C) et frittage en présence de phase liquide sont nécessaires pour mieux comprendre les mécanismes qui gouvernent dimensionnelles des empilements de particules en feuillets.

La grande réactivité des kaolins avec les milieux fortement basiques a permis l'élaboration de polymères inorganiques ou géopolymères désignés aussi sous le terme poly(sialate), abréviation de poly(silico-oxo-aluminate) ou  $(-Si-O-Al-O-)_n$  où  $n$  est le degré de polymérisation. La géopolymérisation est une réaction qui intègre chimiquement des minéraux impliquant la présence de silico-aluminates. Les atomes de silice (Si) et d'aluminium (Al) réagissent pour former des molécules chimiquement et structurellement stables capables d'acquies des propriétés de liants. La compréhension de la chimie des géopolymères, leur synthèse ont été basées à partir de travaux sur des matières premières, comme le kaolin, le métakaolin. La structure des géopolymères formés est influencée par les rapports Si/Al et  $SiO_2/Na_2O$ , des minéraux sources et des solutions précurseurs d'activation ainsi que par la présence des phases secondaires existantes dans le kaolin et métakaolin.

L'exploitation de la métakaolinite est utile dans un cadre de recherche fondamentale, mais qu'en serait-il pour une application généralisée. Des géopolymères synthétisés à partir d'autres minéraux aluminosilicates, de sous produits industriels tel le laitier...etc, serait une motivation pour l'utilisation de ces sous produits comme principale matière première: ils sont bon marché et disponibles en grandes quantités, ils sont actuellement sous-utilisés, à l'exception de leur usage comme additif dans les ciments et bétons, ils exigent moins d'eau pour leur activation que la métakaolinite.

**Tableau A1.1: Kaolinite. Peak list (JCPDS: 00-006-0221)**

No.	h k l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
<u>1</u>	0 0 1	7,18000	12,318	100,0
<u>2</u>	0 2 0	4,48000	19,801	80,0
<u>3</u>	0 0 2	3,58000	24,851	100,0
<u>4</u>	-2 0 1	2,56500	34,953	80,0
<u>5</u>	2 0 0	2,50200	35,862	80,0
<u>6</u>	0 0 3	2,38600	37,670	80,0
<u>7</u>	-2 0 2	2,34100	38,422	90,0
<u>8</u>	2 0 1	2,20600	40,875	10,0
<u>9</u>	-2 0 3	1,98900	45,571	40,0
<u>10</u>	0 0 4	1,78900	51,008	40,0
<u>11</u>	3 0 0	1,66600	55,080	50,0
<u>12</u>	1 1 4	1,54100	59,983	10,0
<u>13</u>	0 6 0	1,48800	62,353	100,0
<u>14</u>	2 2 3	1,45800	63,785	30,0
<u>15</u>	-1 5 3	1,43200	65,084	20,0

**Tableau A1.2: Illite-peak list (JCPDS : 00-026-0911)**

No.	h k l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
<u>1</u>	0 0 2	10,00000	8,836	90,0
<u>2</u>	0 0 4	5,02000	17,653	50,0
<u>3</u>	1 1 0	4,48000	19,801	16,0
<u>4</u>	-1 1 1	4,44000	19,982	14,0
<u>5</u>	-1 1 3	3,89000	22,842	8,0
<u>6</u>	0 2 3	3,72000	23,901	12,0
<u>7</u>	-1 1 4	3,46000	25,727	14,0
<u>8</u>	0 0 6	3,34000	26,668	100,0
<u>9</u>	1 1 4	3,20000	27,858	16,0
<u>10</u>	0 2 5	2,98800	29,879	18,0
<u>11</u>	1 1 5	2,86700	31,171	12,0
<u>12</u>	-1 1 6	2,79900	31,949	12,0
<u>13</u>	1 3 1	2,55800	35,051	12,0
<u>14</u>	0 0 8	2,50900	35,759	8,0
<u>15</u>	-1 3 3	2,46300	36,450	8,0

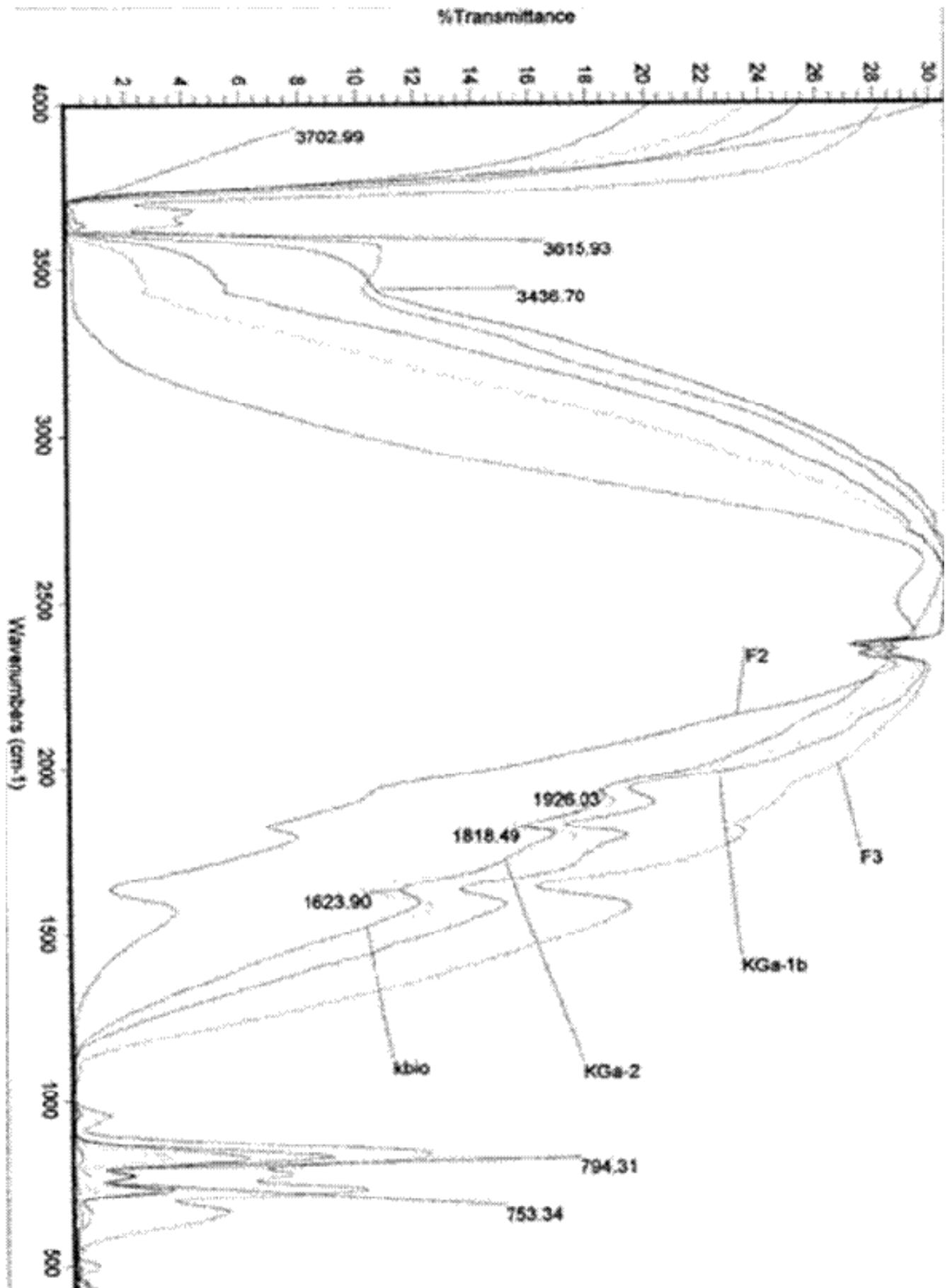
**Tableau A1.3: Muscovite peak list (JCPDS :00-046-1045)**Chemical formula: H<sub>2</sub>KAl<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>12</sub>K H<sub>2</sub>

No.	h k l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
<u>1</u>	0 0 2	9,92000	8,907	100,0
<u>2</u>	0 0 4	5,01000	17,689	20,0
<u>3</u>	-1 1 1	4,46000	19,891	100,0
<u>4</u>	1 1 2	3,92000	22,665	20,0
<u>5</u>	0 2 3	3,71000	23,967	20,0
<u>6</u>	-1 1 4	3,49000	25,502	40,0
<u>7</u>	0 0 6	3,32000	26,832	80,0
<u>8</u>	1 1 4	3,19000	27,947	40,0
<u>9</u>	0 2 5	2,98000	29,961	60,0
<u>10</u>	1 1 5	2,86000	31,249	20,0
<u>11</u>	-1 1 6	2,78000	32,173	20,0
<u>12</u>	1 1 6	2,57000	34,882	80,0
<u>13</u>	-1 3 3	2,46000	36,496	20,0
<u>14</u>	-2 0 4	2,39000	37,604	40,0
<u>15</u>	-2 2 1	2,25000	40,041	20,0

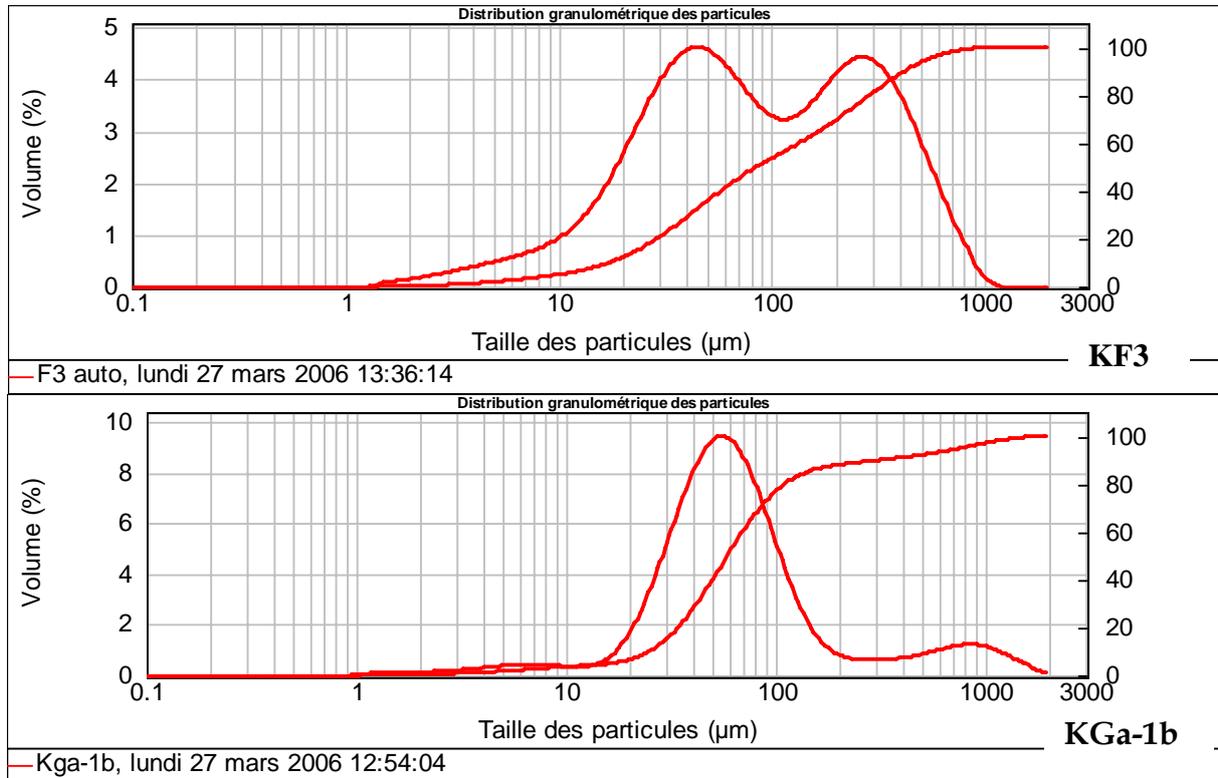
**Tableau A1.4: Quartz peak list (JCPDS :01-083-2466)**

No.	h k l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
<u>1</u>	1 0 0	4.23590	20.955	39.2
<u>2</u>	1 0 1	3.33003	26.750	100.0
<u>3</u>	1 1 0	2.44560	36.718	1.6
<u>4</u>	0 1 2	2.27321	39.615	1.3
<u>5</u>	1 1 1	2.22694	40.474	0.5
<u>6</u>	2 0 0	2.11795	42.655	0.4
<u>7</u>	0 2 1	1.97113	46.007	0.1
<u>8</u>	1 1 2	1.81076	50.352	0.2
<u>9</u>	0 0 3	1.79600	50.795	0.1
<u>10</u>	2 0 2	1.66501	55.115	0.1
<u>11</u>	1 0 3	1.65351	55.531	0.1
<u>12</u>	2 1 0	1.60102	57.519	0.1
<u>13</u>	2 1 1	1.53470	60.255	0.1
<u>14</u>	1 1 3	1.44758	64.299	0.1
<u>15</u>	3 0 0	1.41197	66.124	0.1

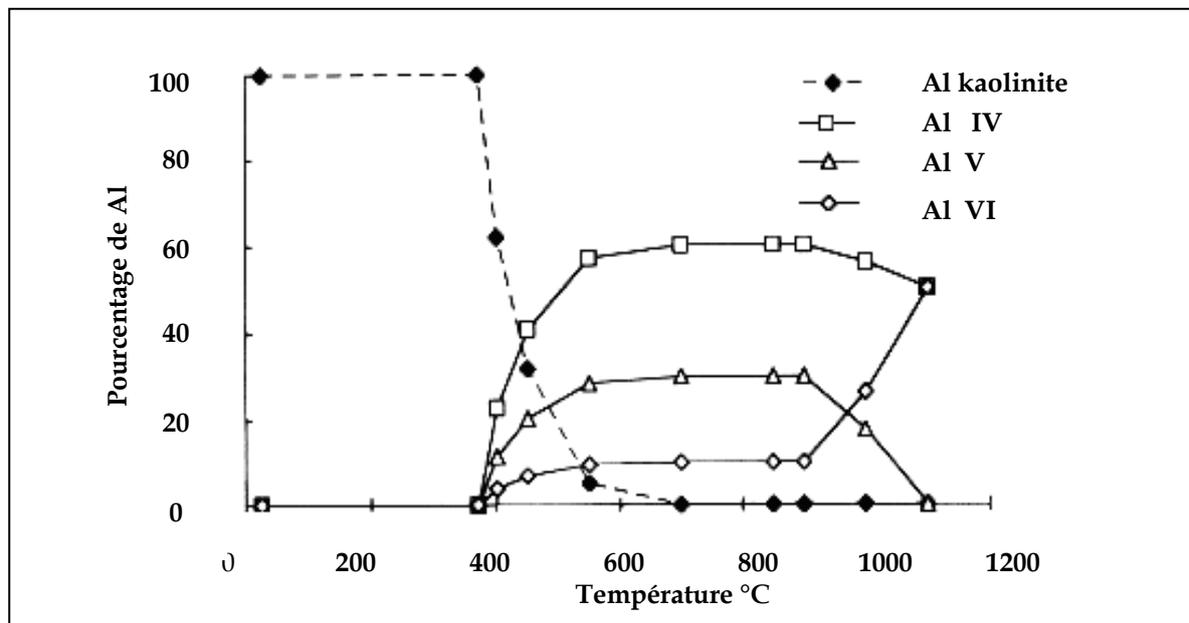
FigureA1.1 FT IR KF3, Kbio, KGa-1b, KGa-2: à T = ambiant



Courbe de fréquence du refus cumulé fonction de diamètre moyen des particules est reportée sur la figure A1.2 pour l'échantillon KF3, KF2.



**FigureA1.2 : composition granulométrique des particules du kaolin KF3, KF2.**



**Figure A2-1 : Taux d'aluminium de coordenance 4, 5, 6 dans les phases dérivées de la kaolinite en fonction de la température<sup>15</sup>.**

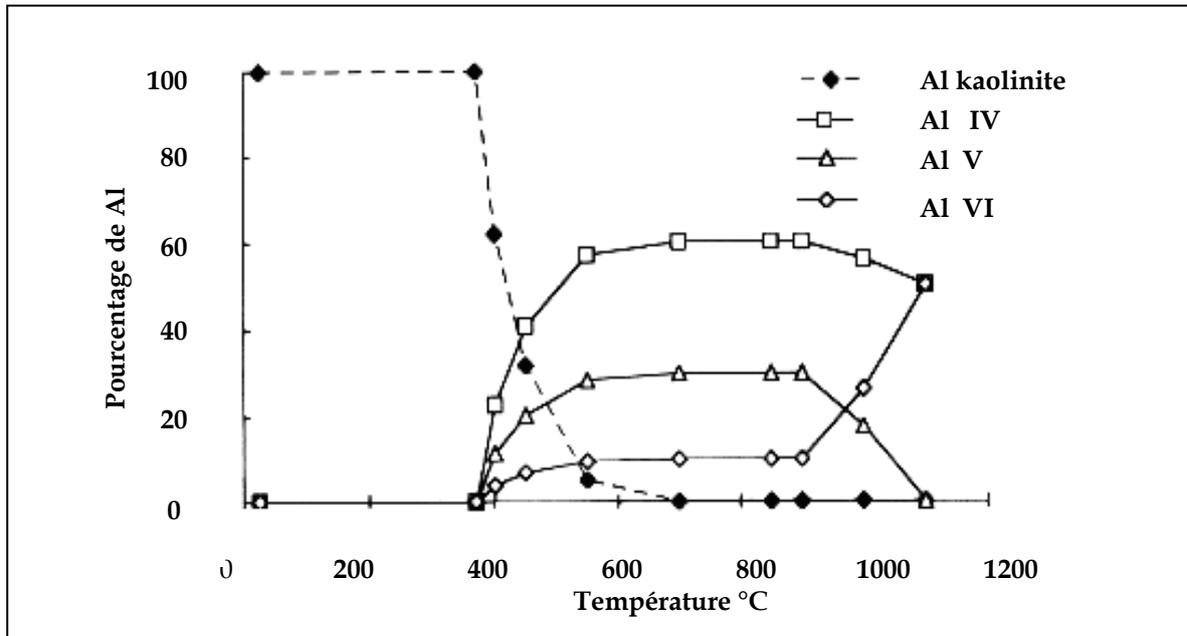
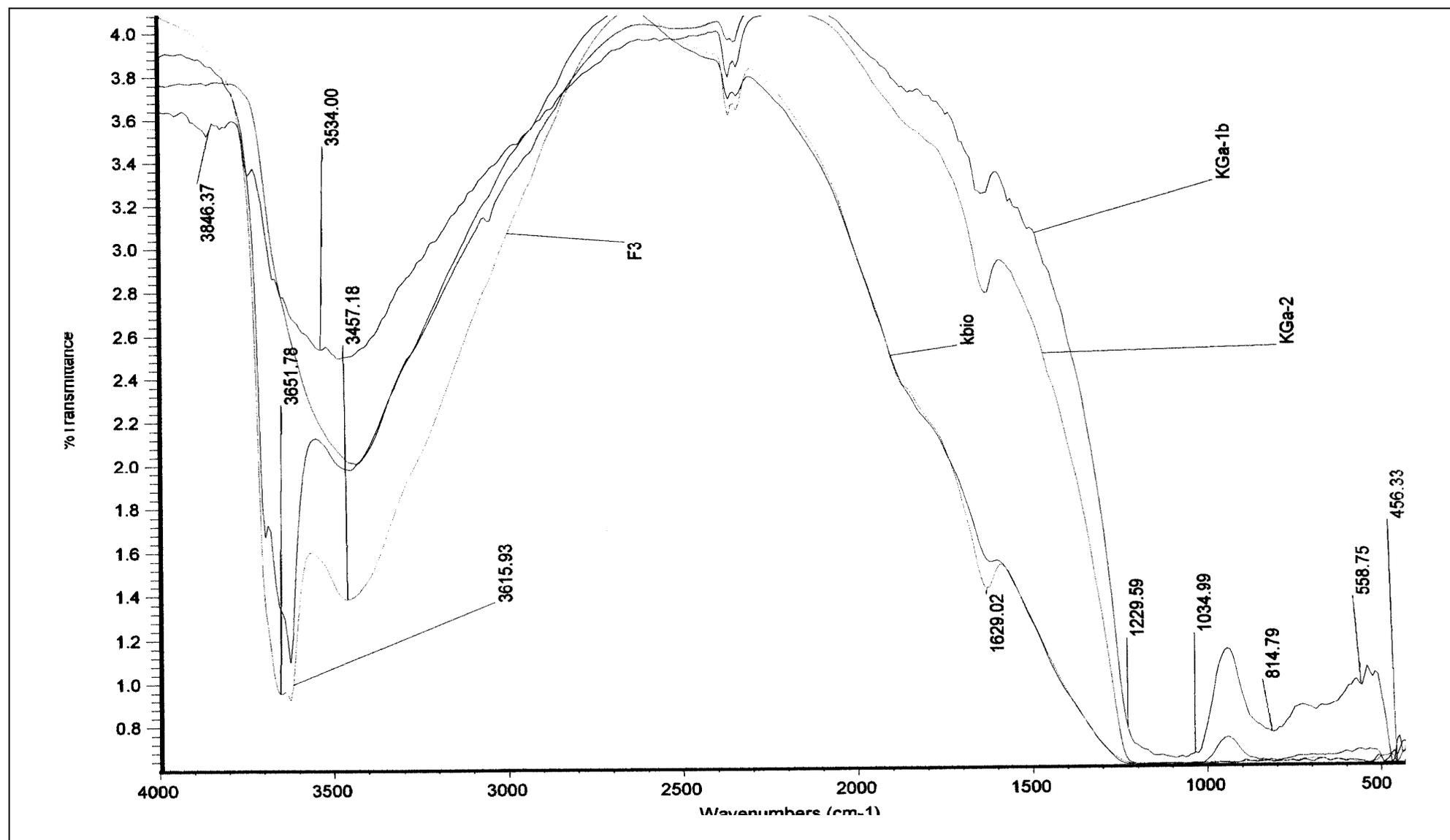
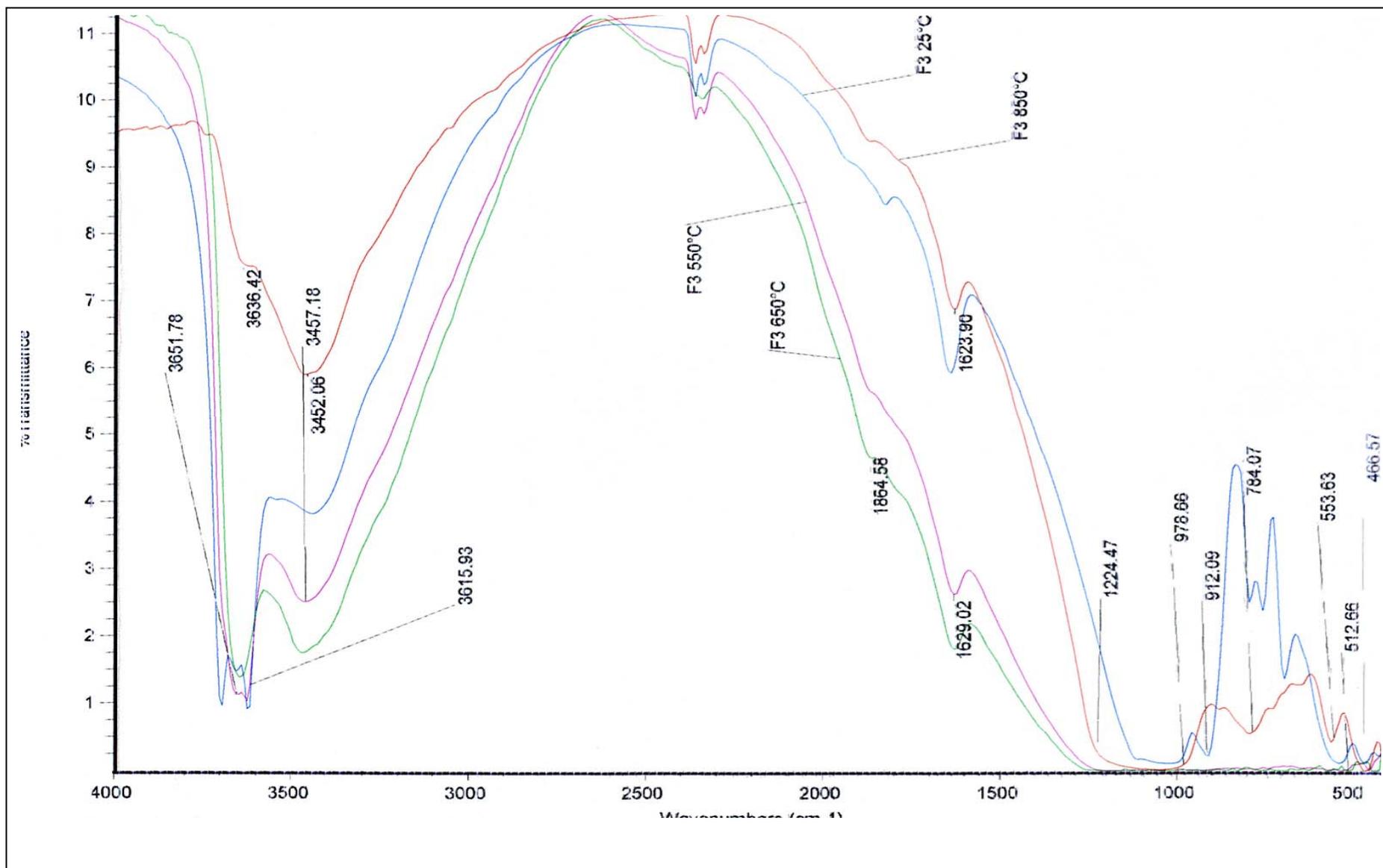


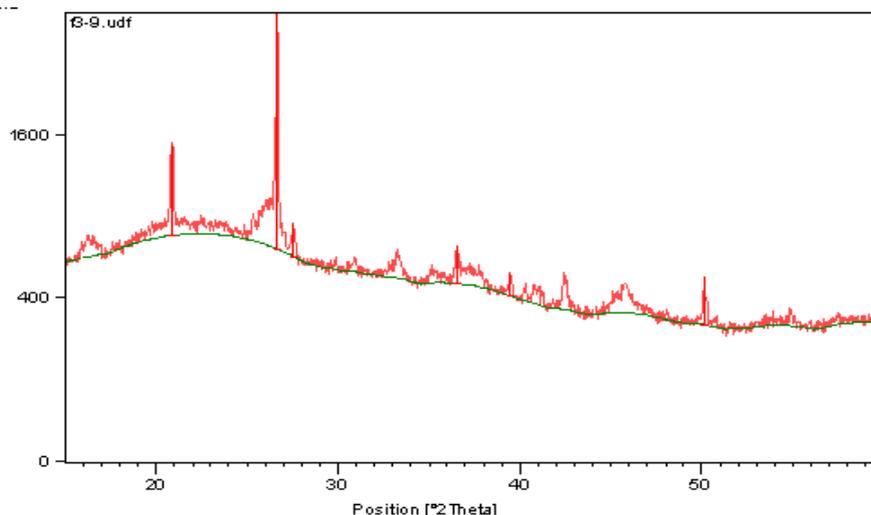
Figure A2-1 : Taux d'aluminium de coordination 4, 5, 6 dans les phases dérivées de la kaolinite en fonction de la température<sup>15</sup>.

Figure A2-2 FT IR KF3, Kbio, KGa-1b, KGa-2: à T = 550°C



FigureA2-3 FT IR KF3, Kbio, KGa-1b, KGa-2: à T = 850°C



**KF3 traité à 900°C : pics d'illite, de quartz, et phase amorphe****Tableau A3.1: Peak List 900°C** (JCPDS 01-079-1457), quartz (JCPDS 200722)

Pos.[°2Th.]	Height[cts]	FWHM[°2Th.]	d-spacing[Å]	Rel.Int.[%]
20.8695	747.02	0.1181	4.25649	31.66
26.6590	2359.45	0.1574	3.34381	100.00
27.5525	226.13	0.1181	3.23737	9.58
36.5310	220.05	0.1574	2.45969	9.33
39.4626	123.63	0.1181	2.28346	5.24
50.1218	235.00	0.2400	1.81849	9.96

**Tableau A3.2:** Largeur intégrale des différentes raies de la mullite et Fonction de résolution instrumentale :

hkl	Mullite		Résolution instrumentale	
	2θ	β	2θ	β
110	16,441	0,501	16,441	0,119
120	25,978	0,579	25,978	0,151
210	26,287	0,580	26,287	0,152
001	30,98	0268	30,98	0,159
220	33,234	0,5085	33,234	0,160
111	35,276	0,4004	35,276	0,162
130	36,992	0,5195	36,992	0,165
121	40,867	0,4611	40,867	0,172
230	42,591	0,5499	42,591	0,175
321	43,879	0,6801	43,879	0,201
401	58,412	0,4685	58,412	0,205
331	60,708	0,5845	60,708	0,207

**Tableau A3.4: 1150°C. 5°C/min**

hk0/	$\beta (\cos\theta)/\lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$2 \sin\theta / \lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]
110	0,052	1,82
220	0,053	3,99
001	$\beta (\cos\theta)/\lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$2 \sin\theta / \lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]
001	0,023	3,42
002	0,026	6,85

**Tableau A3.5: 1150°C. 20°C/min**

hk0	$\beta (\cos\theta)/\lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$2 \sin\theta / \lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]
110	0,036	1,805
220	0,040	3,65
130	0,0408	4,07
001	$\beta (\cos\theta)/\lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$2 \sin\theta / \lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]
001	0,022	3,405
002	0,0225	6,82

**Tableau A3.6: 1100°C. 5°C/min**

hk0	$\beta (\cos\theta)/\lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$2 \sin\theta / \lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]
110	0,0605	1,803
220	0,061	3,65
001	$\beta (\cos\theta)/\lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$2 \sin\theta / \lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]
001	0,401	3,41
002	0,0425	6,85

**Tableau A2.7: 1100°C. 20°C/min**

hk0	$\beta (\cos\theta)/\lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$2 \sin\theta / \lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]
110	0,0480	1,82
220	0,0498	3,66
001	$\beta (\cos\theta)/\lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]	$2 \sin\theta / \lambda$ [ $\text{nm}^{-1}$ ]
001	0,02805	3,425
002	0,024	6,85

**Tableau A3.8 : Pics au environ de 1000°C kaolin + alumine**

Pos. [°2Th.]	Phases	h k l	FWHM [°2Th.]	d [Å]	Rel. Int. [%]
15.6010	Mullite/I	1 1 0	0.0787	5.68005	6.24
20.8488	quartz	-	0.0984	4.26067	4.13
25.6125	Alumine	0 1 2	0.1181	a3.47802	100.00
26.6391	Quartz	1 0 1	0.1378	q3.34626	12.39
33.2592	Mullite	2 2 0	0.1574	2.69379	1.52
35.1583	Mullite	1 0 4	0.0984	2.55251	5.54
36.5355	Illite	-	0.1378	2.45940	1.10
37.7893	Alumine	1 1 0	0.1574	2.38063	1.24
42.4028	Mullite	2 3 0	0.1968	2.13169	0.99
43.3516	Alumine	1 1 3	0.0960	2.08548	37.17
43.4787	Alumine	1 1 3	0.0720	2.08485	18.11
52.5633	Alumine	0 2 4	0.0720	1.73963	48.34
52.7092	Mullite	4 2 0	0.0480	1.73947	23.73
57.4650	Alumine	1 1 6	0.0960	1.60234	9.05

**Tableau A3.9 : Pics vers 1250°C kaolin + alumine**

Pos. [°2Th.]	Phases	h k l	FWHM [°2Th.]	d [Å]	Rel. Int. [%]
M 16.4695	Mullite	1 1 0	0.0984	M 5.38255	14.40
A 25.6267	Alumine	0 1 2	0.1181	A 3.47620	24.57
M 25.9929	Mullite	1 2 0	0.1181	M 3.42805	16.49
M 26.2976	Mullite	2 1 0	0.1378	M 3.38902	31.06
Q 26,75	Quartz	1 0 1	0.1378	Q 3,33003	
M 30.9326	Mullite	0 0 1	0.1378	M 2.89096	1.33
M 33.2299	Mullite	2 2 0	0.1574	M 2.69617	11.01
M 35.1506	Mullite	1 0 4	0.0960	A 2.55100	17.38
M 35.2482	Mullite	1 1 1	0.0480	M 2.55049	13.67
M 36.9899	Mullite	1 3 0	0.1680	M 2.42827	2.87
A 37.7921	Alumine	1 1 0	0.1200	A 2.37855	7.96
M 39.2560	Mullite	2 0 1	0.1440	M 2.29316	2.10
M 40.8199	Mullite	1 2 1	0.0960	M 2.20884	6.86
M 42.5839	Mullite	2 3 0	0.1200	M 2.12133	5.05
A 43.3649	Alumine	1 1 3	0.0960	A 2.08492	100.00

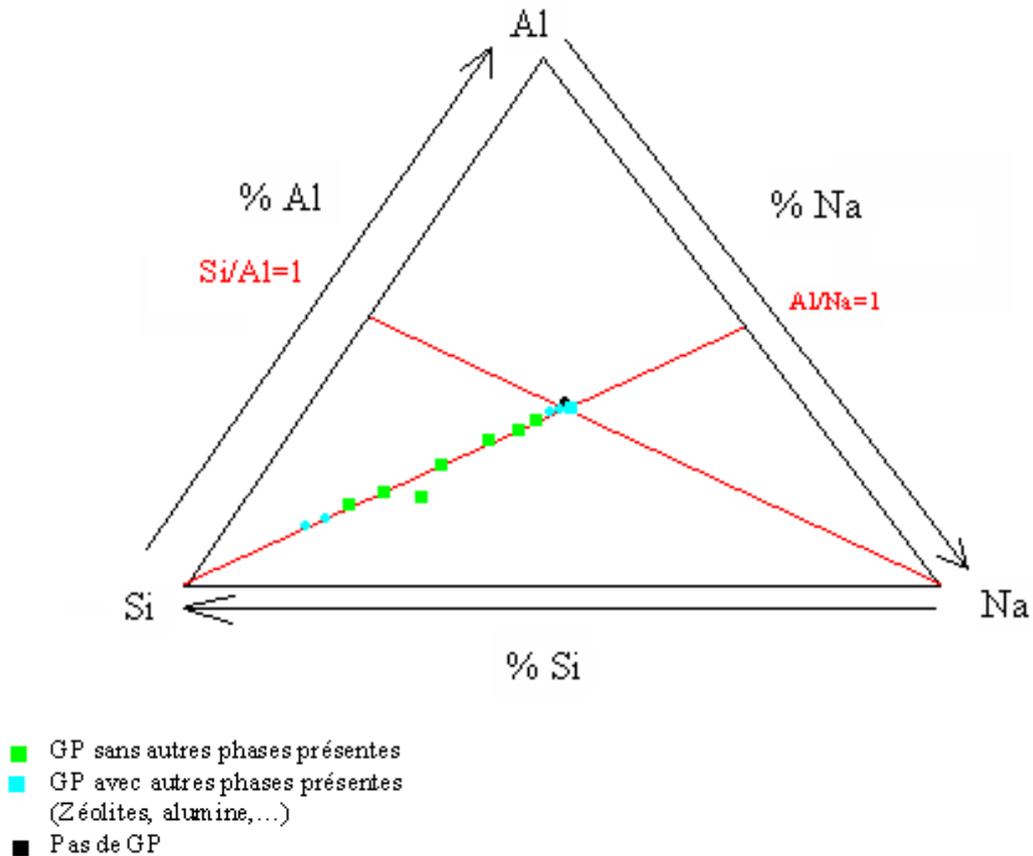
A 43.5086	Alumine	1 1 3	0.0720	A 2.08353	40.65
A 52.6003	Alumine	0 2 4	0.0960	A 1.73854	42.48
M 54.0828	Mullite	4 2 0	0.1200	M 1.69433	3.16
A 57.5050	Alumine	1 1 6	0.1440	A 1.60136	16.40
M 57.6826	Mullite	0 4 1	0.0720	M 1.60082	8.80

**Tableau A3.10 : Liste de pics vers 1450°C kaolin + alumine**

Pos. [°2Th.]	h k l	FWHM [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]
Q cristobalite 20.8248		0.2838	4.27270	2.31
A 25.5879		0.0621	3.47850	100.00
M 25.6526		0.0621	3.47850	50.00
Q cristobalite 26.1915		1.2575	3.39969	20.82
M 26.2577		1.2575	3.39969	10.41
M 31.0677		0.4981	2.87631	1.52
M 33.4459		1.1256	2.67703	0.32
A 35.1900		0.1863	2.54824	12.53
M 35.2803		0.1863	2.54824	6.27
A 37.6436		0.0679	2.38759	10.19
A 37.7407		0.0679	2.38759	5.09
M 39.2196		0.5028	2.29520	2.67
M 40.6914		0.2838	2.21552	5.57
M 42.4857		0.5596	2.12601	13.66
A 43.3534		0.1073	2.08545	58.92
A 43.4666		0.1073	2.08545	29.46
A 52.5522		0.0867	1.74001	51.03
M 52.6928		0.0867	1.74001	25.52

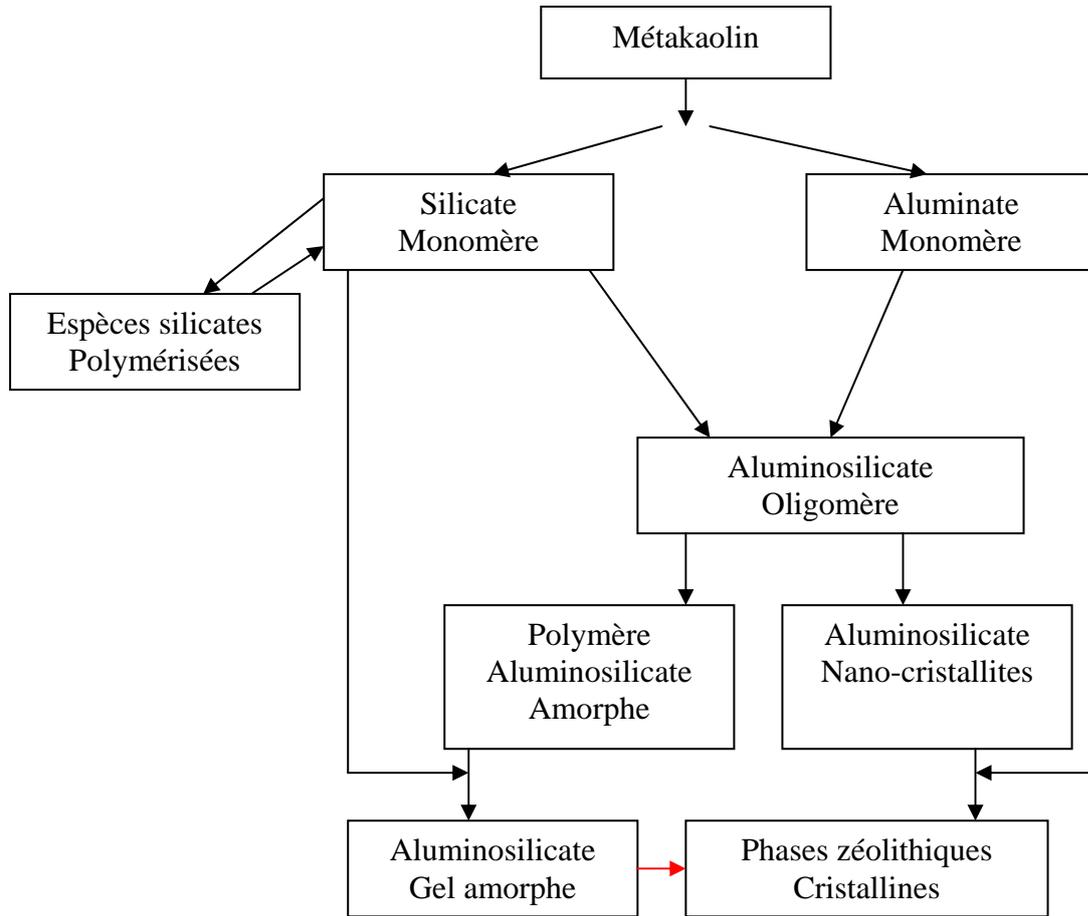
La base de ces calculs s'est faite à partir de l'équation d'une métakaolinite idéale. le choix du rapport Si/Al, est lié à celui de SiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>O.

Résultats présentés sous forme de diagramme ternaire Si, Al, Na (figure 28):



Le schéma représente les différents produits obtenus au cours de nos synthèses. On observe que le point noir est superposé à un point bleu. C'est le problème que je soulevais au paragraphe précédent à savoir que le produit obtenu dans cette zone dépend aussi de la méthode utilisée. Ce diagramme est censé représenter des données thermodynamiques donc d'équilibre or les GP sont métastables.

Les GP sans autres phases sont obtenus dans la zone où le rapport Si/Al est compris entre 1,33 et 2,3.



Mécanisme proposé par PROVIS, DEVENTER :