

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science – Technologie – Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE LIMOGES

Spécialité : Sciences des Matériaux Céramiques et Traitements de Surfaces

Nibambin Siaka SORO

Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite

Le 12 juin 2003

Thèse dirigée par J. P. BONNET

JURY

Mr LABBE J. C.	Université de Limoges	Président
Mme LERICHE A.	Université de Valenciennes	
Mr PAMPUCH R.	Université de Cracovie (Pologne)	Rapporteurs
Mr ABBA-TOURE A.	Université d'Abidjan-Cocody (Côte d'Ivoire)	
Mr BONNET J. P.	ENSCI Limoges	
Mr BLANCHART P.	ENSCI Limoges	Examineurs
Mr GAILLARD J. M.	ENSCI Limoges	

Je dédie cette thèse

A la mémoire de :

Ma mère Sofoungognon SORO

Mon père Ouonbegué SORO

Mon frère Sionfoungo SORO

Ma tante Sikewa SORO

A mon oncle Ladj F. SORO, à mes frères et sœurs, à toute ma famille

A Maimouna YEO

Et à Nibambin Sionfoungo SORO

Remerciements

Ce travail a été effectué au Laboratoire du Groupe d'Etudes des Matériaux Hétérogènes de Limoges, sous la direction de Monsieur BONNET J.P. directeur dudit laboratoire. Il m'a fait profiter de ses compétences scientifiques et de sa rigueur pour le travail bien fait et n'a jamais ménagé sa personne ni son temps pour me prodiguer de judicieux conseils. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Messieurs BLANCHART P., GAILLARD J. M., respectivement Maître de Conférence et Professeur Agrégé, qui ont contribué à l'encadrement de ce travail en me faisant bénéficier de leurs cultures et expériences scientifiques.

A Madame LERICHE A. et Monsieur PAMPUCH R., Professeurs, respectivement à l'Université de Valenciennes et à l'Université de Cracovie, qui ont accepté de prendre de leur temps pour juger ce travail, qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

Je tiens à remercier messieurs LABBE J.C. et ABBA-TOURE A., Professeurs, respectivement à l'Université de Limoges et à l'Université d'Abidjan-Cocody, pour leur participation au jury.

Je tiens également à remercier pour leur collaboration pour la réussite de ce travail :
Monsieur SOULESTIN B., pour les expériences de microscopie électronique en transmission.

Monsieur HUGER M. pour ses explications sur la technique de mesure du module d'Young en température.

Messieurs JUMAS J.C. et ALDON L. de l'Université de Montpellier II. N'eût été leur collaboration, les mesures de Mössbauer n'auraient pu être réalisées.

Monsieur DENOIRJEAN A., de l'Université de Limoges pour ses explications sur la technique d'AFM.

Monsieur LAVAL J.P. de l'Université de Limoges qui m'a prodigué de judicieux conseils, lors des analyses de structure.

Messieurs QUINTARD P. et FLORIAN P., respectivement de l'IUT de Limoges et de l'Université d'Orléans.

Tout le personnel technique de l'ENSCI, en particuliers DEGOT S., BLANCHET S., CHAULANGES S., LABORDERIE G., VIANA M., le personnel administratif et tous

les autres membres de l'école qui de près ou de loin ont contribué à la réalisation de ce travail.

BATHIAS P. au secrétariat du GEMH pour son dévouement et sa disponibilité au cours du traitement du mémoire.

Mes remerciements vont également à Mesdames KRA G. et HOUPHOUËT BOIGNY D., Professeurs à l'Université d'Abidjan-Cocody, ainsi qu'à toute l'équipe du laboratoire de Chimie Minérale d'Abidjan-Cocody qui m'ont toujours soutenu au cours de mes travaux.

Je tiens à remercier l'Etat de CÔTE d'IVOIRE pour le financement de ces travaux.

Enfin je remercie tous les collègues thésard pour leur soutien au cours de toutes ces années passées ensemble.

Résumé

Des matériaux modèles utilisés ont été obtenus en faisant précipiter des quantités connues d'un composé du fer (la ferrihydrite) sur la surface des plaquettes de kaolinite contenue dans 3 kaolins de référence relativement purs. Les particules de ferrihydrite déposées sur les surfaces s'y transforment en hématite vers 300°C. Les ions fer des particules d'hématite ne diffusent dans les plaquettes de métakaolin qu'à partir de 900°C.

La réorganisation structurale du métakaolin, qui se produit vers 980°C, est une démixtion partiellement spinodale et partiellement exothermique qui conduit à la formation de micro-domaines, respectivement riches en silice et en alumine.

Les ions fer favorisent la démixtion spinodale et facilitent la cristallisation de mullite permettant même de convertir 50% du métakaolin en mullite dès 1150°C. En favorisant la formation d'une plus grande quantité de cette phase, ils assurent donc aux produits obtenus de meilleures propriétés mécaniques.

L'étude réalisée sur deux échantillons d'argile de Côte d'Ivoire a permis de montrer que le comportement des kaolins artificiellement enrichis en fer est similaire à celui des argiles kaolinitiques jusqu'à 1000°C.

Mots clés : *ferrihydrite, démixtion spinodale, démixtion exothermique, mullite, propriétés mécaniques, argiles de Côte d'Ivoire*

Abstract

Model materials used were obtained by adding known quantities of ferric compound (the ferrihydrite) in 3 reference kaolins. During heating, the particles of ferrihydrite deposited on the surface of the kaolinite platelets are transformed into hematite at 300°C. After the kaolinite dehydroxylation, the iron ions diffuse in metakaolin above 900°C.

The structural reorganisation of the metakaolin, observed towards 980°C, which should correspond to a demixtion of the amorphous phase into silica and alumina rich domains, is very sensitive to the presence of iron ions. Fe³⁺ ions favor diffusional and athermic process (spinodal demixtion) to the detriment of the exothermic phenomenon.

The presence of iron ions also accelerates mullite formation above 1000°C ; the transformation into mullite of 50 weight % of the metakaolin can be obtained at temperature since 1150°C. Therefore, the presence of iron species in kaolin must contribute to an improvement of the mechanical properties of derived ceramics, especially, when fired in the range 1100-1150°C.

The study performed on two Ivory Coast clays have shown that the iron enriched kaolins and kaolinitic clays have similar behaviour, at least until 1000°C.

Keys words : *ferrihydrite ; spinodal demixtion, exothermic demixtion, mullite, mechanical properties, Ivory Coast clays*

SOMMAIRE

<u>INTRODUCTION GENERALE</u>	14
<u>CHAPITRE I : GENERALITES</u>	16
<u>A. LE KAOLIN</u>	16
<u>A.1 FORMATION</u>	16
<u>A.1.1 Les kaolins primaires ou kaolins résiduels</u>	16
<u>A.1.2 Kaolins secondaires ou sédimentaires</u>	18
<u>A.2 TRAITEMENT</u>	19
<u>A.3 QUELQUES PROPRIETES NECESSAIRES POUR LES APPLICATIONS DANS L'INDUSTRIE CERAMIQUE</u>	19
<u>B. LES ARGILES</u>	20
<u>B.1 STRUCTURE ET CLASSIFICATION</u>	20
<u>B.1.1 structure idéale : les sites tétraédriques et octaédriques</u>	21
<u>B.1.2 : Structure réelle : déformation des sites octaédriques et tétraédriques</u>	22
<u>B.1.3 Les minéraux phylliteux</u>	23
<u>B.1.3.1 Les minéraux 1/1</u>	25
<u>B.1.3.2 Les minéraux de type 2:1</u>	27
<u>B.1.3.3 Les minéraux de type 2:1:1 ou T-O-T-O</u>	28
<u>B.1.4 Les minéraux fibreux</u>	28
<u>B.1.5 Les interstratifiés</u>	29
<u>B.2 LES PRINCIPAUX MINERAUX ASSOCIES AUX PHYLLOSILICATES DANS LES ARGILES KAOLINIQUES</u>	29
<u>B.2.1 Les composés du fer</u>	29
<u>B.2.2 La silice</u>	29
<u>B.3 ORDRE, DESORDRE ET CRISTALLINITE DE LA KAOLINITE</u>	30
<u>B.3.1 désordre dans les plans (ab)</u>	30
<u>B.3.2 Désordre selon l'axe c</u>	32
<u>C. TRANSFORMATION DE LA KAOLINITE PENDANT UN TRAITEMENT THERMIQUE :</u>	34
<u>C.1 PHENOMENES THERMIQUES OBSERVES PENDANT LE TRAITEMENT THERMIQUE DE LA KAOLINITE</u>	34

<u>C.2 NATURE DE LA TRANSFORMATION OBSERVEE VERS 980°C : DUALITE SPINELLE-MULLITE</u>	35
<u>C.3 COMPOSITION DE LA PHASE DE STRUCTURE SPINELLE FORMEE</u>	36
<u>C.4 MULLITE PRIMAIRE ET MULLITE SECONDAIRE</u>	36
<u>C.4.1 Mullite primaire</u>	36
<u>C.4.2 Mullite secondaire</u>	37
<u>CONCLUSION</u>	38
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	39
<u>CHAPITRE II : CARACTERISATION DES MATERIAUX</u>	44
<u>A. MATERIAUX SUPPORTS DE L'ETUDE</u>	44
<u>A.1 LES KAOLINS KGA-1B, KGA-2 ET KF</u>	44
<u>A.1.1 composition chimique</u>	44
<u>A.1.1.1 Analyse chimique par I.C.P (Induction Couple Plasma)</u>	44
<u>A.1.1. 2 Analyse thermogravimétrique</u>	46
<u>A.1.2 Composition minéralogique</u>	47
<u>A.1.3 Cristallinité</u>	49
<u>A1.4 Morphologie des plaquettes de kaolinite</u>	52
<u>A.1.4.1 Conditions d'observation</u>	52
<u>A.1.4.2 Résultats</u>	53
<u>A.2 LES ARGILES DE CÔTE D'IVOIRE</u>	54
<u>A.2.1 Origine des échantillons</u>	54
<u>A.2.2 Composition chimique et minéralogique</u>	54
<u>A.2.2.1 Analyse chimique</u>	54
<u>A.2.2.2 Identification des phases présentes</u>	54
<u>A.2.2.3 Analyse thermogravimétrique</u>	55
<u>A.2.2.4 Conclusion</u>	56
<u>A.2.3 Cristallinité des argiles de Côte d'Ivoire</u>	56
<u>B. LES KAOLINS KF, KGA-1B ET KGA-2 ENRICHIS EN COMPOSES DU FER</u>	58
<u>B.1 AJOUT DU FER DANS LE KAOLIN</u>	58
<u>B.2 DOSAGE PAR ICP DU FER CONTENU DANS LES KAOLINS</u>	58
<u>B.3 CARACTERISATION DES PARTICULES FERRIQUES AJOUTEES</u>	59
<u>B.3.1 Observation au microscope électronique en transmission (MET) des kaolins enrichis en fer</u>	59

<u>B.3.1.1 Préparation des échantillons</u>	59
<u>B.3.1.2 Résultats</u>	60
<u>B.3.2 Observation par microscopie a force atomique (afm)</u>	61
<u>B.3.2.1 Principe</u>	61
<u>B.3.2.2 Préparation des échantillons</u>	61
<u>B.3.2.3 Résultats</u>	62
<u>B.3.2.4 Discussion</u>	62
<u>B.3.3 surfaces spécifiques des kaolins enrichis</u>	63
<u>B.3.3.1 Mise en œuvre et résultats</u>	63
<u>B.3.3.2 Discussion : morphologie des nodules de ferrihydrite</u>	64
<u>CONCLUSION</u>	65
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	66

CHAPITRE III : CONTRIBUTION DES PARTICULES DU COMPOSE DU FER LOCALISEES SUR LES SURFACES A LA TRANSFORMATION DE LA KAOLINITE ENTRE 25 ET 1000°C **70**

<u>A. TRANSFORMATION THERMIQUE DES NODULES DE FERRIHYDRITE</u>	70
<u>B. DÉSHYDROXYLATION DE LA KAOLINITE EN PRESENCE DES NODULES FERRIQUES</u>	72
<u><i>B.1 INFLUENCE DES NODULES FERRIQUES SUR LE RETRAIT ASSOCIE A LA DÉSHYDROXYLATION</i></u>	72
<u>B.1.1 Mise en œuvre de l'étude dilatométrique</u>	72
<u>B.1.2 Resultats</u>	72
<u><i>B.2 INFLUENCE DES NODULES FERRIQUES SUR LE PHENOMENE THERMIQUE ASSOCIE A LA DÉSHYDROXYLATION</i></u>	73
<u>B.2.1 Principe de l'analyse thermique différentielle</u>	73
<u>B.2.2 Mise en œuvre</u>	74
<u>B.2.3 Résultats</u>	74
<u><i>B.3 DISCUSSION</i></u>	75
<u>C. INFLUENCE DES IONS FER CONTENUS DANS LES NODULES SUR LE PHÉNOMÈNE DE RÉORGANISATION STRUCTURALE DU MÉTAKAOLIN</u>	76
<u><i>C.1 INTRODUCTION</i></u>	76
<u><i>C.2 METHODE UTILISEE POUR CARACTERISER LE PHENOMENE THERMIQUE</i></u>	76
<u>C.2.1 Principe de la calorimétrie différentielle (DSC)</u>	76

<u>C.2.2 Protocole opératoire</u>	76
<u>C.3 INFLUENCE DE LA QUANTITE DE COMPOSE FERRIQUE AJOUTE SUR LE PHENOMENE THERMIQUE</u>	77
<u>C.3.1 Influence de la teneur en Fe₂O₃ sur la forme du pic exothermique</u>	77
<u>C.3.2 Influence de la teneur en nodules de Fe₂O₃ sur les températures caractéristiques du phénomène exothermique</u>	78
<u>C.3.3 Influence de la teneur en nodules de Fe₂O₃ sur la chaleur dégagée pendant la réorganisation structurale du métakaolin</u>	81
<u>D. DIFFUSION DES IONS Fe³⁺ DES NODULES DANS LE MÉTAKAOLIN</u>	83
<u>D.1 INFLUENCE D'UNE CALCINATION PREALABLE SUR LE PHENOMENE EXOTHERMIQUE DE REORGANISATION STRUCTURALE</u>	83
D.1.1 Mise en œuvre.....	83
D.1.2 Résultats.....	84
<u>D.2 EVOLUTION DE L'ENVIRONNEMENT DES IONS Fe³⁺ PENDANT LA MONTEE EN TEMPERATURE</u>	86
D.2.1 Mise en œuvre.....	87
D.2.2 Résultats.....	87
<u>D.3 DISCUSSION</u>	89
D.3.1 Origine du phénomène exothermique.....	89
D.3.2 Répartition des ions fer entre les nodules ferriques et le métakaolin.....	95
D.3.3 Influence des ions Fe ³⁺ sur la démixtion du métakaolin.....	95
D.3.4 Influence du fer sur la densification associée à la réorganisation structurale du métakaolin.....	98
D.3.5 Résumé.....	100
<u>E. ARGILES NATURELLES DE CÔTE D'IVOIRE</u>	100
<u>E.1 ANALYSE DILATOMETRIQUE</u>	100
<u>E.2 TENEUR EN FER STRUCTURAL DES ARGILES G4 ET G10 BRUTES</u>	101
E.2.1 Elimination du fer non structural par traitement CBD (Citrates Bicarbonate Dithionite).....	101
E.2.1.1 Principe de la méthode.....	101
E.2.1.2 Mode opératoire.....	102
E.2.2 Résultats.....	102
<u>E.3 ANALYSE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE (DSC)</u>	103
<u>CONCLUSION</u>	104

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	105
<u>CHAPITRE IV : TRANSFORMATION DES PRODUITS DERIVES DES KAOLINS A HAUTE TEMPERATURE (1000-1500°C) : EFFET DU FER</u>	108
<u>A. INFLUENCE DES IONS FER SUR LA TRANSFORMATION DE LA PHASE DE STRUCTURE SPINELLE</u>	109
<u>B. LA MULLITE</u>	112
<u>B.1 FORMATION DE LA MULLITE DITE PRIMAIRE</u>	112
<u>B.1.1 influence du taux de fer sur la formation de la mullite primaire</u>	112
<u>B.1.1.1 Mise en évidence de l'influence des ions Fe³⁺</u>	112
<u>B.1.1.2 Dosage semi-quantitatif de la mullite</u>	112
<u>B.1.2 Influence de l'histoire du métakaolin sur la quantité de mullite formée en présence d'ions Fe³⁺, après traitement à 1150°C</u>	115
<u>B.2 FORMATION DE LA MULLITE DITE SECONDAIRE</u>	116
<u>B.2.1 Influence de la teneur en fer sur la température de formation de la mullite dite secondaire</u>	116
<u>B.2.2 Influence de la teneur en fer sur la chaleur dégagée pendant la formation de mullite secondaire</u>	117
<u>B.3 EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE PENDANT LA FORMATION DES MULLITES PRIMAIRE ET SECONDAIRE</u>	118
<u>B.3.1 Caractérisation des variations dimensionnelles par dilatométrie</u>	118
<u>B.3.1.1 Mise en oeuvre</u>	118
<u>B.3.1.2 Influence de la teneur en fer sur le retrait relatif observé pendant le développement des mullites primaire et secondaire</u>	120
<u>B.3.2 Suivi par échographie ultrasonore de l'influence de la présence de fer sur l'évolution de la microstructure de compacts pendant la formation de la mullite</u>	121
<u>B.3.2.1 Principe de la détermination du module d'Young par échographie ultrasonore</u>	121
<u>B.3.2.2 Description du dispositif expérimental</u>	122
<u>B.3.2.3 Préparation des échantillons</u>	123
<u>B.3.2.4 Evolution du module de Young entre 850 et 1270°C</u>	123
<u>B.3.3 comparaison entre les évolutions du module d'Young et de la masse volumique apparente</u>	124
<u>B.4 DISCUSSION / DU METAKAOLIN A LA MULLITE</u>	127

<u>C. FORMATION DE LA CRISTOBALITE</u>	130
<u>C.1 CARACTERISATION DE LA CRISTALLISATION DE LA CRISTOBALITE PAR ANALYSE THERMIQUE</u>	130
<u>C.1.1 Influence de la teneur en Fe³⁺ sur le phénomène exothermique associé à la formation de la cristobalite</u>	130
<u>C.1.2 Influence de la teneur en fer sur la chaleur dégagée lors du phénomène exothermique associé à la formation de cristobalite</u>	131
<u>D. FORMATION DE LIQUIDE INVARIANT EN PRESENCE D'IONS Fe³⁺</u>	132
<u>E. EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE PENDANT LE TRAITEMENT THERMIQUE A HAUTE TEMPERATURE</u>	136
<u>E.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS</u>	137
<u>E.2 RESULTATS</u>	137
<u>F. COMPORTEMENT HAUTE TEMPERATURE DES ARGILES DE CÔTE D'IVOIRE</u>	140
.....	
<u>CONCLUSION</u>	141
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	142
<u>CHAPITRE V : INFLUENCE DE LA TENEUR EN FER SUR LA STRUCTURE DE LA MULLITE FORMEE</u>	146
<u>A. NATURE DES SITES OCCUPES PAR Fe³⁺ DANS LA STRUCTURE DE LA MULLITE</u>	148
<u>B. PRESENTATION DE LA METHODE D'ANALYSE UTILISEE</u>	149
<u>B.1 GENERALITES SUR LA METHODE D'AFFINEMENT DE RIETVELD</u>	149
<u>B.2 TECHNIQUE EXPERIMENTALE</u>	150
<u>B.3 MISE EN ŒUVRE</u>	151
<u>B.4 LES PHASES PRESENTES</u>	152
<u>B.4.1 Nature</u>	152
<u>B.4.2 Analyse semi-quantitative des phases présentes</u>	152
<u>B.5 AFFINEMENT DES PARAMETRES DE LA MULLITE PAR LA METHODE DE RIETVELD</u>	154
<u>C. EVOLUTION DE LA STOECHIOMETRIE DE LA MULLITE AVEC LA QUANTITE DE FER STRUCTURAL</u>	155
<u>D. EVOLUTION DES PARAMETRES DE LA MULLITE AVEC LA TENEUR EN FER</u>	157

<u>E. DISCUSSION</u>	158
<u>CONCLUSION</u>	160
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	160
<u>CONCLUSION GENERALE</u>	163
<u>ANNEXES</u>	166
<u>ANNEXE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X</u>	166
<u>ANNEXE 2 : PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)</u>	168
<u>ANNEXE 3 : PRINCIPE DE LA DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE B.E.T.</u>	170
<u>ANNEXE 4 : POROSIMETRIE A MERCURE</u>	172
<u>ANNEXE 5 : CARACTERISATION DE L'ENVIRONNEMENT DU FER PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER</u>	173

INTRODUCTION GENERALE

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines, notamment pharmaceutiques et céramiques. Bien que la Côte d'Ivoire en possède des quantités importantes et encore sous exploitées, elle n'a pas d'industrie céramique structurée, même s'il faut noter un très timide gain d'intérêt ces dernières années, ces produits sont surtout utilisés aujourd'hui dans le domaine de la poterie décorative à Katiola, une ville du centre de la Côte d'Ivoire et par quelques centres artisanaux de céramique. Bien exploitée, cette matière première peut avoir un avenir prometteur, notamment dans le domaine de la construction, où la brique et la tuile pourraient remplacer le parpaing et la tôle métallique ondulée peu adaptés au climat chaud.

La caractérisation des argiles des différents gisements répertoriés étant un préalable au développement de cette filière céramique, le laboratoire de chimie minérale de l'université d'Abidjan-Cocody, en collaboration avec le GEMH (Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes) de Limoges, a développé depuis quelques années un axe de recherche sur le thème de la valorisation des argiles de Côte d'Ivoire. Les travaux déjà réalisés ont permis de montrer que la plupart des argiles ivoiriennes sont relativement riches en produits ferriques.

Le développement d'une industrie céramique locale dans les domaines autres que celui de la terre cuite est aussi envisageable, dans la mesure où plusieurs gisements exploitables sont riches en kaolinite. Toutefois, la présence en grande quantité de composés ferriques pourrait être problématique pour ce type d'applications. Une meilleure compréhension de l'action des ions fer sur les transformations thermiques des argiles riches en kaolinite s'avère donc nécessaire. C'est dans cet ordre d'idée que s'inscrit l'objet de ce travail. Dans ce cadre, l'étude réalisée au cours de ce travail vise à identifier la nature des interactions entre les composés ferriques et les produits issus de la kaolinite et à déterminer l'influence des ions Fe^{3+} sur les différents phénomènes intervenant pendant le traitement thermique.

Les fluctuations de compositions observées au sein d'un même gisement étant suffisamment importantes pour rendre délicate l'interprétation des phénomènes observés, il a été choisi d'utiliser comme matériaux d'étude plusieurs kaolins de référence, connus pour leur richesse en kaolinite, et d'introduire les composés ferriques au sein de ces produits relativement purs à l'aide d'une voie chimique. Cette approche devait permettre d'isoler l'action du fer en s'assurant, d'une part, de la répartition homogène de l'ajout et, d'autre part,

de la maîtrise de sa quantité. Les résultats obtenus devront alors être confrontés au comportement d'argiles naturelles de Côte d'Ivoire.

Les mécanismes impliqués dans les différentes transformations subies par les produits issus de la kaolinite faisant encore l'objet de controverses, une attention particulière a dû aussi être portée au comportement des produits de référence.

L'ensemble des résultats de ces études est présenté dans ce mémoire.

Le premier chapitre contient une brève description de la genèse des argiles, des rappels sur leur structure et une courte synthèse de l'état des connaissances relatives aux transformations thermiques de la kaolinite.

Les kaolins utilisés comme matériaux de référence ainsi que la technique d'enrichissement en fer sont décrits dans le deuxième chapitre, où sont aussi présentées les caractéristiques des kaolins enrichis en fer et de deux argiles naturelles de Côte d'Ivoire étudiées.

La troisième et quatrième parties du mémoire sont consacrées à l'évolution de la kaolinite en présence de composés du fer entre 25 et 1000°C et entre 1000 et 1500°C, respectivement. L'influence de la présence des ions Fe^{3+} sur les différents phénomènes intervenant au cours du traitement thermique est décrite ; une attention particulière étant portée à la mullitisation. Les comportements observés pour les matériaux issus de kaolins de référence sont aussi comparés à ceux des argiles naturelles de Côte d'Ivoire.

Enfin l'influence de la présence du fer sur la stœchiométrie et la structure de la mullite formée constitue l'objet du dernier chapitre du mémoire.

Chapitre I : GENERALITES

A. LE KAOLIN

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ.

A.1 FORMATION

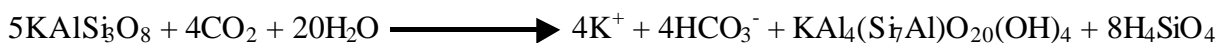
A.1.1 Les kaolins primaires ou kaolins résiduels

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre.

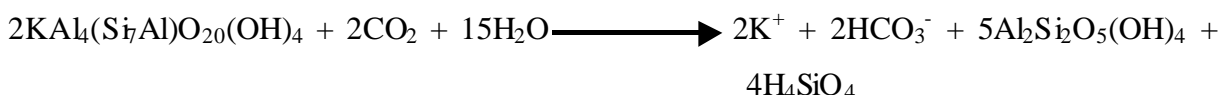
Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenzie¹, ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite. Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite suivant l'équation² :



En revanche, si le drainage est faible, le transfert de potassium est incomplet et il se forme de l'illite² selon la réaction :



Lors d'un drainage ultérieur, cette illite peut poursuivre son hydrolyse, en expulsant le potassium, pour conduire alors à la kaolinite² :



Des réactions analogues permettent de décrire l'hydrolyse de l'albite (feldspath sodique) directement en kaolinite ou en un composé intermédiaire (montmorillonite sodique). D'après Helgeson et Mackenzie¹, dans les mêmes conditions d'hydrolyse, la formation de

kaolinite est dix fois plus rapide à partir de l'albite que des feldspaths potassiques. La stabilité chimique des autres roches formatrices de minéraux varie également au cours du temps. En règle générale, elle dépend de l'environnement de l'eau de surface, de la force des liaisons entre les cations et les atomes d'oxygène dans la structure du minéral et de l'état d'hydratation de ces cations. La stabilité d'un silicate est souvent d'autant plus élevée que le nombre de groupements SiO_4 est grand. Elle varie pratiquement comme le rapport Si/O.

Plus le climat est chaud et pluvieux, plus la production de kaolinite est importante. L'épaisseur du résidu d'hydrosilicate dépend de plusieurs facteurs, notamment de la quantité d'eau libre disponible, de la température, du climat, de la couverture végétale, des mouvements tectoniques et de la nature des silicates initiaux (feldspath, feldspathoïde, roche volcanique). Le résidu d'hydrosilicate se développe donc à des vitesses très différentes selon les zones climatiques³ (figure I-1). Les kaolins résiduels sont généralement situés à la surface de la roche mère. Ils sont relativement purs, avec peu d'intrusion en leur sein. Une coupe d'un gisement exploité⁴ est présentée sur la figure I-2.

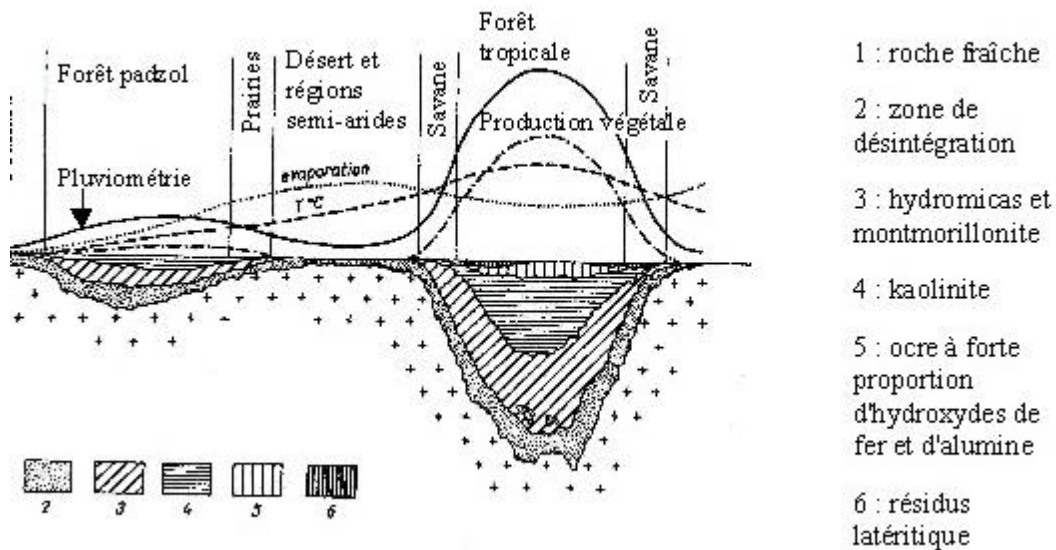


Figure I-1 : Représentations schématiques de l'influence des zones climatiques sur l'épaisseur relative des couches des nouveaux produits formés³

La position de l'équateur et, par conséquent, celle des zones climatiques, ont varié au cours de l'histoire géologique. Ainsi, les plus grands dépôts de kaolin d'Europe sont concentrés au voisinage du 50^{ème} parallèle de latitude nord⁴.

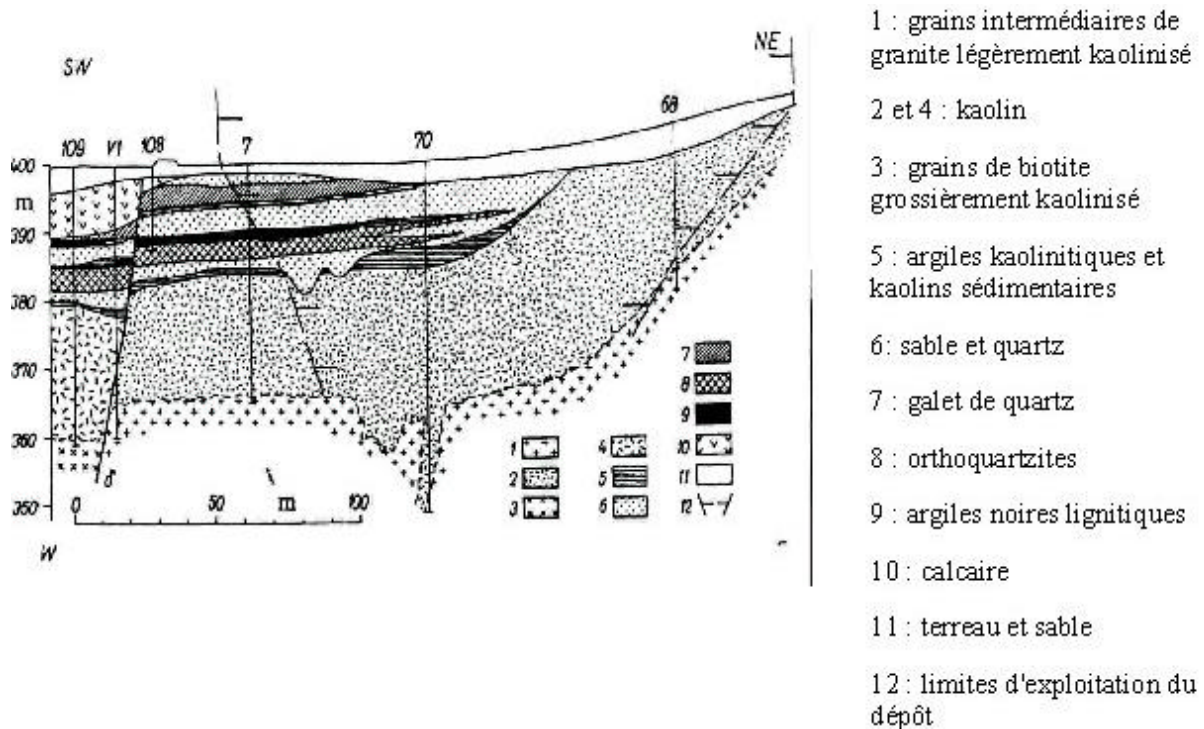
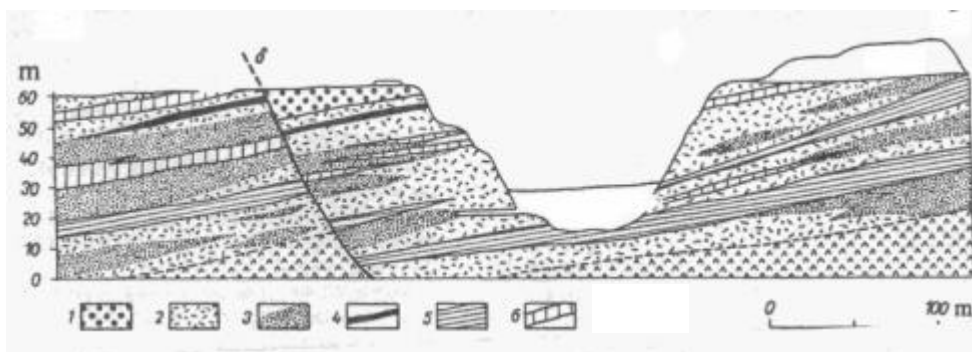


Figure I-2 : Un exemple de dépôt de kaolin résiduel⁵

A.1.2 Kaolins secondaires ou sédimentaires

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires (figure I-3).



- 1 : agglomérats avec ciments kaolinitiques
 2 : kaolin sédimentaire
 3 : kaolin jaunâtre de faible qualité
 4 : grès kaolinitique gris clair
 5 : grès kaolinitique
 6 : grès kaolinitique rouge

Figure I-3 : Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire⁶

Il existe deux zones possibles pour la formation de ces dépôts :

- a) en eau douce

Si les argiles, généralement chargées négativement dans l'eau "pure", ne rencontrent pas de cations susceptibles de favoriser leur floculation, elles restent longtemps en suspension. Il s'ensuit un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à sédimenter. Les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite. Les micas, formés de feuillets qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent alors généralement mélangés à la kaolinite.

b) en eau de mer

Au contact de l'eau de mer, riche en cations, près de 90% des argiles chargées négativement flocculent. Ces dépôts, qui forment alors des bouchons constitués de kaolinite impure, sont communément appelés argiles kaolinitiques (mélange avec d'autres éléments tels que micas, quartz, pyrites, etc.).

A.2 TRAITEMENT

Compte tenu, de la sensibilité du processus de kaolinisation à la modification des niveaux de circulation hydrothermale, aux variations de température dans la masse granitique et aux hétérogénéités de composition du granite, un kaolin présente généralement des caractéristiques différentes dans un même gisement. Pour avoir un produit commercialisable, aux propriétés constantes, il faut donc lui faire subir après extraction toute une série de traitements, dont la principale est l'enrichissement.

Une matière première commercialisée sous l'appellation kaolin, satisfait généralement les conditions suivantes :

- rester blanc après cuisson à 1400°C ;
- présenter un diamètre modal maximum des grains (généralement de 20µm), qui n'excède pas 50-63µm ;
- contenir au moins 80% en poids de kaolinite.

A.3 QUELQUES PROPRIETES NECESSAIRES POUR LES APPLICATIONS DANS L'INDUSTRIE CERAMIQUE

Les kaolins utilisés dans l'industrie céramique doivent présenter certaines caractéristiques spécifiques à chaque application.

Ainsi pour les émaux, ils doivent contenir peu de smectite, pour garantir une bonne stabilité rhéologique, et avoir une teneur relativement faible en fer et en potasse, afin d'obtenir une couleur blanche après cuisson. De plus une forte population de grains de 2 microns environ contribue à améliorer les propriétés des suspensions.

Les céramiques sanitaires nécessitent d'utiliser plusieurs kaolins : des produits contenant de gros grains pour permettre une coulée rapide des pièces et une argile plastique à coulage lent afin d'assurer la résistance mécanique du produit cru nécessaire à sa manipulation et à son transport.

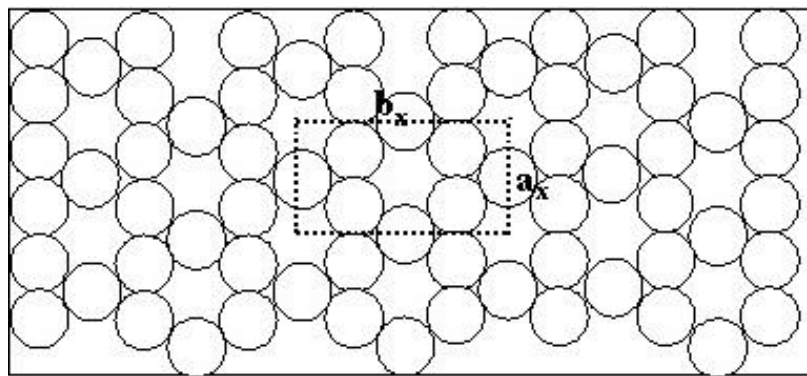
L'industrie de la faïence peut se satisfaire de kaolins contenant des quantités non négligeables de fer et conduisant à une faible résistance mécanique avant cuisson. En revanche, les produits utilisés dans les pâtes de porcelaine doivent être pauvres en composés ferriques et conduire à une bonne résistance mécanique des pièces crues.

B. LES ARGILES

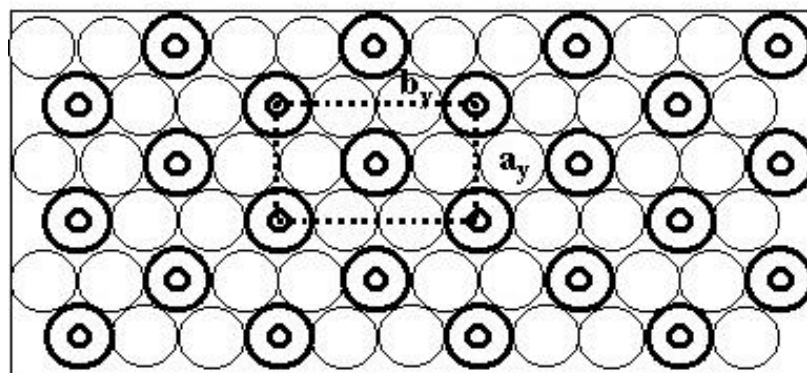
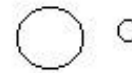
L'argile, du latin «argilla», se définit comme une terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines ($<2\mu\text{m}$) constituées essentiellement de minéraux à structure en feuillets et présentant une plasticité à l'état humide.

B.1 STRUCTURE ET CLASSIFICATION

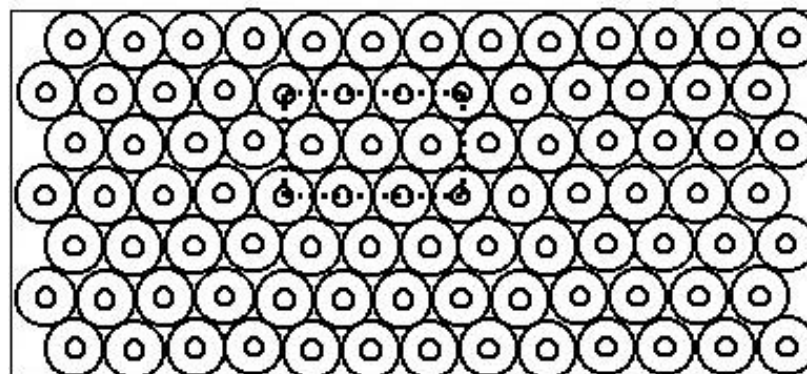
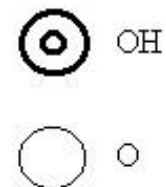
Les minéraux argileux sont des phyllosilicates plus ou moins hydratés, structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiens. Ces tétraèdres et octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyles. Ces plans dénommés X, Y et Z, sont représentés à la figure I-4.



PLAN ANIONIQUE X



PLAN ANIONIQUE Y



PLAN ANIONIQUE Z



Figure I-4 : Représentation schématique des plans anioniques X, Y et Z constituant les environnements octaédriques et tétraédriques des minéraux argileux

B.1.1 structure idéale : les sites tétraédriques et octaédriques

Le plan X est constitué uniquement d'anions oxygène en contact. Il correspond à une alternance de colonnes pleines et de colonnes à moitié remplies qui définissent le plan des

lacunes hexagonales. Le plan Y contient à la fois des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles. Sur chaque ligne, un ion oxygène sur trois est remplacé par un OH⁻. Le plan Z est un plan compact de groupements hydroxyles.

L'empilement d'un plan compact (Y ou Z) et d'un plan à cavité hexagonale (X) forme des sites tétraédriques et celui de deux plans compacts (Y ou Z) donne des sites octaédriques. La superposition des plans X et Y se fait de telle sorte que l'ion OH⁻ du plan Y soit à l'aplomb de la cavité hexagonale du plan X. Cette disposition conduit à la formation de cavités tétraédriques (entre les deux plans) où peuvent se loger des cations, tels que Al³⁺, Fe³⁺, Si⁴⁺ ou Cr³⁺. Le plan Z, en se plaçant au-dessous de Y, définit des sites octaédriques susceptibles d'être occupés par des cations tels que Al³⁺, Fe³⁺ ou Mg²⁺. L'unité structurale de cet assemblage, qui contient les 6 OH⁻ de Z, les 2 OH⁻ et les 4 O²⁻ de Y, définit 6 octaèdres. Quand ceux-ci sont occupés par des cations divalents, leur taux d'occupation est de 6/6 et le minéral est dit trioctaédrique. Si les cations contenus dans les sites octaédriques sont trivalents, leur taux d'occupation est 4/6 et le minéral est dit dioctaédrique.

B.1.2 : Structure réelle : déformation des sites octaédriques et tétraédriques

Il est possible d'estimer la longueur des unités structurales en considérant que, dans le plan Y, le rayon des ions O²⁻ est assimilable à celui des groupements OH⁻. La longueur de l'unité structurale dans le plan X est alors $b_x = 4R_x\sqrt{3}$ et celle du plan Y vaut $b_Y = 6R_Y$ (figure I-4). Pour pouvoir superposer les plans X et Y, il faut que $b_x = b_Y$, soit : $4R_x\sqrt{3} = 6R_Y$; ou $R_x = 0,87R_Y$, où R_x et R_Y représentent respectivement les rayons de O²⁻ et OH⁻.

$R_{O_2} \cdot \# R_{OH} = 0,140 \text{ nm}$, On a $b_x = 0,97 \text{ nm}$ et $b_Y = 0,84 \text{ nm}$.

La détermination des paramètres cristallins des divers phyllosilicates donne des valeurs de b comprises entre celles de b_x et de b_Y ainsi calculées.

La distance Si-O observée, 0,160 nm, est très inférieure à la somme des rayons ioniques 0,04 nm + 0,140 nm = 0,180 nm. Cette différence qui rend possible la superposition d'une couche compacte et d'une couche à cavité hexagonale, s'explique par la covalence de la liaison.

La structure réelle correspond à une déformation des cavités hexagonales. Elle est obtenue par rotation, alternativement à gauche et à droite, dans le plan (a,b) des tétraèdres. L'axe vertical de ces tétraèdres n'est plus perpendiculaire à ce plan et la surface de la couche à cavité hexagonale n'est plus parfaitement plane. Cette rotation des tétraèdres transforme la symétrie hexagonale des cavités du plan anionique X en symétrie trigonale. L'angle α de rotation des tétraèdres augmente avec la différence $\Delta b = b_x - b_Y$.

La substitution de certains cations des sites tétraédriques ou octaédriques par des espèces moins chargées conduit à un déficit de charge (z) qui doit être compensé par des ions extérieurs, positionnés entre les feuillets.

La classification des minéraux argileux est très délicate, dans la mesure où elle peut faire intervenir plusieurs critères différents. Sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

- Les minéraux phylliteux,
- Les minéraux fibreux,
- Les minéraux interstratifiés.

B.1.3 Les minéraux phylliteux

La famille des minéraux phylliteux (ou phyllosilicates) est celle à laquelle appartient le plus grand nombre d'espèces. Ce sont des silicates à structures en feuillets dans lesquelles les tétraèdres occupés par des cations T sont liés aux octaèdres par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyles communs. Selon la séquence d'empilement des plans X, Y et Z, cette famille peut se décomposer en trois sous groupes (tableau I-1) :

- les minéraux à 3 plans anioniques (X, Y, Z), appelés minéraux 1/1, dont le motif élémentaire a une épaisseur d'environ 7\AA ;
- Les minéraux à 4 plans anioniques (X_1, Y_1, Y_2, X_2), appelés minéraux 2/1, dont le motif élémentaire a une épaisseur d'environ 10\AA ;
- les minéraux à 6 plans anioniques ($X_1, Y_1, Y_2, X_2, Z_1, Z_2$), appelés minéraux 2/1/1, dont le motif élémentaire a une épaisseur voisine de 14\AA .

Les phyllosilicates peuvent être également classés selon la charge de compensation (z) du feuillet ou en fonction du taux d'occupation de la couche octaédrique. (Tableau I-2).

Type de Feuille	Nature du minéral	Formule générale	Caractère de la couche octaédrique	Substitution en couche octaédrique	Substitution en couche tétraédrique	Equidistance entre les couches
1/1	Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Sans	Sans	Stable
	Halloysite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$	Di	Sans	Sans	Variable
	Dombassite	$\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{Al}_{2+x/3}\text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Avec	Sans	Stable
	Antigorite	$\text{Si}_2(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_5(\text{OH})_4$	Tri	Sans	--	Stable
	Berthiérine	$\text{Si}_{2-x}(\text{R}^{3+}_x)(\text{R}^{3+}_x\text{R}^{2+}_{3-x})\text{O}_5(\text{OH})_4$	Tri	Avec	--	Stable
2/1	Pyrophyllite	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Di	Sans	Sans	Stable
	Montmorillonite	$\text{Si}_4(\text{Al}_{2-x}\text{R}^{2+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x.n\text{H}_2\text{O}$	Di	Sans	Avec	Variable
	Beidellite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Di	Avec	Sans	Variable
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{2+y/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_{x-y}$	Di	Avec	Avec	Variable
	Illite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$	Di	Avec	--	Stable
	Talc	$\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Tri	Sans	--	Stable
	Stévensite	$\text{Si}_4(\text{Mg}_{3-x}\text{R}^{2+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Tri	Sans	Avec	Variable
	Saponite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Tri	Avec	--	Variable
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{3+}_{y-x}\text{R}^{2+}_{3-y})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_{x-y}$	Tri	Avec	Avec	Variable
	Ledikite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$	Tri	Avec	--	Stable
2/1/1	Chlorites vraies	$\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{R}^{3+}_x\text{R}^{2+}_{3-x})(\text{OH})_6$	Tri			Stable

*CE : cation échangeable

Tableau I-1 : Classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement⁷

Type de feuillet	Charge du feuillet et nom du sous-groupe		Nombre n de cations en couche octaédrique
Minéraux à 3 plans anioniques ou phyllites 1/1 ou phyllites à 7 Å	z = 0	kaolinite	n = 4 : dioctaédrique
		serpentine	n : 6 trioctaédrique
Minéraux à 4 plans anioniques ou phyllites 2/1 ou phyllites à 10 Å	z = 0	pyrophyllite	n = 4 : dioctaédrique
		talc	n = 6 trioctaédrique
	0,25 < z < 0,6	smectites	n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
	0,25 < z < 0,6	vermiculites	n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
	Z ≅ 1	micas	n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
	Z ≅ 2	micas durs	n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique

Minéraux à 6 plans anioniques ou phyllites 2/1/1 ou phyllites à 14 Å	Z variable	chlorites	n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
--	------------	-----------	--

Tableau I-2 : Classification des phyllosilicates en fonction de la charge z du feuillet

B.1.3.1 Les minéraux 1/1

Les minéraux 1/1 sont constitués de feuillets comprenant une couche octaédrique accolée à une couche tétraédrique. Le motif élémentaire peut être considéré comme un empilement de 3 plans anioniques X, Y et Z et de deux plans cationiques, selon la séquence suivante :

- un plan X d'atomes d'oxygène, qui forme la base des tétraèdres SiO_4 ;
- un plan d'atomes de silicium ;
- un plan compact Y d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles (dits hydroxyles internes) ;
- un plan d'atomes d'aluminium ;
- un plan compact Z de groupements hydroxyles, dits hydroxyles externes.

Dans la couche tétraédrique (T), chaque tétraèdre SiO_4 est lié à trois tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième ion oxygène assure le lien avec le cation de la couche octaédrique. Cette dernière, qui résulte de l'empilement des deux plans anioniques Y et Z définit trois sites octaédriques (A, B, C) non équivalents, qui se distinguent par la répartition des ions oxygène et des groupements hydroxyles apicaux (Figure I-5). Dans la mesure où l'ion placé en coordinence octaédrique est trivalent, l'un de ces sites reste inoccupé. La nature du site octaédrique A, B ou C vacant permet de différencier les minéraux de type 1/1. Ainsi, une kaolinite bien cristallisée a tous ses sites B vides, tandis que la dickite est caractérisée par une alternance de sites B et C inoccupés.

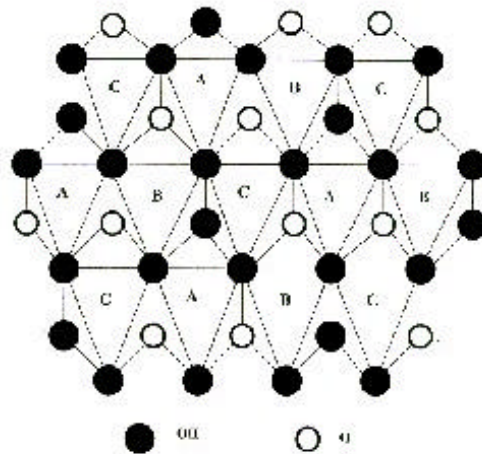


Figure I-5 : Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1:1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques⁸

Les cristallites des minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement.

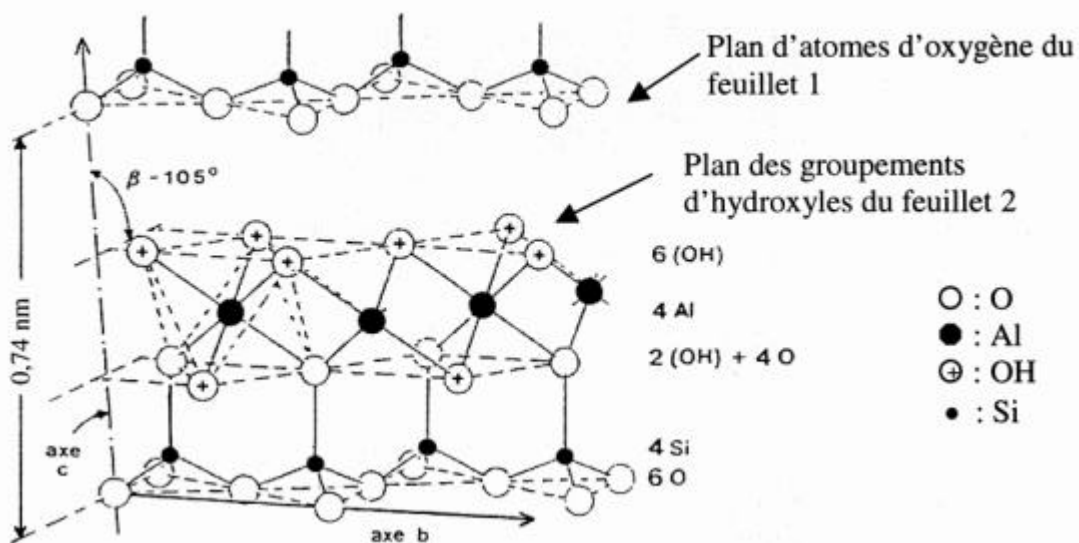


Figure I-6 : Structure d'un minéral de type 1:1: cas de la kaolinite

La kaolinite, de formule chimique $S_2Al_2O_5(OH)_4$, constitue un exemple représentatif de ce type de minéraux. En l'absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire, qui contient deux motifs, appartient au système triclinique et son groupe spatial est C_1 . Ses paramètres cristallographiques⁹ sont :

$$a = 0,5155 \text{ nm} \quad b = 0,8945 \text{ nm} \quad c = 0,7405 \text{ nm}$$

$$\alpha = 91,70^\circ$$

$$\beta = 104,86^\circ$$

$$\gamma = 89,82^\circ$$

B.1.3.2 Les minéraux de type 2:1

Les minéraux de type 2:1 sont constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique. Chaque couche tétraédrique forme un pavage bidimensionnel constitué d'un arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Le quatrième atome d'oxygène de chaque tétraèdre fait le lien avec un cation de la couche octaédrique. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène apicaux et de deux groupements OH.

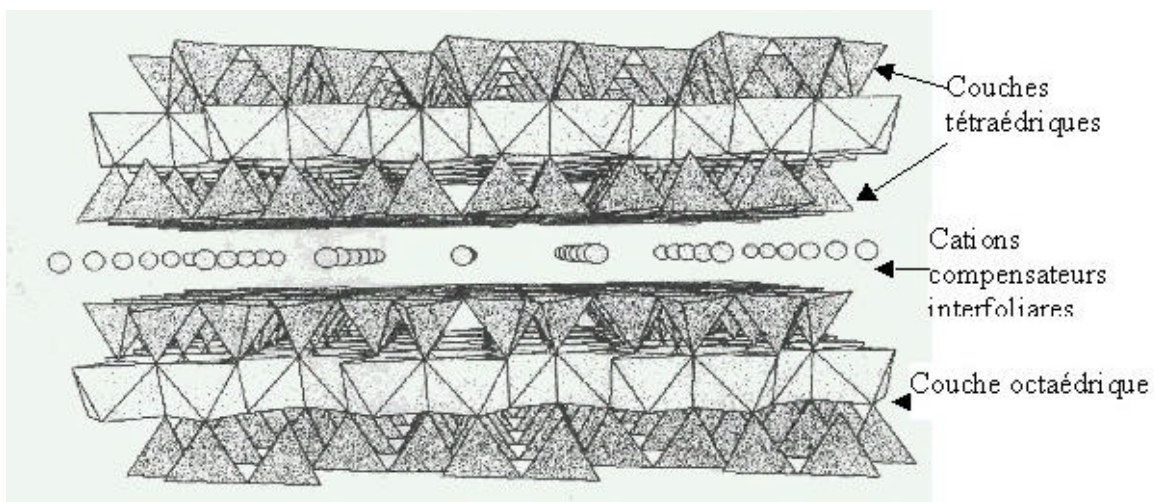


Figure I-7: Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres d'un minéral de type 2:1 : cas de la muscovite

Dans les minéraux 2:1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} dans les tétraèdres ou à celui de Al^{3+} par Fe^{2+} , Mg^{2+} ou Mn^{2+} dans les octaèdres. Il peut éventuellement s'agir de la substitution de Li^+ à Fe^{2+} ou Mg^{2+} dans ces derniers sites. Ces substitutions cationiques créent un déficit de charge compensé par la présence dans l'espace interfoliaire de cations (K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}), éventuellement hydratés (figure I-7). Selon l'importance de cette substitution, il est possible de distinguer différentes familles des 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 et H_2O et par une teneur plus faible en cations K^+ interfoliaires.

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cation dans l'espace interfoliaire. La distance basale est alors minimale et comprise entre 0,91 et 0,94 nm. Lorsque le déficit de charge est maximum, les cations compensateurs ne sont pas

hydratés et la distance basale varie de 0,96 à 1,01 nm. Un déficit intermédiaire est compensé par des cations interfoliaires hydratés. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à chacun de ces cations.

B.1.3.3 Les minéraux de type 2:1:1 ou T-O-T-O

Quand la charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdres contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium, le minéral est de type 2:1:1 et sa distance basale est de 1,40 nm. C'est typiquement le cas des minéraux de la famille de la chlorite (figure I-8).

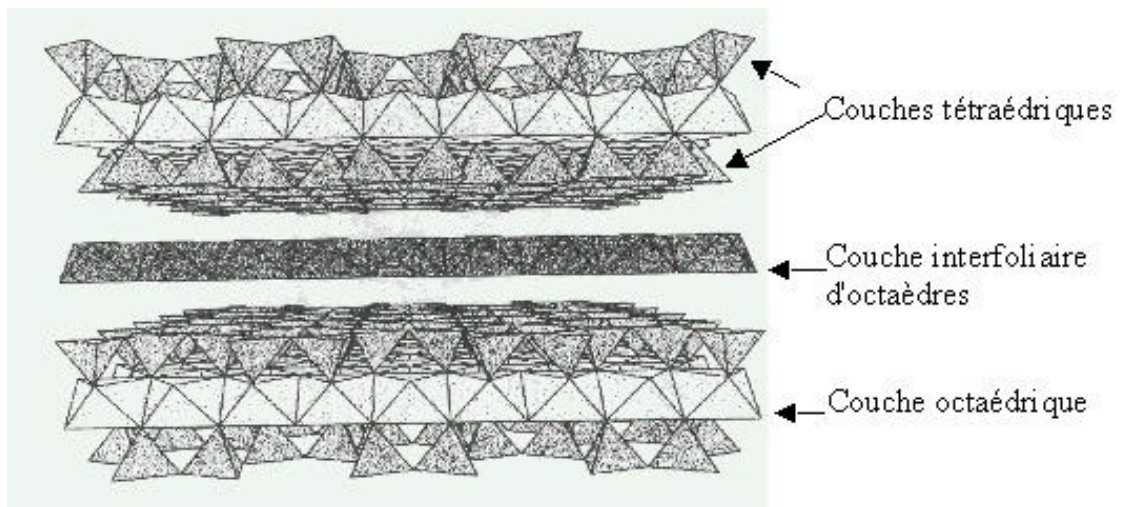


Figure I-8 : Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres d'un minéral de type 2:1:1 : cas de la chlorite

B.1.4 Les minéraux fibreux

Ce sont des minéraux à pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygène (plans anioniques X) séparés entre eux par deux plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles (plans anioniques Y). L'empilement de ces plans Y forme un long ruban d'octaèdres dont la croissance est limitée à une seule dimension. Ces rubans étant disposés au-dessus et au-dessous du plan continu de type X, les feuillets sont continus dans la direction de l'axe commun et discontinus dans les directions perpendiculaires (a et b). Sur une coupe parallèle au plan (a,b), la structure se présente sous forme de rubans discontinus, séparés entre eux par des canaux parallèles à l'axe commun et occupés par des molécules d'eau. Suivant la longueur du ruban dans la direction b, on distingue deux familles parmi ces minéraux fibreux :

- les palygorskites, constituées d'un ruban à 5 octaèdres et dont la maille cristalline monoclinique contient deux motifs de composition : $[Si_8O_{20}Mg_5(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O]$. Les

chiffres 1, 2 et 3 indiqués sous cette formule, permettent de repérer l'eau de constitution (1), l'eau de cristallisation (2) et l'eau zéolithique (3).

- Les sépiolites, qui correspondent à un ruban à 8 octaèdres et qui diffèrent des palygorskites non seulement par la longueur du ruban mais aussi par le nombre de molécules d'eau zéolithiques présent dans les canaux. Leur maille cristalline contient 2 motifs de composition $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$.

B.1.5 Les interstratifiés

Ces minéraux résultent de l'empilement alterné de feuillets de nature différente. Selon que cette alternance soit régulière (ABABAB) ou non (ABBABAA), on parle d'interstratifiés réguliers ou irréguliers.

B.2 LES PRINCIPAUX MINÉRAUX ASSOCIÉS AUX PHYLLOSILICATES DANS LES ARGILES KAOLINITIQUES

Les argiles kaolinitiques renferment en plus de la kaolinite et des autres phyllosilicates (micas, smectite, ...) des minéraux tels que les oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, la silice, les carbonates, les sulfates... Ces impuretés dont les plus couramment rencontrées sont les composés du fer et la silice ne sont pas sans influence sur les propriétés des argiles.

B.2.1 Les composés du fer

Le fer est présent dans les argiles essentiellement sous forme d'oxyhydroxyde et/ou d'oxydes. Même si l'oxyhydroxyde le plus fréquemment rencontré est la goethite ($\text{FeOOH } \alpha$), il n'est pas rare d'observer la présence de lépidocrocite ($\text{FeOOH } \gamma$), d'akaganéite ($\text{FeOOH } \beta$) ou de feroxyhydroxyde ($\text{FeOOH } \delta$). La présence d'aluminium substitué au fer dans la goethite a été rapportée¹⁰. Les principaux oxydes anhydres contenus dans les argiles sont l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \alpha$), et des composés de la série maghémite-magnétite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$). La wustite (Fe_{1-x}O) n'est jamais présente à l'état naturel dans les argiles.

B.2.2 La silice

Dans les argiles kaolinitiques, la silice se rencontre essentiellement sous forme de quartz. Ces particules, beaucoup plus grosses que celles des argiles (20 à 60 μm), contribuent significativement à la résistance mécanique des pièces crues. La forme sous laquelle se trouve

la silice après cuisson conditionne les propriétés thermiques des céramiques silicatées. Ainsi, le quartz et la cristobalite n'ont pas la même influence sur la dilatation de la pièce. Le quartz peut aussi être à l'origine d'une détérioration des propriétés mécaniques du produit fini du fait de la brusque variation de dimension ($\Delta L/L \approx -0,35\%$) associée à la transformation réversible quartz $\beta \rightarrow$ quartz α observée vers 573°C . La transition cristobalite $\beta \rightarrow$ cristobalite α s'avère moins dommageable pour le produit fini.

B.3 ORDRE, DESORDRE ET CRISTALLINITE DE LA KAOLINITE

B.3.1 désordre dans les plans (ab)

La kaolinite, comme la plupart des minéraux argileux, peut présenter de nombreux défauts cristallins. Elle existe dans la nature sous des formes allant des très bien cristallisées (Keokuk), à très désordonnées (argile des Charentes).

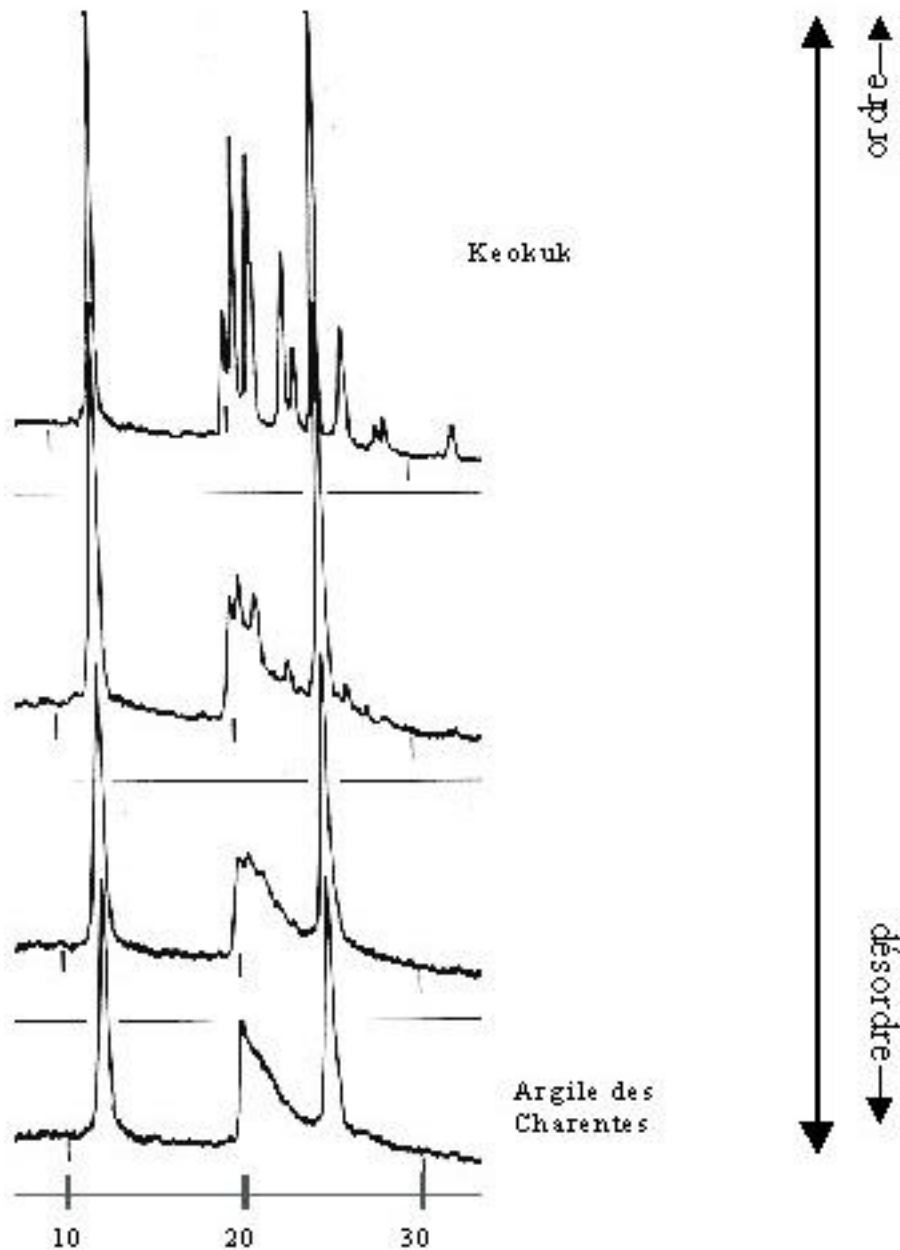


Figure I-9 : Influence du désordre dû à la présence de défauts cristallins sur la forme des raies de diffraction des rayons X de la kaolinite¹¹

Les diffractogrammes de la figure I-9 montrent l'influence du désordre inhérent à la présence de défauts sur la forme de certaines des raies de diffraction des rayons X caractéristiques de la kaolinite.

Dans la mesure où le comportement de la kaolinite est fortement dépendant de la nature et de la quantité des défauts, plusieurs méthodes ont été proposées pour définir un paramètre représentatif de ce désordre cristallin. La plupart d'entre elles repose sur l'analyse de l'intensité, de la hauteur et/ou de la forme des pics de diffraction des bandes ($hk0$). Lorsque le désordre cristallin croît dans le plan (a,b), les raies constitutives de ces bandes deviennent

plus larges et leur hauteur relative diminue. Elles peuvent même constituer des ensembles sans pics distincts. Le paramètre caractéristique de la concentration en défauts le plus utilisé est l'indice de cristallinité défini par HINCKLEY¹². Cet indice, HI, est déterminé à partir des pics des bandes (02ℓ) et (11ℓ) (figure I-10) en utilisant l'expression :

$$HI = \frac{A+B}{A_t}$$

où A et B sont, respectivement, les hauteurs des raies (1̄10) et (11̄1) définies par rapport au bruit de fond local des bandes (02ℓ) et (11ℓ). A_t est la hauteur du pic (1̄10) mesurée à partir du fond continu existant en dehors de ces bandes. Il a été prouvé qu'une relation existe entre l'évolution de cet indice de cristallinité et l'augmentation du nombre de défauts structuraux présents dans le plan (a,b) de différentes kaolinites, dès lors que tous les diffractogrammes sont enregistrés sur le même appareil et dans les mêmes conditions¹³.

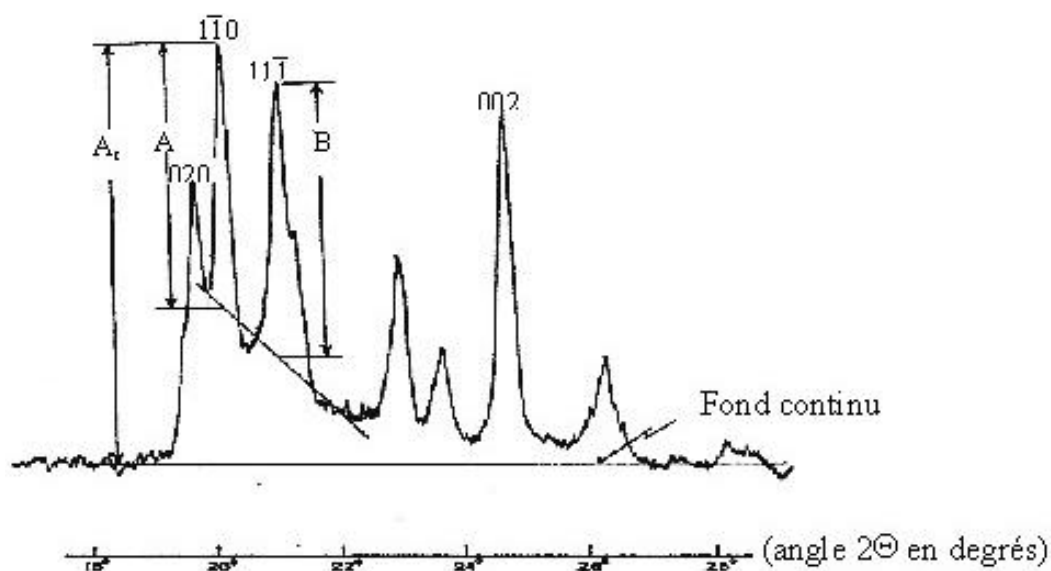


Figure I-10 : Définition des paramètres A, B et A_t utilisés pour calculer l'indice d'HINCKLEY d'une kaolinite¹².

B.3.2 Désordre selon l'axe c

La forme et la position des pics (00ℓ) des diagrammes de diffraction des rayons X de la kaolinite peuvent aussi être utilisées pour estimer le nombre de défauts d'empilement selon l'axe c. Ces réflexions étant sensibles à l'épaisseur des domaines cohérents dans la direction

[001], la largeur et la position des pics (00 l), notamment (001) et (002), dépendent de la loi de distribution du nombre des feuillets.

Selon TCHOUBAR et al¹⁴, 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 grand. La distance basale de la kaolinite, 0,715nm, augmente donc avec le nombre de défauts d'empilement.

AMIGO et al¹⁵ ont constaté l'existence d'une corrélation entre la définition des bandes (02 l) et (11 l) et la largeur à mi-hauteur des raies (001) et (002) (figure I-11). Ils proposent même d'utiliser le critère de la largeur de ces raies pour estimer le degré de cristallinité des kaolinites suggérant ainsi l'existence d'une relation entre le désordre dans les couches et le nombre de défauts d'empilement.

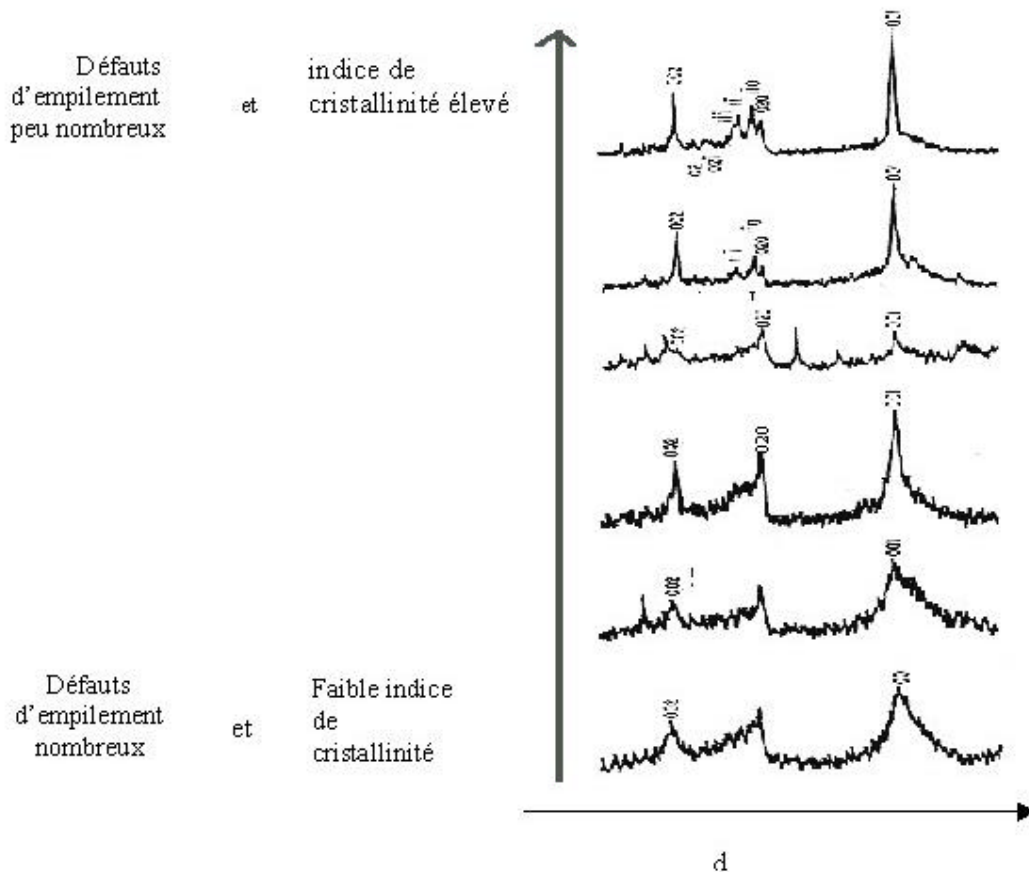


Figure I-11 : Influence des défauts d'empilement sur la forme des raies (001) et (002) de la kaolinite¹⁵.

Le nombre moyen L de feuillets par domaine cohérent peut être déterminé à partir de l'équation de Scherrer :

$$L = \frac{KI}{bd_{001}\cos\theta}$$

où β est la largeur à mi-hauteur du pic (001) après correction de la contribution de l'appareillage, θ l'angle de diffraction, d_{001} la distance réticulaire caractéristique des plans (001), λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X utilisé et K une constante égale à 0,91.

Il est d'usage de considérer que la kaolinite est bien cristallisée quand L est voisin de 75.

C. TRANSFORMATION DE LA KAOLINITE PENDANT UN TRAITEMENT THERMIQUE : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

C.1 PHENOMENES THERMIQUES OBSERVES PENDANT LE TRAITEMENT THERMIQUE DE LA KAOLINITE

La kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques au cours d'un chauffage observables sur une courbe d'analyse thermique différentielle (figure I-12). Si les températures associées à ces différents évènements sont bien connues et admises de tous, il n'en est pas de même, de la nature de certaines des transformations qui les accompagnent.

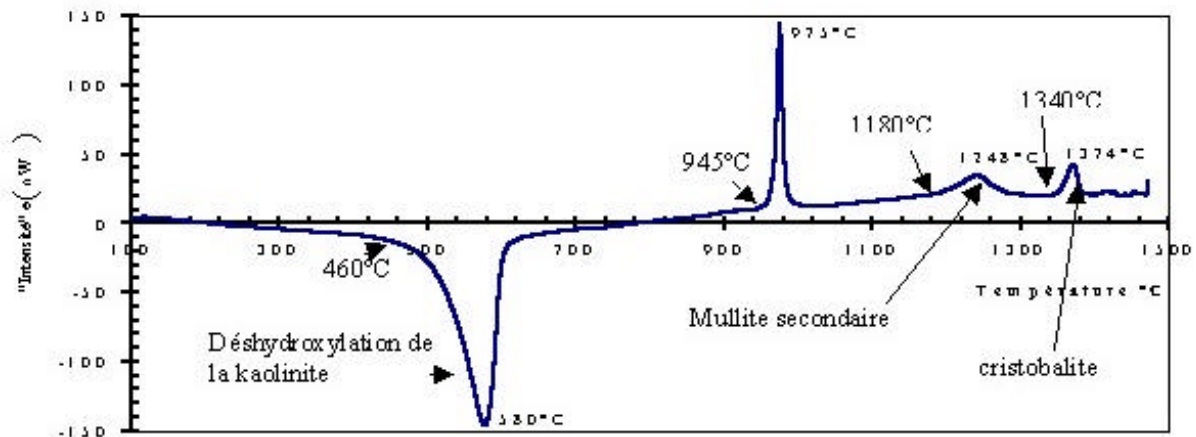


Figure I-12 : Analyse thermique différentielle d'un kaolin (KGa-2) (vitesse de montée en température 3°C/min)

Le pic endothermique observé entre 460°C et 600°C est caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite. Il s'agit du départ de l'eau de constitution, suivant un mécanisme de diffusion^{16,17}, et de la formation d'un matériau amorphe appelé métakaolin.

La transformation associée au pic exothermique observé au voisinage de 950-980°C fait l'objet d'un certain nombre de controverses liées aussi bien à son mécanisme qu'à la composition chimique de l'éventuelle phase cristalline formée.

Le faible pic exothermique observé vers 1200-1250 est généralement attribué à la formation de mullite dite secondaire. La formation de cristobalite est responsable d'un troisième pic exothermique détecté vers 1350°C.

C.2 NATURE DE LA TRANSFORMATION OBSERVEE VERS 980°C : DUALITE SPINELLE-MULLITE

La nature de la transformation exothermique du métakaolin observée vers 980°C a fait, et fait encore, l'objet de nombreuses études. Un grand nombre de techniques ont été utilisées pour caractériser ce phénomène (diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire, microscopie électronique en transmission, spectroscopie infrarouge ...). Toutefois l'état quasi amorphe du matériau dans ce domaine de température rend l'interprétation des résultats souvent délicate. Trois phénomènes différents ont été ainsi proposés pour expliquer l'origine du phénomène exothermique :

- (i) formation d'une phase de structure spinelle et /ou nucléation de mullite^{18,19,20,21,22,23,24} ;
- (ii) évolution de l'aluminium vers la coordinence VI la plus stable^{25,26} ;
- (iii) extraction de silice amorphe²⁷.

Il s'agit en fait de trois aspects différents d'une même réalité. Ainsi selon Gualtieri et al²⁴, la kaolinite bien ordonnée, conduirait à une ségrégation entre des zones riches en silice et des zones riches en alumine. Ces dernières seraient à l'origine d'une phase intermédiaire de structure spinelle. Les matériaux très désordonnés conduiraient eux directement à la formation de mullite. Des vitesses de traitement thermique très faibles favoriseraient aussi la ségrégation au sein du métakaolin et la formation de la phase intermédiaire de structure spinelle. En revanche lors d'une montée en température rapide, la ségrégation restant très limitée, la mullite pourrait se former directement. Selon ce schéma, le rapport entre les quantités de phase de structure spinelle et de mullite formées pendant le phénomène exothermique dépendrait de l'importance de la ségrégation au sein du métakaolin.

Les études réalisées sur d'autres produits à base de silice et d'alumine sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle la présence de zones enrichies en alumine favorise la formation de la phase de structure spinelle. Ainsi, Okada et Osaka²⁸ ont pu montrer que la quantité de cette phase formée à partir d'un xerogel SiO₂-Al₂O₃ augmente avec la teneur en

Al_2O_3 du produit de départ. Par ailleurs, Lemaître et al.²⁹, n'ont obtenu qu'une très faible quantité de phase de structure spinelle à partir de pyrophyllite ($4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

C.3 COMPOSITION DE LA PHASE DE STRUCTURE SPINELLE FORMEE

La composition chimique proposée pour la phase de structure spinelle formée à partir du métakaolin varie selon les auteurs. Brindley et Nakahira³⁰, qui ont été parmi les premiers à identifier la présence de cette phase, ont conclu, comme d'autres après eux^{31,32}, à la présence d'un réseau cationique constitué de Al et Si. La composition proposée par Brindley et Nakahira³⁰ était $3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, valeur confirmée par Srikrishna et al.²¹ en 1990 suite à une étude en microscopie électronique en transmission (MET) réalisée à partir d'un monocristal de kaolinite. Chakravorty et Ghosh après traitement chimique par NaOH, ont obtenu eux, la composition $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ^{33,34}.

D'autres chercheurs ont identifié cette phase comme étant de l'alumine γ ^{22,35,36,37}. C'est notamment le cas de Leonard³⁵, qui a étudié la densité du produit de décomposition de la métakaolinite, de Percival et al.³⁶, qui ont analysé les bandes d'adsorption infrarouge de cette phase. L'hypothèse d'une alumine γ ayant dissous un faible taux de silice est aussi fréquemment retenue^{20,23,27} (moins de 10 % pour Sonuparlak et al.²⁰, de l'ordre de 8 % en poids ($\text{SiO}_2 \cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$) pour Okada et al.²³).

C.4 MULLITE PRIMAIRE ET MULLITE SECONDAIRE

C.4.1 Mullite primaire

La mullite formée à basse température à l'intérieur des feuillets des argiles est généralement dite primaire^{38,39,40}. Elle se présente sous forme de petits cristaux aciculaires^{41,42,43} (Figure I-13). Il s'agit d'une phase riche en aluminium ; des stœchiométries alumine-silice de 2 pour 1⁴⁴, voire même de 10 pour 1⁴⁵ ont été rapportées.

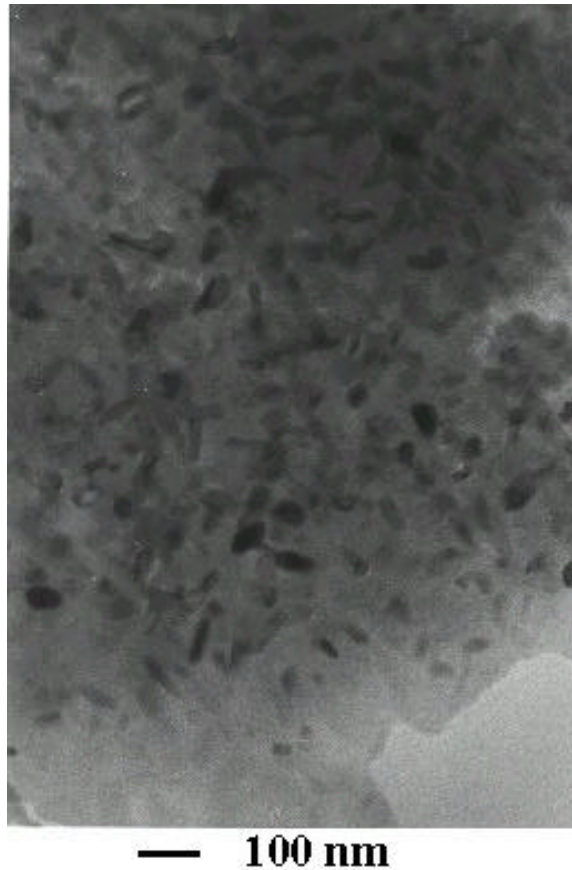


Figure I-13 : Cristaux aciculaires de mullite primaire formés à partir du métakaolin (image MET)⁴³

Sa température de formation varie énormément selon les auteurs. Liu et al⁴⁰ n'ont observé des cristaux de 20-30 nm de mullite qu'après 4 heures de traitement à 1150°C alors que Lee et Moon²⁷ ont pu mettre en évidence par microscopie électronique en transmission avec filtre d'énergie la présence de cette phase dès 940°C. Les OH résiduels encore présents au sein du métakaolin pourraient jouer un rôle primordial lors de la formation de cette mullite primaire²⁷.

C.4.2 Mullite secondaire

A haute température, une autre forme de mullite apparaît dite secondaire. La différence entre cette dernière et la mullite primaire réside dans la morphologie et la taille des cristaux⁴⁶. Selon cet auteur, seules les aiguilles de mullite secondaire peuvent grossir et être observables au microscope optique, tandis que de mullite primaire est constituée d'aggrégats de cristaux aciculaires de l'ordre de 100 Å. Même si Schüller³⁸ n'a détecté aucune différence entre les spectres de diffraction des rayons X de ces deux mullites, des différences d'absorption en infra-rouge ont été rapportées⁴⁷. Lorsque la température augmente, alors que les grains de mullite primaire croissent légèrement, ceux de mullite secondaire tendent à se dissoudre dans la phase vitreuse⁴⁷. Il a aussi été remarqué qu'en présence d'une abondante

phase vitreuse, les grains de mullite primaire, restés intacts à haute température, pourraient servir de centre de nucléation pour la mullite secondaire.

Chen et al⁴⁵ 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. Les mécanismes évoqués pour rendre compte de cette réaction sont les suivants :

- interdiffusion à l'état solide entre l'alumine et la silice⁴⁰ ;
- dissolution des phases riches en alumine par un liquide eutectique métastable, suivi d'une précipitation de la mullite^{40,46,48} ;
- 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^{40, 49}. En présence de K₂O le premier liquide riche en impuretés peut apparaître dès 985°C.

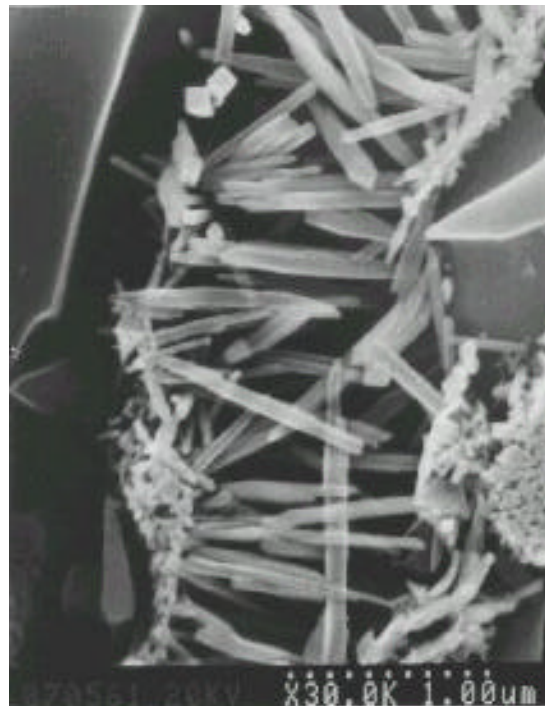


Figure I-14 : Aiguilles de mullite secondaire (image MEB)⁴³

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 ; ainsi la kaolinite provient de la décomposition de feldspaths. Les produits obtenus renferment généralement de

nombreuses impuretés et présentent des défauts structuraux susceptibles d'influencer l'évolution de ces matériaux pendant le traitement thermique.

L'une des impuretés les plus fréquentes est le fer, qui peut se trouver sous forme d'oxydes, d'oxyhydroxydes ou en substitution dans le réseau cristallin des phyllosilicates. De par les conditions thermiques et hydrauliques imposées par le climat, cette impureté est tout particulièrement présente dans les argiles de l'Afrique subsaharienne. Le développement de l'industrie céramique de cette zone suppose donc d'être à même de prendre en compte l'influence de ces composés ferriques sur le process et sur les propriétés des produits finis et donc de mieux comprendre leur rôle au cours du traitement thermique des argiles.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Helgeson H. C., Garrels R. M., Mackenzie F. T., Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions : II applications *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 455-481 (1969)
- 2 Konta J., Deposits of ceramic raw materials, monograph 1.1.3, *Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics* (1979)
- 3 Trackov N. M., *Osnovy teorii litogeneza*, Tom 1, page 212, Izdat. Ak. Nauk. Mosow (1962)
- 4 Kuzvart M., Konta J., Kaolin and laterite weathering crusts in Europe. *Acta, Univ. Carol., Geologica*, n°1-2, pages 1-19, Prague (1968)
- 5 Kulka J., *Geologie der karlsbader kaolinlagestätten*, *Acta Univ. Carol., Geologica* n°1-2, pages 141-170 Prague (1959)
- 6 Pouba Z., Některé geologické zákonitosti vzniku a rozdělení nerudných surovin v Plzeňské panvi, *Acta Univ. Carol. Geologica* pages 343-361 Prague (1959)
- 7 Baron A., Bernard A., Deloye F. X., Louvrier J. , Millet J., Sierra R., Voïnovitch I., *L'analyse minéralogique des sols argileux*. Ed Eyrolles, Paris (1971)

8 Drits V.A., Tchoubar C., X-ray diffraction by disordered lamellar structures: theory and application to microdivided silicates and carbons, Springer-Verlag, Berlin (1990)

9 Bish D.L., Dreele R.B.V., Rietveld refinement of non hydrogen atomic positions in kaolinite, *Clays and clay miner.*, 37, 289-296 (1989)

10 Fiche JCPDS 2-933

11 Brindley G.W, Brown G., Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, Mineralogical Society, Monograph n°5, 323 (1980)

12 Hinckley D. N., Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of georgia and south carolina, Proc. 11th Nat. Conf. on clays and clay miner., Ottawa, 229-235 (1962)

13 Artioli G., Belloto M., Guatieri A., Pavese A., Nature of structural disorder in natural kaolinites : a new model based on computer simulation of powder diffraction data and electrostatic energy calculation, *Clays and clay miner.*, 43, 438-445 (1995)

14 Tchoubar B., Plançon A., Brahim J. B., Clinard C., Sow C., Caractéristiques structurales des kaolinites désordonnées, *Bull. minéralogie*, 105, 477-491 (1982)

15 Amigo J. M., Bastida J., Sanz A., Signes M., Serrano J., Crystallinity of lower Cretaceous kaolinites of Teruel (Spain), *Appl. Clay Sc.*, 9, 51-69 (1994)

16 Pampuch R., Proc. IXth Conf. Silicate Ind., Budapest, 143 (1968)

17 Toussaint F., Fripiat J.J., Gastuche M.C., Dehydroxylation of kaolinite. I. Kinetics, *J. Phys. Chem.*, 67, 26-30 (1963)

18 Slaughter M., Keller W. D., High Temperature from impure kaolin clays, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 38, 703-707 (1959)

19 Lemaitre J., Bulens M., Delman B., Proc. Int. Clay Conf., (1975), Edited by S. W. Bailey. Applied Publishing. Wilmette, IL 539-544 (1976)

- 20 Sonuparlak B., Sarikaya M., Aksay I., Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 837-42 (1987)
- 21 Srikrishna K., Thomas G., Martinez R., Corral M. P., De Aza S., Moya J. S., Kaolinite-mullite reaction series : a TEM study, *J. Mater. Sc.*, 25, 607-612 (1990)
- 22 Brown I. W. M., Mackenzie K. J. D., Bowden M. E., Meinhold R. H., Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ²⁹Si and ²⁷Al solid state Nuclear Resonance : II, high temperature transformations of metakaolin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 298-301 (1985)
- 23 Okada K., Otsuka N., Osaka J., Characterisation of spinel phase formed in the kaolinite-mullite thermal sequence, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C251-C253 (1986)
- 24 Gualtieri A., Belloto M., Artioli G., Clark S.M., Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II : mullite formation, *Phys. Chem. Miner.*, 22, 215-222 (1995)
- 25 Sanz J., Madani A., Serratos J. M., Moya J. S., Aza S., Aluminium 27 and silicon 29 magic angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, C418-C421 (1988)
- 26 Pask J. A., Tomsia A. P., Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 67-73 (1991)
- 27 Lee S., Kim Y. J., Moon H.-S., Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2841-48 (1999)
- 28 Okada K., Otsuka N., Characterization of the spinel phase from SiO₂-Al₂O₃ xerogels and the formation process of mullite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, 652-656 (1986)

- 29 Lemaitre J., Léonard A. J., Delmon B., Mechanism of the thermal transformations of metakaolinite, *Bull. Mineral.*, 105, 501-507 (1982)
- 30 Brindley G. W., Nakahira M., The kaolinite-mullite reaction series :
I, a survey of outstanding problems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 311-314 (1959)
III, the high temperature phases, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 319-324 (1959)
- 31 Yamada H., Kimura S., Studies on the co-precipitates of alumina and silica gels and its transformation at high temperatures, *Yogyo Kyokaishi*, 70, 87-93 (1962)
- 32 Weiss A., Range K. J., Russow J., The Al, Si-spinel phase from kaolinite (isolation, chemical analysis, orientation and relations to its low-temperature precursors), *Proc. Int. Clay Conf., Tokyo (1969), vol II*; Edited by L. Heller. Applied Publishing, Israel University Press, Jerusalem, 34-37 (1970)
- 33 Chakravorty A. K., Ghosh D. K., Kaolinite-mullite reaction series : the development and significance of a binary aluminosilicate phase, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1401-1406 (1991)
- 34 Chakravorty A. K., Ghosh D. K., Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 170-173 (1978)
- 35 Leonard A. J., Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 37-43 (1976)
- 36 Percival H. J., Duncan J. F., Foster P. K., Interpretation of the kaolinite reaction sequence from infrared absorption spectra, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 57-61 (1974)
- 37 Mazumdar S., Mukherjee B., Structural characterization of the spinel phase in the kaolinite-mullite reaction series through lattice energy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 57-61 (1974)
- 38 Schüller K. H., Reactions between mullite and glassy phase in porcelains, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 63, 102-17 (1964)

39 Schüller K. H., Process mineralogy of ceramic materials, chap.1, Edited by W. Baumgart. And F. Enke, Stuttgart, Germany (1984)

40 Liu K.-C., Thomas G., Caballero A., Moya J. S., De Aza S., Mullite formation in kaolinite, α -alumina, *Acta Metall. Mater.* 42, 489-495 (1994)

41 Klug F.J., Prochazka S., Doremus R. H., Al_2O_3 - SiO_2 system in the mullite region, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 750-759 (1987)

42 Klug F.J., Prochazka S., Doremus R. H., Al_2O_3 - SiO_2 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)

43 Castellein O., Influence de la vitesse de traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide, thèse de l'Université de Limoges n°60 (2000)

44 Lee W. E., Iqbal Y., Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2583-2586 (2001)

45 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)

46 Lundin S. T., Studies on triaxial whiteware bodies, Almquist and Wiksell, Stockholm (1959)

47 Schüller K. H., Reaction between mullite and glassy phase in porcelains, Joint Meet. with Soc. of Glass Technol., Cambridge (1963)

48 Temuujin J., Mackenzie K. J. D., Schmücker M., Schneider H., McManus J., Wimperis S., Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite), *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 413-421 (2000)

49 Liu K.-C., Thomas G., Caballero A., Moya J. S., De Aza S., in *Ceramics Today-tomorrow's ceramics*. Edited by P. Vincenzini, pages 177-186 (1991)

Chapitre II : CARACTERISATION DES MATERIAUX

La détermination de la nature et de la cristallinité des phases qui composent les matériaux argileux et la connaissance de la répartition des impuretés présentes en leur sein constituent un préalable à l'interprétation du comportement de ces produits pendant un traitement thermique.

L'une des impuretés les plus rencontrées dans les kaolins est le fer sous forme d'oxyde ou d'oxyhydroxyde. Pour étudier l'influence de cet élément sur les transformations thermiques de ceux-ci, des kaolins de référence, relativement purs (KGa-1b, KGa-2 et KF), auxquels ont été ajoutés différents taux de fer par voie chimique, ont été utilisés.

Leurs caractéristiques cristallographiques et chimiques, ainsi que la répartition des composés du fer ajoutés, vont être étudiées dans ce chapitre à l'aide de différentes techniques, dont notamment la diffraction des rayons X, l'analyse chimique par ICP et la microscopie à force atomique (AFM).

Les caractéristiques de deux argiles naturelles de Côte d'Ivoire utilisées à des fins de comparaison vont aussi être décrites.

A. MATERIAUX SUPPORTS DE L'ETUDE

Les matériaux utilisés comme support pour cette étude sont les suivants :

- deux kaolins relativement purs, KGa-1b et KGa-2, provenant de l'Etat de Georgie (USA) et ayant déjà fait l'objet de nombreuses études^{1,2,3,4} ;
- Un kaolin (KF), moins riche en kaolinite que les deux matériaux précédents, commercialisé par la société DAMREC ;
- deux argiles kaolinitiques (G4 et G10) issues d'un gisement situé aux environs d'Abidjan en Côte d'Ivoire.

A.1 LES KAOLINS KGA-1B, KGA-2 ET KF

A.1.1 composition chimique

A.1.1.1 Analyse chimique par I.C.P (Induction Couple Plasma)

a) Principe de la spectrométrie d'émission Plasma –ICP-⁵

Un aérosol contenant l'échantillon dissous passe dans un plasma HF constitué d'argon partiellement ionisé à une température élevée (4500 à 6000 K). Des électrons des atomes présents dans l'aérosol sont excités par le plasma. Les longueurs d'onde du rayonnement émis au cours du retour à l'état fondamental sont caractéristiques des éléments présents. L'intensité de l'émission observée pour chaque longueur d'onde est directement proportionnelle à la quantité d'atomes de l'espèce impliquée. Un photomultiplicateur, placé dans le champ, traduit l'intensité lumineuse observée pour chaque longueur d'onde en un courant électrique d'intensité proportionnelle à la concentration en élément dosé.

L'une des difficultés des dosages par ICP est liée à la nécessité de mettre le matériau en solution. Tout doit donc être fait pour éviter les contaminations, la dissolution incomplète ou la perte de matière.

b) Mise en solution

150 mg de chaque échantillon, préalablement séché à 110°C pendant 24 heures, ont été pesés puis introduits dans un tube en téflon. Ils ont ensuite été dissous par l'action de 15 mL de HF (28 %) et de 9 mL de HNO₃ (68 %) dans un dispositif micro-onde (CEM, MARS 5). La dissolution a été réalisée au cours d'une montée (en 15 min) en température (Tmax = 240°C) et en pression (pression atteinte : 30 bars) suivie d'un palier de 20 min.

c) Résultats

<i>Nature du kaolin</i>	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO	Pertes au feu mesurées à 1000°C
<i>KF</i>	51,65	34,7	0,12	0,68	0,34	0,08	0,03	0,08	12,7
<i>KGa-1b</i>	44,2	39,7	1,39	0,21	0,05	0,013	n.d.	0,03	13,49
<i>KGa-2</i>	43,9	38,5	2,08	1,13	0,065	<0,005	n.d.	0,03	13,52

Tableau II-1 : Résultats de l'analyse par ICP des kaolins de référence exprimés en % masse d'oxyde (n.d. : non déterminé)

La teneur en impuretés, autres que TiO_2 et Fe_2O_3 , des échantillons KGa-1b et KGa-2 est inférieure à 0,1 %. Le kaolin KGa-2 contient des quantités de TiO_2 et de Fe_2O_3 relativement importantes. KGa-1b se signale par sa très faible teneur en Fe_2O_3 . L'échantillon KF, pauvre en TiO_2 , se distingue aussi par un excès significatif de SiO_2 et une teneur en K_2O (0,34 %) qui suggère la présence de mica.

A.1.1. 2 Analyse thermogravimétrique

a) Mise en oeuvre

Les pertes de masse des différents kaolins ont été mesurées sous air, entre la température ambiante et 1000°C , à l'aide d'un appareil LINSEIS (L81). 185 mg de matière préalablement chauffée à 200°C à l'air pendant 2 heures, ont été placés dans un creuset d'alumine et traités à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sous balayage d'air. La contribution de la poussée d'Archimède a été corrigée par référence à une calibration effectuée dans les mêmes conditions.

b) Résultats

Les résultats obtenus pour les kaolins KGa-1b, KGa-2 et KF sont reportés sur la figure II-1.

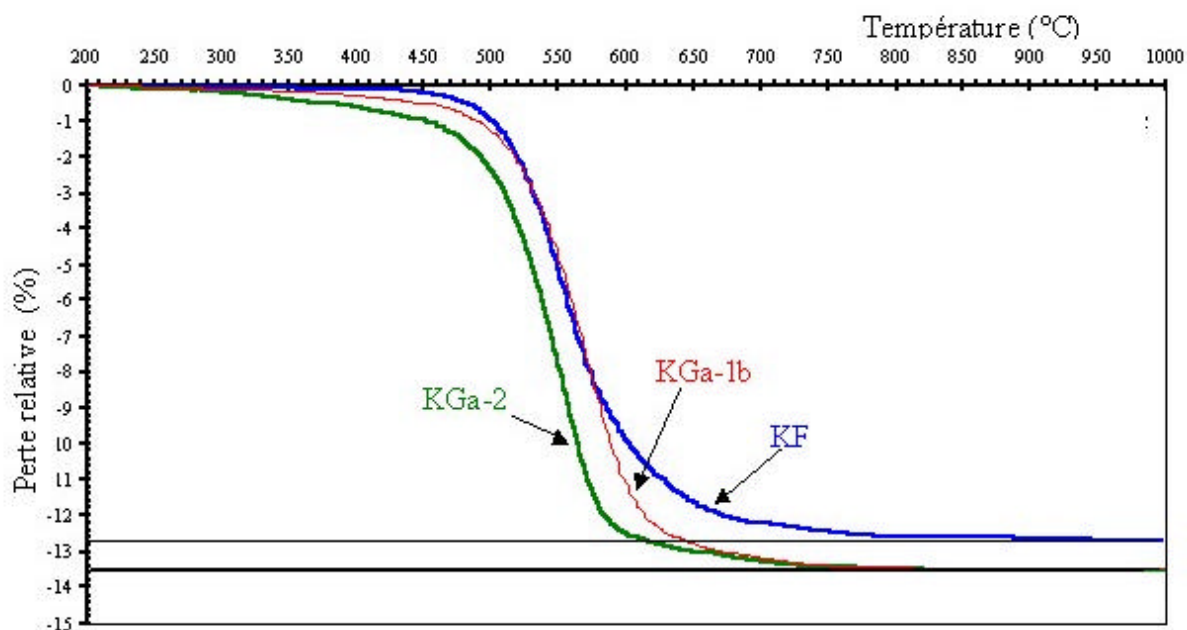


Figure II-1 : Analyse thermogravimétrique des kaolins KGa-1b ; KGa-2 et KF (vitesse de chauffe : $10^\circ\text{C}/\text{min}$)

Les pertes de masse observées (figure II-1) sont toutes inférieures à celles associées à la déshydroxylation d'une kaolinite idéale (13,94 %). Les valeurs déterminées pour les kaolins KGa-1b et KGa-2, préalablement chauffés à 200°C, (13,49 et 13,52), correspondent à celles attendues pour des échantillons contenant, respectivement, 96,77 et 97,00 % en masse de kaolinite.

La perte de masse observée pour l'échantillon KF est de 12,70 %. Elle correspondrait, si ce kaolin ne contenait pas d'autres phyllosilicates, à une teneur massique en kaolinite de 91,07 %. Sa teneur non négligeable en K₂O et le fait que la fin de la déshydroxylation soit décalée vers les hautes températures (Figure II-1) suggèrent la présence de mica⁶.

A.1.2 Composition minéralogique

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins. Sa configuration est dérivée de celle de Debye-Scherrer. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120 – Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous incidence fixe. La description de la technique expérimentale est présentée en annexe 1.

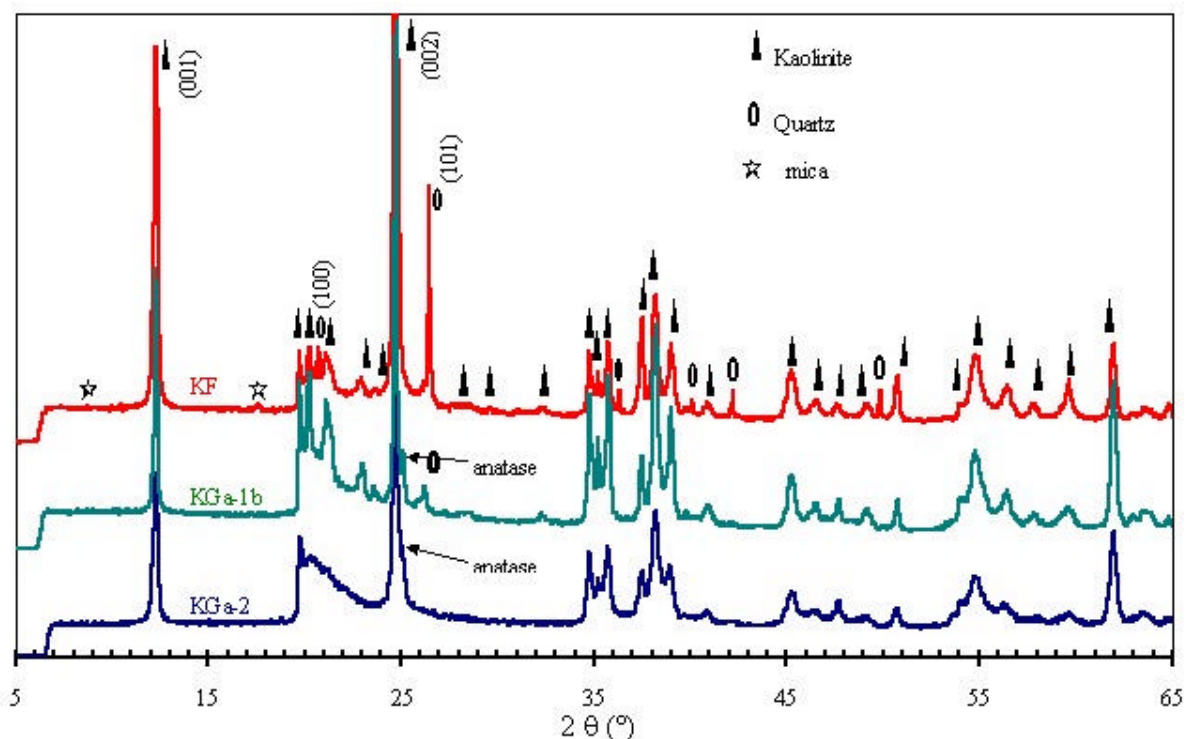


Figure II-2 : Diagrammes de diffraction des rayons X des kaolins KF, KGa-1b et KGa-2 (les indices hkl des plus importantes raies de la kaolinite sont indiqués)

Les diagrammes présentés à la figure II-2 ont été réalisés avec un temps d'acquisition de 15 heures et un angle d'incidence de 10 degrés. Ils confirment que les kaolins KGa-1b et KGa-2 sont constitués essentiellement de kaolinite. Certaines raies du quartz et la plus intense de l'anatase (0,354 nm) sont aussi observables.

Le diffractogramme du kaolin KF révèle la présence de kaolinite, de quartz et d'un mica. La faible intensité des raies relatives à ce minéral, très minoritaire, ne permet pas de trancher entre muscovite et illite. Les intensités relatives des raies les plus intenses des principales phases décelées sont reportées dans le tableau II-2.

Minéraux		kaolinite		quartz		mica
d (nm)		0,720	0,359	0,428	0,336	0,503
2θ (°)		12,31	24,76	20,73	26,48	17,71
I (%)	KGa-1b	48,9	100	---	6,98	---
	KGa-2	52	100	---	---	---
	KF	50,6	100	2,7	12,6	0,5

Tableau II-2 : Intensité relative des raies principales de la kaolinite, du quartz et du mica observées sur les diffractogrammes des kaolins KGa-1b, KGa-2 et KF

Des calculs, réalisés en prenant en compte les résultats de l'analyse chimique et la composition chimique idéale des phases détectées par diffraction des rayons X, ont permis d'obtenir les compositions minéralogiques reportées dans le tableau II-3. L'indétermination existant entre la muscovite et l'illite ne pouvant pas être levée, deux estimations de composition minéralogique ont été réalisées pour KF.

		KF		KGa-1b	KGa-2
		Estimation 1	Estimation 2		
Kaolinite		83	85	96	97
Quartz		10	11	<1	<1
Anatase		>1	>1	<1	<2
gibbsite		0	0	>2	0
Mica	Muscovite	0	3	0	0
	Illite 0.5	6	0	0	0

Tableau II-3 : Composition minéralogique (% massique) des kaolins KF, KGa-1b et KGa-2

Les teneurs en kaolinite des échantillons KGa-1b et KGa-2 sont en accord avec celles estimées à partir de l'analyse thermogravimétrique ; 96,77 et 97,00 % respectivement. Les

valeurs obtenues pour KF (83 ou 85 %) sont respectivement plus faibles que la teneur estimée précédemment (91,07). Cette différence pourrait s'expliquer par la présence de mica.

Les estimations de composition minéralogique de KF reportées dans le tableau II-3 et la très faible intensité des raies des diffraction de rayons X attribuées au mica suggèrent la présence de 3 % de muscovite plutôt que de 6 % d'illite. Les calculs effectués à partir de l'estimation 2 (correspondant à la présence de muscovite) conduisent à une perte au feu de 12 % en masse, valeur légèrement plus proche de celle obtenue expérimentalement (12,7 %) que celle déduite (11,87 %) de l'estimation 1 (plus faible).

A.1.3 Cristallinité

La cristallinité de la kaolinite contenue dans chacun des kaolins peut être évaluée à l'aide de l'indice de Hinckley⁷, dont le principe de détermination est décrit dans le paragraphe B.3.1. du chapitre 1. La bande contenant les raies 020, 110 et 111 des diagrammes de diffraction des rayons X des différents échantillons, utilisée pour le calcul, est représentée sur la figure II-3 pour chacun des trois kaolins étudiés.

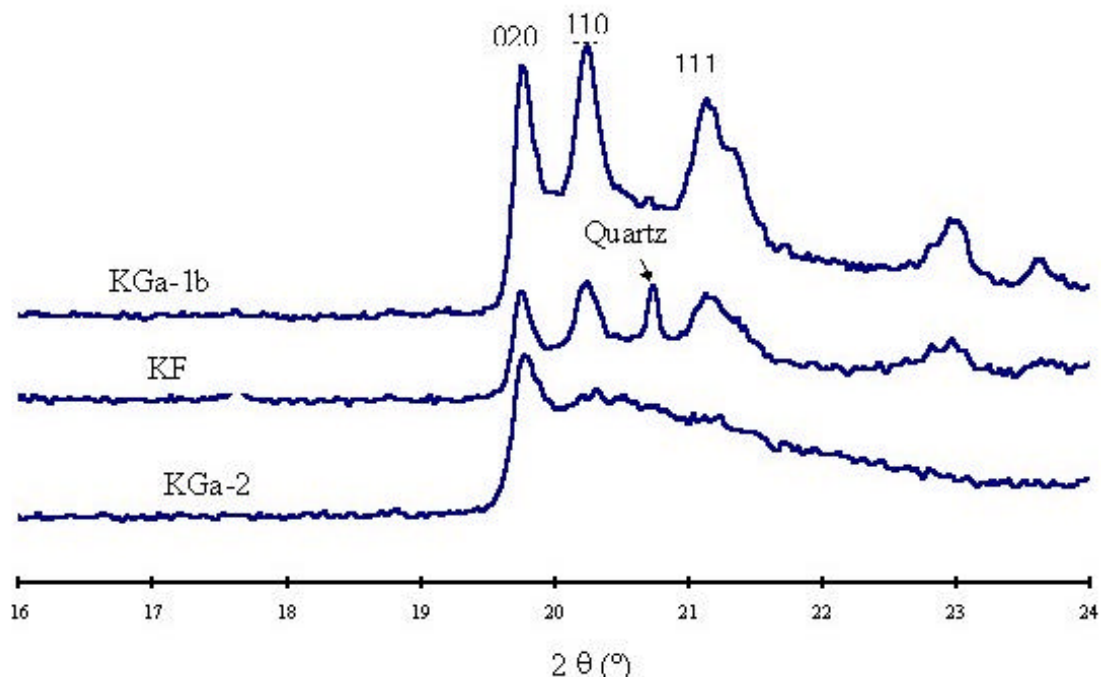


Figure II-3 : Bande correspondant aux raies 020, 110 et 111 des diagrammes de diffraction de rayons X des kaolins KGa-1b, KF et KGa-2

Les indices d'Hinckley obtenus sont :

- 1,16 pour KF
- 1,03 pour KGa-1b
- 0,37 pour KGa-2

Les indices de Hinckley supérieurs à 1, calculés pour KF et KGa-1b, sont caractéristiques d'une kaolinite bien cristallisée. La valeur élevée obtenue pour KF peut-être légèrement surévaluée du fait de la présence d'une raie du quartz entre les raies 110 et 111 de la kaolinite. L'indice déterminé pour KGa-1b est égal à 1,03. Cette valeur est en accord avec celle obtenue par Castellein⁶ (1,03), mais légèrement inférieure à celle annoncée par Pruett et Webb¹ (1,09) pour le même matériau. La valeur faible de l'indice d'Hinckley observée pour le kaolin KGa-2 (0,37) est caractéristique d'une kaolinite mal cristallisée.

Les résultats de l'étude thermogravimétrique, reportés sur la figure II-1, sont en accord avec les conclusions tirées des indices de Hinckley. En effet, il a été établi qu'une faible cristallinité entraîne un abaissement de la température de déshydroxylation de la kaolinite⁸.

Il a été montré au paragraphe B.3.2. du chapitre 1 que l'ordre dans l'empilement des plans le long de l'axe [001] de la kaolinite peut être estimé à partir du profil des raies (00l), notamment (001) et (002). L'étude a été réalisée sur des diffractogrammes obtenus après 15 heures de pose. Les raies (001) de la kaolinite des différents kaolins sont représentées à la figure II-4.

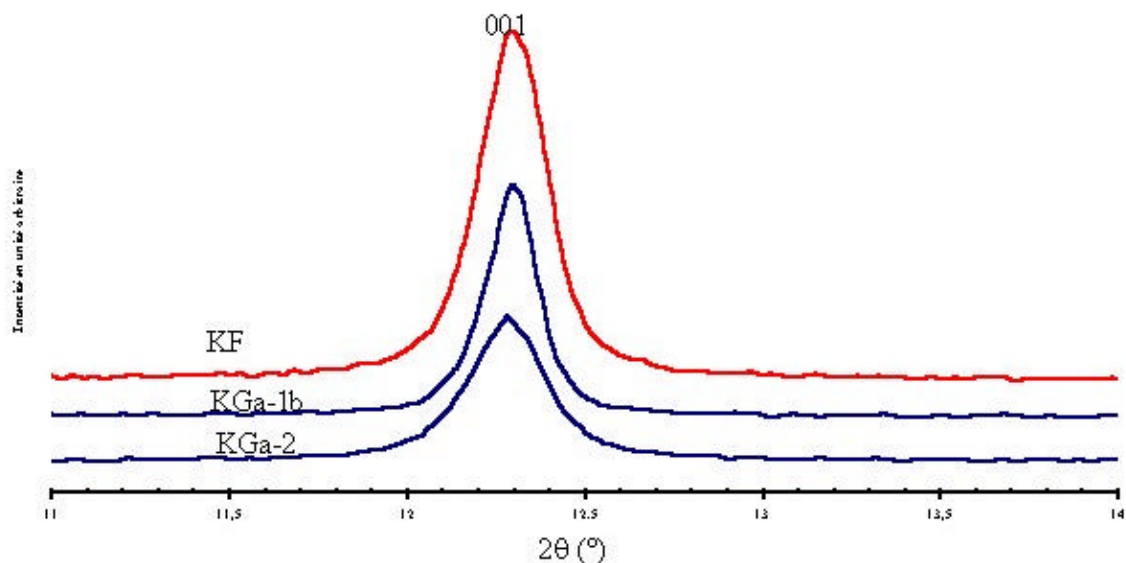


Figure II-4: Raie (001) de la kaolinite contenue dans les différents échantillons de kaolin

La largeur à mi-hauteur des raies de diffraction des rayons X, présentes sur un diffractogramme, est la résultante de trois composantes : la contribution propre à l'échantillon, celle provenant de l'appareil et celle liée au fond continu. Un temps long d'exposition aux rayons X permet de minimiser cette dernière contribution. L'élargissement dû à l'appareillage peut être estimé à partir de l'analyse d'un échantillon de référence (dans notre cas LaB₆) connu pour ne pas contribuer à l'élargissement des raies par des effets de taille, de désordre ou de composition.

La contribution de l'échantillon à la largeur à mi-hauteur des raies observées sur le diffractogramme peut être estimée à partir de la relation suivante⁹ :

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

où les indices *k* et *ét.* font référence, respectivement, à la kaolinite et à l'étalon. Dans le cas décrit ici, les diagrammes de diffraction ont été simulés par des fonctions gaussiennes à l'aide du programme « diffracticiel ».

La diffraction résulte de la périodicité du réseau. L'analyse utilisée ici est différente de la simple application de la loi de Scherrer. 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. Warren¹⁰ a décrit les relations existant entre cet élargissement et les différents types d'imperfections. Il a ainsi montré que l'analyse de la largeur de plusieurs raies permet, dans certains cas, d'accéder à des informations relatives à la taille des grains et au taux de microdéformations.

L'effet de taille traduisant une discontinuité du réseau cristallin, l'élargissement des raies peut être engendré par la présence de domaines ou de grains. En l'absence d'autres causes d'élargissement, l'analyse du profil d'une raie de diffraction des rayons X permet de déterminer la taille moyenne des domaines cohérents selon la direction perpendiculaire à la famille de plan considérée. L'étude de l'ensemble des pics permet de détecter des anisotropies de forme.

L'effet de microdéformations résulte de l'existence de distorsions non uniformes du réseau cristallin. Ces déformations correspondent à une variation locale de position des atomes par rapport à la position idéale. Elles peuvent provenir de l'existence de contraintes résiduelles, d'une fluctuation de composition chimique ou de la présence de dislocations ou de défauts ponctuels. Contrairement aux macrodéformations qui affectent la position des pics de diffraction, les microdéformations provoquent simplement un élargissement des raies.

Williamson et Hall¹¹ ont montré que pour une direction cristallographique donnée, la largeur, β , des raies propres à l'échantillon, est liée aux taux de microdéformations, ε , et à la taille, L , des domaines cohérents dans la direction considérée par la relation :

$$\beta (\cos\theta/\lambda) = (1/L) + \varepsilon (2\sin\theta/\lambda) \quad \text{avec} \quad \theta = \text{angle de Bragg,}$$
$$\lambda = \text{longueur d'onde du faisceau}$$
$$\text{incident : } (\lambda = 0,1540598 \text{ nm}).$$

Le tracé de $\beta (\cos\theta/\lambda)$ en fonction de $(2\sin\theta/\lambda)$ permet, dans une direction donnée, de séparer les effets de taille et de microdéformations : la taille de domaines cohérents

correspond alors à l'inverse de l'ordonnée à l'origine et le taux de microdéformations à la pente de la droite. Les résultats obtenus selon la direction (00l) pour la kaolinite contenue dans chacun des kaolins étudiés sont consignés dans le tableau II-4.

	Largeur à mi-hauteur ($\Delta 2\theta$ en degré)		Taille L (nm) des domaines cohérents suivant [001]	Nombre de feuillets par domaine cohérent	Microdéformations ϵ (%) suivant [001]
	Raie (001)	Raie (002)			
KGa-1b	0,107	0,124	127	104	2,3
KGa-2	0,209	0,205	40	53	0,9
KF	0,185	0,198	56	61	1,6

Tableau II-4 : Largeur à mi-hauteur des raies 001 et 002, nombre de feuillets par domaine cohérent, taille des domaines cohérents et taux de microdéformations suivant l'axe cristallographique (00 ℓ) de la kaolinite contenue dans chacun des kaolins KGa-1b, KGa-2 et KF

Le nombre de feuillets par domaine cohérent déterminé pour la kaolinite contenue dans KGa-1b correspond à un kaolin très ordonné. Toutefois, il semble que des microdéformations importantes existent dans ce produit bien cristallisé dans les trois directions de l'espace. En effet, leur taux de microdéformations obtenu est très supérieur à 1,5 %, valeur au-dessus de laquelle l'effet est considéré comme significatif⁶.

La kaolinite contenue dans KF et KGa-2 présente un désordre dans l'empilement des feuillets suivant l'axe [00 ℓ]. KGa-2 contient donc une kaolinite désordonnée selon le plan (ab) (indice de Hinckley faible) et selon l'axe c, alors que celle contenue dans KF est ordonnée dans le plan (ab) et désordonnée dans la direction [00 ℓ].

A1.4 Morphologie des plaquettes de kaolinite

A.1.4.1 Conditions d'observation

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie et la taille des plaquettes de kaolinite présente au sein des différents kaolins. Le principe est décrit dans l'annexe 2. De la poudre a été mise en suspension dans de l'acétone, une goutte de suspension a été déposée sur un support puis séchée et l'ensemble a été métallisé (Au/Pd). Le microscope HITACHI S-2500 utilisé fonctionnait sous une tension d'accélération de 20kV.

A.1.4.2 Résultats

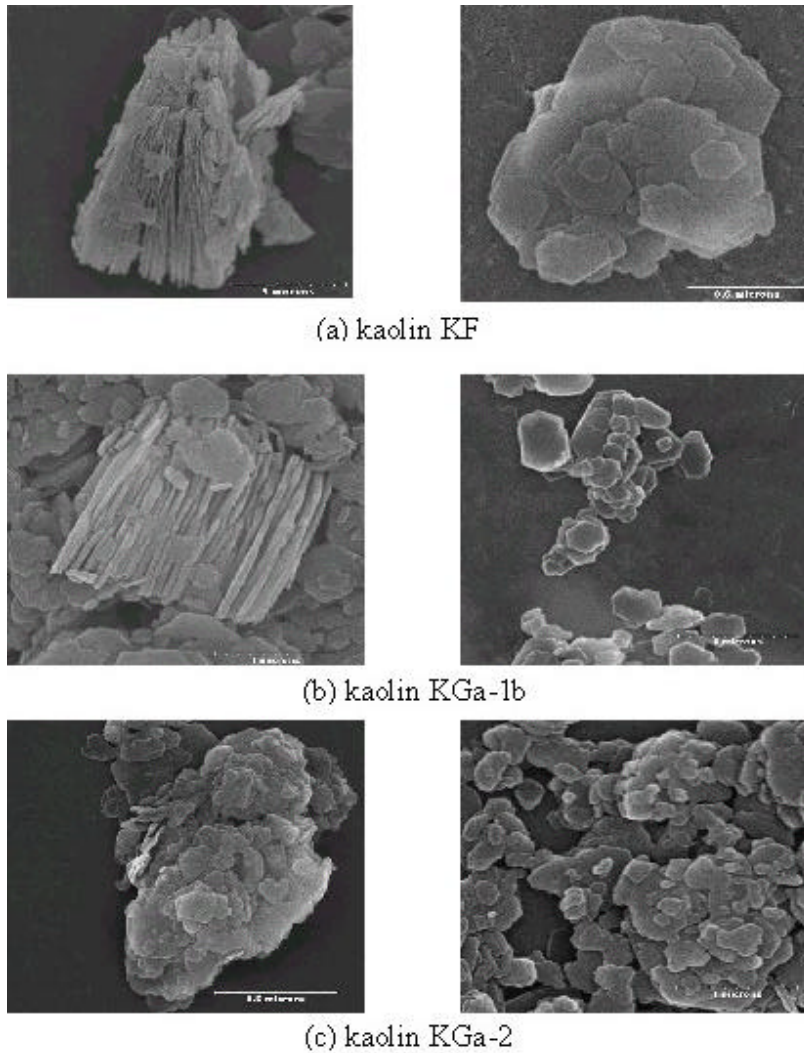


Figure II-5 : Morphologie des plaquettes de kaolinite contenues dans les kaolins (a) KF, (b) KGa-1b et (c) KGa-2 (Image d'électrons secondaires)

Les images d'électrons secondaires obtenues montrent que les kaolinites contenues dans les kaolins KF et KGa-1b sont essentiellement constitués de plaquettes de taille inférieure à $2\ \mu\text{m}$ (figure II-5 a et b). Ces particules, à surface régulière et de forme hexagonale, sont souvent empilées pour constituer des amas dont l'épaisseur peut atteindre $3\ \mu\text{m}$. Cette morphologie est celle généralement observée pour des kaolinites bien cristallisées¹². En revanche, les plaquettes de kaolinite présentes dans KGa-2 ont des formes irrégulières caractéristiques des matériaux à faible cristallinité.

A.2 LES ARGILES DE CÔTE D'IVOIRE

A.2.1 Origine des échantillons

Deux séries d'échantillons provenant de la carrière de Gonioubé¹³, dans la région d'Abidjan, ont été prélevés à environ 5 mètres de profondeur. Ces argiles, telles que prélevées dans la carrière, ont été broyées par voie humide dans des jarres en porcelaine pendant 4 heures avec des billes d'alumine. Un tamisage a ensuite été réalisé après séchage. Le rebut à 160 µm a été éliminé. Les différentes études ont donc été réalisées sur les parties constituées de grains inférieurs à 160 µm et référencées G4 et G10 dans la suite de ce mémoire.

A.2.2 Composition chimique et minéralogique

A.2.2.1 Analyse chimique

150 milligrammes de chaque échantillon ont été mis en solution dans les conditions décrites au paragraphe A.1.1.1. de ce chapitre et analysées par ICP. Les résultats sont reportés dans le tableau II-5.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	MgO	Perte au feu
G4	59,16	25,18	2,21	0,97	0,15	0,56	0,6	0,01	10,25
G10	68,25	17,95	1,68	1,71	0,2	0,45	0,7	0,13	8,2

Tableau II-5 : Résultats de l'analyse par ICP des argiles G4 et G10 exprimées en % massique d'oxyde équivalent

Ces argiles sont beaucoup plus riches en silice que les kaolins précédents : les rapports massiques SiO₂/Al₂O₃ sont de 2,35 pour G4 et 3,80 pour G10 au lieu de 1,18 pour la kaolinite pure. Cet écart suggère la présence d'une quantité importante de silice libre (quartz, silice amorphe...) dans ces produits très sommairement purifiés.

Ces argiles contiennent des teneurs significatives en Fe₂O₃, TiO₂, P₂O₅ et Na₂O. Les autres constituants sont présents à l'état de traces. Bien que G10 se signale par une teneur en Fe₂O₃ relativement forte, il s'agit de produits pauvres en fer par rapport à ce qui est généralement observé dans le cas des argiles des zones tropicales.

A.2.2.2 Identification des phases présentes

Les diagrammes de diffraction des rayons X présentés sur la figure II-6 ont été obtenus après 15 heures de pose en utilisant le protocole décrit au paragraphe A.1.2. de ce chapitre.

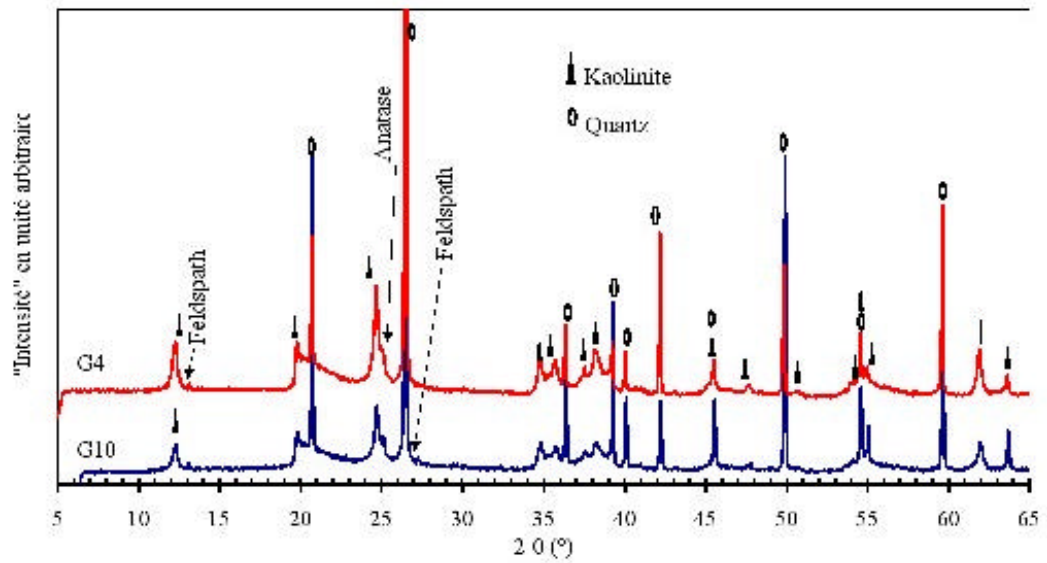


Figure II-6 : Diffractogramme de G4 et G10

Les principaux pics présents sur les diagrammes de la figure II-6 sont caractéristiques du quartz et de la kaolinite. La présence d’anatase et de feldspath est aussi mise en évidence.

A.2.2.3 Analyse thermogravimétrique

Les échantillons G4 et G10 ont été analysés par thermogravimétrie dans les conditions décrites au paragraphe A1.1.2. de ce chapitre. La vitesse de chauffe était de 10°C/min.

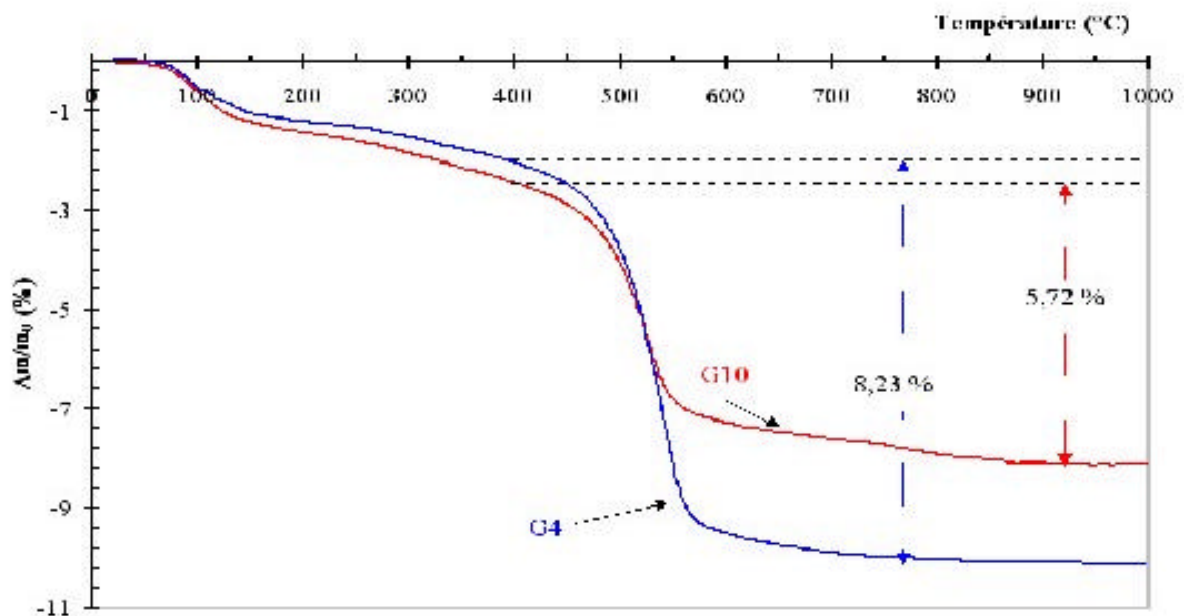


Figure II-7 : Pertes de masse des argiles G4 et G10 observées pendant un traitement à 10°C/min sous l’air

Les pertes de masse relatives observées entre la température ambiante et 1000°C (figure II-7) sont 10,25 % et 8,2 %, pour G4 et G10, respectivement. Elles sont très inférieures à celle attendue pour de la kaolinite (13,95 %) et en accord avec l'hypothèse de la présence de silice libre en quantité importante.

Les deux argiles présentent une première perte de masse aux environs de 100°C, liée au départ d'eau hygroscopique. L'évolution observée entre 300 et 400°C correspond à la combustion des matières organiques résiduelles. La perte de masse relative à la déshydroxylation des phyllosilicates commence vers 400°C.

Le départ d'eau, lié à la déshydroxylation entre 400 et 1000°C, représente 5,72 % de la masse initiale de l'échantillon G10. Cette valeur met en évidence la faible teneur de ce matériau en phyllosilicates. Dans l'hypothèse où cette perte de masse serait due à la seule kaolinite, ce minéral représenterait 41 % de la masse initiale de G10. Entre 400 et 1000°C, l'argile G4 perd 8,23 % de sa masse initiale. Ceci correspondrait au mieux à 59 % en masse de kaolinite. Compte tenu des résultats de l'analyse chimique (tableau II-5), Al_2O_3 non combiné dans la kaolinite représenterait, dans cette hypothèse, 1,88 et 1,75 % de la masse de G4 et G10, respectivement. Cette alumine serait combinée de feldspaths détectés par diffraction des rayons X.

A.2.2.4 Conclusion

Il apparaît que les échantillons G4 et G10 sont essentiellement constitués de kaolinite, de quartz, de feldspath et d'anatase. En prenant en compte l'ensemble des analyses réalisées, il est possible de proposer les compositions minéralogiques présentées dans le tableau II-6.

	Kaolinite	Quartz	Anatase	Feldspath	Autres
G4	59	<25	2,2	<10*	≅ 3,8
G10	41	<43	1,7	<10*	≅ 4,3

* Valeurs surestimées

Tableau II-6 : Composition minéralogique estimée de G4 et G10, exprimée en (%) massique

A.2.3 Cristallinité des argiles de Côte d'Ivoire

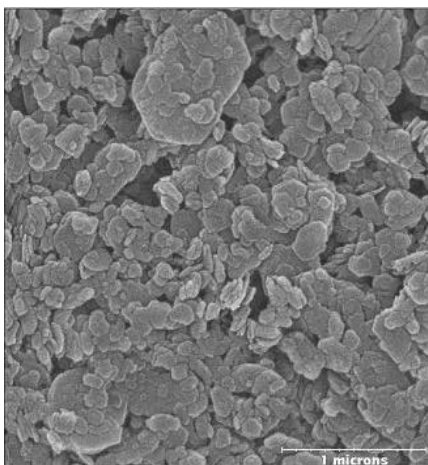
	Largeur à mi-hauteur ($\Delta 2\theta$ en degré)	Nombre de feuilletts par domaine cohérent
	Raie (001)	L
G4	0,273	41
G10	0,237	47

Tableau II-7 : Largeur à mi-hauteur de la raie 001, nombre de feuilletts par domaine cohérent, taille des domaines cohérents suivant l'axe cristallographique [001] des kaolinites contenues dans les argiles G4 ou G10

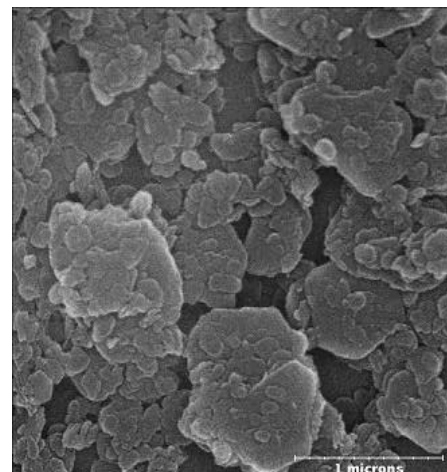
Les largeurs à mi-hauteur des raies (001) de la kaolinite et la taille des domaines cohérents ont été déterminées en utilisant le protocole opératoire décrit au paragraphe A.1.3. de ce chapitre.

Les résultats reportés dans le tableau II-7 montre que la kaolinite contenue dans chacune des argiles G4 et G10 est très mal cristallisée. Elle ne renferme qu'une quarantaine de feuilletts par domaine cohérent. Les indices de Hinckley de G10 et G4 n'ont pas pu être déterminés du fait de la présence de la raie (100) du quartz, très intense, dans le domaine de 2θ à considérer et de la faible intensité des raies (110) et (111) de la kaolinite.

L'observation par microscopie électronique à balayage des plaquettes de kaolinite contenues dans G4 et G10 a confirmé ce résultat (figure II-8) Leur forme irrégulière est similaire à celle de particules de kaolinite mal cristallisées présentes dans le kaolin de référence KGa-2 (figure II-5).



(a) G4



(b) G10

Figure II-8 : Morphologie des plaquettes de kaolinite contenues dans les argiles (a) G4 et (b) G10 (Image d'électrons secondaires)

B. LES KAOLINS KF, KGA-1B ET KGA-2 ENRICHIS EN COMPOSES DU FER

Le fer présent dans les fractions argileuses des sols "rouges" est principalement contenu dans de petits grains isolés^{14,15}. D'après Robert et al¹⁶, ces particules sont constituées de composés cristallisés à base d'oxyde ou d'oxyhydroxyde de fer. Ces auteurs indiquent aussi que des entités mal cristallisées et riches en fer sont présentes sous forme de petites sphères à la surface des minéraux argileux. L'analyse de mélanges mécaniques de kaolinite et de composés ferriques a montré que les interactions, très faibles entre composés bien cristallisés, devenaient significatives entre matériaux de faible cristallinité^{17,18}. Blackmore¹⁹ a observé que ces interactions sont maximales quand le composé du fer est obtenu par précipitation dans une suspension contenant la kaolinite.

Notre objectif étant d'analyser les interactions entre composés du fer et kaolinite pendant le cycle thermique, nous avons choisi d'introduire les composés ferriques dans le kaolin à l'aide d'une voie chimique susceptible de favoriser la précipitation de composés amorphes ou mal cristallisés.

B.1 AJOUT DU FER DANS LE KAOLIN

Le fer a été introduit dans le kaolin selon la méthode décrite par Arias et al²⁰. A 0, 10, 25, 50, 100 ou 150 mL d'une solution de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de molarité 0,4 mol/L sont additionnés 50 g de kaolin. Chaque suspension ainsi obtenue est complétée à 200 mL par de l'eau distillée. Elle est ensuite agitée pendant 30 min afin de favoriser le contact entre les constituants du kaolin et les ions fer. La précipitation du composé du fer est obtenue en portant progressivement le pH à 7,5 par ajout d'ammoniaque concentrée (NH_3 28 % en masse). L'ensemble des opérations est réalisé à température ambiante.

Les solides sont récupérés par filtration, puis lavés avec de l'eau distillée jusqu'à ce que l'eau de rinçage présente un résultat négatif au test du réactif de Nessler (absence de molécules de NH_3). Ils sont ensuite séchés pendant 24 heures à l'étuve maintenue à 40°C.

B.2 DOSAGE PAR ICP DU FER CONTENU DANS LES KAOLINS

Différentes quantités de fer ont été ainsi ajoutées aux trois kaolins étudiés, conduisant à trois séries d'échantillons. Le tableau II-8 présente la teneur en fer, exprimée en % massique d'équivalent Fe_2O_3 , des échantillons qui ont fait l'objet d'une étude approfondie. Les valeurs contenues dans ce tableau ont été calculées à partir des résultats d'analyse ICP réalisées sur

les produits secs mis en solution selon le protocole opératoire décrit au paragraphe A.1.1.1. de ce chapitre.

KB = KGa-1b			KA = KGa-2			KF		
	% Fe ₂ O ₃			% Fe ₂ O ₃			% Fe ₂ O ₃	
	ajouté	total		ajouté	total		ajouté	total
KB0	0	0,21	KA0	0	1,13	KF0	0	0,66
KB2	1,81	2,02				KF4	2,36	3,02
KB5	3,99	4,2	KA5	2,7	3,83	KF6	3,95	4,61
KB10	5,34	5,55	KA10	5,27	6,40	KF13	7,41	8,07
KB15	7,44	7,65	KA15	7,69	8,82 %	KF25	11,06	11,72

Tableau II-8 : Teneur massique en fer, exprimée en % massique de Fe₂O₃, des échantillons de kaolin enrichis par traitement chimique

B.3 CARACTERISATION DES PARTICULES FERRIQUES AJOUTEES

B.3.1 Observation au microscope électronique en transmission (MET) des kaolins enrichis en fer

B.3.1.1 Préparation des échantillons

Quelques milligrammes d'échantillons ont été introduits dans des tubes à essai contenant de l'eau distillée. Ces suspensions ont été soumises aux ultrasons pendant 20 min, puis laissées à décanter. Seules les particules les plus fines restaient alors en suspension. Une goutte de cette suspension a été déposée sur une membrane de carbone perforée. Une fois l'eau évaporée, celle-ci a été observée en transmission à l'aide d'un microscope électronique JEOL FX2010 équipé d'un dispositif de microanalyse par dispersion d'énergie des rayons X émis (EDAXS). Les observations et les analyses ont été réalisées sous une tension d'accélération de 200 kV. La taille du faisceau électronique utilisé pour la microanalyse permettait la caractérisation de volumes inférieurs à 3.10^3 nm^3 .

B.3.1.2 Résultats

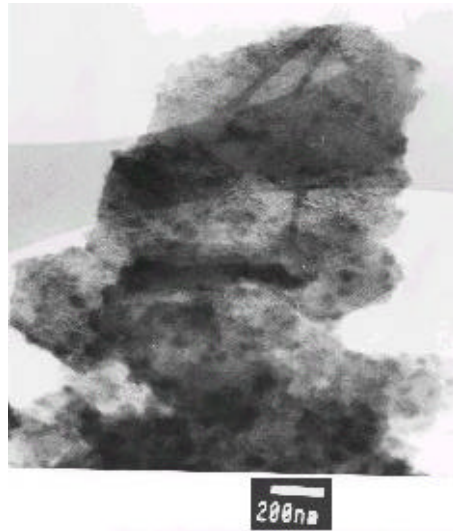


Figure II-9 : Image MET de plaquettes contenues dans le kaolin KF13

La photo de la figure II-9 est une image obtenue par microscopie électronique en transmission de plaquettes de kaolinite présentes dans un kaolin KF contenant une teneur en équivalent Fe_2O_3 de 8 % en masse. De nombreuses tâches sombres, dont la taille peut être estimée à environ 40 nm, sont visibles sur ces plaquettes. Des microanalyses réalisées à l'emplacement de ces tâches (figure II-10a) ont mis en évidence la présence du fer comme seul cation. En dehors de ces tâches, le silicium et, de façon moins sensible, l'aluminium ont aussi été détectés (Figure II-10b). La présence de particules de ferrihydrite formant une couche discontinue stable sur les faces basales de la kaolinite a déjà été rapportée²¹.

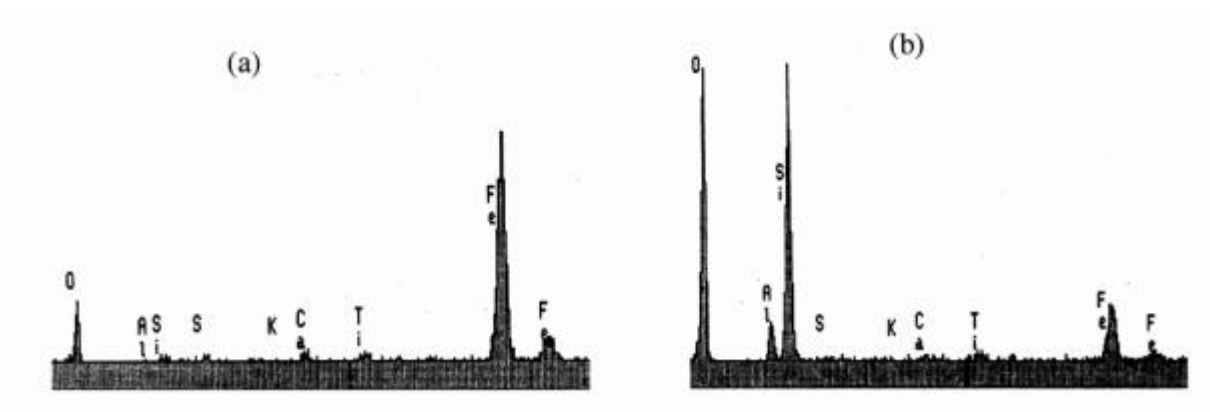


Figure II-10 : analyse EDAXS de deux zones d'une même plaquette d'un kaolin KF contenant 8 % en masse d'équivalent Fe_2O_3 (KF13) : (a) tâche sombre, (b) zone de faible contraste

B.3.2 Observation par microscopie a force atomique (afm)

B.3.2.1 Principe

Cette technique, développée depuis 1986, permet de visualiser la topographie de la surface d'éléments de petite taille²² et d'étudier la morphologie, la taille et l'épaisseur des particules submicroniques^{23,24}. Le microscope à force atomique peut atteindre, dans l'air, une résolution latérale de 3 nm et une résolution verticale de moins de 0,1 nm. Il a été déjà utilisé par Vaz et al²⁵ pour déterminer l'épaisseur et la distribution granulométrique de particules argileuses.

Les images AFM sont obtenues à partir de la mesure de la force qui s'exerce sur l'extrémité fine d'une pointe (isolante ou non) du fait de la proximité de la surface de l'échantillon. Un mécanisme permet de déplacer verticalement l'aiguille afin de maintenir constante cette faible force. La pointe, en se déplaçant latéralement, suit alors le relief de la surface, comme décrit par la trace T de la figure II-11. Le microscope peut ainsi caractériser la topographie générale de l'échantillon.

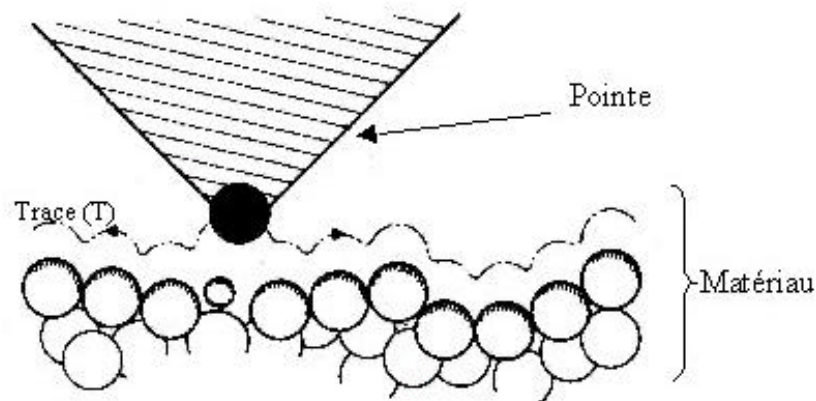


Figure II-11 : Principe de fonctionnement d'un microscope à force atomique

B.3.2.2 Préparation des échantillons

Des suspensions contenant 5 % de matière sèche (kaolin enrichi ou non en fer) ont été préparées à partir d'eau distillée et de quelques gouttes d'ammoniaque concentrée (NH_3 , 28 %), ajoutées pour assurer une bonne dispersion. Après 20 min d'agitation aux ultrasons, les solutions ont été laissées à décanter pendant 24 heures. Une goutte de la suspension a alors été prélevée et déposée sur une feuille de mica propre. Une fois le liquide évaporé, les échantillons ont été chauffés jusqu'à 400°C pour permettre aux plaquettes de kaolinite d'adhérer au support. Les échantillons ainsi préparés ont été observés par AFM.

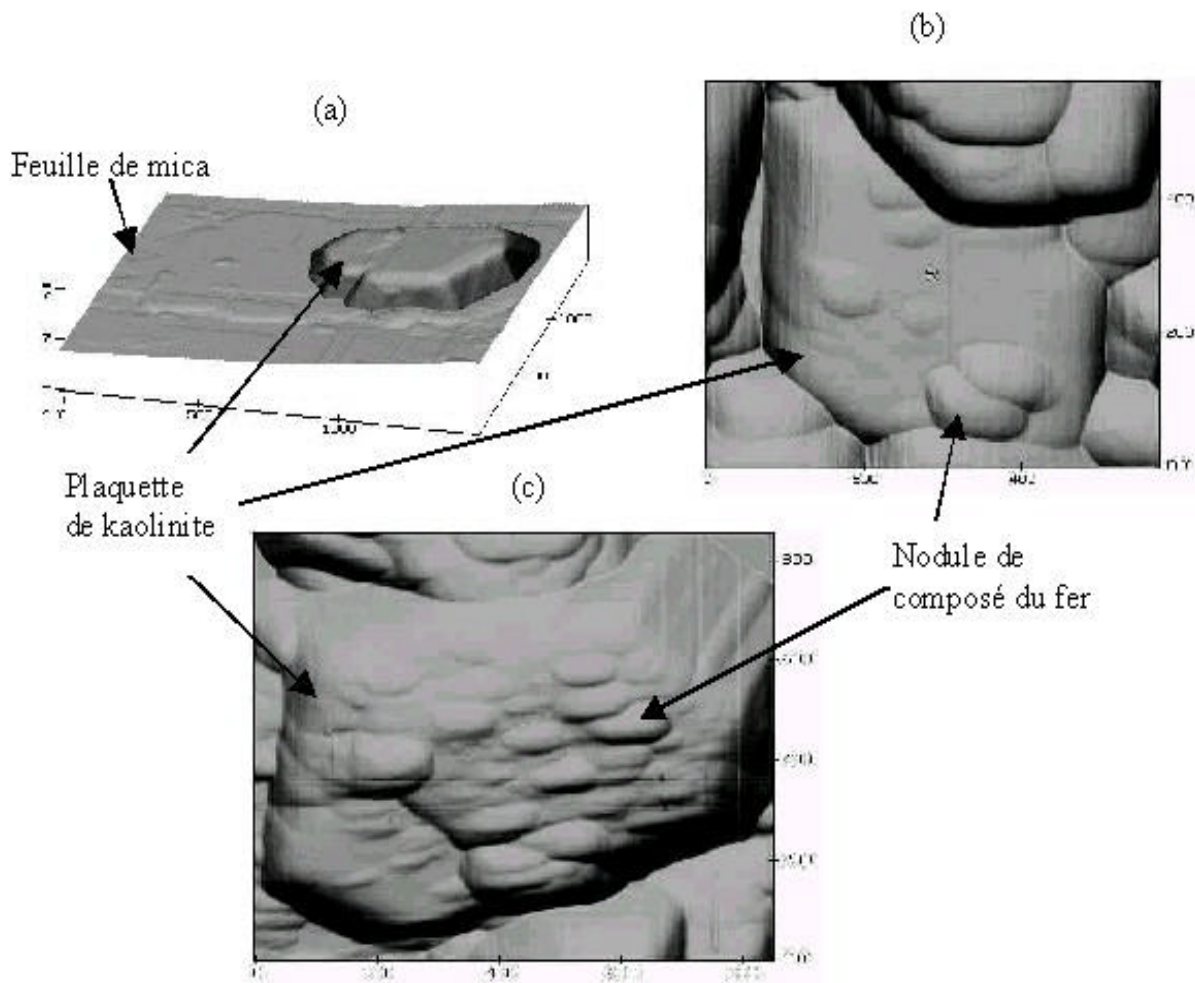


Figure II-12 : Images AFM de plaquettes de kaolinites issues de (a) KB0 (kaolin KGa-1b sans addition fer), (b) KB2 (+ 1,8 % "Fe₂O₃"), (c) KB10 (+ 5,34 % "Fe₂O₃")

B.3.2.3 Résultats

Les plaquettes de kaolinite présentes dans le kaolin, n'ayant pas subi de traitement d'enrichissement en fer, ont une surface lisse (figure II-12a). Après ajout de composés ferriques, des nodules de taille variant entre 50 et 150 nm sont présents sur les faces des plaquettes (figure II-12b). Leur nombre augmente avec la teneur en fer (figure II-12c).

Les tâches sombres riches en fer observées en MET sont, selon toutes vraisemblances, à l'origine des nodules détectés sur la surface des plaquettes après calcination à 400°C. La taille notablement supérieure des nodules observés par AFM (50-150 nm au lieu de 40 nm) doit résulter d'une coalescence des particules pendant la calcination à 400°C.

B.3.2.4 Discussion

La kaolinite est un minéral de type 1 :1, c'est à dire un phyllosilicate composé d'une couche tétraédrique (Si₂O₅)²⁻ et d'une couche octaédrique (Al₂(OH)₄)²⁺ constituant chacune

l'une des faces des plaquettes²⁶. En milieu aqueux, certains auteurs¹² considèrent que les faces du phyllosilicate doivent présenter des charges de signe opposé. D'autres^{27,28} supposent qu'elles sont toutes les deux chargées négativement du fait de substitutions isomorphiques de Si^{4+} par Al^{3+} ²⁹ ; les charges positives étant alors concentrées sur la tranche des plaquettes. Dans tous les cas, au moins une des faces basales est chargée négativement, c'est à dire à même d'attirer les ions fer en solution.

La précipitation de composé du fer, favorisée par l'augmentation du pH, doit donc alors avoir lieu préférentiellement sur la surface des plaquettes. Il s'agit probablement de ferrihydrite ($\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}_5 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$) dont la présence a déjà été rapportée²¹ et dont les nodules, fixés sur la kaolinite, sont généralement considérés comme stables dans un domaine de pH qui s'étend au moins de 3 à 7,5^{20,21} et qui pourraient même aller jusqu'à pH 10³⁰.

Les attractions coulombiennes entre les charges négatives de la surface de la kaolinite et les charges positives de ce composé du fer pourraient donc être responsables de la stabilité de ces petits nodules sur les plaquettes³¹. La formation de liaisons Fe-O-Si, du type de celles évoquées par Scheidegger et al.³² pour expliquer la stabilité d'une couche de composé ferrique sur les grains de quartz, ne peut pas être exclue.

B.3.3 surfaces spécifiques des kaolins enrichis

Le principe de la technique de la détermination de la surface spécifique par la méthode de BET est décrit dans l'annexe 3.

B.3.3.1 Mise en œuvre et résultats

L'influence de la teneur totale en équivalent Fe_2O_3 sur la surface spécifique de chacun des trois kaolins étudiés est représentée sur la figure II-13. L'accroissement observé est pratiquement linéaire dans tous les cas. Il est à noter que les matériaux préparés à partir des kaolins KF et KGa-1b, qui contiennent une kaolinite bien cristallisée, présentent des évolutions très similaires ; ainsi, pour une teneur en Fe_2O_3 d'environ 9 %, leur surface spécifique initiale est multipliée par 3,8. A teneur en Fe_2O_3 identique, le kaolin KGa-2 contenant la kaolinite mal cristallisée présente toujours une surface spécifique plus élevée.

Cette forte influence de la teneur en fer sur la surface spécifique a déjà été observée par Ser³³ pour des argiles naturelles et par Arias et al.²⁰ pour des kaolins traités. Ces derniers auteurs ont attribué cet accroissement de surface à la présence de petites particules riches en fer sur les plaquettes de kaolinite.

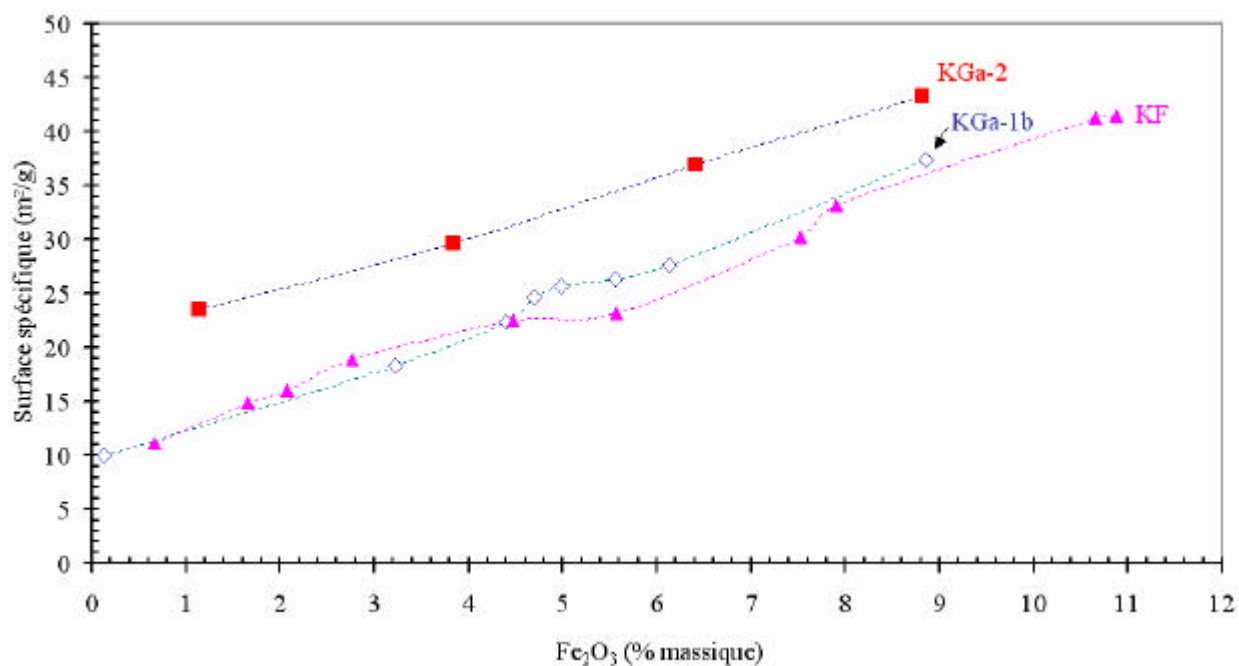


Figure II-13 : Evolution de la surface spécifique des trois kaolins traités en fonction de la teneur totale en équivalent Fe₂O₃

B.3.3.2 Discussion : morphologie des nodules de ferrihydrite

La taille moyenne que devraient avoir des particules sphériques de ferrihydrite, pour justifier l'augmentation de surface spécifique observée est reportée, pour chaque échantillon, dans le tableau II-9. Elle est comprise entre 4 et 7 nm et semble peu dépendante de la teneur en fer, de la nature du kaolin et de la cristallinité de la kaolinite. Il est à noter que la taille déduite de la surface spécifique (270 m²/g) et de la masse volumique ($\rho = 3,71 \text{ g/cm}^3$) d'une ferrihydrite préparée dans les mêmes conditions, en l'absence de kaolin, est de 6 nm. Les entités de quelques dizaines de nanomètres observées par MET sur les plaquettes de kaolinite seraient donc des agglomérats poreux de particules nanométriques de ferrihydrite.

KF		KGa-1b		KGa-2	
Fe ₂ O ₃ total (%)	Dmoyen (nm)	Fe ₂ O ₃ total (%)	Dmoyen (nm)	Fe ₂ O ₃ total (%)	Dmoyen (nm)
1,66	4,3	3,22	6,0	3,83	7,1
2,07	4,6	4,4	5,9	6,4	6,3
2,76	4,4	4,69	5,1	8,82	6,3
4,48	5,4	4,98	5,0		
5,57	6,6	5,56	5,4		
7,53	5,9	6,13	5,5		
7,9	5,3	8,86	5,2		

Tableau II-9 : Diamètre moyen de particules sphériques de ferrihydrite permettant de rendre compte de l'augmentation de surface spécifique observée après traitement d'enrichissement en fer de chacun des kaolins

CONCLUSION

Les kaolins de référence les plus purs KGa-1b et KGa-2 sont essentiellement composés de kaolinite bien cristallisée pour le premier et mal cristallisée pour le second. Leurs principales impuretés chimiques sont TiO₂ à la teneur de 1,39 et 2,08 % en masse pour KGa-1b et KGa-2 respectivement et Fe₂O₃ pour KGa-2 (1,13 % en masse). Le kaolin KF, moins pur, contient, en plus d'une kaolinite bien cristallisée, du quartz et des traces de mica.

A partir des analyses chimiques et de la diffraction des rayons X, la composition minéralogique, des principales phases contenues dans ces kaolins, exprimée en % massique, a été établie comme suit :

	KGa-1b	KGa-2	KF
Kaolinite	96.....	97.....	85
Quartz.....	----	----	11
Mica.....	----	----	3

Les deux argiles de Côte d'Ivoire G4 et G10 sont relativement pauvres en kaolinite, avec des teneurs respectives de 59 et 41 % en masse et contiennent plus de quartz (plus de 25 % en masse). Elles renferment, en plus du fer et du titane, des alcalins qui proviennent de

feldspaths mis en évidence par diffraction des rayons X. Leur teneur Fe_2O_3 est faible pour des argiles provenant d'une région tropicale.

La précipitation d'ions fer en présence des trois kaolins de référence conduit à la formation de particules nanométriques de ferrihydrite, regroupées en agglomérats poreux, de quelques dizaines de nm, localisés sur les faces des plaquettes de kaolinite. La taille (4-7 nm) des particules ferriques formées est indépendante de la quantité d'ions Fe^{3+} précipités. Leur présence entraîne une augmentation importante et pratiquement proportionnelle à la teneur en fer précipité de la surface spécifique du matériau.

La méthode utilisée permet de préparer de façon reproductible les matériaux relativement homogènes et à teneur en fer variable, nécessaires à l'étude de l'influence de la concentration en composés ferriques sur la transformation de la kaolinite.

BIBLIOGRAPHIE

1 Pruett R. J., Webb H. L., Sampling and analysis of Kga-1b well-crystallized kaolin source clay, *Clays and Clay Min.*, 41, 514-519 (1993)

2 Malengreau N., Muller J.-P., Calas G., Fe-speciation in kaolins : a diffuse reflectance study, *Clays and Clay Min.*, 42, 137-147 (1994)

3 Delineau T., Alliard T., Muller J.-P., Barres O., Yvon J., Cases J.-M., FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites, *Clays and Clay Min.*, 42, 308-320 (1994)

4 Gaité J. M., Ermakoff P., Alliard T., Muller J.-P., Paramagnetic Fe^{3+} : a sensitive probe for disorder in kaolinite, *Clays and Clay Min.*, 45, 496-505 (1997)

5 Voïnovitch I. A., Analyse des sols, roches et ciments : méthodes choisies, Edition Masson, Paris (1988)

6 Castellein O., Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide, Thèse de l'Université de Limoges n°60 (2000)

7 Hinckley D.N., Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and South Carolina, Proc. 11th national conference on clays and clay minerals, Ottawa, 229-35 (1962)

- 8 Gualtieri A., Belloto M., Artioli G., Clark S.M., Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II : mullite formation, *Phys. Chem. Min.*, 22, 215-222 (1995)
- 9 Amigo J.M., Bastida J., Sanz A., Signes M., Serrano J., Crystallinity of lower cretaceous kaolinites of Teruel (Spain), *Appl. Clay Sc.*, 9, 51-69 (1994)
- 10 Warren B.E., X-ray diffraction, Addison-Wesley, Massassuchets (1969)
- 11 Williamson G.K., Hall W.H., X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram, *Acta. Metall.*, 1, 22-33 (1953)
- 12 Carty M.W., The colloïdal nature of kaolinite, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 78, 72-76, (1999)
- 13 Andji Y. Y. J., Contribution à la caractérisation physico-chimique et minéralogique de quelques échantillons d'argile du site de Gounioubé (Côte d'Ivoire), thèse 3^{ème} cycle de l'Université d'Abidjan-Cocody (1998)
- 14 Greenland D. J., Oades J. M., Sherwin T. W., Electron microscope observation of iron oxides in some red soils, *J. Soil Sc.*, 19, 123-126 (1968)
- 15 Deshpande T. L., Greenland D. J., Quirk J. P., Changes in soils properties associated with the removal of iron and aluminium oxides, *J. Soil Sc.*, 19, 108-122 (1968)
- 16 Robert M., Veneau G., Abreu M. M., Etudes microscopiques d'associations aluminium-argiles ou fer-argiles, *Micromorphologie des sols-soil Micromorphology*, Proc. VII Int. Work. Meet. On Soil Micromorphology. N. Fedoroff and M. A. Courty, ed., France, A.F.E.S. 467-474 (1987)
- 17 Schahabi S., Schwertmann, Der einfluss von synthetischen eisenoxiden auf die aggregation zweier loessboedenhorizonte. z. pflanzenernäh. Düng. Bodenk. 125, 193-204 (1970)
- 18 Golden D. C., Dixon J. B., Silicate and phosphate influence on kaolin-iron oxide interactions, *Soil Sc. Soc. Am. J.*, 49, 1568-1576 (1985)

- 19 Blackmore A. V., Aggregation of clay by the products of iron (III) hydrolysis, *Aust. J. Soil Res.*, 11, 75-82 (1973)
- 20 Arias M., Barral M. T., Diaz-Fierros F., Effects of iron and aluminium oxides on the colloidal and surface properties of kaolin, *Clays and Clay Min.*, 43, 406-416 (1995)
- 21 Saleh A. M., Jones A. A., The crystallinity et surface characteristics of synthetic ferrihydrite and its relationship to kaolinite surfaces, *Clay Min.*, 19, 745-755 (1984)
- 22 Binnig G., Quate C.F., Gerber C., Atomic Force microscope, *Ph. Rev. Lett.*, 56, 930-933 (1986)
- 23 Scheidegger A. M., Sparks D. L., A critical assessment of sorption-desorption mechanisms at the soil mineral / water interface, *Soil Sc.*, 161, 813-831 (1996)
- 24 Kollensperger G., Friedbacher G., Krammer A., Application of atomic force microscopy to particle sizing, *fresenius, J. Analytical Chem.*, 363, 323-332 (1999)
- 25 Vaz C. M. P., Herrmann P. S. P., Crestana S., Thickness and size distribution of clay-sized soil particles measured through atomic force microscopy, *Powder Tech.* (2002)
- 26 Carty M. W., Senapati U., Porcelain-raw materials, processing, phase evolution and mechanical behavior, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, 3-20 (1998)
- 27 Kingery W. D., *Introduction to ceramics*, Wiley, New York (1976)
- 28 Rosenthal E., *Pottery and ceramics*, Penguin Books, Middlesex, U. K. (1949)
- 29 Lim C. H., Jackson M. L., Koons R. D. et Helmke P. A., Kaolinite sources of differences in cation exchange capacities and caesium retention, *Clays and Clay Min.*, 28, 223-229 (1980)
- 30 Yong R. N., Ohtsubo M., Interparticle action and rheology of kaolinite-amorphous iron hydroxide (ferrihydrite) complexes, *Appl. Clay Sc.*, 2, 63-81 (1987)

31 Follett E. A. C., The retention of amorphous, colloidal 'ferric hydroxide' by kaolinites, J. Soil Sc., 16, 334-341 (1965)

32 Scheidegger A. M., Borkovec M., Sticher H., Coating of silica sand with goethite : preparation and analytical identification, Geoderma, 58, 43-65 (1993)

33 Sei J., Etude de matériaux de dimensionalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire, Thèse, Université de Montpellier II, 1998

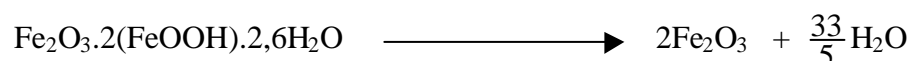
Chapitre III : CONTRIBUTION DES PARTICULES DU COMPOSE DU FER LOCALISEES SUR LES SURFACES A LA TRANSFORMATION DE LA KAOLINITE ENTRE 25 ET 1000°C

Le fer est une impureté commune à tous les kaolins. Bien que ces ions fer puissent être présents en substitution dans la structure de la kaolinite¹, dissous dans les autres minéraux silico-alumineux, précipités sur la surface des phyllosilicates ou localisés dans des grains isolés d'hématite ou de goethite^{2,3}, leur influence sur le comportement thermique du kaolin est généralement considérée globalement^{4,5}. Si des méthodes magnétiques peuvent permettre de séparer la kaolinite des autres composés riches en fer III, il est bien plus onéreux d'éliminer les agrégats ferriques fixés sur les surfaces. Ces particules, en interaction avec la kaolinite, vont donc pouvoir influencer le comportement de celle-ci tout au long du traitement thermique, notamment dans le domaine de température où chaque plaquette garde un comportement individualisé⁶.

Ce chapitre a pour but d'analyser le rôle spécifique de ces particules sur la déshydroxylation et la réorganisation structurale de la kaolinite observée vers 980°C.

A. TRANSFORMATION THERMIQUE DES NODULES DE FERRIHYDRITE

La précipitation des ions fer en présence de kaolinite entraîne la formation, à la surface de celle-ci, de petits nodules d'un composé du fer, généralement assimilé à la ferrihydrite (paragraphe B.3.2. du chapitre 2). L'analyse thermique différentielle d'échantillons très enrichis en fer révèle l'existence, vers 300°C, d'un phénomène exothermique lié à la présence de ferrihydrite (figure III-1). L'analyse par diffraction des rayons X de cette transformation montre qu'elle s'accompagne de la formation d'hématite. Il s'agit donc du départ d'eau de constitution du ferrihydrite selon la réaction :



Le fait que la formation d'hématite ait lieu vers 300°C plutôt qu'à 200°C, comme dans le cas de précipités ferriques isolés¹⁰, traduit l'existence de fortes interactions entre les nodules et la surface des plaquettes de kaolinite. Aucune influence de la cristallinité de la kaolinite sur cette transformation n'a été observée.

La comparaison des surfaces spécifiques mesurées après traitement à 40 ou 400°C (figure III-2) montre que la formation d'hématite s'accompagne d'une coalescence des particules (ou d'une densification des nodules ferriques).

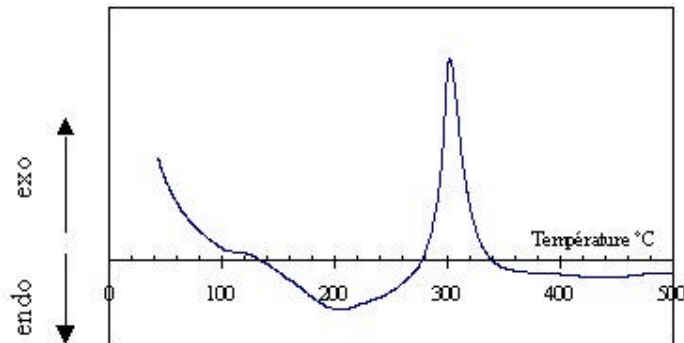


Figure III-1 : Courbe ATD d'un kaolin KF contenant 11,7 % en masse d'équivalent Fe_2O_3 montrant le pic exothermique de la transformation de la ferrihydrite en hématite (vitesse de chauffe = 10°C/min)

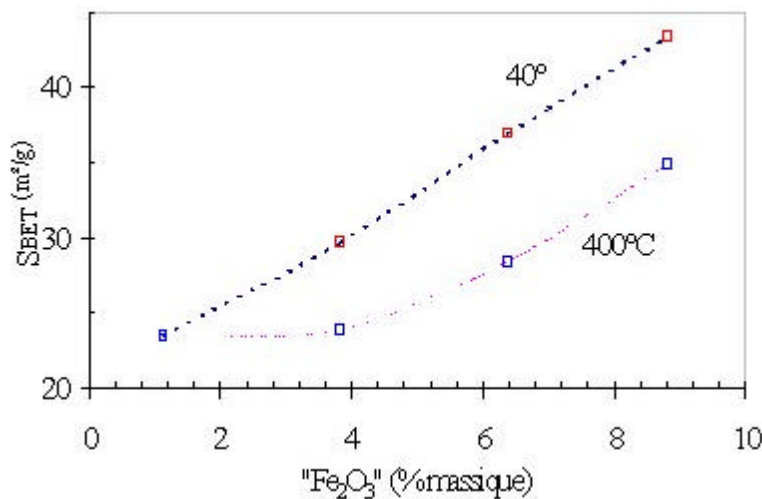


Figure III-2 Influence de la teneur en équivalent Fe_2O_3 ajouté sur la surface spécifique d'un kaolin KGa-2 séché à 40°C ou traité à 10°C/min jusqu'à 400°C et maintenu 30 min à cette température

B. DÉSHYDROXYLATION DE LA KAOLINITE EN PRESENCE DES NODULES FERRIQUES

Au cours du traitement thermique, la kaolinite subit différentes transformations. La première, appelée déshydroxylation, est relative à la perte de l'eau de constitution. Elle se produit dans un domaine de température qui dépend, entre autre, de la cristallinité, de la présence en substitution dans la structure d'ions tels que le fer, de la vitesse de traitement thermique, de la pression de vapeur d'eau^{7,8,9}. Cette transformation, qui peut se résumer par l'équation

$$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$$

est généralement considérée comme pouvant être décomposée en deux étapes, dont l'une intervient à la surface des plaquettes. Elle peut donc être affectée par la présence des nodules de ferrihydrite.

B.1 INFLUENCE DES NODULES FERRIQUES SUR LE RETRAIT ASSOCIE A LA DÉSHYDROXYLATION

Des échantillons des trois kaolins KGa-1b, KGa-2 et KF, contenant différentes teneurs en ferrihydrite, ont été caractérisés par dilatométrie.

B.1.1 Mise en œuvre de l'étude dilatométrique

Des cylindres de 16 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur ont été obtenus par pressage uniaxial (100 MPa) de poudre de kaolin KGa-1b ou KGa-2 non enrichi en fer. Des barreaux parallélépipédiques de section 5 x 5 mm² et de 10 mm de longueur ont été découpés dans ces cylindres. Les variations de dimension de ces échantillons suivant la direction perpendiculaire à celle du pressage ont été suivies à l'air au cours d'une montée en température à vitesse constante. Le dispositif expérimental utilisé était un dilatomètre à mesure différentielle DI10 de la société Adamel Lhomargy.

B.1.2 Resultats

Les variations relatives de longueur, observées pendant la déshydroxylation de la kaolinite, sont présentées, pour différentes teneurs en équivalent Fe₂O₃, sur la figure III-3. Dans chaque cas, la longueur prise comme référence est celle de l'échantillon à 450°C. Les teneurs massiques en équivalent Fe₂O₃ reportées en abscisse ne prennent en compte que le fer ajouté.

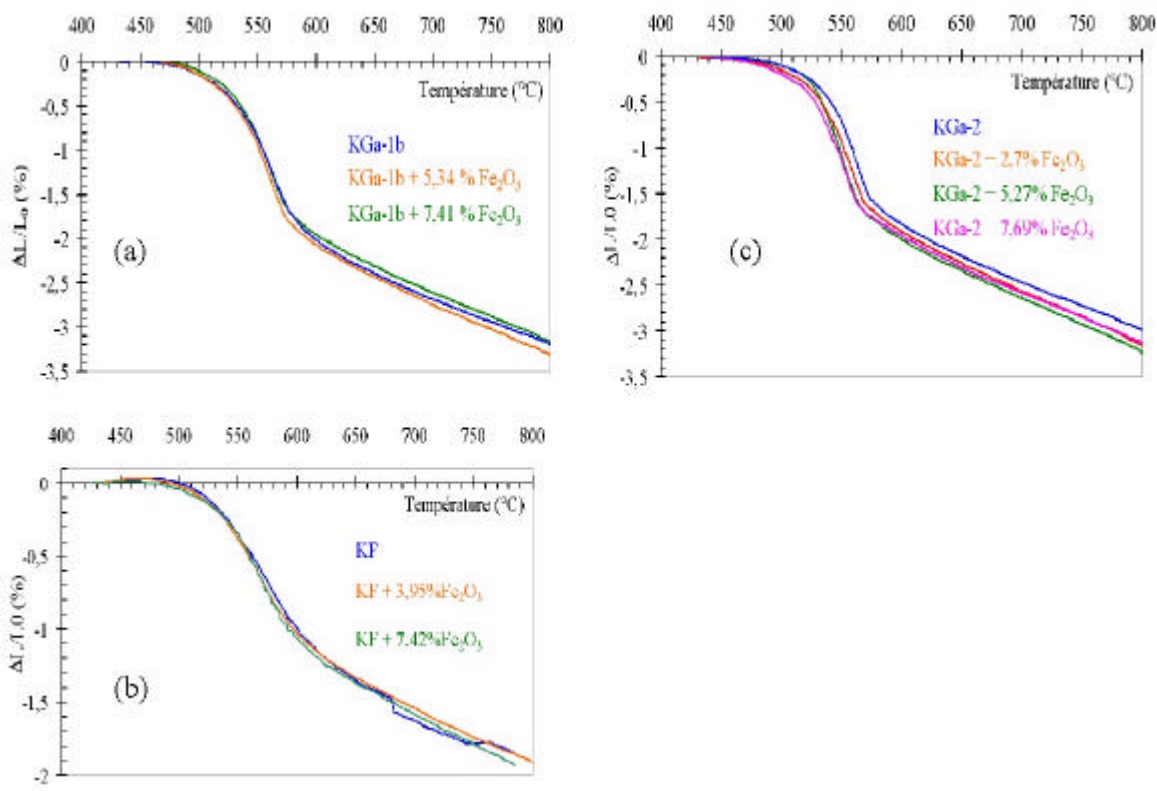


Figure III-3 : Evolution pendant la déshydroxylation de la kaolinite de longueur relative d'échantillons à base de kaolins KGa-1b (a), KF (b) et KGa-2 (c) contenant différents teneurs en équivalent Fe_2O_3

Pour un kaolin donné et quelle que soit la teneur en ajout, l'allure générale des courbes et l'amplitude du retrait ne sont pas significativement modifiées par un enrichissement en fer. Les faibles différences observées sont inférieures à celles induites par le procédé de mise en forme.

B.2 INFLUENCE DES NODULES FERRIQUES SUR LE PHENOMENE THERMIQUE ASSOCIE A LA DÉSHYDROXYLATION

B.2.1 Principe de l'analyse thermique différentielle

Toute transformation qui libère ou consomme de la chaleur entraîne une variation concomitante de l'évolution de la température de l'échantillon. L'analyse thermique différentielle a pour objet d'enregistrer la différence entre la température de l'échantillon et celle d'un témoin (la référence) qui, placé dans le même environnement, subit le même traitement thermique et ne présente aucune transformation ou réaction dans le domaine de température exploré. Il est important que les caractéristiques thermiques de la référence soient proches de celle de l'échantillon. De par sa simplicité de mise en œuvre, cette technique est

l'une des plus utilisées pour caractériser les phénomènes thermiques susceptibles d'affecter les matériaux.

B.2.2 Mise en œuvre

Les analyses thermiques différentielles (ATD) ont été réalisées à l'aide d'un appareillage Linseis (L70). 70 mg d'échantillon précalciné à 350 °C, pour permettre la transformation de la ferrihydrite en hématite, étaient placés dans un creuset en platine situé juste à côté d'un autre creuset contenant la référence, constituée de 70 mg d'alumine calcinée à 1600°C. Les caractérisations ont été réalisées sous balayage d'air en utilisant une vitesse de montée en température de 3, 10, ou 20°C/min

B.2.3 Résultats

La partie 300-800°C des courbes ATD obtenues pour des échantillons à base de KGa-1b, KGa-2 et KF contenant différentes teneurs en équivalent Fe_2O_3 est représentée sur la figure III-4.

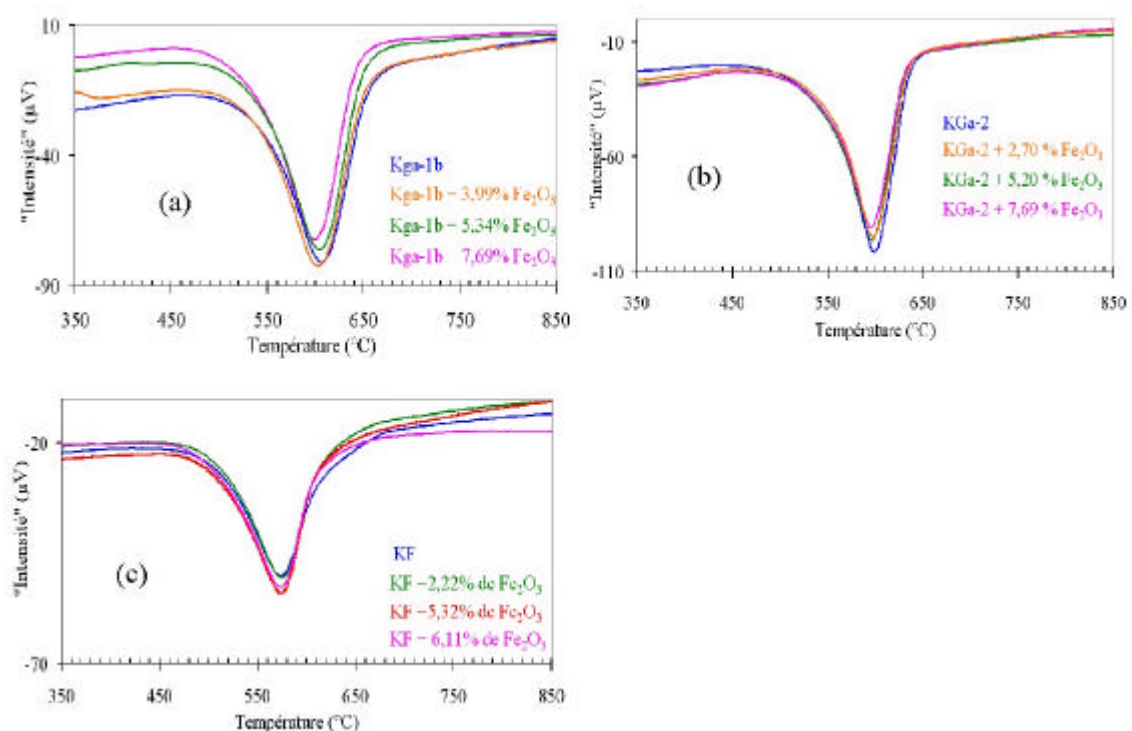


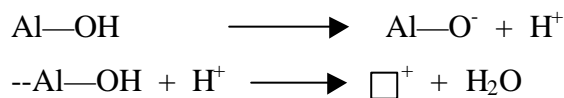
Figure III-4 : Courbes ATD présentant l'évolution du pic endothermique associé à la déshydroxylation de la kaolinite présente dans des échantillons à base de KGa-1b (a), KGa-2 (b) et KF (c) contenant différentes teneurs en équivalent Fe_2O_3 ajouté (conditions opératoires : 20°C/min (KGa-1b et KGa-2), 10°C/min (KF), balayage air)

Le pic endothermique associé à la déshydroxylation de la kaolinite semble peu affecté par la présence de nodules ferriques sur la surface des plaquettes. Sa forme est inchangée et les températures caractéristiques ne varient pas. La faible diminution de son intensité, observée quand la teneur en Fe_2O_3 augmente, s'explique par la décroissante concomitante de la teneur en kaolinite dans le produit analysé.

B.3 DISCUSSION

Nous avons vu précédemment que les ions fer précipités en présence de kaolin se fixent prioritairement sur les faces des plaquettes de kaolinite chargées négativement (chapitre II, partie B.3.). Plusieurs auteurs^{11,12,13,14} s'accordent à considérer que ce type de charge est présent en milieu aqueux sur la face correspondant aux feuillets tétraédriques ($\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$). Le signe de la charge de l'autre face est moins clairement établi ; il semble qu'il puisse être positif ou faiblement négatif. La liaison entre les composés du fer et la kaolinite devrait donc concerner prioritairement la face correspondant à la couche siliceuse.

Le processus de déshydroxylation est généralement décrit comme le résultat des deux étapes suivantes^{15,16} :



Selon ce mécanisme, le départ d'eau n'impliquerait pas les couches tétraédriques de la kaolinite auxquelles appartiennent les atomes des surfaces où sont prioritairement localisés les nodules ferriques, constitués alors d'hématite. Ce mécanisme est cohérent avec l'absence d'influence des ions fer ajoutés sur la déshydroxylation des kaolins.

Il est à noter que le fer qui se trouve en substitution dans les sites octaédriques des phyllosilicates¹⁷ entraîne généralement un désordre structural favorable à la déshydroxylation. Par analogie à ce qui a été observé pour la glauconite, la déshydroxylation pourrait même débiter aux alentours des sites octaédriques occupés par des ions Fe^{3+} ¹⁸. Le fait que la déshydroxylation de la kaolinite reste insensible à l'ajout, par voie chimique, de composés ferriques montre donc que les ions fer ajoutés ne diffusent pas dans le réseau de la kaolinite entre la précipitation et la fin de la transformation de la kaolinite en métakaolin.

C. INFLUENCE DES IONS FER CONTENUS DANS LES NODULES SUR LE PHÉNOMÈNE DE RÉORGANISATION STRUCTURALE DU MÉTAKAOLIN

C.1 INTRODUCTION

La réorganisation structurale du métakaolin est caractérisée par un phénomène exothermique, observé généralement entre 950 et 1000°C, dont l'amplitude est très sensible à l'organisation des atomes au sein du métakaolin. Une diffusion des ions Fe^{3+} dans ce métakaolin pouvant affecter l'ordre à l'échelle locale, l'influence du fer ajouté sous forme de nodules ferriques sur la signature thermique de cette transformation structurale a été suivie par calorimétrie différentielle (DSC).

C.2 METHODE UTILISEE POUR CARACTERISER LE PHENOMENE THERMIQUE

C.2.1 Principe de la calorimétrie différentielle (DSC)

Le principe de la DSC est voisin de celui de l'ATD. La différence de température, ΔT , entre l'échantillon et le témoin est maintenue égale à zéro par injection d'énergie d'origine électrique dans l'échantillon ou dans le témoin, selon que la réaction est endo ou exothermique. La puissance utilisée est enregistrée à l'aide d'un wattmètre. L'énergie mise en jeu est telle que $W \cdot dt = k \cdot dQ$; W étant la puissance électrique de compensation fournie pendant le temps dt , dQ la quantité de chaleur échangée par effet joule et k le coefficient de conversion de l'énergie calorifique en énergie électrique.

L'énergie électrique associée à chaque phénomène est déterminée par intégration de la courbe $W = f(t)$, les bornes étant les temps de début et de fin du phénomène. Une calibration à l'aide d'une substance de référence est indispensable pour accéder à la chaleur associée à un phénomène donné. La dérivée de la courbe $W = f(t)$ peut être utilisée afin de séparer les différentes étapes d'un même phénomène.

C.2.2 Protocole opératoire

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un Multi HTC 96 de la société Setaram. Les échantillons étudiés ont été préalablement traités à 350°C pendant 30 min afin de transformer les nodules de ferrihydrite ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2(\text{FeOOH}) \cdot 2.6\text{H}_2\text{O}$) en hématite (Fe_2O_3).

350 mg du matériau ainsi obtenu étaient ensuite introduits dans un creuset en platine et soumis au même cycle thermique que le témoin, constitué d'alumine calcinée à 1600°C. Les analyses ont été faites sous balayage d'air ou d'argon. Les vitesses de chauffe utilisées étaient 3, 10 ou 20°C/min.

C.3 INFLUENCE DE LA QUANTITE DE COMPOSE FERRIQUE AJOUTE SUR LE PHENOMENE THERMIQUE

C.3.1 Influence de la teneur en Fe_2O_3 sur la forme du pic exothermique

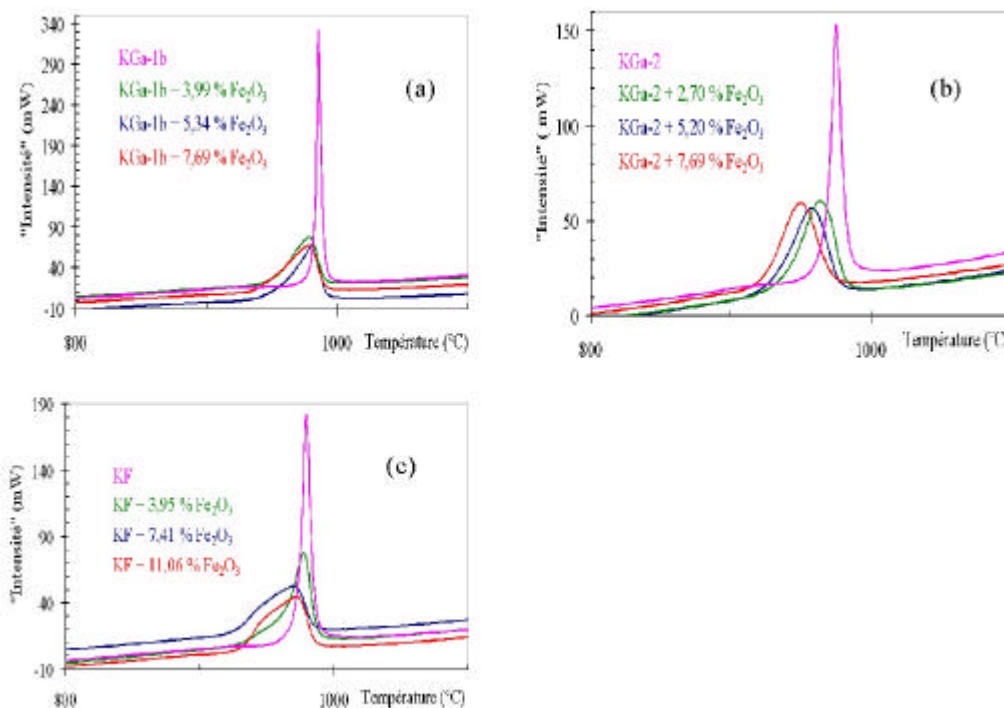


Figure III-5 : Domaine 800-1100°C des courbes de DSC montrant l'évolution du pic exothermique associé à la réorganisation structurale du métakaolin en fonction de la teneur en Fe_2O_3 ajoutée : (a) kaolin KGa-1b, (b) kaolin KGa-2, (c) kaolin KF (montée en température à 3°C/min sous air)

Les courbes de DSC relatives à chacun des trois kaolins étudiés sont présentées aux figures III.5 et III.6 sous forme intégrale et dérivée, respectivement. Elles correspondent à des traitements réalisés à 3 °C/min sous courant d'air. En l'absence de composés ferriques ajoutés, le pic exothermique observé vers 980°C est relativement symétrique et étroit. En présence de nodules Fe_2O_3 , ce pic s'élargit vers les basses températures. Les courbes dérivées (figure III-6) suggèrent l'existence de plusieurs contributions. Ainsi, trois évènements distincts sont nettement visibles pour les échantillons KGa-1b les plus riches en nodules de Fe_2O_3 .

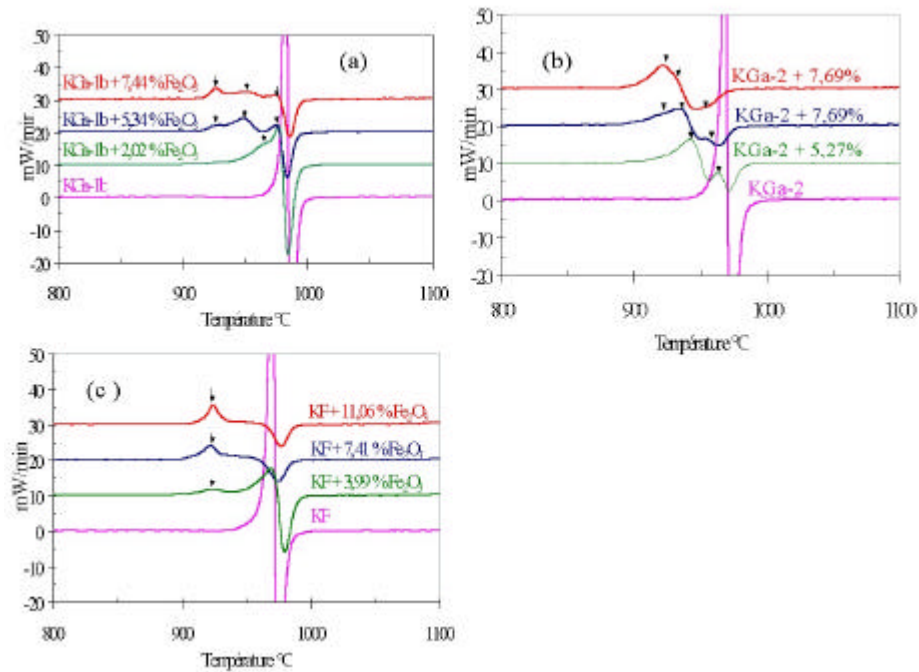


Figure III-6 : Domaine 800-1100°C des courbes dérivées du signal DSC relative aux kaolins KGa-1b (a), KGa-2 (b) et KF (c) enrichis en Fe_2O_3 (montée en température à 3°C/min sous air)

C.3.2 Influence de la teneur en nodules de Fe_2O_3 sur les températures caractéristiques du phénomène exothermique

Les températures du début, du maximum et de la fin du phénomène exothermique, associé à la réorganisation structurale du métakaolin, sont reportées pour chaque type d'échantillons dans le tableau III-1. Il s'agit des valeurs caractéristiques d'un traitement sous air à 3°C/min.

Echantillon à base de KGa-2	Début (°C)	Sommet (°C)	Fin (°C)
+ 0 % "Fe ₂ O ₃ "	945	971	990
+ 2,7 % "Fe ₂ O ₃ "	890	950	990
+ 5,27% "Fe ₂ O ₃ "	890	942	980
+ 7,69% "Fe ₂ O ₃ "	890	936	975

Echantillon à base de KGa-1b	Début (°C)	Sommet (°C)	Fin (°C)
+ 0 % "Fe ₂ O ₃ "	970	984	1000
+ 2,02 % "Fe ₂ O ₃ "	920	980	1000
+ 5,34% "Fe ₂ O ₃ "	910	977	995
+ 7,44% "Fe ₂ O ₃ "	910	977	995

Echantillon à base de KF	Début (°C)	Sommet (°C)	Fin (°C)
+ 0 % "Fe ₂ O ₃ "	945	977	1005
+ 3,99 % "Fe ₂ O ₃ "	895	974	1000
+ 7,41 % "Fe ₂ O ₃ "	900	958	990
+ 11,06 % "Fe ₂ O ₃ "	900	961	990

Tableau III-1 : Températures de début, de sommet et de fin du pic exothermique associé au phénomène de réorganisation structurale du métakaolin. Valeurs déduites des courbes de DSC obtenues sous air, pendant un traitement à 3°C/min

La température du début du phénomène est abaissée de 45 à 60°C lorsque des nodules de Fe₂O₃ sont présents sur la surface des plaquettes. Celle caractéristique de la fin du phénomène n'est que faiblement affectée.

L'examen de la figure III-6 montre que plus la teneur en Fe₂O₃ est importante, plus il est aisé de distinguer sur les courbes dérivées l'existence de plusieurs contributions, caractérisées chacune par un maximum. Les températures de ces maxima sont reportées dans le tableau III-2 pour les différents types d'échantillon.

En présence de nodules d'hématite sur la surface du métakaolin, un premier maximum de vitesse de dégagement de chaleur est observé dans tous les cas à 926 ± 3°C. Cette température caractéristique est indépendante de la cristallinité de la kaolinite initiale et de la teneur en fer. L'amplitude du pic correspondant sur la courbe dérivée augmente significativement avec la quantité de Fe₂O₃ présente sur les plaquettes de métakaolin après déshydroxylation. Il semble donc qu'une partie du processus de réorganisation structurale du métakaolin implique les ions Fe³⁺ ajoutés.

L'amplitude du pic, sur la courbe dérivée du signal DSC, associé à la troisième étape diminue très fortement lorsque la teneur en Fe_2O_3 augmente. Ce pic est pratiquement indétectable pour les kaolins KF et KGa-2 lorsque la teneur en ajout atteint environ 7,5 % en masse. Il semble donc que cette partie du phénomène exothermique puisse être caractéristique du comportement des plaquettes de métakaolin encore exemptes d'interaction avec les ions Fe^{3+} ajoutés. Dans ce cas, l'influence de la cristallinité de la kaolinite de départ paraît plus importante que celle de la concentration en nodules ferriques, comme le montre la comparaison des courbes relatives aux échantillons KGa-1b et KGa-2.

Echantillon à base de KGa-1b	maximum 1 (°C)	maximum 2 (°C)	maximum 3 (°C)
+ 0 % " Fe_2O_3 "			984
+ 2,02 % " Fe_2O_3 "	nd	967	976
+ 5,34 % " Fe_2O_3 "	929	950	975
+ 7,44 % " Fe_2O_3 "	927	951	975

Echantillon à base de KF	maximum 1 (°C)	maximum 2 (°C)	maximum 3 (°C)
+ 0 % " Fe_2O_3 "			977
+ 3,99 % " Fe_2O_3 "	925	nd	970
+ 7,41 % " Fe_2O_3 "	923	nd	nd
+ 11,06 % " Fe_2O_3 "	924	nd	nd

Echantillon à base de KGa-2	maximum 1 (°C)	maximum 2 (°C)	maximum 3 (°C)
+ 0 % " Fe_2O_3 "			971
+ 2,7 % " Fe_2O_3 "	nd	944	964
+ 5,27 % " Fe_2O_3 "	923	935	956
+ 7,69 % " Fe_2O_3 "	923	930	953

Tableau III-2 : Températures des maxima observés sur les courbes dérivées du signal DSC pendant la réorganisation structurale du métakaolin (vitesse de montée 3°C/min, balayage argon) (nd = non déterminable)

Le deuxième maximum n'est pas toujours observé. Il est surtout marqué pour les teneurs en Fe_2O_3 ajouté intermédiaires. Par ailleurs, sa température caractéristique apparaît relativement sensible à la teneur en ajout.

Au vu de l'ensemble de ces résultats, il semble que la présence de nodules de Fe_2O_3 sur les surfaces des plaquettes de métakaolin fasse évoluer la réorganisation structurale de celui-ci d'un phénomène régi par la composition et la cristallinité de la kaolinite de départ vers une transformation contrôlée principalement par les ions fer ajoutés. Le passage entre ces deux situations limites se fait plus ou moins aisément selon la nature de la kaolinite contenue dans le kaolin. Une situation intermédiaire peut même intervenir.

C.3.3 Influence de la teneur en nodules de Fe_2O_3 sur la chaleur dégagée pendant la réorganisation structurale du métakaolin

L'énergie Q_p mise en jeu lors de la réorganisation structurale de la kaolinite a été calculée selon la méthode au paragraphe C.2.1.

L'appareil a été étalonné en se référant à la fusion de l'or. Les chaleurs de transformation Q_p , assimilables à des variations d'enthalpie dans la mesure où l'étude a été réalisée à pression totale constante et égale à $1,013 \cdot 10^5$ Pa, sont consignées dans le tableau III-3.

ECHANTILLONS	Qp (J/g)		
	3°C/min	10°C/min	20°C/min
KGa-1b			
+ 0 % "Fe ₂ O ₃ "	102	123	116
+ 2,02 % "Fe ₂ O ₃ "	97	112	116
+ 3,95% "Fe ₂ O ₃ "	---	112	115
+ 5,34% "Fe ₂ O ₃ "	98	112	109
+ 7,44% "Fe ₂ O ₃ "	95	111	114

ECHANTILLONS	Qp (J/g)		
	3°C/min	10°C/min	20°C/min
KF			
+ 0 % "Fe ₂ O ₃ "	110	126	125
+ 3,99 % "Fe ₂ O ₃ "	105	112	122
+ 7,41 % "Fe ₂ O ₃ "	103	111	120
+ 11,06 % "Fe ₂ O ₃ "	104	112	124

ECHANTILLONS	Qp (J/g)		
	3°C/min	10°C/min	20°C/min
KGa-2			
+ 0 % "Fe ₂ O ₃ "	95	107	110
+ 2,7 % "Fe ₂ O ₃ "	96	109	107
+ 5,27 % "Fe ₂ O ₃ "	95	107	108
+ 7,69 % "Fe ₂ O ₃ "	97	---	---

Tableau III-3 : Chaleur dégagée pendant la réorganisation structurale de métakaolins issus des kaolins KGa-1b, KF ou KGa-2, enrichis en Fe₂O₃, au cours de traitement thermique à 3, 10 ou 20°C/min (valeurs exprimées en J/g de kaolinite)

Les valeurs ainsi déterminées peuvent être comparées à celles rapportées dans la littérature (tableau III-4). La grande dispersion des valeurs obtenues par les différents auteurs mérite d'être soulignée .

Auteur et référence	J/g de kaolinite
Nicholson (1969) ¹⁹	134,5-147
Meinhold (1992) ²⁰	283
Castellein (2000) ⁶	65-91
Mayoral (2001) ²¹	22-125

Tableau III-4 : Quelques valeurs de variation d'enthalpie caractéristique du phénomène de réorganisation structurale du métakaolin rapportées dans la littérature

L'ajout de ferrihydrite sur les plaquettes de kaolinite bien cristallisées (contenues dans KF et KGa-1b) a une influence significative sur la chaleur dégagée pendant la réorganisation structurale du métakaolin, dès lors que la vitesse de chauffage n'est pas très rapide.

Des diminutions de 5 % et d'environ 10 % sont observées pendant les traitements à 3 et 10°C/min, respectivement. Leur amplitude est indépendante de la quantité d'ions Fe^{3+} ajoutés. En revanche, aux vitesses de chauffe utilisées pour cette étude, la chaleur dégagée pendant ce phénomène est insensible à l'ajout d'ions Fe^{3+} sur la surface de kaolinite mal cristallisée contenue dans KGa-2. Il est à noter que ce kaolin est le plus riche en fer avant ajout (1,13 % en masse de Fe_2O_3).

L'augmentation de la variation d'enthalpie de cette transformation, toujours observée quand la vitesse de chauffe augmente de 3 à 10 °C, a déjà été reportée^{6,20}.

D. DIFFUSION DES IONS Fe^{3+} DES NODULES DANS LE MÉTAKAOLIN

L'influence des nodules de Fe_2O_3 , présents sur la surface de la kaolinite, sur la réorganisation structurale du métakaolin peut être la conséquence de la diffusion des ions fer dans les plaquettes au cours du traitement thermique ou le résultat d'un phénomène de cristallisation initié au contact plaquettes / nodules d'hématite. Il s'agirait, dans le premier cas, d'une contribution au mécanisme à l'origine de la réorganisation structurale et, dans le second, de l'apparition d'un nouveau mécanisme.

D.1 INFLUENCE D'UNE CALCINATION PREALABLE SUR LE PHENOMENE EXOTHERMIQUE DE REORGANISATION STRUCTURALE

Afin d'évaluer l'influence d'une éventuelle diffusion des ions Fe^{3+} des nodules vers les plaquettes, l'évolution de kaolins enrichis en fer puis calcinés à une température comprise entre celles de déshydroxylation de la kaolinite et de réorganisation structurale du métakaolin a été suivie par DSC.

D.1.1 Mise en œuvre

L'étude a concerné les kaolins KGa-1b, KGa-2 et KF, dont l'enrichissement en fer correspondait, respectivement, à 5,34, 5,27 et 3,95 % d'équivalent Fe_2O_3 .

Les calcinations à 700, 800 ou 900°C ont été réalisées, sous air statique, en introduisant rapidement les échantillons pulvérulents dans le four préalablement porté à la température de calcination. Après un palier de 15, 60 ou 180 min à cette température, ils étaient refroidis par trempé à l'air. Les produits ainsi obtenus ont été ensuite caractérisés par DSC, sous balayage argon, en utilisant une vitesse de montée en température de 20°C/min. La masse analysée était rigoureusement la même dans tous les cas (350 mg).

D.1.2 Résultats

L'évolution entre 850 et 1050°C du signal DSC, obtenu pour des échantillons préalablement calcinés à 800 et 900°C, est représentée sur les figures III.7 et III.8, respectivement.

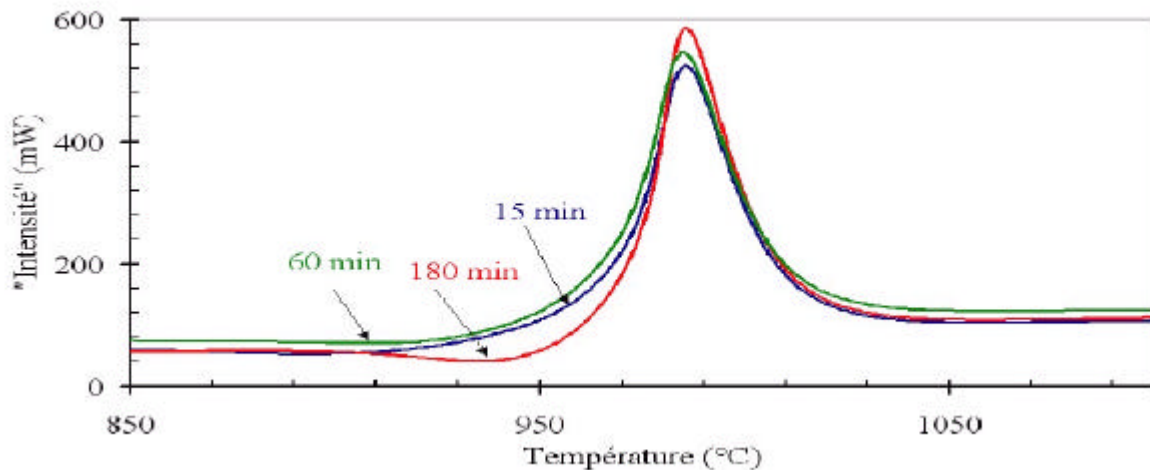


Figure III-7 : Influence de la durée de calcination à 800°C sur le pic exothermique (signal DSC, 20°C/min, relatif à la réorganisation structurale d'un métakaolin issu du kaolin KGa-2 enrichi en fer)

La durée des calcinations effectuées à 700 ou 800°C, préalablement à l'analyse thermique n'a pas d'influence significative sur l'amplitude et la position du pic DSC associé à la réorganisation structurale du métakaolin, comme le montre l'exemple présenté sur la figure III-7.

La situation est différente quand la calcination a été réalisée à 900°C (figure III-8) ; l'intensité du pic exothermique diminue alors fortement quand la durée du palier augmente. L'effet est particulièrement important pour le kaolin KGa-2, pour lequel le phénomène exothermique n'est pratiquement plus décelable pour l'échantillon calciné 180 min à 900°C. Cette influence du temps de calcination sur la transformation du métakaolin est caractéristique de l'intervention d'un phénomène diffusionnel.

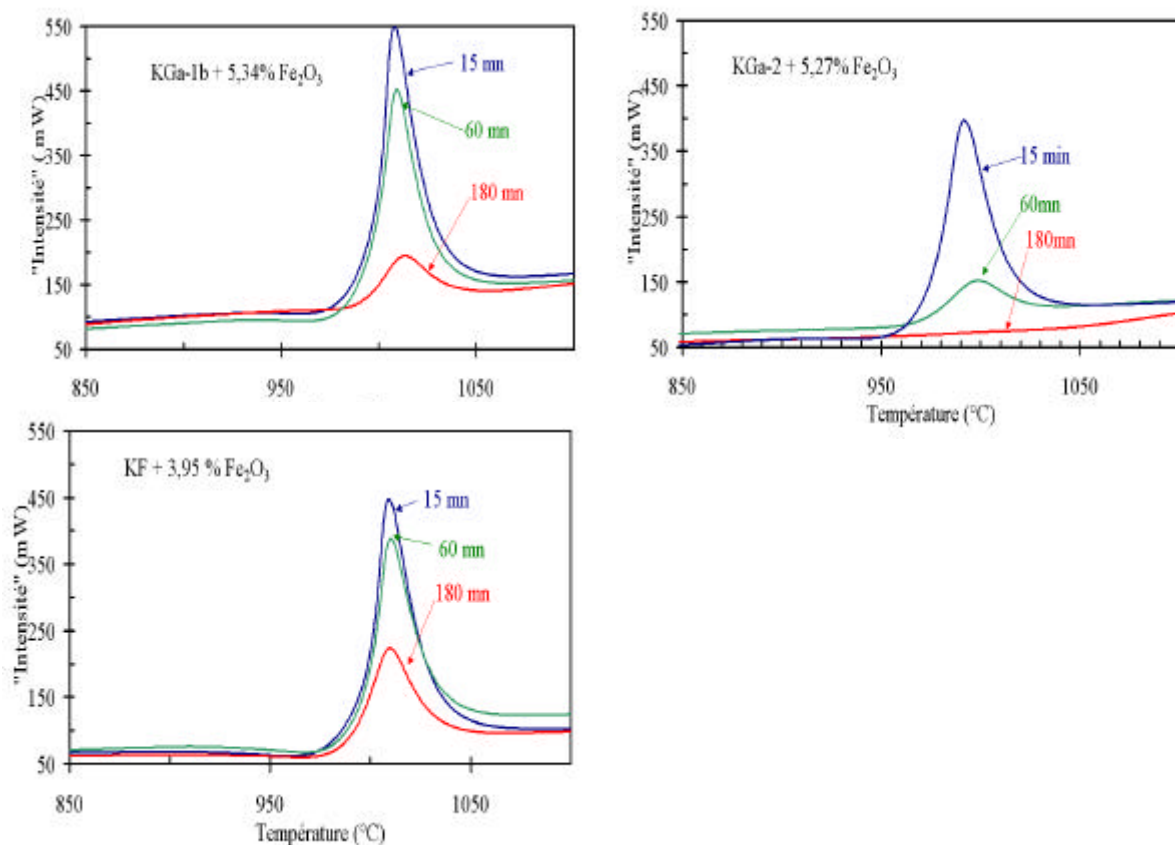


Figure III-8 : Influence de la durée de calcination à 900°C sur le pic exothermique (signal DSC, 20°C/min, relatif à la réorganisation structurale de métakaolins issus de différents kaolins enrichis en fer

L'influence du traitement de calcination sur la chaleur dégagée pendant le phénomène exothermique associé à la transformation structurale du métakaolin issu d'un kaolin KGa-1b + 5,34 % Fe_2O_3 (tableau III-5), confirme l'intervention d'un phénomène diffusionnel pendant le traitement à 900°C. En effet, la prolongation du palier entraîne une diminution importante de Q_p . L'influence du temps de calcination à 900°C sur la chaleur dégagée est représentée sur la figure III-9 pour les trois kaolins enrichis étudiés. L'effet est particulièrement rapide pour le matériau KGa-2 initialement le moins ordonné.

Durée de calcination	Qp (J/g de kaolinite)		
	Calcination à 700°C	Calcination à 800°C	Calcination à 900°C
15 min	117,75	123	88,02
60 min	119,5	121,59	71,23
180 min	117,18	125,30	17,98

Tableau III-5 : Influence de la durée de calcination à 700, 800 ou 900°C sur le dégagement de chaleur associé à la réorganisation structurale des metakaolins issus d'un kaolin KGa-1b contenant 5,34 % en masse d'équivalent Fe_2O_3 (20°C/min)

Le phénomène diffusionnel, trop lent à 700 et 800°C pour avoir une influence significative sur la réorganisation structurale du métakaolin est suffisamment rapide à 900°C pour en modifier radicalement le caractère exothermique. Les chaleurs dégagées après 180 min de calcination à 900°C pour les kaolins KGa-1b et KGa-2, exempts de fer ajouté (figure III-9), montrent qu'il s'agit d'un effet très largement amplifié par la présence des ions Fe^{3+} . La diffusion de ces ions de l'hématite vers la structure silico-alumineuse affecterait donc l'évolution du métakaolin lui-même. La plus grande sensibilité à la calcination des produits issus du kaolin KGa-2 est probablement liée au fait que le désordre initial présent dans la kaolinite mal cristallisée qu'il contient génère un métakaolin plus désorganisé, au sein duquel la diffusion est facilitée.

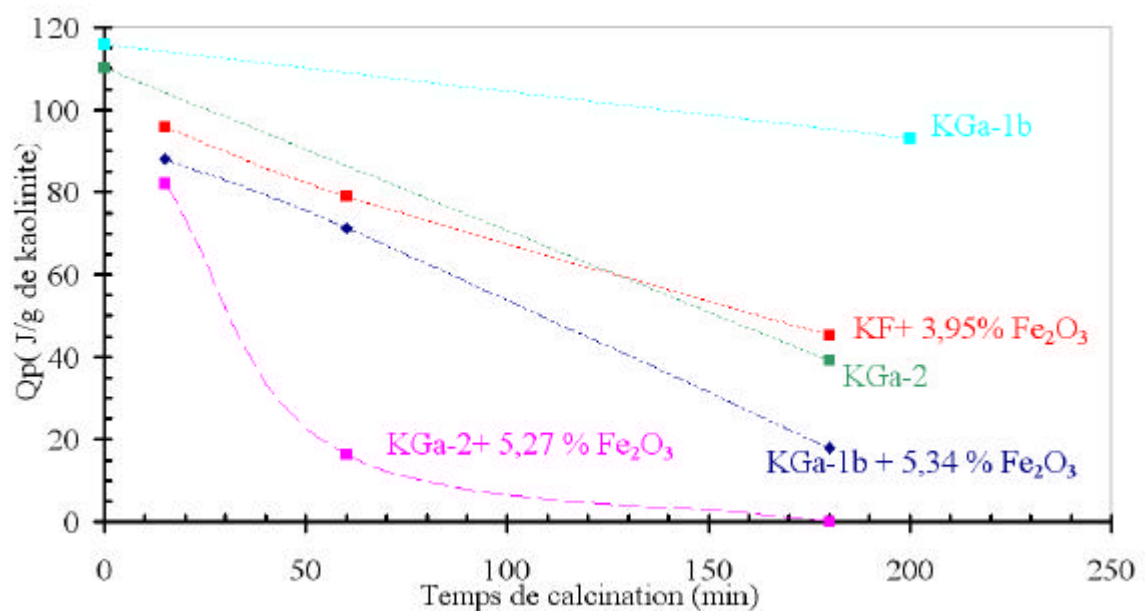


Figure III-9 : Influence de la durée de calcination à 900°C sur la quantité de chaleur dégagée pendant la réorganisation structurale des métakaolins issus de trois kaolins différents enrichis en fer (20°C/min)

D.2 EVOLUTION DE L'ENVIRONNEMENT DES IONS Fe^{3+} PENDANT LA MONTEE EN TEMPERATURE

L'éventuelle diffusion du fer des nodules d'hématite vers le métakaolin doit s'accompagner d'une modification de l'environnement des ions Fe^{3+} . La spectroscopie Mössbauer, très sensible à la symétrie des sites occupés par les atomes de fer, a été utilisée pour mettre en évidence cette éventuelle évolution.

D.2.1 Mise en œuvre

Des échantillons de kaolin KF, contenant 4,5 % en masse d'équivalent Fe_2O_3 ajouté, ont été portés, sous air, à $10^\circ\text{C}/\text{min}$, jusqu'à une température comprise entre 700 et 1075°C . Après un très court palier à cette température (6 min), ils ont été brusquement refroidis. Les échantillons ainsi obtenus étaient donc (aux effets de trempe près) représentatifs de la distribution des espèces chimiques existant aux différents stades représentés sur la figure III-10 de l'analyse thermique.

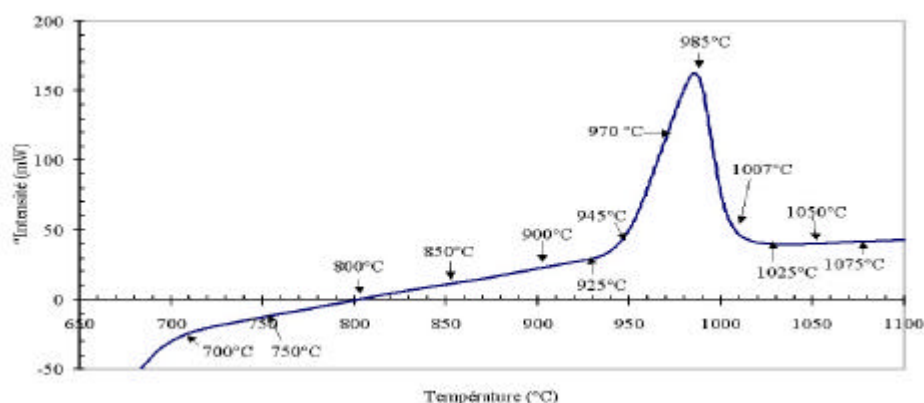


Figure III-10 : Représentation sur la courbe ATD du kaolin + 4,5 % de Fe_2O_3 de la température de calcination des différents échantillons analysés par spectroscopie Mössbauer (vitesse de montée en température $10^\circ\text{C}/\text{min}$, sous air)

Les échantillons ainsi obtenus ont été analysés par spectroscopie Mössbauer de ^{57}Fe , au Laboratoire des Agrégats Moléculaire et Matériaux Inorganiques de l'Université de Montpellier. Les diagrammes ont été réalisés en transmission, à la température ambiante, avec un porte-échantillon de 25 mm de diamètre.

D.2.2 Résultats

Un exemple représentatif des diagrammes obtenus est présenté à la figure III-11.

Chaque diagramme obtenu a pu être décomposé en deux sous-diagrammes : un doublet caractéristique de Fe^{III} en substitution dans le réseau silico-alumineux (Fe structural) et un sextuplet caractéristique de Fe^{3+} dans l'hématite (Fe hématite). La détermination des aires des deux sous-diagrammes, réalisée en simulant le diagramme expérimental, a

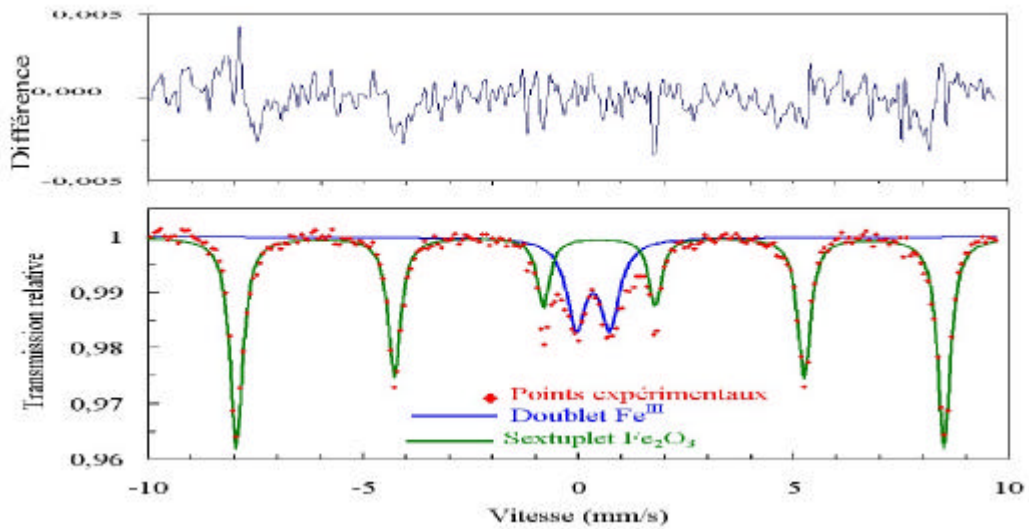


Figure III-11 : Comparaison entre le diagramme Mössbauer d'un échantillon de kaolin KF + 4,5 % Fe₂O₃ traité sous air, à 10°C/min, jusqu'à 850°C et sa déconvolution en deux sous-diagrammes caractéristiques de deux environnements différents de Fe³⁺

permis de déterminer les proportions respectives des deux types de fer. L'évolution de ces proportions en fonction de la température maximale de chaque traitement thermique est représentée sur la figure III-12. L'évolution de la dérivée du signal DSC, observé pour un échantillon de même composition traité, sous air, à la vitesse de chauffe utilisée pour réaliser les calcinations (10°C/min), est aussi représentée.

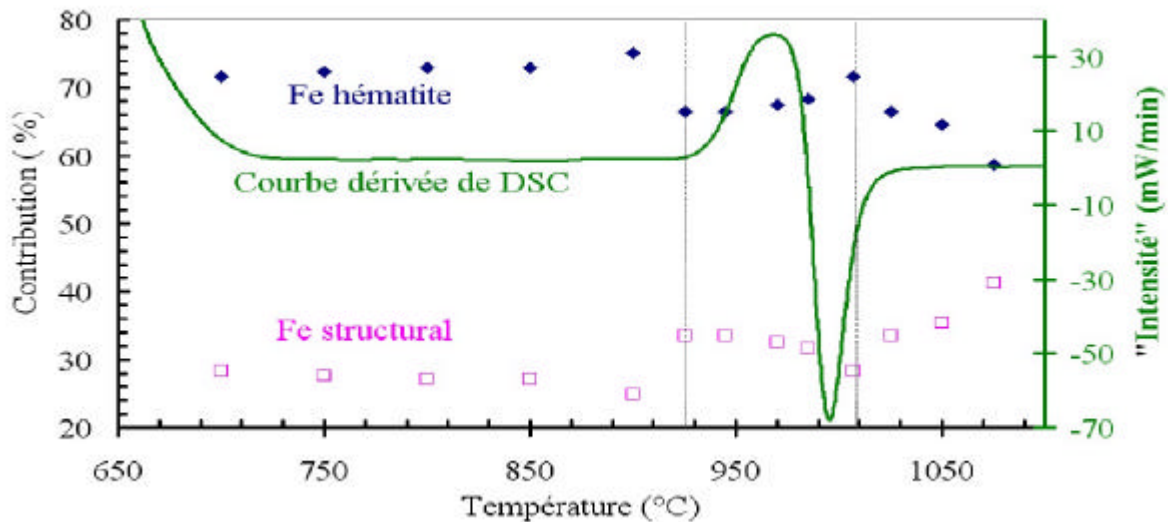


Figure III-12 : Evolution des proportions respectives de Fe structural et de Fe hématite en fonction de la température de calcination d'un kaolin KF + 4,5 % Fe₂O₃

L'analyse de cette figure permet de distinguer différents comportements :

- entre 700 et 850°C, la répartition du fer ne varie pratiquement pas ;

- entre 850°C et 900°C, une très légère diminution de la proportion de Fe³⁺, en substitution dans le réseau silico-alumineux (Fe structural), est observée ;
- lorsque la température augmente de 900°C à 925°C, la proportion de fer structural augmente brusquement au cours du chauffage. Ce phénomène, qui correspond au passage de Fe³⁺ de réseau de l'hématite à celui du métakaolin, ne se manifeste plus au-dessus de 925°C, c'est-à-dire quand l'évolution structurale du métakaolin commence à s'accompagner d'un phénomène thermique détectable ;
- de 925°C à environ 1010°C, domaine où la réorganisation structurale du métakaolin s'accompagne d'un fort dégagement de chaleur, une démixtion de fer structural est observée et la quantité d'hématite augmente ;
- au-dessus de 1010 °C, les ions Fe³⁺ de l'hématite diffusent de nouveau dans la matrice silico-alumineuse.

Ces résultats montrent que la migration du fer des nodules d'hématite, présents sur la surface des plaquettes, vers le métakaolin est rapide (entre 900 et 925°C). La proportion de fer structural augmente de 24 à 34 % pendant les quelques minutes où l'échantillon, porté à 925°C, à la vitesse de 10°C/min, est maintenu au-dessus de 900°C.

D.3 DISCUSSION

D.3.1 Origine du phénomène exothermique

La transition exothermique observée, vers 980°C, lors du traitement thermique d'une kaolinite est généralement considérée comme étant liée à une réorganisation structurale du métakaolin avec cristallisation de mullite et/ou d'une phase de structure spinelle.

Il a déjà été rapporté que l'énergie dégagée lors de ce phénomène est plus élevée quand la vitesse de traitement thermique augmente et quand la kaolinite initiale est bien cristallisée⁷. Nous avons aussi pu observer qu'une longue calcination du métakaolin à 900°C entraîne une diminution de la chaleur dégagée au cours de la réorganisation structurale. Son effet est particulièrement important dans le cas du kaolin KGa-2, contenant de la kaolinite mal cristallisée, pour lequel, en présence d'ions Fe³⁺, un phénomène de recuit de 3 heures à 900°C fait pratiquement disparaître le phénomène exothermique (figure III-13).

Il semble donc que tout ce qui facilite une migration au sein du métakaolin vers un état plus stable (traitement thermique prolongé, diffusion facilitée par le désordre), conduit à une diminution de l'énergie dégagée pendant le phénomène exothermique.

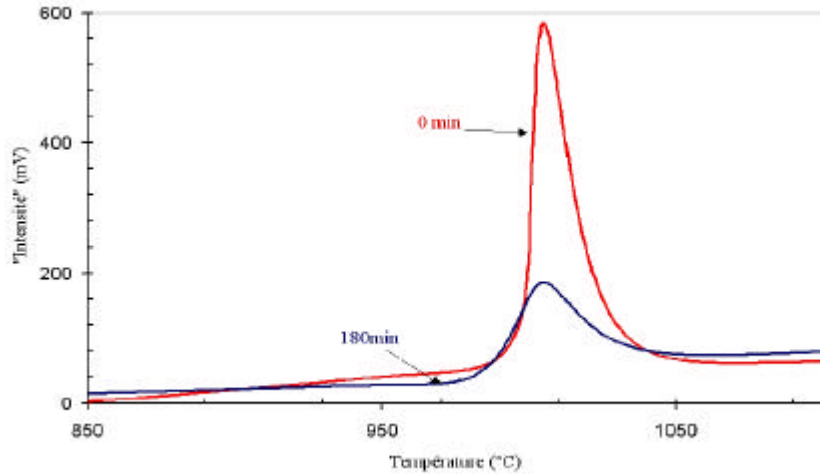


Figure III-13 : Influence de la durée de calcination à 900°C d'un kaolin KGa-2 sur l'intensité du signal ATD caractéristique de la réorganisation structurale du métakaolin (vitesse de chauffe : 3°C/min)

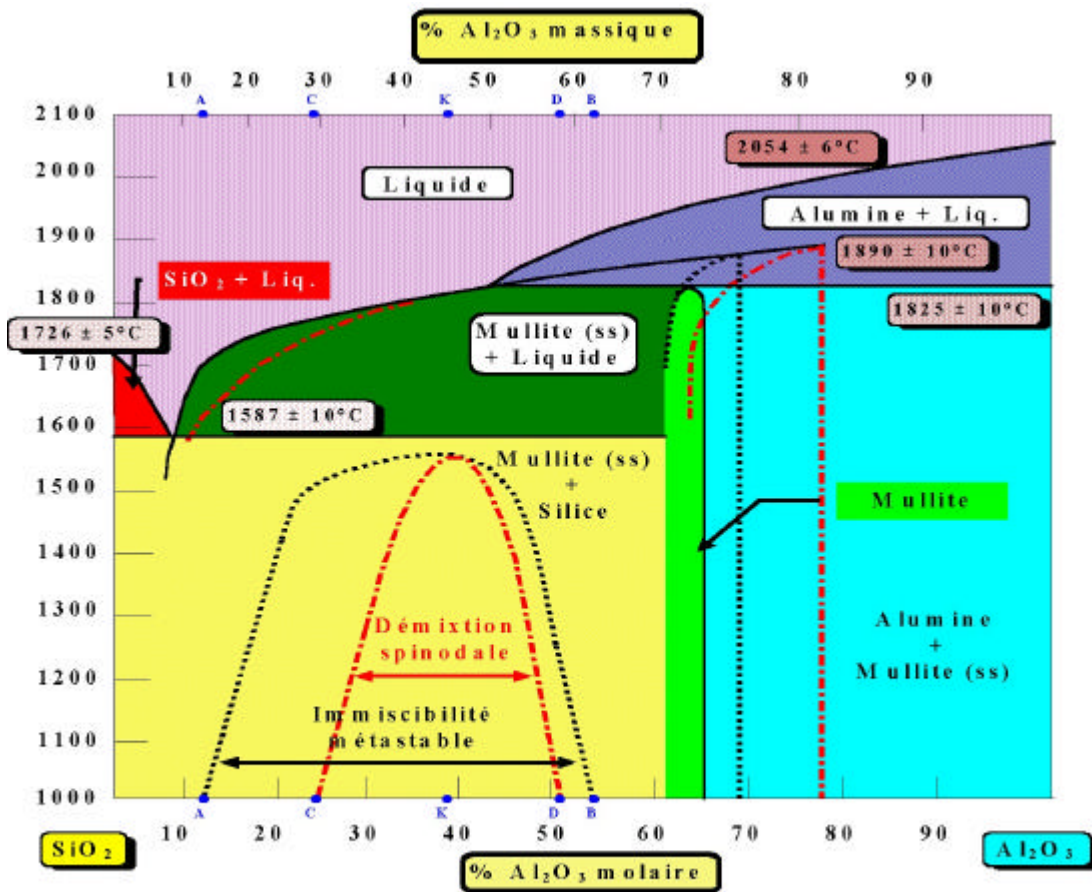


Figure III-14 : Diagramme de phases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ²³

Le diagramme de phase $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ représenté sur la figure III-4 a été établi pour un mélange homogène $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. 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. En supposant le métakaolin assimilable aux amorphes homogènes considérés par Aksay et Pask²³, il est possible d'interpréter les modifications d'énergie dégagée au cours de la transformation exothermique à partir d'un diagramme enthalpie libre-composition compatible avec le diagramme de phases de la figure III-14. Considérons que ces diagrammes sont assimilables, à chaque température comprise entre 800 et 1000°C, à celui schématisé sur la figure III-15. 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.

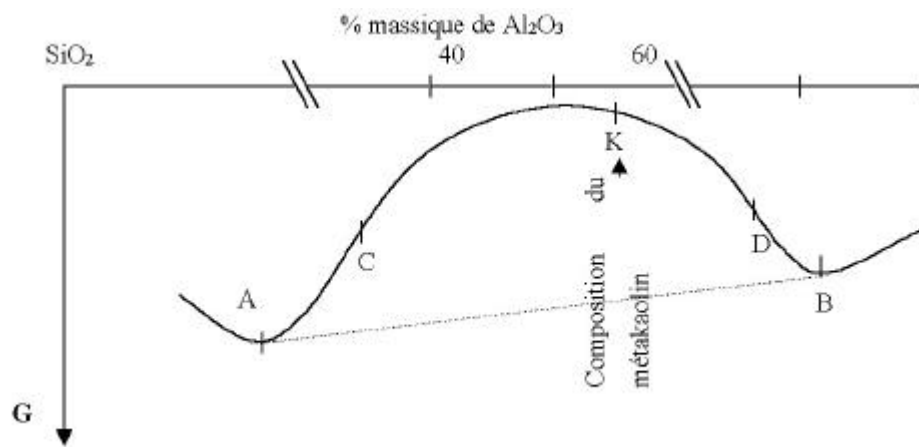


Figure III-15 : Représentation schématique du diagramme enthalpie libre-composition d'un amorphe $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (inspirée du diagramme de phases de la figure III-14 à 1000°C) ($P = 1 \text{ bar}$)

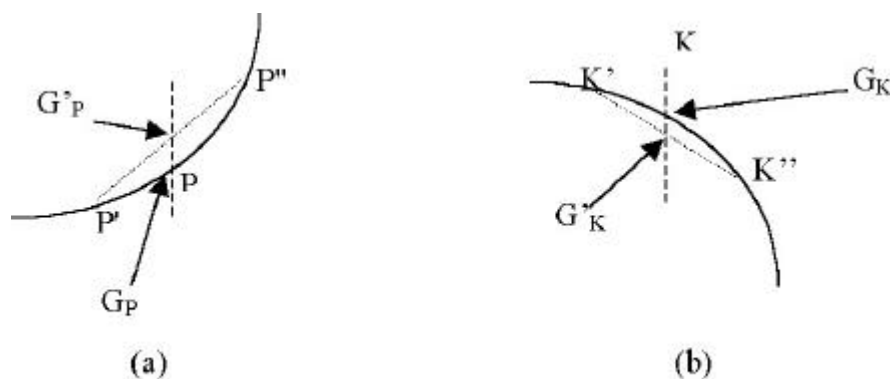


Figure III-16 : Influence de la migration locale des constituants du mélange sur l'évolution d'enthalpie libre du système (T et P constantes) : (a) dans le domaine où une démixtion spinodale est impossible, (b) dans le domaine où une démixtion spinodale est possible

La courbure de la courbe enthalpie libre-composition entre C et D est telle que toute évolution correspondant à une diffusion à courte distance conduit à un système K'-K'' dont l'enthalpie libre, $G'_{K'}$, est inférieure à celle de l'état initial, G_K (figure III-16b). Il s'agit donc d'une évolution spontanée régie par la diffusion à très courte distance. 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 III-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 et 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. En effet, un retrait significatif est observé entre ces deux températures ($\Delta L/L$ entre 2,5 et 3 %). Il est accompagné d'une augmentation du volume relatif de porosité ouverte ($\Delta P = + 2\%$) et d'un grossissement de la taille des pores, comme le montrent les résultats de porosimétrie à mercure représentés sur la figure III-17. (La préparation des échantillons utilisés pour la caractérisation par porosimétrie à mercure et le détail des résultats sont décrits dans l'annexe 4). L'ensemble de ces résultats permet d'associer la réorganisation structurale du métakaolin à une augmentation de la masse volumique du squelette de l'ordre de 10 % ($-3\Delta L/L + \Delta P$). Il s'agit d'une variation a priori trop importante pour pouvoir être associée à la seule formation de germes cristallisés à peine détectables par diffraction des rayons X.

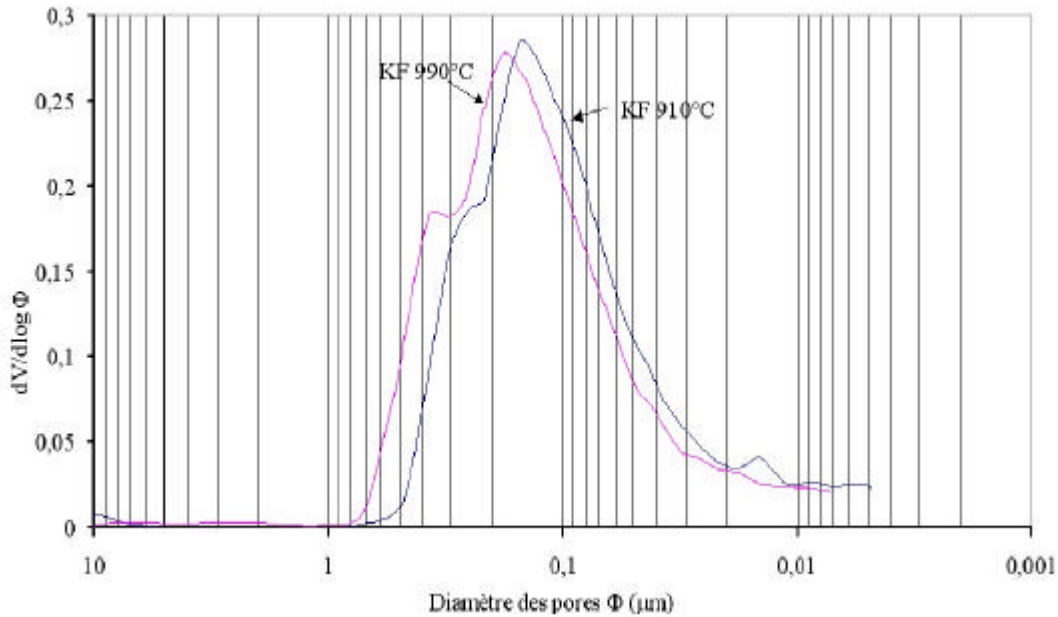


Figure III-17 : Influence de la réorganisation structurale du métakaolin sur la taille des pores d'échantillons compactés de kaolin KF non enrichi en fer. Les échantillons ont été traités jusqu'à 910 et 990°C à 3°C/min.

Cette description de la réorganisation microstructurale du métakaolin permet aussi de rendre compte de l'évolution, entre 900 et 1000°C, du module d'Young moyen (E corrigé) d'un échantillon compact de kaolin KF (non enrichi en fer), pendant un traitement à 3°C/min.

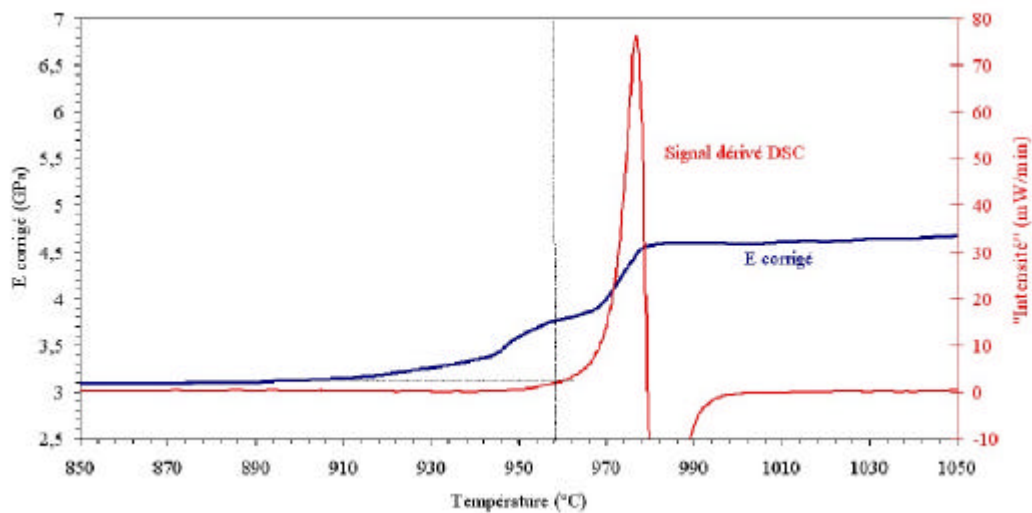


Figure III-18 : Evolutions dans le domaine 850-1050°C, du module de Young (E) et du signal dérivé de DSC d'un kaolin KF, non enrichi en fer (vitesse de traitement, 3°C, sous air). Les valeurs de E ont été corrigées des variations de masse volumique apparente

Les valeurs reportées sur la figure III-18 ont été déduites des mesures de vitesse de propagation d'ondes ultrasonores et corrigées des variations de masse volumique apparente. Le protocole expérimental utilisé pour ces caractérisations est décrit en détail

au chapitre 4 paragraphe F2. La variation du module d'Young suggère que l'évolution microstructurale du métakaolin intervient en deux étapes au cours de cette chauffe lente. La première, observée entre 910 et 955°C environ, qui ne s'accompagne d'aucun dégagement significatif de chaleur, correspondrait à la démixtion spinodale et la seconde, qui intervient entre 960 et 980°C, à la brusque démixtion exothermique.

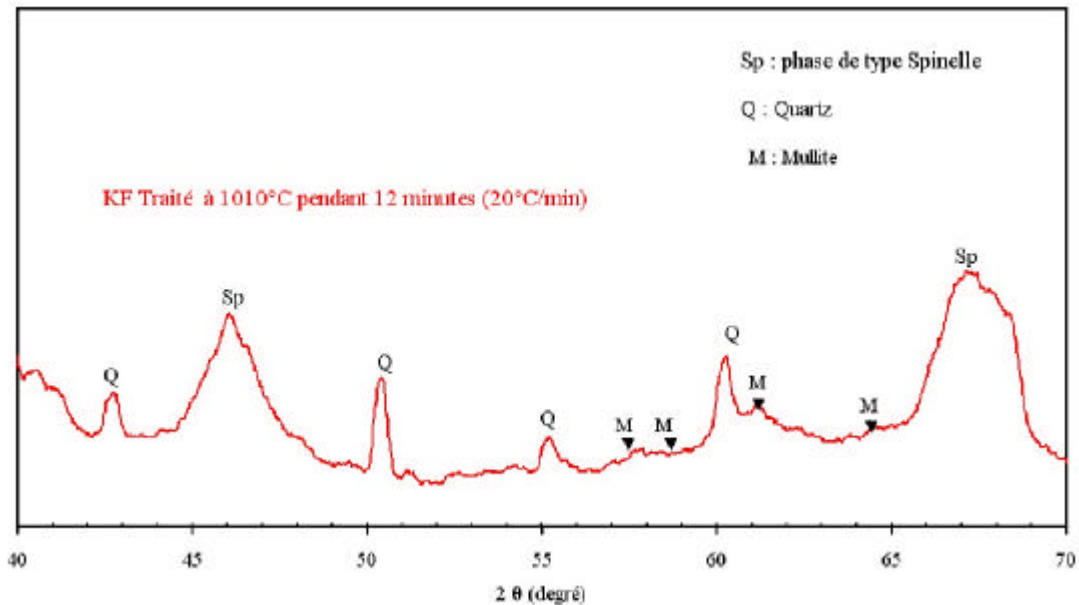


Figure III-19 : Diagramme de diffraction des rayons X du kaolin KF traité à 1010°C (juste après le pic exothermique de réorganisation structurale) pendant 12 minutes à la vitesse de 20°C/min

Certains auteurs²³ ont affirmé que la formation d'une phase de structure spinelle serait favorisée par les traitements permettant la lente séparation du métakaolin en domaines riches, en alumine et en silice, respectivement, alors que la mullite cristallise au sein de l'amorphe désordonné. La démixtion spinodale est un préalable à la formation préférentielle de phase de type spinelle. Le diagramme de diffraction des rayons X (figure III-19) d'un kaolin bien cristallisé (non enrichi en fer), chauffé très vite jusqu'à 1010°C (20°C/min), maintenu 12 minutes à cette température puis trempé à l'air, montre qu'il n'en est rien. En effet, dans ces conditions très défavorables à la démixtion spinodale, seules apparaissent les raies caractéristiques du quartz résiduel et la phase de structure spinelle. Aucune raie propre à la mullite n'est détectée.

La réorganisation structurale du métakaolin peut donc être considérée comme le résultat d'une démixtion en domaines amorphes. La quantité de chaleur dégagée pendant le phénomène exothermique qui lui est associé diminue quand la part de la démixtion spinodale, qui se produit pendant la montée en température, augmente. Tout ce qui favorise cette lente

évolution à caractère diffusif contribue donc à diminuer le dégagement de chaleur. La germination des cristaux de phase de structure spinelle serait la conséquence de cette démixtion. Elle aurait lieu au sein des domaines les plus riches en alumine.

D.3.2 Répartition des ions fer entre les nodules ferriques et le métakaolin

Le résultat des analyses par spectrométrie Mössbauer permet d'affirmer que les ions fer des nodules ferriques fixés sur les plaquettes ne commencent à diffuser dans le métakaolin qu'à partir de 900°C (figure III-12). Les analyses DSC des échantillons préalablement calcinés à cette température montrent que tout traitement qui tend à favoriser le passage de Fe^{3+} dans la phase amorphe conduit à une diminution de l'énergie dégagée pendant le phénomène exothermique. La présence de Fe^{3+} dans le métakaolin a donc une forte influence sur la réorganisation structurale. Il est à noter que la démixtion exothermique s'accompagne d'une expulsion des ions Fe^{3+} du réseau silico-alumineux avec formation d'hématite (figure III-12).

Le pourcentage d'ions Fe^{3+} insérés dans un réseau silico-alumineux (Fe structural), estimé à partir des résultats de spectrométrie Mössbauer, est constant entre 700 et 850°C. Il est alors environ deux fois supérieur à ce que laisse prévoir la composition du kaolin KF utilisé comme support de l'étude (28 % au lieu de 15 %). Ce résultat suggère que certains des ions Fe^{3+} ajoutés par traitement chimique sont déjà insérés dans le réseau silico-alumineux avant que le matériau atteigne 700°C (par exemple au cours de la déshydroxylation de la kaolinite).

D.3.3 Influence des ions Fe^{3+} sur la démixtion du métakaolin

La présence des nodules ferriques sur les plaquettes de kaolinite modifie significativement le phénomène exothermique associé à la réorganisation structurale du métakaolin (figure III-6). La température de début du dégagement de chaleur est abaissée et le pic observé en DSC s'avère être la combinaison de trois contributions exothermiques successives. De plus, la chaleur dégagée tend à diminuer avec la durée de calcination préalable à 900°C.

La diffusion des ions Fe^{3+} des nodules ferriques vers le métakaolin débutant vers 900°C, il est naturel de considérer que plus la calcination à 900°C est longue, plus le nombre d'ions Fe^{3+} insérés dans le réseau du métakaolin est élevé. Le matériau calciné analysé en DSC est donc un métakaolin contenant, avant le début de la réorganisation structurale, une quantité plus ou moins importante, selon la durée de calcination, d'ions Fe^{3+} . La situation des

produits non préalablement calcinés est différente, dans la mesure où la diffusion du fer des nodules ferriques vers le métakaolin est concomitante de la réorganisation structurale de celui-ci.

Il est possible d'expliquer l'influence des conditions du traitement thermique, de la concentration en Fe_2O_3 ajouté et de la cristallinité de la kaolinite initiale sur la quantité de chaleur dégagée pendant la réorganisation structurale, en considérant que les ions Fe^{3+} insérés dans le métakaolin favorisent la diffusion au sein du silico-alumineux. Les ions Fe^{3+} présents dès 900°C (introduits avant toute transformation exothermique) favoriseraient la démixtion spinodale, alors que ceux introduits à plus haute température (au cours de l'analyse thermique) contribueraient à abaisser la température de la démixtion exothermique.

Cette interprétation permet de rendre compte d'un grand nombre d'observations expérimentales :

- la diminution de la chaleur dégagée pendant le phénomène exothermique (Qp), observée quand la durée de calcination augmente (tableau III-5), résulterait d'un nombre plus élevé d'ions Fe^{3+} insérés dans le métakaolin avant analyse thermique et donc d'une contribution de la démixtion spinodale plus importante ;
- la totale disparition du phénomène exothermique, observée, pour le kaolin KGa-2 enrichi en fer (figure III-9), après 3 heures de calcination à 900°C , correspondrait à une diffusion beaucoup plus rapide des ions Fe^{3+} dans le métakaolin issu de la kaolinite la plus désordonnée ;
- le fait que le dégagement de chaleur observé au cours du traitement rapide des kaolins non préalablement calcinés débute à plus basse température en présence des nodules ferriques (tableau III-1) serait dû au fait que la diffusion du fer pendant l'analyse thermique contribue à déclencher la démixtion exothermique ;
- les trois contributions au phénomène exothermique mises en évidence par la dérivée du signal DSC obtenu pour les kaolins enrichis en fer, non préalablement calcinés (figure III-6), seraient révélatrices de l'existence d'un gradient de concentration en Fe^{3+} (profil de diffusion) au sein du métakaolin. La troisième contribution serait caractéristique de la démixtion au sein du métakaolin suffisamment éloigné de la surface pour que les ions Fe^{3+} n'y aient pas encore diffusé ;
- la diminution de l'intensité de cette troisième contribution au profit des deux autres, observée quand le taux de fer ajouté augmente (figure III-6), résulterait simplement d'un accroissement de l'aire des interfaces nodules ferriques/métakaolin et donc du flux d'ions Fe^{3+} qui diffuse dans ce dernier ;

- la contribution basse température, dont l'intensité augmente avec la teneur en fer ajouté dans le métakaolin (figure III-6), résulterait d'une brutale démixtion du métakaolin contaminé par les ions Fe^{3+} du fait de leur diffusion entre 900 et 920°C pendant l'analyse thermique. Plus le flux d'ions Fe^{3+} impliqués est grand, plus cette contribution doit augmenter ;

La présence en quantité significative d'ions Fe^{3+} dans le réseau du métakaolin conduit à considérer celui-ci comme appartenant à un système à 3 constituants : Al_2O_3 , SiO_2 et Fe_2O_3 . La lente augmentation du taux de Fe hématite, mise en évidence par spectrométrie Mössbauer entre 920 et 990°C (figure III-12), semble indiquer que la démixtion, responsable du dégagement de chaleur, conduit non seulement à la formation de domaines riches en silice ou en alumine, mais aussi à celle de cristaux de type hématite.

L'influence de la durée de calcination à 900°C sur l'évolution microstructurale des métakaolins issus des produits enrichis en fer est particulièrement sensible à la cristallinité de la kaolinite initiale. Ainsi, la chaleur dégagée (pendant la démixtion) au cours d'un traitement à 20°C/min diminue seulement de 88 à 46 J/g, lorsque la durée de calcination préalable d'une kaolinite bien cristallisée (KGa-1b) passe de 15 min à 3 heures, alors qu'elle décroît de 74 à 15 J/g lorsque le prétraitement à 900°C d'une kaolinite mal cristallisée (KGa-2) est prolongée de 15 min à 1 heure (figure III-9).

Les diagrammes de diffraction des rayons X des kaolins KGa-1b + 5,34 % Fe_2O_3 calciné 2 heures à 900°C et KGa-2 + 5,27 % Fe_2O_3 calciné 1 heure à 900°C sont représentés sur la figure III-20. Les raies caractéristiques de la phase de structure spinelle sont présentes seulement sur le diagramme relatif au produit le plus mal cristallisé (KGa-2). La largeur des pics observés montre qu'il s'agit d'entités cristallisées de très petite taille.

Il semble donc que la diffusion du fer dans un métakaolin issu d'une kaolinite mal cristallisée puisse accélérer suffisamment la migration des espèces pour conduire progressivement à la germination de la phase de structure spinelle sans phénomène exothermique détectable. Il est à noter qu'aucune trace de mullite n'est détectée.

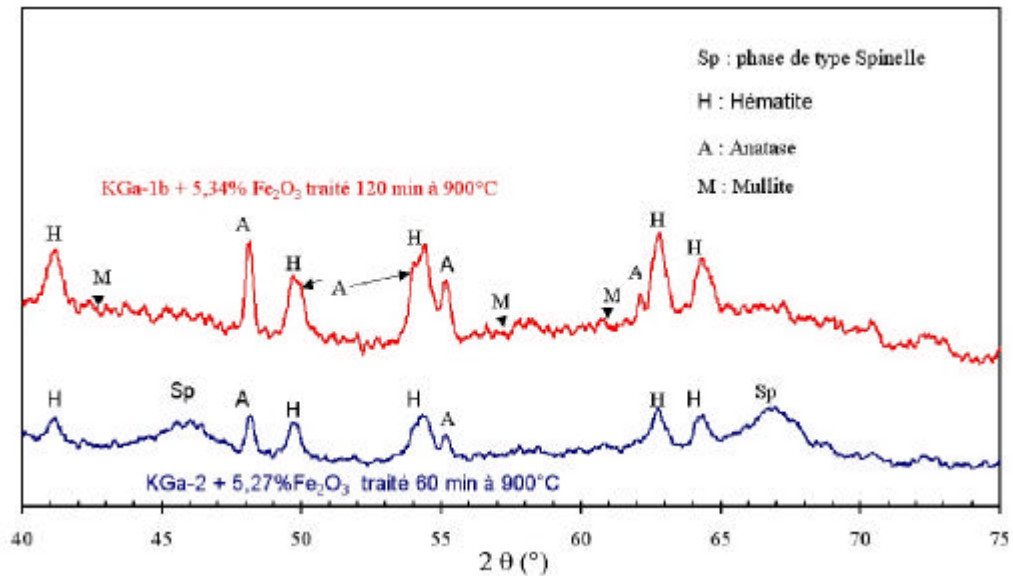


Figure III-20 : Diagrammes de diffraction de rayons X de KGa-1b + 5,34 % Fe₂O₃ et KGa-2 + 5,27 % Fe₂O₃ calcinés à 900° C, respectivement, pendant 120 et 60 min

D.3.4 Influence du fer sur la densification associée à la réorganisation structurale du métakaolin

L'influence de la teneur en Fe₂O₃ ajouté sur les variations dimensionnelles observées entre 800 et 1050°C pour des kaolins KGa-1b et KGa-2 est représentés à la figure III-21. Les analyses dilatométriques ont été réalisées dans les conditions décrites au paragraphe B.1.1. de ce chapitre. Les retraits relatifs sont exprimés en prenant la longueur de l'échantillon à 800°C comme référence.

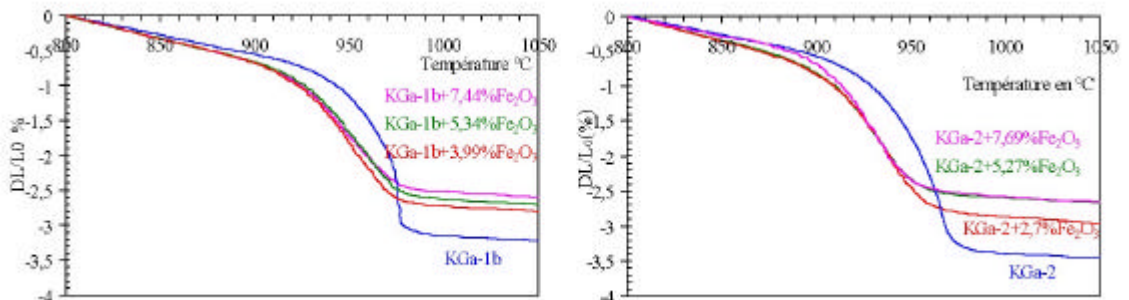


Figure III-21 : Influence de la teneur en équivalent Fe₂O₃ ajouté sur le retrait relatif associé à la réorganisation structurale des métakaolins issus des kaolins KGa-1b (a), KGa-2 (b) (vitesse de chauffe 10 °C/min)

La contraction de l'échantillon associée au phénomène exothermique intervient dans un domaine de température plus étalé et commence à plus basse température en présence des nodules ferriques, comme le laissent prévoir les analyses thermiques. De plus, une diminution de l'amplitude du retrait relatif associé à la réorganisation structurale, pratiquement indépendante de la quantité de fer ajoutée, est observée dans tous les cas.

Il a été montré précédemment (paragraphe D.3.1.) que la réorganisation structurale du métakaolin non enrichi en fer s'accompagne non seulement d'un retrait significatif, mais aussi d'une augmentation de la porosité ouverte du compact. La caractérisation par porosimétrie à mercure de deux échantillons pressés de kaolin KF enrichi en fer (+ 3,95 % Fe_2O_3) et traités, respectivement, jusqu'à 910 et 990°C a montré qu'en présence de nodule d'hématite, la transformation du métakaolin ne s'accompagne d'aucune modification significative de porosité ouverte (figure III-22). Le protocole de préparation des échantillons et le détail des résultats sont présents dans l'annexe 4.

L'augmentation de masse volumique du squelette ($-3\Delta L/L + \Delta P$), associée à la réorganisation structurale, est donc plus faible lorsque des nodules ferriques sont présents sur la surface du métakaolin. Pour une vitesse de montée en température de 10 °C/min, elle diminue de 10 à environ 6 % quand environ 4 % en masse de Fe_2O_3 sont ajoutés au kaolin KF.

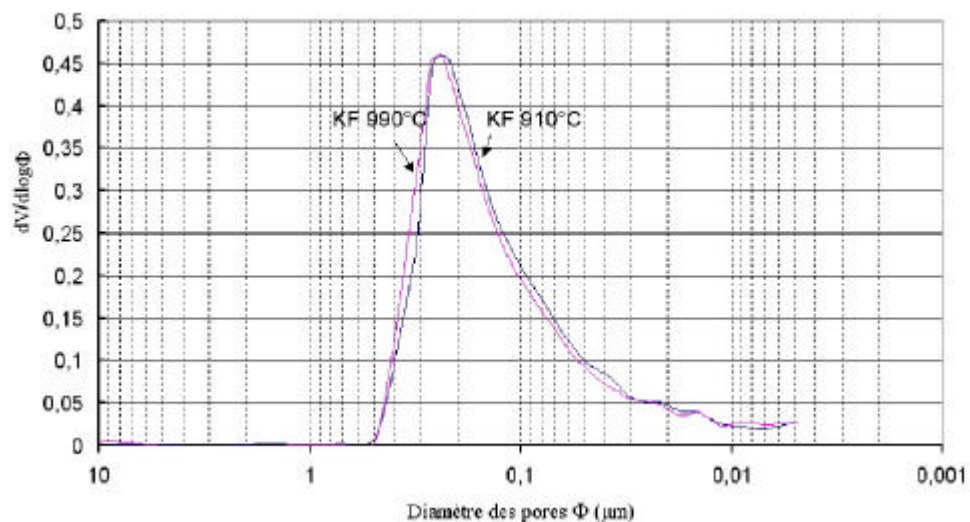


Figure III-22 : Répartition de la taille des pores de deux compacts de kaolin KF enrichi en fer (3,95 % Fe_2O_3) traités, respectivement jusqu'à 910 et 990°C (vitesse de montée de 10°C/min)

Ce résultat pourrait s'expliquer par la composition différente des domaines issus de la démixtion et par le fait que la substitution de Al^{3+} par Fe^{3+} doit entraîner un gonflement

significatif des produits ; la distance Al-O (1,78 ua)¹⁶ étant beaucoup plus courte que la distance Fe³⁺-O (1,9 ua)²⁴. Il montre que les domaines issus de la démixtion ont, à traitement thermique identique, des comportements qui dépendent du fer ajouté.

D.3.5 Résumé

Les conclusions de cette partie de l'étude peuvent se résumer ainsi :

- 1- la réorganisation structurale du métakaolin est une démixtion ;
- 2- une partie de cette démixtion est spinodale (phénomène diffusionnel) et l'autre est associée à un brusque dégagement de chaleur ;
- 3- tout ce qui favorise la démixtion spinodale contribue à diminuer le dégagement de chaleur ;
- 4- les ions Fe³⁺ des nodules ferriques localisés sur la surface des plaquettes diffusent dans le métakaolin dès 900°C ;
- 5- la démixtion conduit à des domaines dont la composition dépend de la présence de Fe³⁺ ;
- 6- la germination de la phase de type spinelle n'est pas systématiquement concomitante à la démixtion.

E. ARGILES NATURELLES DE CÔTE D'IVOIRE

Une étude similaire a été réalisée sur deux échantillons (G4 et G10) d'argile naturelle de Côte d'Ivoire (voir paragraphe A.2. du 2^{ème} chapitre), afin de confronter leur comportement à ceux des kaolins artificiellement enrichis en fer.

E.1 ANALYSE DILATOMETRIQUE

Les éprouvettes nécessaires à l'étude dilatométrique ont été réalisées selon le protocole décrit au paragraphe B.1.1. Les variations relatives de longueur des échantillons de ces deux argiles ivoiriennes observées lors d'une chauffe à l'air à 10°C/min jusqu'à 1250°C, suivie d'un refroidissement à la même vitesse, sont représentées à la figure III-23.

Le produit G10 présente très peu de retrait jusqu'à 1250°C. Ceci est probablement lié à sa forte teneur en quartz (43 % en masse), responsable aussi de l'accident observé à 575°C (transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz). Un retrait de faible amplitude est observé au-dessus de 900°C, dans le domaine de température correspondant à la réorganisation structurale du métakaolin.

L'échantillon G4, plus riche en kaolinite et moins riche en quartz, présente un retrait global non négligeable et des variations dimensionnelles importantes dans les domaines de température où interviennent les transformations thermiques de la kaolinite.

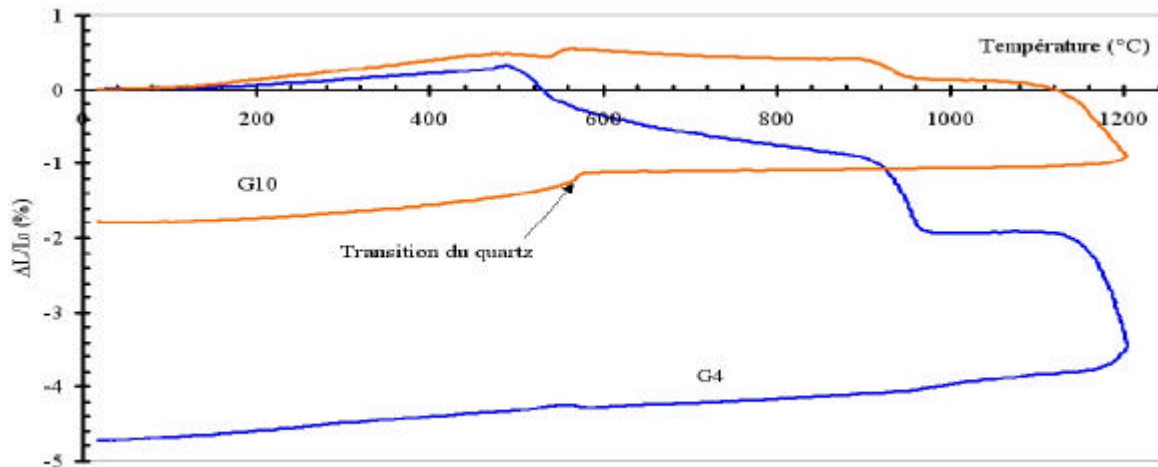


Figure III-23 : Variations relatives de longueur d'échantillons d'argiles G4 et G10 (traitement sous air à 10°C/min)

E.2 TENEUR EN FER STRUCTURAL DES ARGILES G4 ET G10 BRUTES

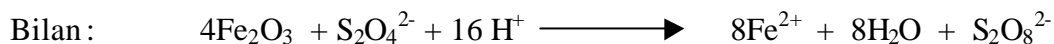
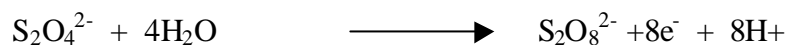
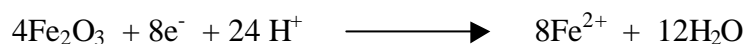
E.2.1 Elimination du fer non structural par traitement CBD (Citrates Bicarbonate Dithionite)

E.2.1.1 Principe de la méthode

Les composés dérivés des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de fer (III) mélangés aux produits silico-alumineux peuvent être éliminés par réaction chimique sans affecter les ions dissous dans ces derniers (fer structural). Une des méthodes les plus simples à mettre en œuvre fait intervenir une réaction avec du citrate bicarbonate dithionite (CBD). Cette méthode non destructive pour le silico-alumineux a été initiée par Aguilera et Jackson²⁵, puis modifiée par Mehra et Jackson²⁶. Elle met en jeu deux agents :

- un réducteur, le dithionite de sodium, qui assure le passage en solution du fer sous forme Fe^{2+} ;
- Un agent complexant, le citrate trisodique, qui dissimule les cations Fe^{2+} passés en solution.

La réaction d'oxydoréduction mise en jeu est la somme des deux demi-réactions suivantes :



E.2.1.2 Mode opératoire

Dans un bêcher de 100 mL contenant 1 g d'argile, on ajoute 40 mL d'une solution 0,3 M de citrate de sodium et 5 mL d'une solution molaire de carbonate acide de sodium (NaHCO_3). L'ensemble est portée à 80°C dans un bain-marie. Après quelques minutes à cette température, 1 g de dithionite de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) solide est ajouté à la suspension. Le mélange ainsi obtenu est régulièrement agité pendant 15 à 20 min, durée nécessaire pour que la réaction soit complète.

Après refroidissement, la suspension est floculée grâce à l'addition de 10 mL d'une solution molaire de NaCl. Après agitation et centrifugation, le solide récupéré est lavé avec du citrate de sodium, puis soumis une deuxième fois à l'intégralité du traitement.

E.2.2 Résultats

Les teneurs en fer des matériaux G4 et G10 ont été déterminées par analyse ICP avant et après traitement CBD. Le protocole utilisé pour réaliser ces analyses est décrit au paragraphe A.1.1.1. du chapitre précédent. Les résultats obtenus sont reportés dans le tableau III-6.

	Avant traitement (% massique)	Après traitement CBD (% massique)
G4	0,98	0,97
G10	1,7	1,00

Tableau III-6 : Teneur en fer, exprimé en % massique (d'équivalent Fe_2O_3), contenu dans des argiles brutes G4 et G10, avant et après traitement CBD

Le traitement CBD ne modifiant pas le taux de fer présent dans G4, cet échantillon ne contient probablement que du fer structural. En revanche, l'effet du traitement CBD sur l'argile G10 est révélateur de la présence de produits ferriques surfaciques correspondant à environ 40 % du fer total. Il est à noter que ces deux échantillons provenant de deux sites différents ont pratiquement la même quantité de fer structural.

E.3 ANALYSE PAR CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE (DSC)

Les courbes intégrales du signal de DSC des échantillons G4 et G10 sont représentées à la figure III-24. Les signaux ont été enregistrés au cours d'une montée en température à 3°C/min effectuée sous air.

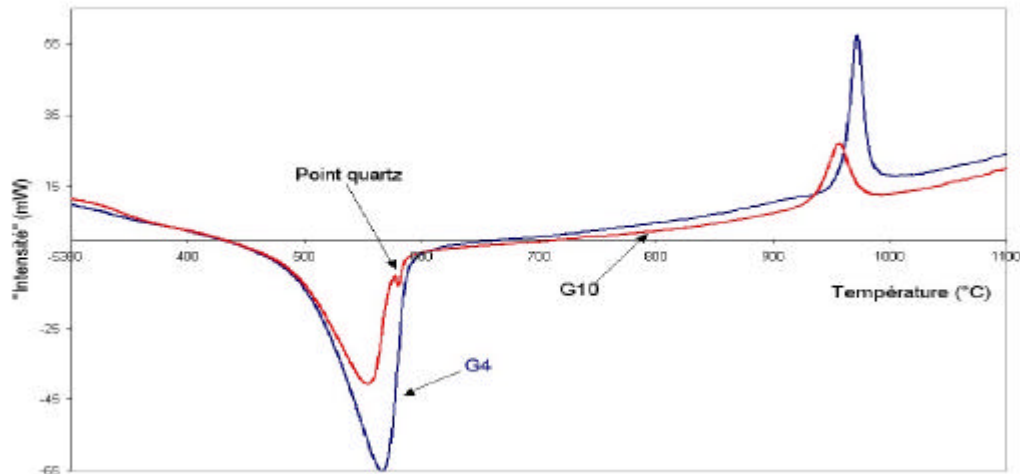


Figure III-24 : Evolution du signal DSC des échantillons G4 et G10 pendant un traitement sous air à 3°C/min

Les deux échantillons, d'origine différente mais contenant le même taux de fer structural, ont le même comportement au début de la déshydroxylation. G4 étant plus riche en kaolinite que G10, le départ d'eau se poursuit à plus haute température. Le phénomène endothermique associé à la transition du quartz est visible pour G10, riche en SiO₂. Comme dans le cas des kaolins de référence enrichis en fer par voie chimique, les composés ferriques naturellement présents dans l'argile G10 n'ont aucune influence sur la déshydroxylation de la kaolinite.

La température de début du phénomène exothermique est beaucoup plus basse pour l'argile brute G10 (920°C) qui contient des composés ferriques que pour le produit G4, qui en est exempté (figure III-25). Il s'agit là encore d'un comportement similaire à celui observé pour les kaolins de référence.

La comparaison des tailles de domaines cohérents reportés dans les tableaux II.4 et II.7 permet d'affirmer que la kaolinite présente dans G4 et G10 est plus désordonnée que celle contenue dans le kaolin KGa-2. La chaleur dégagée pendant le phénomène exothermique correspond à 65 et 54 J/g de kaolinite, respectivement, pour G4 et G10. Ces valeurs sont largement inférieures à celle obtenue pour KGa-2 mal cristallisé (95 J/g de kaolinite). Cette différence, qui correspondrait à une contribution plus importante de la démixtion spinodale

dans les produits ivoiriens, doit être principalement due à la cristallinité plus faible de la kaolinite présente au sein de G4 et G10. En effet, les teneurs en Fe^{3+} structurale de KGa-2 (1,13 % Fe_2O_3) et de G4 (0,97 % Fe_2O_3) sont très proches.

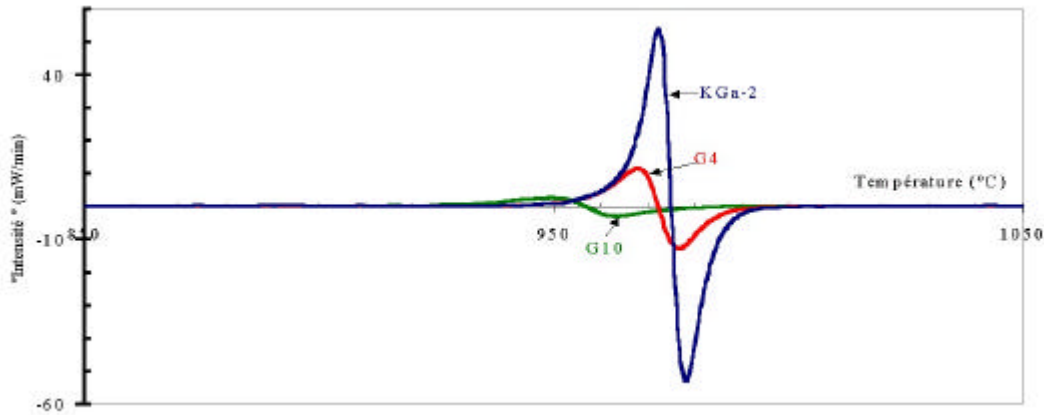


Figure III-25 : Evolution de la dérivée des signaux DSC observés entre 850-1050°C pour les argiles G4, G10 et le kaolin KGa-2 (3°C/min sous air)

L'analyse des argiles après traitement CBD n'a pas été réalisée car les ions sodium introduits pour éliminer les composés ferriques sont connus pour influencer le phénomène exothermique associé à la réorganisation structurale du métakaolin²².

CONCLUSION

Les ions fer des composés ferriques déposés par précipitation sur la surface des plaquettes contenues dans les kaolins n'affectent pas la déshydroxylation de la kaolinite. Ils interagissent avec le métakaolin à partir de 900°C environ. Leur diffusion dans ce produit amorphe active la migration des espèces au sein de celui-ci et influence la réorganisation structurale qui se produit vers 980°C.

L'analyse de l'influence des ions Fe^{3+} ajoutés, de traitement thermique et de la cristallinité de la kaolinite initiale sur la quantité de chaleur dégagée pendant la réorganisation structurale du métakaolin a conduit à associer ce phénomène à une démixtion dont une partie serait de type spinodale (diffusionnelle et athermique) et l'autre exothermique.

Le fer déjà présent dans le métakaolin à 900°C favorise la démixtion spinodale au détriment du phénomène exothermique. Une calcination prolongée à 900°C permet même, dans le cas de kaolinite mal cristallisée enrichie en fer, d'obtenir une réorganisation structurale du métakaolin sans observer de manifestation exothermique.

Lorsque la diffusion du fer, des nodules ferriques vers le métakaolin, intervient simultanément à la démixtion, elle contribue à abaisser la température du phénomène exothermique. Dans le cas du traitement rapide de plaquettes de kaolinite recouvertes de composés ferriques, il est ainsi possible de mettre l'intervention de trois contributions exothermiques correspondant à une brutale démixtion, respectivement, des zones proches des surfaces et riches en Fe^{3+} , des zones faiblement enrichies en fer et des zones non contaminées par diffusion.

La germination de la phase de structure spinelle, qui intervient au sein des domaines riches en aluminium issus de la démixtion, est favorisée par la présence des ions Fe^{3+} . Il est à noter que la présence de ces ions a aussi pour effet d'atténuer l'augmentation de masse volumique associée à la réorganisation structurale.

L'étude réalisée sur des argiles de Côte d'Ivoire contenant des ions fer dissous dans les silico-alumineux et éventuellement des composés ferriques montre une très bonne adéquation entre le comportement de ces produits et celui des kaolins modèles enrichis en fer par voie chimique.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 Gaite J. M., Ermakoff P., Alliard T., Muller J. P., Paramagnetic Fe^{3+} : A sensitive probe for disorder in kaolinite, *Clays and Clay Min.*, 45, 496-505 (1997)
- 2 Malengreau N., Muller J. P., Calas G., Fe speciation in kaolins : a diffuse reflectance study, *Clays and Clay Min.*, 42, 137-147 (1994)
- 3 Delineau T., Alliard T., Muller J. P., Barres O., Yvon J., Cases J. M., FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites, *Clays and Clay Min.*, 42, 308-320 (1994)
- 4 Johnson M. S., Pask J. A., Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and Al_2O_3 - SiO_2 mixtures, *Ceram. Bul.*, 61, 838-842 (1982)
- 5 Johnson M. S., Pask J. A., Moya J. S., Influence of impurities on high-temperature reactions of kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 31-35 (1982)
- 6 Castellein O., Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide, Thèse de l'Université de Limoges n° 60 (2000)

- 7 Horvath I., Kinetics and compensation effect in kaolinite dehydroxylation, *Thermochimica Acta*, 85, 193-198 (1985)
- 8 Davies T. W., Hooper R. M., Structural changes in kaolinite caused by rapid dehydroxylation, *J. Mater. Sc. Lett.*, 4, 39-42 (1985)
- 9 Escoubes M., Karchoud M., Contribution à l'étude du comportement des ions Fer au cours de la déshydroxylation des minéraux argileux, *Bull. Soc. Fr. Céram.*, (A532/E211(Fe)/C4d/A75) 44-45 (1975)
- 10 Santili V. C., Onillon M., Bonnet J. P., Influence of the elaboration and dehydration conditions of Fe(III) hydrous oxides on the characteristics of resulting α -Fe₂O₃ powders, *Ceram. Inter.*, 16, 89-97 (1990)
- 11 Carty M. W., The colloïdal Nature of Kaolinite, *The Am. Ceram. Soc.*, 78, 72-76, (1999)
- 12 Carty M. W., Senapati U., Porcelain-Raw Materials, Processing, Phase Evolution and Mechanical Behavior, *J. Am. Ceram.*, 81, 3-20 (1998)
- 13 Kingery W. D., *Introduction to Ceramics*, Wiley, New York, 1976
- 14 Rosenthal E., *Pottery and Ceramics*, Penguin Books, Middlesex, U. K., 1949
- 15 Komusinski J., Stoch L., Dehydroxylation of kaolinite group minerals : an ESR study, *J. Thermal Anal.*, 29, 1033-1040 (1984)
- 16 Sugiyama K., Ryu H. J., Waseda Y., Local ordering structure of metakaolinite and metadickite by the X-ray radial distribution fonction analysis, *J. Mater. Sc.*, 28, 2783-2788 (1993)
- 17 Schroeder P. A., Pruett R. J., Fe ordering in kaolinite : Insights from ²⁹Si and ²⁷Al MAS NMR spectroscopy, *Am. Mineralogist*, 81, 26-38 (1996),

- 18 Matyash I. V., Pol'shin E. V., Investigation of Effect of Thermal Treatment on Hydromica by Radiospectroscopy, *Geochemistry Inter.*, 6, 676-680 (1969)
- 19 Nicholson S. P., Fulrath M. R., Differential thermal calorimetric determination of thermodynamic properties of kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53, 237-240 (1969)
- 20 Meinhold R. H., Atakul H., Davies T. W., Slade R. C. T., Flash calcination of kaolinite studied by DSC, TG and MAS NMR, *J. Therm. Anal.*, 38, 2053-2065 (1992)
- 21 Mayoral M. C., Izquierdo M. T., Andrés J. M., Rubio B., Aluminosilicates transformations in combustion followed by DSC, *Thermochimica Acta*, 373, 173-180 (2001)
- 22 Liu K.-C., Thomas G., Caballero A., Moya J. S., De Aza S., Mullite Formation in Kaolinite- α , *Alumina*, *Acta Metall. Mater.* 42, 489-495 (1994)
- 23 Aksay I. A., Pask J. A., Stable and metastable equilibria in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 507-512 (1975)
- 24 Brownell W. E., Subsolidus relations between mullite and iron oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 226-230 (1958)
- 25 Aguilera N. H., Jackson M. L., Iron oxide removal from soils and clays, *Soil Sc. Soc. Am. Proc.*, 17, 359-364 (1953)
- 26 Mehra O. P., Jackson M. L., Iron oxide removal from soils and clays by a Dithionite-citrate system buffered with sodium bicarbonate, *Clays and Clay Miner.*, 7, 317-327 (1960)

Chapitre IV : TRANSFORMATION DES PRODUITS DERIVES DES KAOLINS A HAUTE TEMPERATURE (1000-1500°C) : EFFET DU FER

Parmi les nombreuses études réalisées sur les transformations à haute température des produits issus du métakaolin^{1,2,3}, plusieurs ont été consacrées à l'influence des impuretés à base de fer^{4,5,6}. Compte tenu de l'importance des kaolins dans l'industrie céramique, la plupart de ces études concernaient le comportement à haute température de mélanges contenant de la kaolinite associée à d'autres minéraux (<1500°C).

Il a été montré que la présence d'ions fer entraîne une diminution de la résistance à la flexion des mélanges frittés à $T > 1400^{\circ}\text{C}$ (température nécessaire pour obtenir des porcelaines), du fait de la formation d'une plus grande quantité de phase vitreuse⁷ ou de la croissance exagérée des cristaux de mullite⁸.

L'influence de la présence de composés ferriques sur les propriétés des céramiques obtenues à plus basses températures (1000-1400°C) est moins bien établie. Il s'agit pourtant là du domaine de température le plus utilisé dans l'industrie céramique et/ou la coloration "rouge" liée à la présence des ions Fe^{3+} peut être compatible avec de nombreuses applications potentielles.

Lors du traitement thermique d'un kaolin, certaines transformations s'accompagnent de phénomènes thermiques repérables par des pics exo ou endothermiques sur les courbes obtenues par DSC ou ATD. La figure IV-1 présente l'évolution, entre 900 et 1500°C, du signal enregistré au cours de l'analyse thermique d'un kaolin KGa-2 contenant 7,69 % de Fe_2O_3 , réalisée sous air à la vitesse de 3°C/min.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que le pic exothermique référencé 1 sur la figure IV-1 est dû à une démixtion au sein du métakaolin. Bien que celle-ci soit généralement suivie de la cristallisation d'une phase de structure spinelle, certains auteurs ont observé la formation concurrentielle de mullite, dite primaire^{9,10,11}. Le deuxième pic (référencé 2), qui se manifeste au-dessus de 1150°C, est généralement considéré comme caractéristique de la formation exothermique de mullite dite alors secondaire^{1,5}. D'après la littérature, l'évènement exothermique référencé 3, observé vers 1300°C, est relatif à la cristallisation de cristobalite à

partir de silice amorphe libérée lors de la formation de mullite⁴. Les deux pics endothermiques observés vers 1400°C n'existent qu'en présence de Fe₂O₃ dans le mélange.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des ions fer sur la formation, entre 1000 et 1500°C, des différentes phases issues du métakaolin et sur la densification du matériau ; ensemble de phénomènes qui régit la microstructure et les propriétés du produit final. Une attention particulière va être portée sur le développement de la mullite.

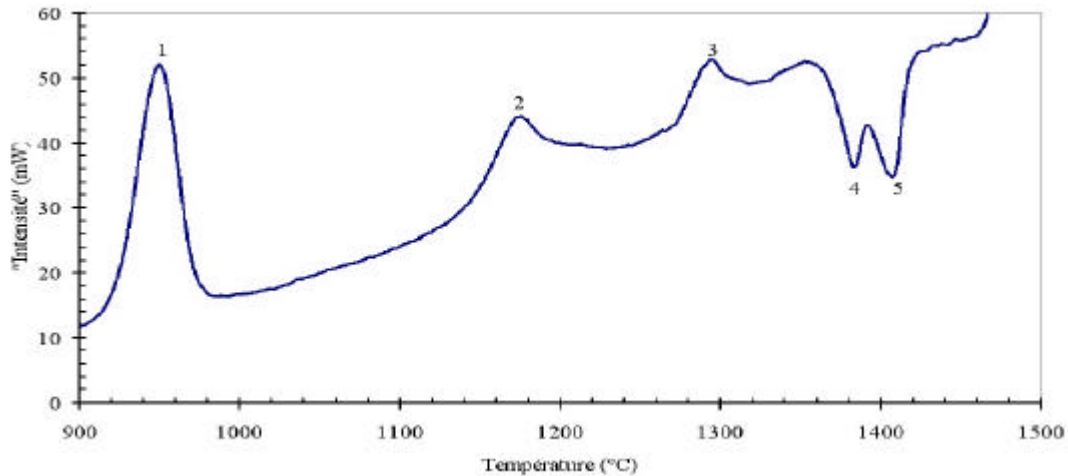


Figure IV-1 : Domaine 900-1500°C de la courbe d'évolution du signal obtenu par DSC au cours du traitement à 3°C/min d'un kaolin KGa-2 + 7,69% Fe₂O₃ (balayage air)

A. INFLUENCE DES IONS FER SUR LA TRANSFORMATION DE LA PHASE DE STRUCTURE SPINELLE

La composition de la phase de structure spinelle qui apparaît après démixtion du métakaolin a été discutée au paragraphe C.2 du 1^{er} chapitre. Elle varie de 3Al₂O₃.2SiO₂ à Al₂O₃- γ selon les auteurs^{9,11,12,13,14}. Cette phase se transforme progressivement à haute température en mullite.

Afin de suivre l'influence des conditions de traitement sur le développement et sur la transformation de cette phase de structure spinelle, des dosages semi-quantitatifs ont été réalisés en ajoutant aux échantillons obtenus après traitement thermique une quantité définie de NiO, qui joue le rôle d'étalon interne. Le rapport (I_{Sp}/I_{NiO}) entre l'aire des raies (440) de la phase de structure spinelle ($2\theta = 66,73^\circ$) et (003) de NiO ($2\theta = 37,25^\circ$) a été utilisé pour caractériser l'évolution de la quantité de phase de structure spinelle. Les valeurs obtenues pour deux échantillons à base de kaolin KF traités à 10°C/min sous air jusqu'à 1150°C, puis trempés dans l'air, sont reportés dans le tableau IV-1.

Type d'échantillon	I_{Sp}/I_{NiO}
KF	1,64
KF + 7,41% Fe_2O_3	1,54

Tableau IV-1 : Rapport de I_{Sp}/I_{NiO} obtenu pour des kaolins KF et KF + 7,41% Fe_2O_3 , préalablement traités à 10°C/min jusqu'à 1150°C, puis trempés (atmosphère de traitement : air, masse de NiO = 5% de la masse du produit traité)

Les valeurs obtenues pour l'échantillon de référence et pour celui enrichi en fer sont très proche. Le fer ajouté n'a donc pas d'influence significative sur la quantité de phase de structure spinelle présente après ce traitement.

Il n'en va plus de même lorsque le traitement à haute température se prolonge. Ainsi quand le cycle thermique précédent est modifié par l'ajout d'un palier d'une heure à 1150°C, le rapport I_{Sp}/I_{NiO} est beaucoup plus faible pour l'échantillon enrichi en fer (0,11 pour KF + 7,41% Fe_2O_3 au lieu de 0,61 pour KF seul). Il s'agit d'un comportement commun à tous les kaolins (tableau IV-2). Les intensités des pics de diffraction relatifs à la structure spinelle sont suffisamment faibles dans le cas des échantillons enrichis en fer, pour pouvoir affirmer que cette phase disparaît progressivement au cours du palier à 1150°C, avec une cinétique d'autant plus rapide que la quantité d'ions fer ajoutés est importante. Il est à noter que cet effet semble un peu plus marqué dans le cas des produits issus du matériau KGa-2 contenant de la kaolinite mal cristallisée. (*Ces rapports I_{Sp}/I_{NiO} ne peuvent pas être comparés à ceux reportés dans le tableau IV-1, la quantité de NiO ajoutée est ici 4 fois supérieures*)

Echantillon	I_{Sp}/I_{NiO}	Echantillon	I_{Sp}/I_{NiO}	Echantillon	I_{Sp}/I_{NiO}
KF	0,61	KGa-1b	0,64	KGa-2	0,67
KF + 3,95 % Fe_2O_3	0,21	KGa-1b + 5,34% Fe_2O_3	0,19	KGa-2 + 5,27% Fe_2O_3	0,11
KF + 7,41 % Fe_2O_3	0,11	KGa-1b + 7,44% Fe_2O_3	0,16	KGa-2 + 7,69% Fe_2O_3	0,04

Tableau IV-2 : Influence de la teneur en fer ajouté sur le rapport I_{Sp}/I_{NiO} observé pour des échantillons de kaolins KF, KGa-1b et KGa-2 chauffés sous air à 10°C/min jusqu'à 1150°C, maintenus 1 heure à cette température puis trempés (masse de NiO = 20% de la masse de produit traité)

Quand le palier a lieu à 1050°C, l'influence de la teneur en fer sur la quantité de phase de structure spinelle reste très faible. Les résultats reportés dans le tableau IV-3 correspondent à des matériaux traités à 10 °C/min jusqu'à 1050°C, maintenus 12 heures à cette température, puis trempés.

Echantillon	I_{Sp}/I_{NiO}	Echantillon	I_{Sp}/I_{NiO}
KGa-1b	1,5	KGa-2	2
KGa-1b + 3,99%Fe ₂ O ₃	1,46	KGa-2 + 2,7%Fe ₂ O ₃	1,82
KGa-1b + 5,34%Fe ₂ O ₃	1,53		

Tableau IV-3: Rapport de I_{Sp}/I_{NiO} d'échantillons à base de kaolins KGa-1b et KGa-2 chauffés à 10°C/min sous air jusqu'à 1050°C et maintenus 12 heures à cette température et trempé (masse de NiO = 5% de la masse de produit traité)

Le fait que la transformation de la phase de structure spinelle en mullite, observée, en présence d'ions Fe³⁺, soit sensible à la température, à la durée du traitement et à la teneur en additif montre que l'action de ces ions est contrôlée par la diffusion. Les ions Fe³⁺ se comportent donc comme des activateurs de la transformation de la phase de structure spinelle en mullite.

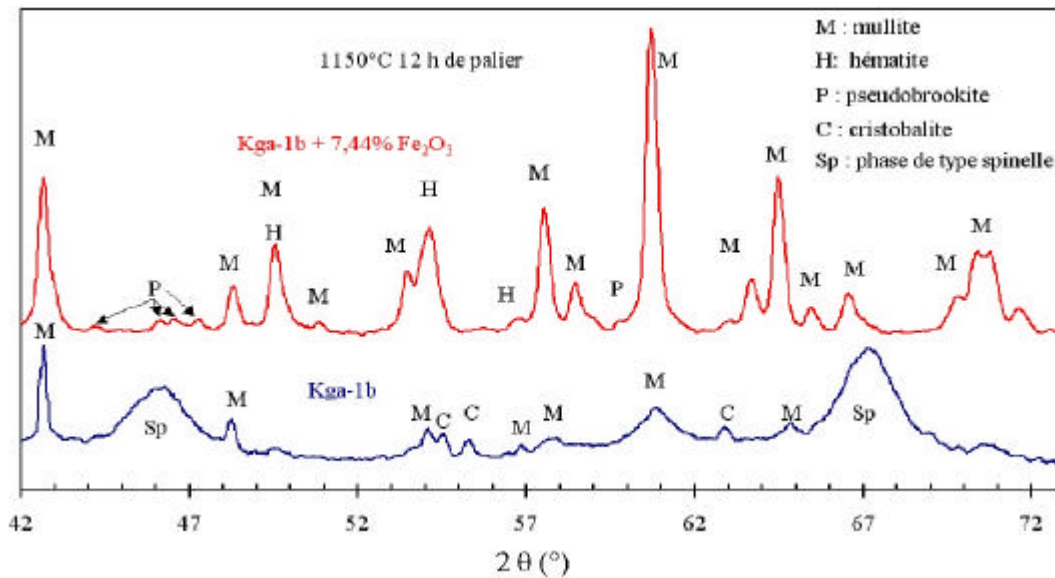


Figure IV-2 : Diagramme de diffraction des rayons X des échantillons KGa-1b et KGa-1b + 7,69% Fe₂O₃ chauffés à 10°C/min sous air jusqu'à 1150°C, maintenus 12 heures à cette température puis trempés

Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus pour des échantillons issus de KGa-1b et KGa-1b + 7,44% Fe₂O₃, après 12 h de palier à 1150°C sont représentés sur la figure IV-2. Les raies caractéristiques de la phase de structure spinelle, encore présentes dans le produit issu de KGa-1b, ont disparu en présence de fer au profit de celles de la mullite. Le fait que la cristobalite, présente après 12 heures de traitement à 1150°C au sein du matériau issu de KGa-1b, ne soit plus détectée dans le produit enrichi en fer obtenu par le même traitement, suggère que la transformation de la phase de structure spinelle en mullite implique

aussi la consommation de cristobalite (phase de structure spinelle + cristobalite → mullite). La phase de structure spinelle aurait donc une teneur en alumine supérieure à celle de la mullite formée.

B. LA MULLITE

La mullite $Al_2(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}$ est la seule phase intermédiaire stable dans le système $Al_2O_3-SiO_2$. Elle est connue pour présenter un domaine de composition relativement large correspondant à $0,2 < x < 0,9$ ^{2,3,4}. Sa formation à partir des produits silico-alumineux amorphes intervient en plusieurs étapes :

La première conduit à la formation de mullite dite « primaire » (cf paragraphe C.3.1 du 1^{er} chapitre). Celle-ci se forme directement à partir du métakaolin¹⁵ ou par la transformation de la phase de structure spinelle. Cette mullite primaire cristallise à l'intérieur des plaquettes issues de la kaolinite, indépendamment des autres phases présentes^{2,16,17}. Les cristaux ainsi formés croissent lors de la montée en température à partir de la phase environnante².

la seconde étape conduit à la formation de mullite dite secondaire (cf paragraphe C.3.2 du 1^{er} chapitre).. Elle donne lieu à un phénomène exothermique observé au-dessus de 1150°C sur les courbes ATD⁴.

La mullite formée pendant l'une ou l'autre de ces étapes est susceptible d'incorporer un certain nombre d'ions dont Fe^{3+} ^{8,18,19}.

B.1 FORMATION DE LA MULLITE DITE PRIMAIRE

B.1.1 influence du taux de fer sur la formation de la mullite primaire

B.1.1.1 Mise en évidence de l'influence des ions Fe^{3+}

Les résultats reportés sur la figure IV-2, qui concernent des échantillons maintenus 12 h à 1150°C, température inférieure à celle de formation de la mullite secondaire, montrent clairement que la présence d'ions Fe^{3+} au sein des produits issus du kaolin KGa-1b favorise la formation de mullite primaire.

B.1.1.2 Dosage semi-quantitatif de la mullite

B.1.1.2.1 Obtention des courbes d'étalonnage

L'analyse semi-quantitative de la mullite contenue dans les différents échantillons, a été réalisée à partir des diagrammes de diffraction des rayons X des produits broyés contenant une quantité connue d'oxyde de nickel (NiO), choisi comme étalon interne^{20,21}.

Les courbes de calibration nécessaires à cette analyse ont été obtenues en étudiant des mélanges NiO-mullite de compositions différentes. La mullite utilisée a été préparée par calcination à 1600°C pendant 5 heures d'un mélange de composition molaire $2\text{SiO}_2\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3$. Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces échantillons témoins ont été obtenus à l'aide d'un appareillage de type Debye-Scherrer fonctionnant avec une anticathode de cuivre ($K\alpha_1 = 0,154 \text{ nm}$). Les raies (001) ($2\theta = 30,96^\circ$), (110) ($2\theta = 16,43^\circ$) et (111) ($2\theta = 35,26^\circ$) de la mullite et la raie (003) de NiO ($2\theta = 37,25^\circ$) ont été simulées à l'aide du programme diffractinel. Les courbes d'étalonnage représentant l'évolution du rapport des intensités $\frac{I_{\text{mullite}}}{I_{\text{mullite}} + I_{\text{NiO}}}$ en fonction du rapport massique $\frac{m_{\text{mullite}}}{m_{\text{NiO}}}$ sont reportées à la figure IV-3 pour chacune des trois raies de la mullite considérées.

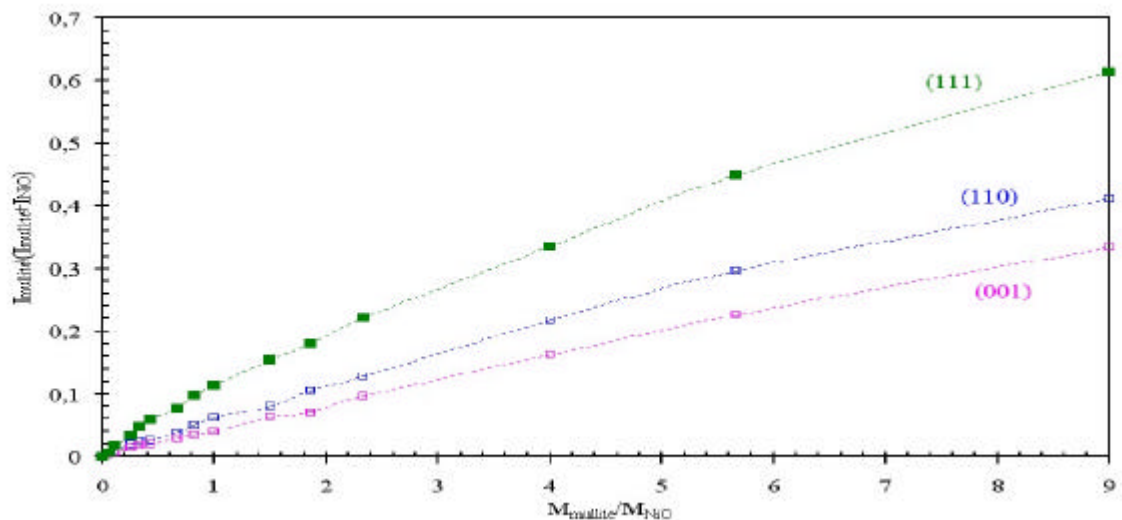


Figure IV-3 : Courbes d'étalonnage utilisées pour le dosage de la mullite

Les analyses décrites dans la suite de ce mémoire ne prendront en compte que les valeurs obtenues avec les raies (001) et (111) de la mullite, car bien isolées et plus proches de la raie de NiO considérée.

B.1.1.2.2 Influence du taux de fer ajouté sur la quantité de mullite formée

La détermination de la quantité de mullite présente dans les échantillons chauffés jusqu'à 1150°C, maintenus 1h à cette température, puis trempés, a été réalisée en mélangeant chaque produit broyé avec 5, ou 20% en masse de NiO, selon le taux de mullite attendu. Les proportions de mullite ont été déterminées en reportant chaque rapport des intensités des raies

de diffraction des rayons X, $\frac{I_{\text{mullite}}}{I_{\text{NiO}} + I_{\text{mullite}}}$, sur les courbes de calibration précédentes. Les valeurs obtenues pour différents kaolins enrichis en fer sont reportées dans le tableau IV-5.

KF		Proportion de mullite formée (% massique)	
Teneur en Fe ₂ O ₃ (% massique)		Raie (111) (2θ = 35,26°)	Raie (001) (2θ = 30,96°)
ajoutée	totale		
0	0,66	17	17
3,95	4,61	----	23
7,41	8,07	51	47
11,06	11,72	48	48

KGa-1b		Proportion de mullite formée (% massique)	
Teneur en Fe ₂ O ₃ (% massique)		Raie (111) (2θ = 35,26°)	Raie (001) (2θ = 30,96°)
ajoutée	totale		
0	0,21	17	14
5,34	5,55	36	40
7,44	7,65	45	50

KGa-2		Proportion de mullite formée (% massique)	
Teneur en Fe ₂ O ₃ (% massique)		Raie (111) (2θ = 35,26°)	Raie (001) (2θ = 30,96°)
ajoutée	totale		
0	1,13	14	18
5,27	6,40	42	40
7,69	8,82	53	51

Tableau IV-5 : Influence de la teneur en fer sur le pourcentage massique de mullite contenue dans des échantillons de kaolins chauffés sous air, à 10°C/min, jusqu'à 1150°C, maintenus 1 heure à cette température, puis trempés

Les résultats obtenus à partir des raies (111) et (001) de la mullite sont, dans tous les cas, suffisamment proches, pour permettre d'écarter l'hypothèse d'une éventuelle orientation préférentielle des cristallites de mullite au sein des échantillons analysés. Les valeurs déterminées sont donc représentatives de la teneur moyenne en mullite des produits traités.

Quel que soit le type de kaolin, la quantité de mullite formée pendant le traitement thermique, augmente avec la teneur en fer, au moins jusqu'à environ 8 % en masse d'équivalent Fe_2O_3 .

Trois mécanismes peuvent être envisagés pour expliquer cette action des ions fer :

- (i) augmentation des coefficients de diffusion des espèces impliquées dans la formation de la mullite ;
- (ii) germination de la mullite au voisinage des ions Fe^{3+} ;
- (iii) formation d'une mullite différente en présence de Fe^{3+} .

B.1.2 Influence de l'histoire du métakaolin sur la quantité de mullite formée en présence d'ions Fe^{3+} , après traitement à 1150°C

Les résultats reportés dans le tableau IV-5 ne montrent pas d'influence significative de la cristallinité de la kaolinite de départ sur la quantité de mullite formée après 1 heure de traitement à 1150°C.

Au paragraphe D.1.2 du chapitre précédent, il a été montré que la diffusion à 900°C des ions Fe^{3+} , des nodules de Fe_2O_3 vers le métakaolin, est à même de modifier radicalement la quantité de chaleur dégagée pendant la réorganisation structurale observée dans la gamme de température 910-980°C ; L'effet étant d'autant plus sensible que le traitement à 900°C est long. Afin de déterminer si cette répartition du fer, qui intervient avant le début de la mullitisation, a aussi une influence sur la quantité de mullite primaire formée à 1150°C, des échantillons de kaolin KGa-2 + 2,7 % Fe_2O_3 ont été chauffés en utilisant les cycles thermiques suivant :

- montée à 10°C/min jusqu'à 900°C ;
- palier de 0, 30 ou 120 min à 900°C ;
- montée à 10°C/min de 900 à 1150°C ;
- palier de 6 min à 1150°C ;
- refroidissement naturel du four.

La quantité de mullite présente dans chacun des échantillons, calculée à partir de l'analyse des diagrammes de diffraction des rayons X, est reportée dans le tableau IV-5.

Elle n'est pas sensible à la durée du palier à 900°C. Il n'existe donc pas de relation évidente entre l'intensité du phénomène exothermique associé à la réorganisation structurale du métakaolin (sensible à l'histoire du kaolin), et la quantité de mullite formée à 1150°C. La répartition du fer dans le métakaolin avant la réorganisation structurale de celui-ci n'a donc

pas d'influence déterminante sur les mécanismes qui régissent la mullitisation à plus haute température.

Temps du palier à 900°C	Quantité de mullite (% massique)		Chaleur dégagée entre 910 et 980 °C (J/g de kaolinite)
	Raie (111) (2θ = 35,26°)	Raie (001) (2θ = 30,96°)	
0 minute à 900°C	21	22	74
30 minutes à 900°C	22	22	15
120 minute à 900°C	18	24	0

Tableau IV-6 : Influence de la durée du palier à 900°C sur la quantité de mullite formée après 6 minutes à 1150°C et sur la chaleur dégagée vers 980°C (cas d'un kaolin KGa-2 + 2,7% Fe₂O₃)

B.2 FORMATION DE LA MULLITE DITE SECONDAIRE

B.2.1 Influence de la teneur en fer sur la température de formation de la mullite dite secondaire

Le phénomène exothermique observé entre 1150 et 1250°C pendant le traitement thermique d'un kaolin est attribué à la formation de mullite dite secondaire⁴. Les courbes du signal DSC, reportées sur la figure IV-4, montrent que cette mullite dite secondaire se forme à plus basse température quand le kaolin KGa-1b de départ contient des nodules ferriques localisés sur la surface des plaquettes de kaolinite.

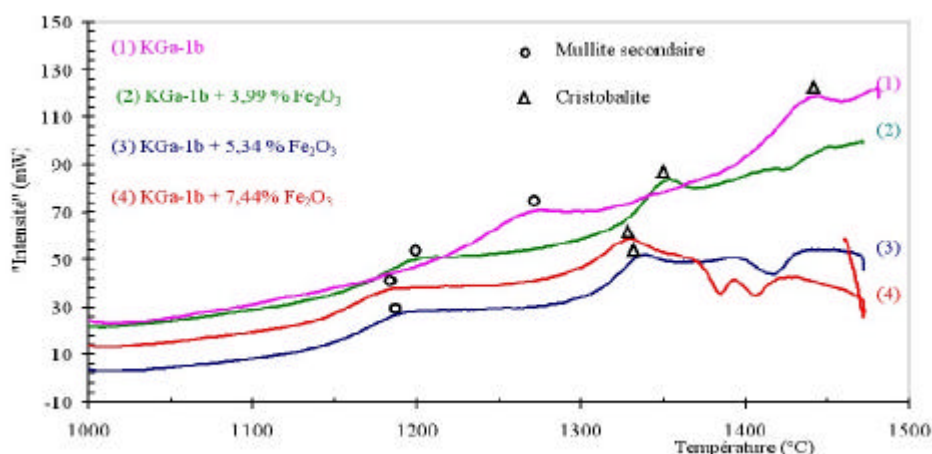


Figure IV-4 : Influence de la teneur en fer ajouté sur le domaine 1000-1500°C des courbes du signal DSC de kaolin KGa-1b. (montée en température à 3°C/min sous balayage d'air)

La figure IV-5 présente, pour chacun des 3 kaolins étudiés, l'influence du taux de fer ajouté sur la température du sommet de ce pic exothermique. Il s'agit de résultats relatifs à un traitement à 3°C/min sous balayage d'air. Les teneurs en Fe₂O₃ des kaolins reportées sur cette figure prennent en compte les ions fer ajoutés et ceux déjà présents dans les kaolins de référence (fer total).

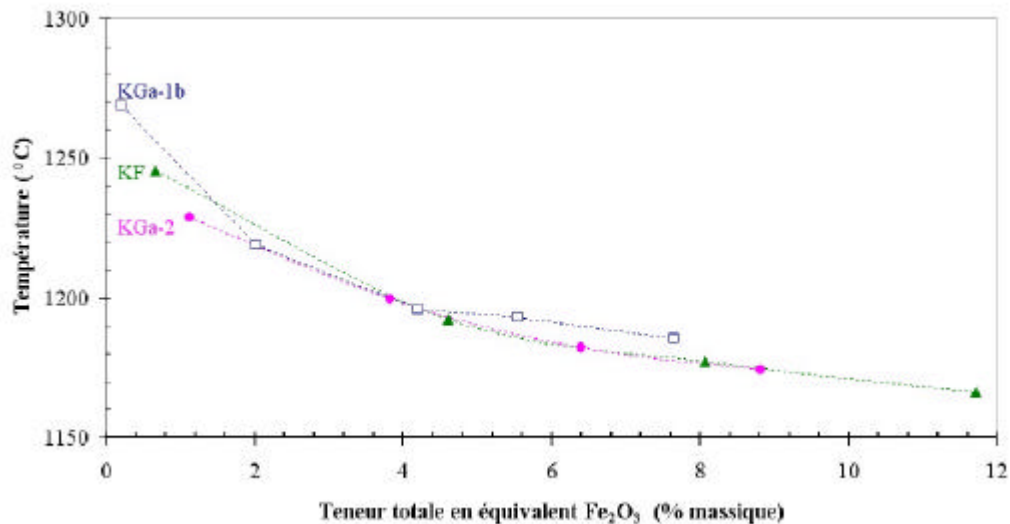


Figure IV-5 : Influence de la teneur totale en fer des différents kaolins sur la température du sommet du pic exothermique associé à la formation de la mullite secondaire (Traitement à 3°C/min sous balayage air)

La température de formation de la mullite dite secondaire semble dépendre peu de la cristallinité de la kaolinite de départ. Elle apparaît essentiellement régie par la teneur en fer du matériau, donc l'influence est particulièrement sensible pour les faibles taux. Tout se passe donc comme si la présence des ions fer facilitait la transformation conduisant à la brusque formation de mullite secondaire (phénomène exothermique).

B.2.2 Influence de la teneur en fer sur la chaleur dégagée pendant la formation de mullite secondaire

Les quantités de chaleur dégagées pendant la formation de la mullite secondaire sont reportées dans le tableau IV-6 pour les trois kaolins de référence contenant différents taux de fer. Il s'agit de résultats obtenus sous air pendant des traitements à 10°C/min.

% massique total de Fe ₂ O ₃ dans KF	Chaleur (J/g de kaolinite)	% massique total de Fe ₂ O ₃ dans KGa-1b	Chaleur (J/g de kaolinite)	% massique total de Fe ₂ O ₃ dans KGa-2	Chaleur (J/g de kaolinite)
0,66 (sans ajout)	31	0,21 (sans ajout)	30	1,13 (sans ajout)	30
3,02	27	2,02	29	3,83	32
8,07	26	5,55	30	6,40	31
		7,65	28	8,82	33

Tableau IV-6 : chaleur associée au pic exothermique caractéristique de la formation de mullite secondaire (10 °C/min, sous air)

La chaleur dégagée par la kaolinite pendant ce phénomène est pratiquement la même pour les trois kaolins non enrichis en fer (30 ± 1 J). Elle est donc indépendante de la cristallinité de la kaolinite de départ. Elle est aussi pratiquement insensible à la teneur en fer, au moins quand celle-ci n'excède pas 9 % en masse de Fe₂O₃. (précision estimée des valeurs : ± 4 J/g)

B.3 EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE PENDANT LA FORMATION DES MULLITES PRIMAIRE ET SECONDAIRE

L'influence des ions Fe³⁺ sur l'évolution de la microstructure des produits issus des kaolins pendant la formation des différents types de mullite a été suivie par dilatométrie et propagation d'ondes ultrasonore.

B.3.1 Caractérisation des variations dimensionnelles par dilatométrie

B.3.1.1 Mise en oeuvre

Des échantillons de kaolin ont été mis en forme à l'aide d'une pression uniaxiale de 25 MPa. Leur évolution au cours des différents traitements thermiques a été caractérisée à l'aide d'un dilatomètre différentiel (DI10 de la société Adamel Lhomargy) parallèlement (direction dite longitudinale) et perpendiculairement (direction dite transversale) à la direction de pressage. Dans tous les cas, les échantillons analysés avaient une section carrée de 5x5mm et une longueur de 10 mm.

A titre d'exemple, les variations relatives de dimension, observées selon les deux directions, pour des échantillons KF et KF + 3,95 % Fe₂O₃, préalablement traités à 850°C

pendant 30 min, sont représentées sur la figure IV-6. Le cycle thermique utilisé correspond à une montée en température à 3°C/min sous air, suivie d'une descente non contrôlée (refroidissement naturel du four).

L'examen des courbes de la figure IV-6 montre que :

- la dilatation observée entre la température ambiante et 850°C est très légèrement plus importante dans la direction transversale ;
- le retrait relatif associé à la réorganisation structurale du métakaolin (900-1000°C) est pratiquement indépendant de la direction de pressage ;
- au-dessus de 1250°C environ le retrait observé est plus important dans la direction transversale. Cet effet est similaire à l'anisotropie observée par Castellein²², pour des échantillons préparés par coulage en moule de plâtre. Il avait pu le relier à l'orientation préférentielle des plaquettes de la kaolinite parallèlement aux parois du moule.

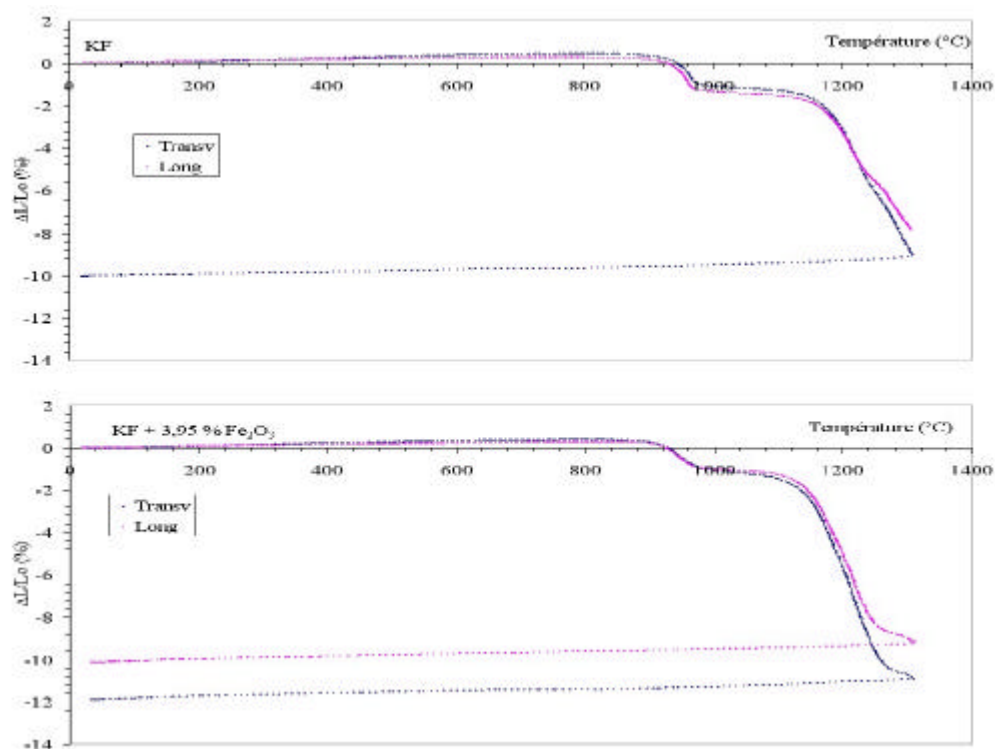


Figure IV-6 : Variations relatives de dimension, selon les directions longitudinale (Long) et transversale (Transv) d'échantillons de KF et KF + 3,95% Fe₂O₃ pendant un traitement thermique sous air à 3°C/min suivi d'un refroidissement naturel du four (échantillons préalablement traités à 850°C)

Le remplissage de la matrice de pressage et l'application d'une pression uniaxiale favoriseraient aussi l'orientation des plaquettes de kaolinite dans la direction perpendiculaire à

celle de pressage. Même s'il semble que cette texturation des échantillons ait peu d'influence sur le retrait relatif observé entre 1000 et 1250°C (figure IV-6), tous les résultats reportés dans ce qui suit seront relatifs à la même direction (direction transversale).

B.3.1.2 Influence de la teneur en fer sur le retrait relatif observé pendant le développement des mullites primaire et secondaire.

Les variations relatives de dimension d'échantillons des différents kaolins, observées pendant un traitement à 10°C/min sous air statique, sont reportées sur les courbes de la figure IV-7. Les valeurs sont exprimées en prenant comme référence la longueur (L) de l'échantillon à 1050°C.

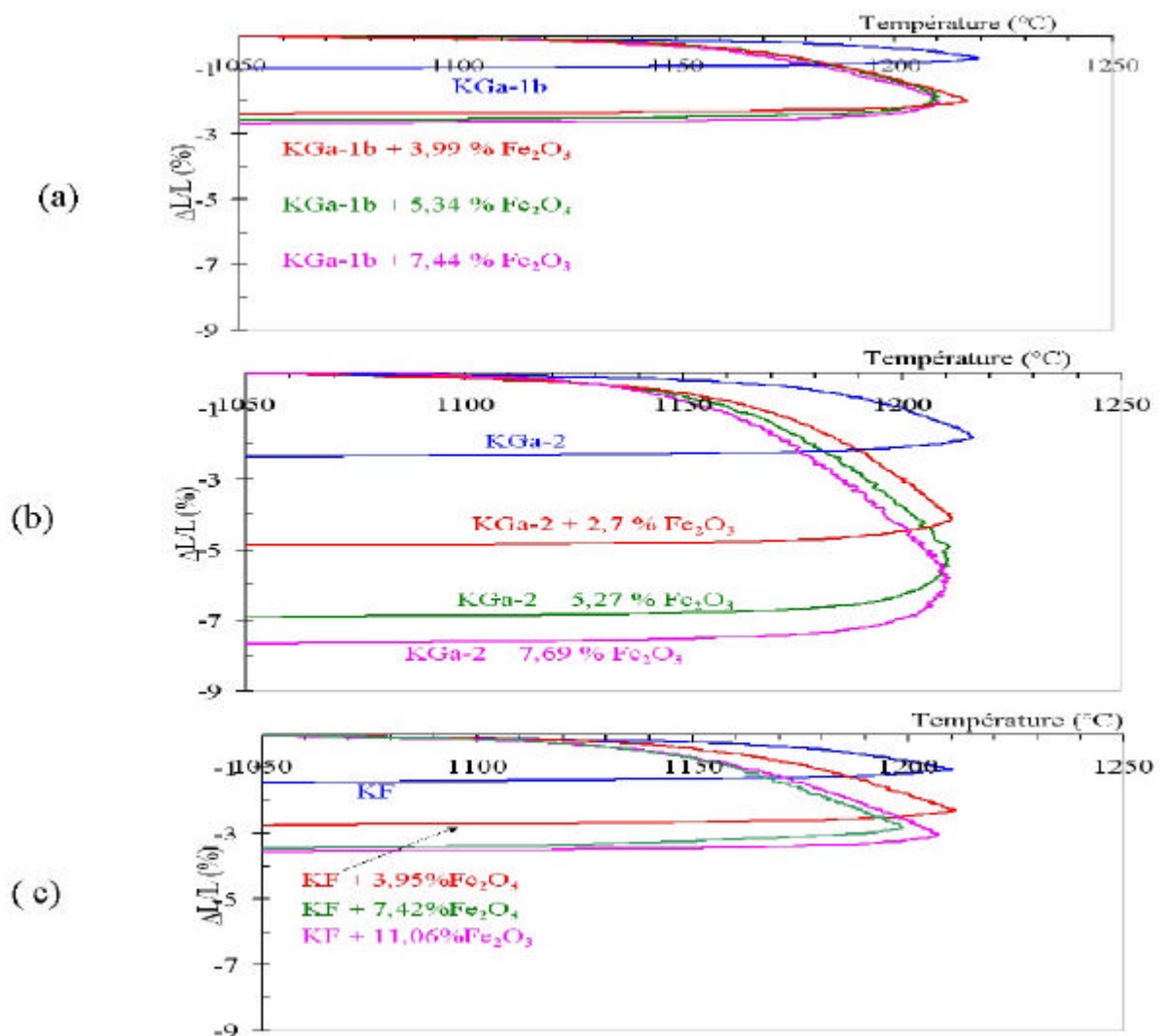


Figure IV-7 : Influence de la teneur en fer ajouté sur le retrait relatif observé, entre 1050 et 1200°C, pour des échantillons à base de kaolins KGa-1b (a), KGa-2 (b) et KF (c). La longueur de référence choisie est celle observée au cours de la montée en température à 1050°C (traitement à 10°C/min sous air, direction transversale)

Dans tous les cas la température de début de densification des kaolins enrichis en composé ferrique est abaissée. Le retrait relatif observé entre 1050°C et 1200°C tend à augmenter avec la teneur en fer. Cette influence du fer sur la densification est particulièrement significative pour le kaolin KGa-2.

B.3.2 Suivi par échographie ultrasonore de l'influence de la présence de fer sur l'évolution de la microstructure de compacts pendant la formation de la mullite

L'échographie ultrasonore est une technique qui consiste à faire propager une onde ultrasonore dans un matériau et à mesurer la vitesse de propagation de celle-ci. Elle est bien adaptée pour suivre l'évolution in situ du module d'Young apparent d'un échantillon céramique en fonction de la température²³. Ce module, calculé à partir de la vitesse de propagation de l'onde ultrasonore, est affecté par les changements de phases, les variations de compacité et l'évolution microstructurale de l'échantillon²⁴. Il s'agit donc d'une technique sensible au développement d'une phase cristallisée au sein d'une matrice amorphe. L'analyse dite en mode barre longue a été utilisée pour suivre l'évolution en fonction de la température du module d'Young apparent d'échantillons compacts de kaolin.

B.3.2.1 Principe de la détermination du module d'Young par échographie ultrasonore

L'analyse en mode barre longue suppose que les dimensions latérales, d , du milieu de propagation soient faibles devant la longueur d'onde ultrasonore λ utilisée. La relation suivante doit être respectée :

$$\frac{d}{\lambda} \leq 0,2$$

La vitesse de propagation, V , de l'onde est alors liée au module d'Young, E , du matériau traversé²⁵ par la relation :

$$V = \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (1)$$

où ρ est la densité apparente du matériau.

La détermination de cette vitesse se fait à partir de la mesure du temps, τ , séparant deux échos successifs :

$$V = \frac{2l}{\tau} \quad (2)$$

Où l représente la longueur de l'échantillon.

La longueur des échantillons de kaolin et leur masse volumique étant susceptibles d'évoluer tout au long du traitement thermique, la valeur de $E(T)$ à la température T a été obtenue à partir du résultat de l'étude échographique et de l'analyse dilatométrique. En combinant (1) et (2), il vient :

$$E_{(T)} = \rho_{(T)} V_{(T)}^2 = \frac{4r_{(T)}l_{(T)}^2}{t_{(T)}^2}$$

B.3.2.2 Description du dispositif expérimental

Le dispositif utilisé en mode "barre longue" est schématisé sur la figure IV-8.

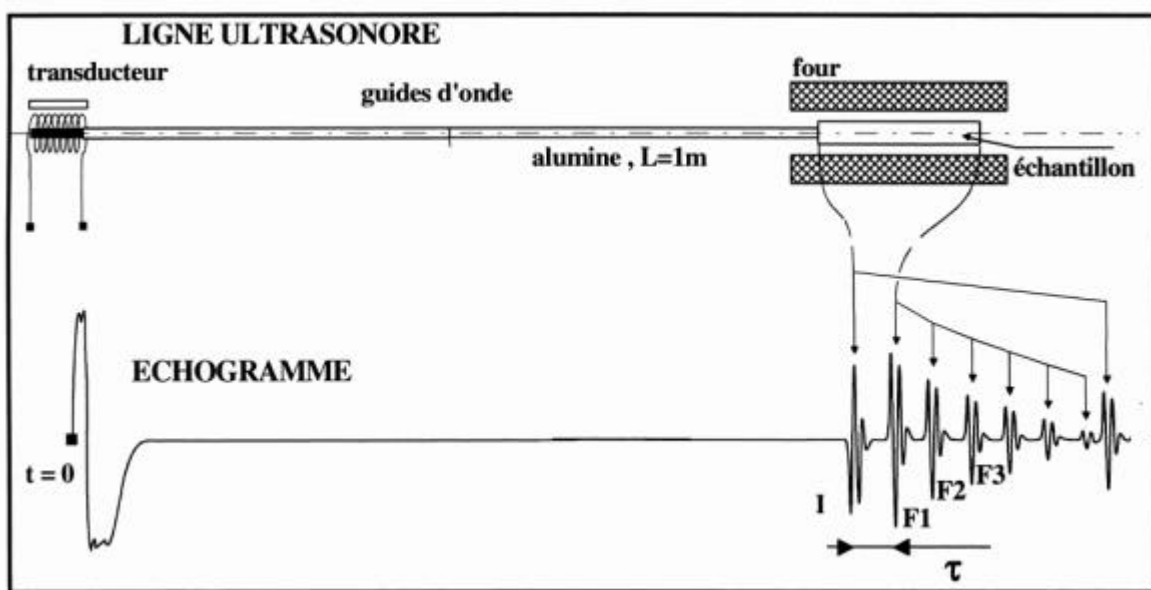


Figure IV-8 : Schéma de la ligne ultrasonore utilisée en mode barre longue.

Les sources ultrasonores sont constituées par des transducteurs magnétostrictifs. Ces derniers comportent un barreau ferromagnétique placé dans une bobine électromagnétique. Sous l'effet d'une impulsion électrique, le champ magnétique généré dans la bobine provoque une vibration ultrasonore dans le barreau, par effet magnétostrictif. L'obtention d'une réponse linéaire nécessite la polarisation par un aimant permanent. La propagation des ultrasons entre le transducteur et l'échantillon est assurée par un guide d'onde en alumine. Le changement d'impédance acoustique observé à chaque interface rencontrée donnant lieu à une réflexion et à une transmission, l'écho I est caractéristique de l'interface entre le guide d'onde et l'échantillon. Pour ce type d'étude, l'échantillon, préalablement positionné sur la ligne de mesure, est placé au centre d'un four tubulaire vertical et traité à une vitesse de chauffe constante. Une série d'échos (F) est enregistrée à intervalle de temps réguliers (30 sec). La

détermination du temps τ séparant l'écho de l'interface guide d'onde/échantillon, I_1 du premier écho de fond, F_1 , est réalisée par un traitement numérique des signaux ultrasonores utilisant les transformées de Fourier. τ est calculé en prenant en compte le déphasage entre les deux signaux. Les acquisitions et les traitements numériques sont effectués via le logiciel "Usanalis", développé au sein du laboratoire.

B.3.2.3 Préparation des échantillons

L'étude a été réalisée pour des produits à base de kaolin KF. Des carreaux de 120x50x5 mm³ ont été pressés selon le protocole décrit en annexe 4 (porosité), puis séchés à 100°C pendant 12 h. Afin de les consolider et de s'affranchir du retrait lié à la déshydroxylation, ils ont subi ensuite un traitement de préfrittage. Celui-ci consistait à les chauffer sous air à 3°C/min jusqu'à 850°C et à les maintenir à cette température pendant 30 min avant refroidissement. Les caractérisations par échographie ultrasonore ont été effectuées sur des barreaux parallélépipédiques de 4,5x4,5x119mm³ découpés dans ces carreaux préfrittés. Les échantillons ainsi obtenus ont été montés sur un guide d'onde de 3mm de diamètre puis placé dans le four.

B.3.2.4 Evolution du module de Young entre 850 et 1270°C

L'évolution du module d'Young apparent des échantillons a été suivie entre 850 et 1250°C au cours d'un traitement à 3°C/min sous air. Les résultats obtenus dans ce domaine où se développent les mullites dites primaire et secondaire sont représentés sur la figure IV-9 pour trois échantillons issus du kaolin KF.

Une importante augmentation de E est observée au-dessus de 1100°C pour les matériaux enrichis en fer et de 1150°C pour le kaolin KF non modifié. Elle se produit simultanément à la densification mise en évidence au cours des analyses dilatométriques. Une évolution du module d'Young apparent est aussi observée entre 920 et 980°C environ. Cette augmentation, concomitante avec la réorganisation structurale du métakaolin, a une amplitude moindre et est plus étalée en température pour les échantillons enrichis en fer.

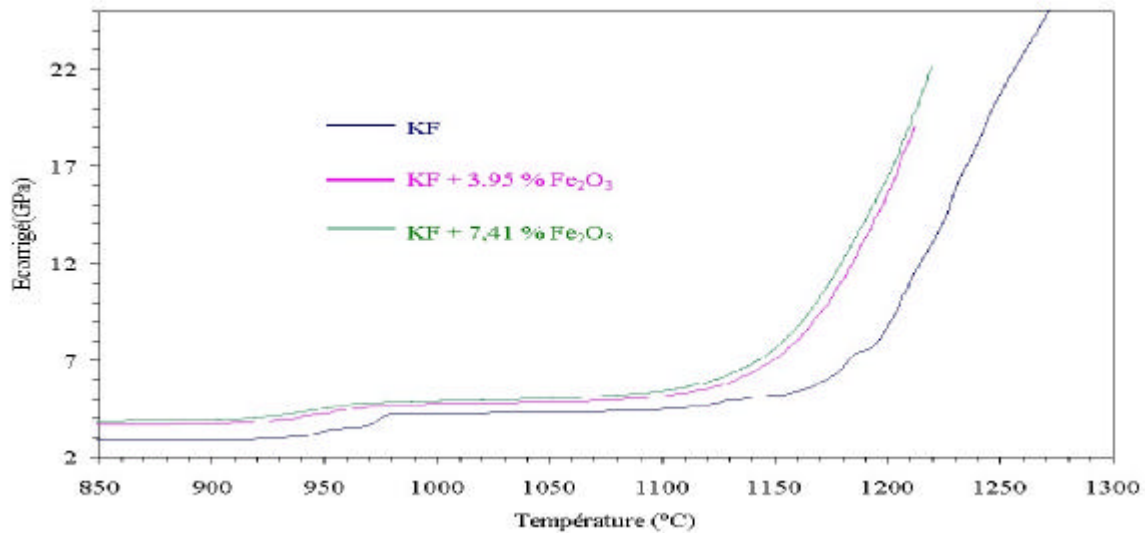


Figure IV-9 :Influence de la teneur en fer sur l'évolution avec la température du module d'Young apparent d'échantillons issus de KF (traitement à 3°C/min sous air)

B.3.3 comparaison entre les évolutions du module d'Young et de la masse volumique apparente

Le module d'Young apparent d'un échantillon dépendant fortement de sa compacité, une corrélation doit donc exister entre les variations de E et de masse volumique observées pendant la densification. Les courbes représentant E en fonction de la masse volumique apparente des échantillons KF et KF + 3,95 % Fe₂O₃ sont reportées sur la figure IV-10. Les masses volumiques considérées sont celles calculées à partir des résultats d'études dilatométriques réalisées dans les mêmes conditions de traitement thermique que les mesures ultrasonores et en tenant compte de l'anisotropie du retrait mise en évidence au paragraphe B3.1 de ce chapitre.

Les variations du module d'Young en fonction de la densité apparente des deux échantillons sont très différentes ; l'ajout de composés ferriques dans le kaolin conduit toujours à des modules d'Young plus élevés. La densification des échantillons n'est donc pas responsable seule des variations de E représentées sur la figure IV-10. l'évolution de la nature et/ou de la répartition des phases présentes doit aussi intervenir.

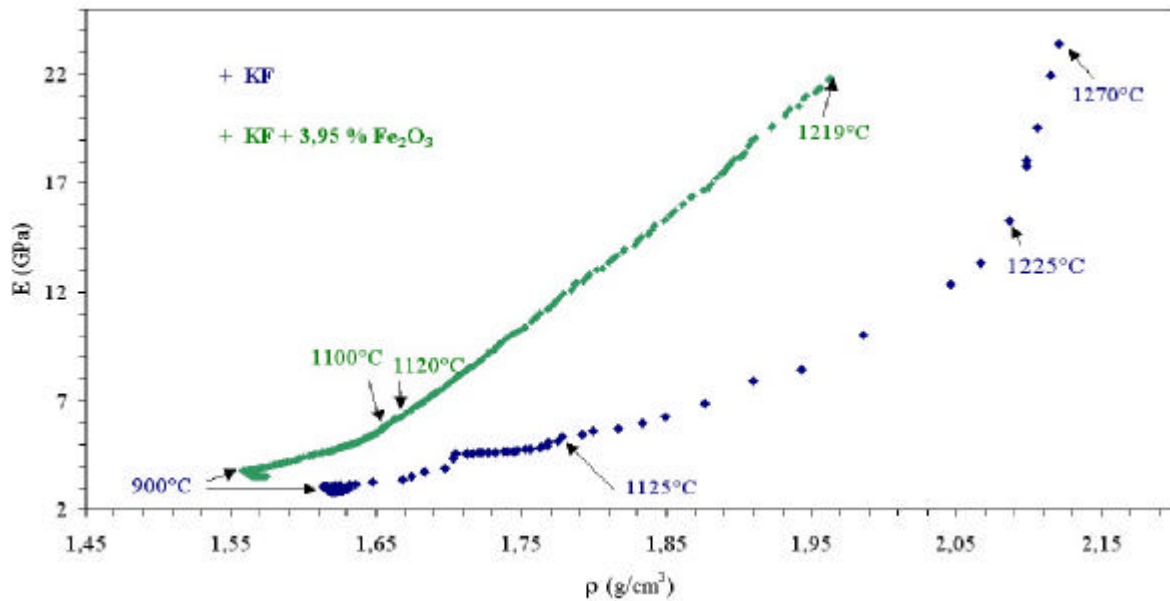


Figure IV-10: Variations du module d'Young apparent des échantillons KF et KF + 3,95 % Fe₂O₃ (b) en fonction de leur masse volumique apparente (traitement à 3°C/min sous air)

L'évolution de E avec la masse volumique apparente est très faible dans le domaine où prédomine la phase de structure spinelle (1000 – 1100°C). En revanche, elle est beaucoup plus importante pour les deux matériaux dans le domaine de cristallisation de la mullite. La formation de cette dernière phase semble donc avoir une forte influence sur les valeurs de E. L'existence d'une corrélation entre les écarts de module d'Young apparent des deux matériaux, observés à masse volumique apparente identique, et leur état de mullitisation est envisageable.

La mullite secondaire est souvent considérée comme résultant d'une précipitation à partir d'un liquide¹⁶. L'accident sur les courbes d'évolution du module d'Young (diminution de E) qui devrait être associé à la formation de ce liquide²² n'est jamais observé (figures IV.9 et IV.10). L'apparition de liquide avant la précipitation de mullite secondaire est donc à écarter.

La figure IV-11a montre que la densification de l'échantillon KF commence bien avant la formation de mullite secondaire. Cette densification est probablement le résultat de l'intervention d'un mécanisme de frittage par flux visqueux. La viscosité d'un tel flux, donc la vitesse de frittage, doit dépendre de la température, du rapport Al/Si²⁶ dans la phase amorphe.

L'abaissement de la température de début de densification observée en présence des ions Fe³⁺ ajoutés (figure IV-12) suggère que ceux-ci (tout comme les ions Al³⁺) contribuent à diminuer la viscosité des phases amorphes silicatées.

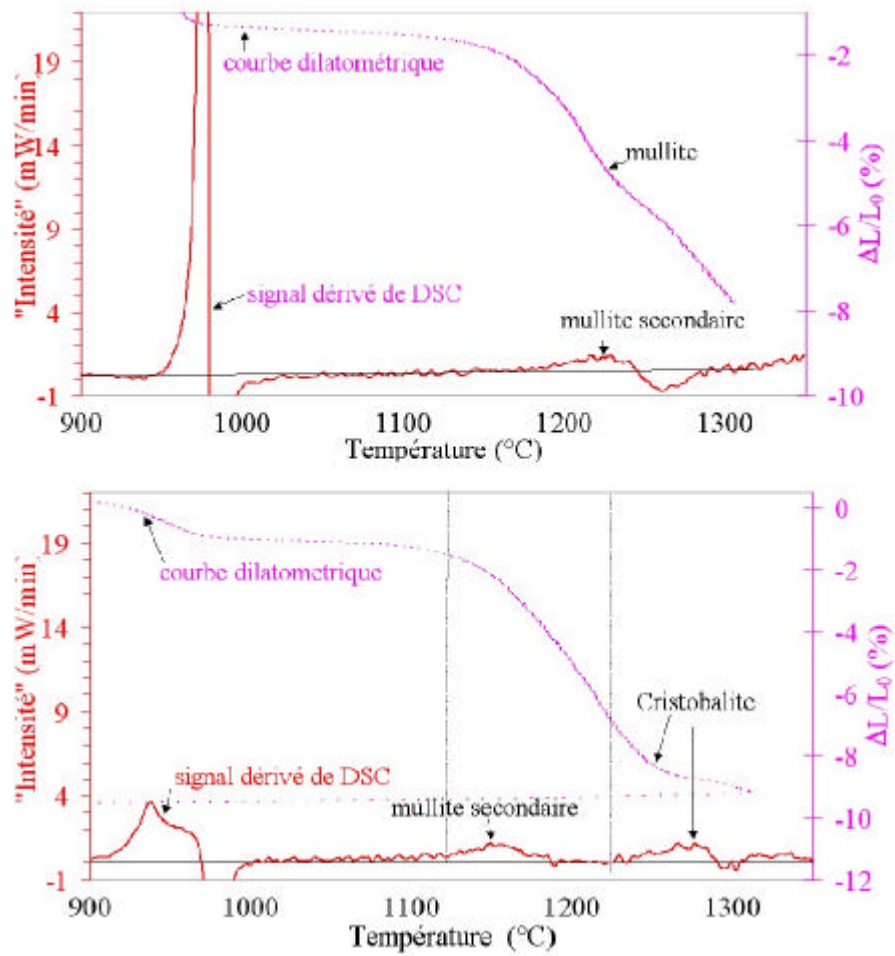


Figure IV-11 : Variations dimensionnelles et dérivée du signal DSC d'échantillons issus des kaolin KF (a) et KF + 7,41 % Fe_2O_3 (b) dans le domaine de température 900-1350°C. (montée en température 3°C/min sous air)

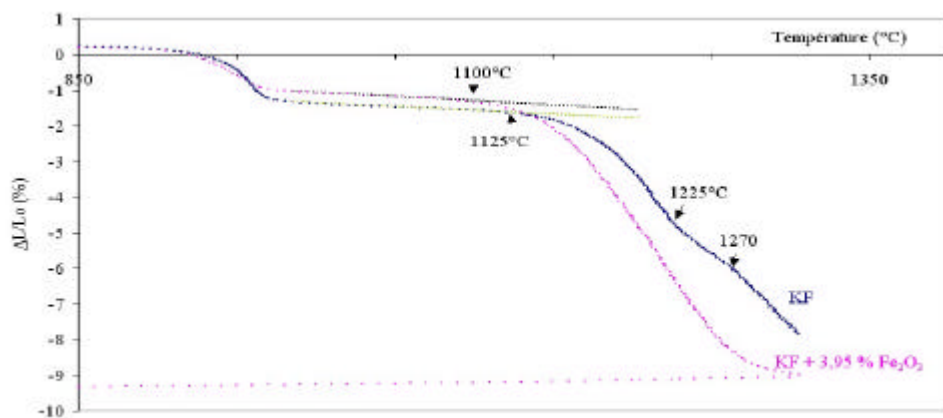


Figure IV-12 : Evolution de la longueur relative d'échantillons KF et KF + 3,95% Fe_2O_3 pendant un traitement thermique à 3°C/min sous air (direction longitudinale)

Le ralentissement de la densification et l'accroissement du module d'Young observés pour l'échantillon KF entre 1225 et 1270°C (figure IV-12 et IV.10) peuvent aisément s'expliquer par la formation de quantité importante de mullite. En effet, la cristallisation de cette phase qui correspond à une diminution de la teneur moyenne en alumine de la phase vitreuse, doit s'accompagner d'une augmentation de la viscosité et donc du ralentissement du flux de matière impliqué dans la densification (hypothèse d'un frittage par flux visqueux).

Il ne semble donc pas que la mullite secondaire se forme au détriment de la mullite primaire, mais plutôt qu'il s'agit de deux phénomènes différents et probablement déconnectés. Plusieurs auteurs^{15,16,22,27,28} ont déjà observé par microscopie électronique la coexistence de mullite primaire, constituée de cristaux de quelques dizaines de nanomètres localisés au sein des plaquettes, avec des grains plus gros, identifiés comme de la mullite secondaire^{27,29}.

B.4 DISCUSSION / DU METAKAOLIN A LA MULLITE

La densification observée dans le domaine de formation de la mullite primaire ($T < 1225^\circ\text{C}$ pour KF et $T < 1150^\circ\text{C}$ pour KF + 3,95 % Fe_2O_3) conduit à un accroissement du module d'Young apparent beaucoup plus important dans le cas de l'échantillon enrichi en fer (figure IV-10). Ce résultat doit être la conséquence de la formation plus rapide de la mullite primaire en présence d'ions Fe^{3+} .

Le comportement observé pour les deux types de kaolin est aussi très différent dans le domaine de température correspondant à la formation de mullite secondaire. En absence d'ajout, la densification concomitante à cette formation s'accompagne d'une rapide augmentation du module d'Young apparent. En présence des ions Fe^{3+} ajoutés, la variation de E en fonction de la masse volumique apparente de la céramique semble insensible à la formation de la mullite secondaire (figure IV-10). Ces résultats suggèrent que l'essentiel de la mullite se forme dans le premier cas dans le domaine de température où est observé le phénomène exothermique, considéré comme caractéristique de la cristallisation de la mullite secondaire, et progressivement entre 1000 et 1200 dans le second cas indépendamment de ce phénomène thermique.

Si l'on considère que la chaleur dégagée pendant ce phénomène exothermique est représentative de la quantité de mullite secondaire formée pendant cet événement, Il est très difficile de relier les variations du module d'Young et de masse volumique apparente (figure IV-10 et IV-12) observées au-dessus de 1150°C pour KF + 3,95 % Fe_2O_3 et de 1225°C pour KF à la simple formation de mullite secondaire. En effet, les chaleurs dégagées sont très voisines (28 et 21 J/g de kaolinite, respectivement, pour KF et KF + 3,95 % Fe_2O_3 , au cours

d'un traitement à 3°C/min), alors que la formation de la mullite semble beaucoup plus importante dans le cas des produits correspondant à KF. Ces résultats suggèrent que la mullite formée pendant le phénomène exothermique observé vers 1200°C ne représente qu'une faible part de la mullite susceptible de se former entre 1000 et 1250°C environ, donc se formerait par un processus diffusionnel, sans effet thermique détectable (mullite dite primaire).

Nous avons vu précédemment que les phénomènes associés à la transformation du métakaolin au-dessous de 1000°C correspondent à une démixtion. Après cette transformation, les plaquettes issues du métakaolin doivent donc être constituées d'une juxtaposition de micro-domaines riches, soit en silice, soit en alumine. D'après le diagramme de phases proposé par Aksay et Pask³⁰ (figure IV-13), les premiers contiendraient 14 % en masse d'alumine (point A) et les seconds 63 % (point B). Ils représenteraient donc, respectivement, 34,7 et 65,3% de la masse des plaquettes.

Les comportements observés entre 1000 et 1250°C peuvent aisément s'expliquer si l'on considère que chaque type de micro-domaine à sa propre évolution pendant le chauffage.

La phase de structure spinelle se forme au sein des domaines riches en alumine immédiatement après (ou pendant) la démixtion. Les domaines amorphes contenant des inclusions de phase de structure spinelle évoluent ensuite progressivement vers un état plus stable correspondant à la formation de mullite et probablement de silice amorphe. La quantité maximale de mullite qui peut être formée par un tel processus diffusionnel correspond à 58 ou 53 % de la masse des plaquettes initiales selon que la stœchiométrie de la mullite est de type $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ou $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Il est à noter que la mullite détectée au sein des produits très enrichis en fer traités 1 h à 1150°C (température inférieure à celle du pic exothermique caractéristique de la mullite dite secondaire) représente environ 50% de la masse de matière.

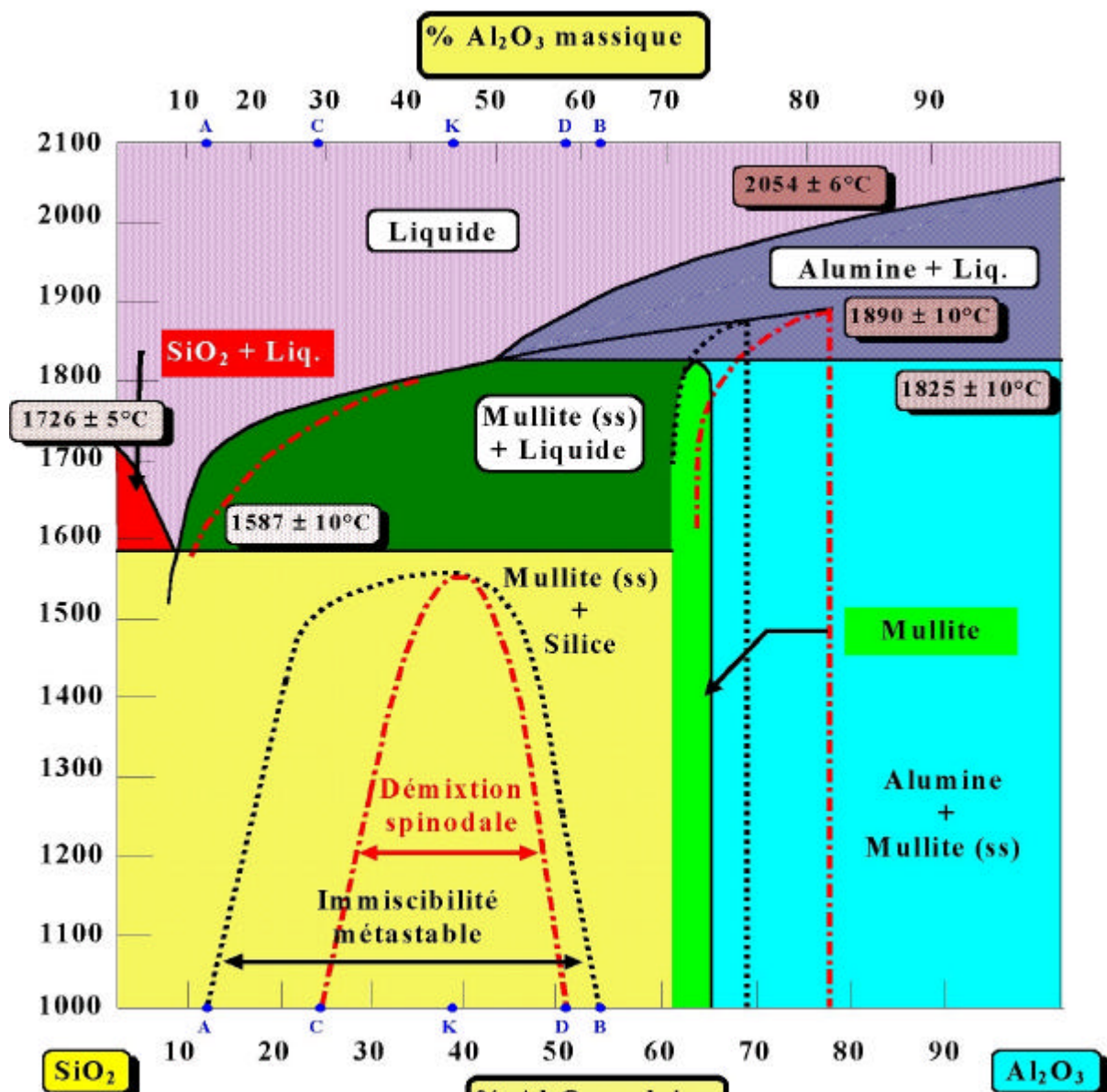
L'influence très favorable des ions Fe^{3+} présents dans ces domaines riches en alumine, favorisent la formation de mullite primaire (tableau IV-4) probablement en contribuant à augmenter les coefficients de diffusion des espèces.

La diffusion au sein des domaines riches en silice doit être beaucoup plus lente du fait du caractère très covalent des liaisons impliquant l'oxygène. La formation progressive de la mullite y est donc plus difficile. L'évolution vers un état plus stable peut alors intervenir brusquement sous la forme d'une démixtion exothermique en mullite et probablement en silice. Compte tenu de la composition prévisible des domaines riches en silice, la quantité de mullite susceptible de se former selon ce processus est inférieure à 6,8 % de la masse totale des produits issus de la kaolinite. Comme dans le cas de la transformation du métakaolin, les ions Fe^{3+} faciliteraient la démixtion qui se produirait alors à plus basse température.

Figure IV-13 : Diagramme de phases $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (d'après Aksay et Pask³⁰)

Compte tenu de la faible quantité de mullite formée pendant le processus exothermique, il n'est pas étonnant qu'il n'ait pas d'influence détectable sur l'évolution du module d'Young avec la masse volumique apparente, d'un matériau enrichi en fer (figure IV-10). En effet, dans ce matériau, la formation de la mullite dite secondaire est masquée par la formation de quantité importante de mullite dite primaire.

Selon cette hypothèse, la grande quantité de mullite formée après le phénomène exothermique, qui ne concerne que les domaines riches en silice, interviendrait dans ceux riches en alumine. Il peut s'agir d'une coïncidence, mais l'hypothèse d'une activation de la diffusion dans ces derniers domaines sous l'effet d'une augmentation locale de température due au phénomène exothermique (qui affecte les autres domaines), peut être envisagée.



C. FORMATION DE LA CRISTOBALITE

C.1 CARACTERISATION DE LA CRISTALLISATION DE LA CRISTOBALITE PAR ANALYSE THERMIQUE

C.1.1 Influence de la teneur en Fe^{3+} sur le phénomène exothermique associé à la formation de la cristobalite

Les courbes d'analyse thermique des kaolins présentent généralement un phénomène exothermique entre 1300 et 1450°C (figure IV-14) attribué à la formation de cristobalite⁴.

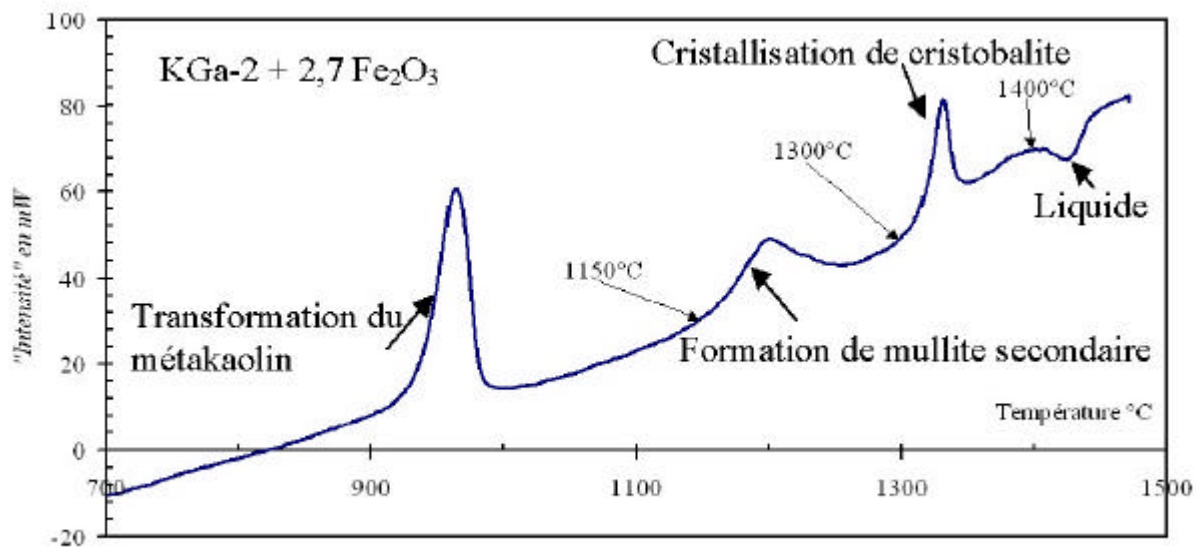


Figure IV-14 : Courbe d'analyse thermique situant les différents phénomènes thermiques intervenant pendant un chauffage (3°C/min sous air) (kaolin KGa-2 + 2,7% Fe_2O_3)

La figure IV-15 représente, pour les trois types de kaolins étudiés, l'évolution, en fonction du taux de fer présent, de la température du sommet du pic exothermique associé à ce phénomène. Il s'agit de résultats d'analyses thermiques réalisées à 3°C/min, sous air. Le taux de fer considéré prend en compte les ions Fe^{3+} ajoutés et ceux contenus dans le kaolin de départ.

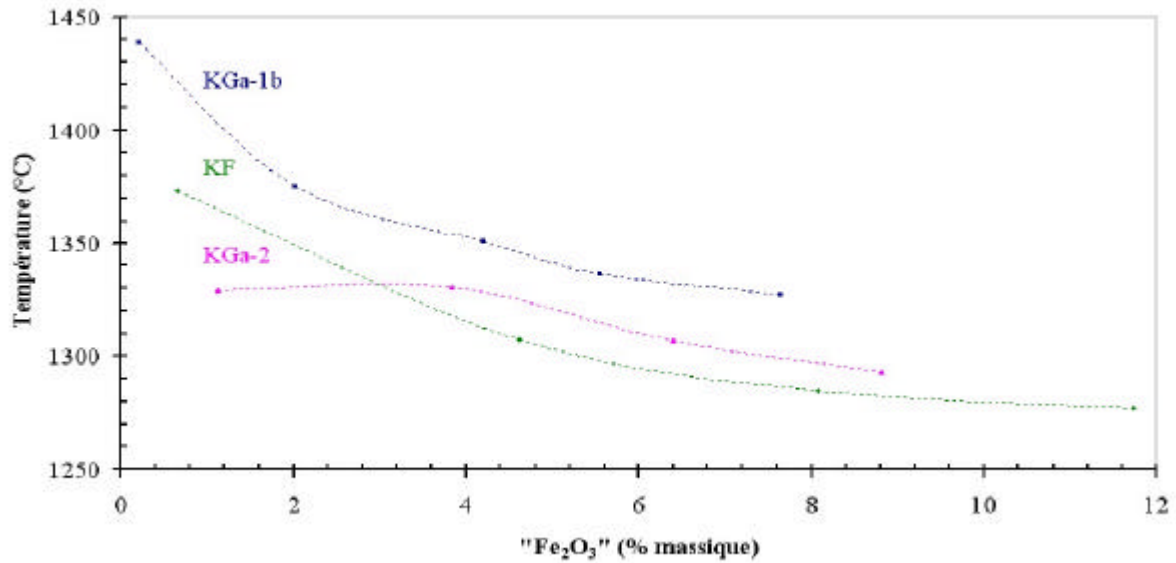


Figure IV-15: Evolution de la température du sommet du pic exothermique caractéristique de la formation de la cristobalite en fonction du taux de fer présent dans les kaolins KGa-1b, KGa-2 et KF (analyses thermiques réalisées à 3 °C/min sous air)

La formation systématique de cristobalite en lieu et place de la tridymite, phase SiO₂ thermodynamiquement stable dans le domaine de température considéré, suggère que la cristallisation est influencée par la présence des ions Al³⁺.

En l'absence d'addition d'ions Fe³⁺, les kaolinites (KF et KGa-1b) bien cristallisées et contenant très peu de fer (respectivement 0,7 et 0,21% Fe₂O₃) conduisent à des températures de formation de cristobalite plus élevées que KGa-2, produit mal cristallisé et relativement plus riche en fer (1,13% Fe₂O₃). De plus, l'addition de fer entraîne dans tous les cas une diminution de la température de formation de la cristobalite. Cette baisse est beaucoup plus importante pour les matériaux issus de kaolinite bien cristallisée (KF et KGa-1b). Les différences entre les valeurs observées pour les échantillons issus de KF et de KGa-1b montre que d'autres facteurs interviennent dans cette cristallisation exothermique.

C.1.2 Influence de la teneur en fer sur la chaleur dégagée lors du phénomène exothermique associé à la formation de cristobalite

La chaleur dégagée pendant le phénomène exothermique associé à la formation de la cristobalite a été estimée à partir des courbes d'analyse thermique (DSC). Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau IV-7.

KGa-1b		Chaleur (J/g de kaolinite)	KGa-2		Chaleur (J/g de kaolinite)	KF		Chaleur (J/g de kaolinite)
Teneur en Fe ₂ O ₃ (%)			Teneur en Fe ₂ O ₃ (%)			Teneur en Fe ₂ O ₃ (%)		
ajouté	total		ajouté	total		ajouté	total	
0	0,21	18	0	1,13	23	0	0,66	16
3,99	4,2	20	2,7	3,83	23,5	3,95	4,61	7,5
5,34	5,55	18	5,27	6,40	20	7,41	8,07	7
7,44	7,65	19	7,69	8,82	19	11,06	11,72	6,5

Tableau IV-7 : Chaleur dégagée pendant le phénomène exothermique associé à la formation de la cristobalite (montée en température à 3°C/min sous air)

Dans le cas des échantillons KGa-1b et KGa-2, très riches en kaolinite (96 et 97 % en masse), cette chaleur dégagée est pratiquement indépendante du taux de fer. Il semble donc que pour ces matériaux, la quantité de cristobalite formée au cours de la transformation exothermique, à partir de la silice amorphe apparue pendant la cristallisation des mullites primaire et /ou secondaire, est insensible à la quantité de Fe³⁺ présent. La situation est différente pour les échantillons issus de KF, où le fait d'ajouter des nodules ferriques fait chuter brutalement l'énergie dégagée. Cette différence de comportement entre les kaolins les plus riches en kaolinite et le produit KF, contenant en plus K₂O (0,34 % en masse) (tableau II-1), est difficilement explicable sans considérer une possible interaction de cet élément, favorisée par la présence des ions Fe³⁺.

D. FORMATION DE LIQUIDE INVARIANT EN PRESENCE D'IONS Fe³⁺

Les courbes de calorimétrie différentielle (DSC), des échantillons enrichis en fer, présentent au voisinage de 1400°C deux phénomènes endothermiques plus ou moins distincts (figure IV-15). La comparaison des signaux obtenus pendant la chauffe et le refroidissement sous air montre qu'il s'agit de phénomènes au moins partiellement réversibles.

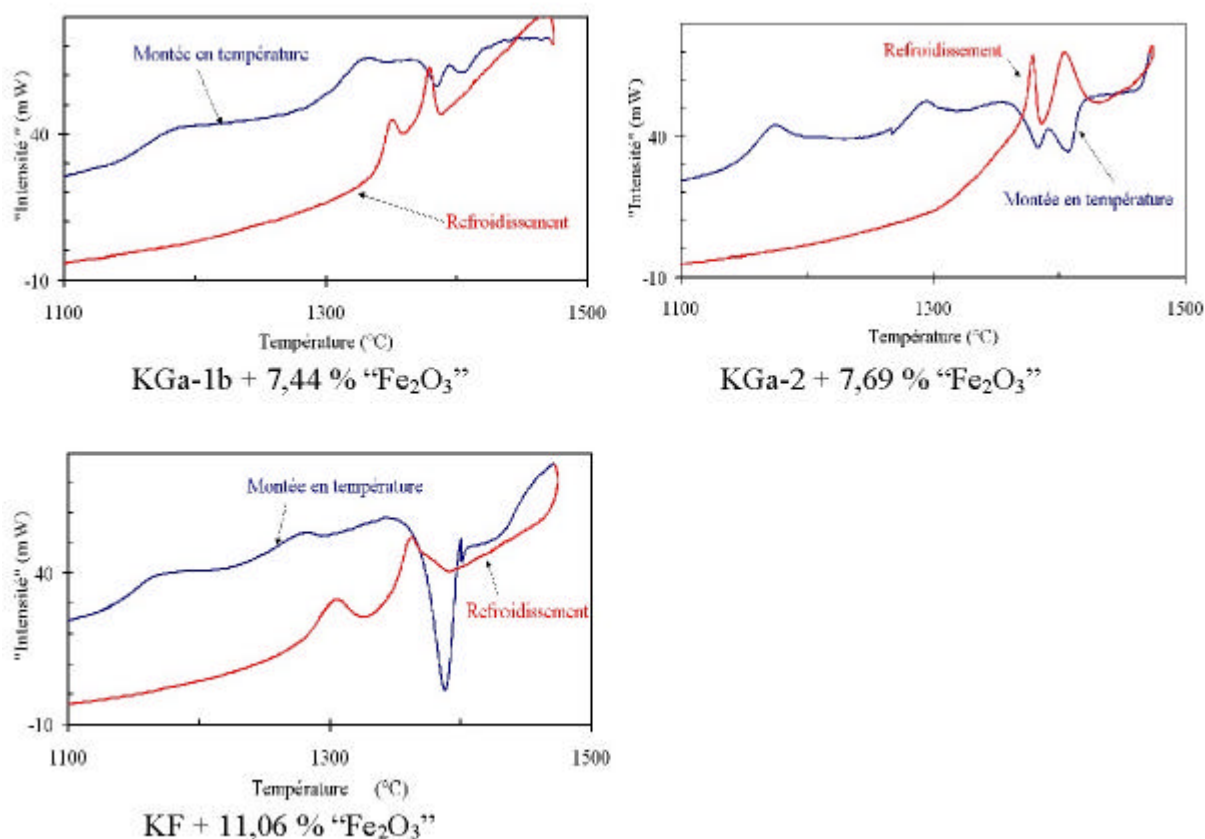


Figure IV-15 :Parties 1100-1500°C des courbes de DSC des kaolins KGa-1b + 7,44% Fe₂O₃, KGa-2 + 7,69% Fe₂O₃ et KF + 11,06 % Fe₂O₃ (montée et descente en température à 3°C/min sous air)

Les températures de début des phénomènes sont pratiquement les mêmes au chauffage et au refroidissement pour KGa-1b, alors que la réversibilité est très approximative pour KF, produits beaucoup moins purs. Les comportements observés autour de 1400°C peuvent aisément s'expliquer si ces transformations conduisent à la formation de liquide dont la quantité et la composition évoluent au cours du chauffage par réaction avec les autres minéraux présents. Ces deux transformations endothermiques n'étant observées que pour les kaolins enrichis en fer, pourraient correspondre au chauffage, à la formation de liquides invariants dans le système ternaire Al₂O₃-SiO₂-Fe₂O₃.

Les températures caractéristiques du pied et du sommet des pics exothermiques observés au chauffage vers 1400°C sont présentées dans le tableau IV-8

KF		Température (°C)			
Teneur en Fe ₂ O ₃ (%)		Invariant 1		invariant 2	
ajouté	total	Pied	Sommet	Pied	Sommet
3,95	4,61	1378	1391	1408	1415
7,41	8,07	1347	1381	1406	1411
11,06	11,72	1342	1389	1400	1402

KGa-1b		Température (°C)			
Teneur en Fe ₂ O ₃ (%)		Invariant 1		invariant 2	
ajouté	total	Pied	Sommet	Pied	Sommet
2,02	2,23	----	----		1446
3,99	4,2	----	----	1418	1427
5,34	5,55	---	----	1398	1417
7,44	7,65	1370	1384	1396	1406

KGa-2		Température (°C)			
Teneur en Fe ₂ O ₃ (%)		Invariant 1		invariant 2	
ajouté	total	Pied	Sommet	Pied	Sommet
2,7	3,83	----	----	1409	1425
5,27	6,4	1374	1391	1409	1417
7,69	8,82	1357	1384	1402	1407

Tableau IV-8 : Températures caractéristiques des phénomènes endothermiques observés pour les kaolins enrichis en fer au voisinage de 1400°C

Les spectres de diffraction des rayons X réalisés, après refroidissement, sur des échantillons de kaolin KF + 11,06 % Fe₂O₃ traités à 3 °C/min sous air jusqu'à 1300 ou 1400°C (figure IV-16), montrent la coexistence à haute température d'oxydes de fer, de mullite et de cristobalite.

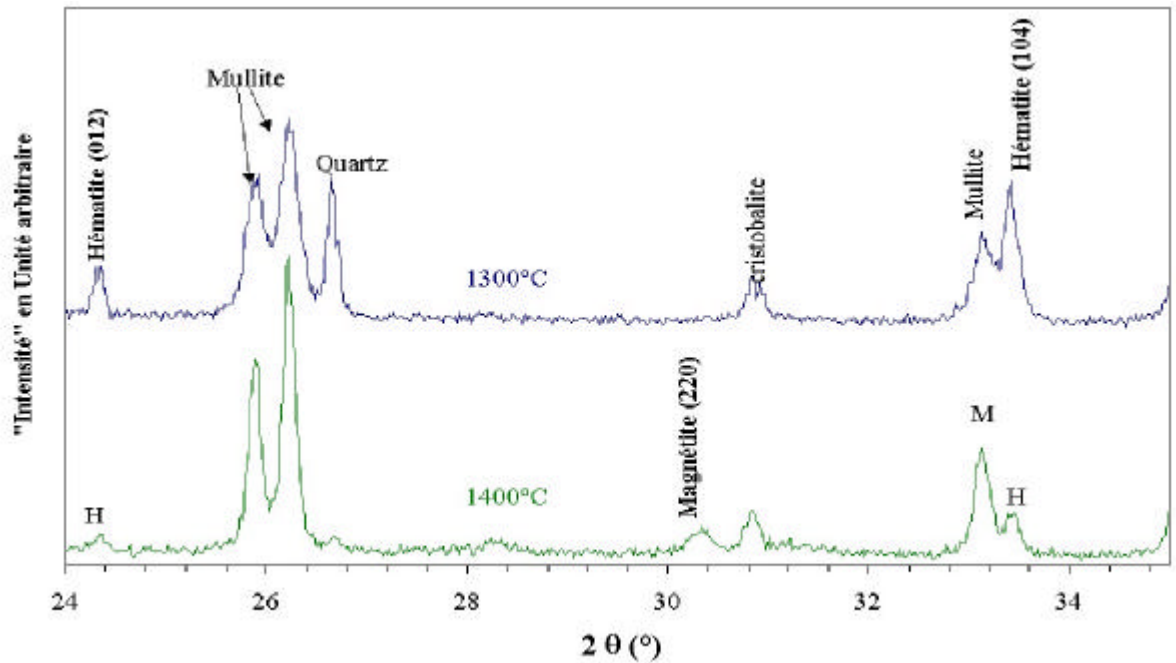


Figure IV-16 : Diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons KF + 11,06 % Fe₂O₃ traités sous air statique, à la vitesse de 3°C/min jusqu'à 1300 ou 1400°C puis refroidis

A 1300 °C, seules des raies de l'hématite ((012) et (104)), du quartz, de la cristobalite et de la mullite sont détectées. Après traitement jusqu'à 1400°C, on constate, d'une part, une diminution de l'intensité des raies de l'hématite et l'apparition de la raie (220) de la magnétite et, d'autre part, que le quartz a presque disparu, que la cristobalite a peu évolué, et que les raies de la mullite se sont affinées.

La réduction de Fe₂O₃ en Fe₃O₄, observée à l'air entre 1300 et 1400°C, est en accord avec le diagramme de phases proposé par Muan³¹ pour le système FeO-Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ (figure IV-17). En effet, selon cet auteur, sous $p_{O_2} = 0,2 \cdot 10^5$ Pa, la silice et la mullite coexistent à l'équilibre avec Fe₃O₄. L'eutectique ternaire correspondant à la jonction des trois zones de dépôt intervient à 1380°C. Il est à noter que le même auteur a observé l'existence d'un eutectique ternaire à 1390°C, impliquant lui Fe₂O₃, SiO₂ et la mullite. Dans les conditions expérimentales décrites ici, ce dernier eutectique pourrait intervenir au chauffage au contact entre grains d'hématite, non encore réduit, de silice et de la mullite.

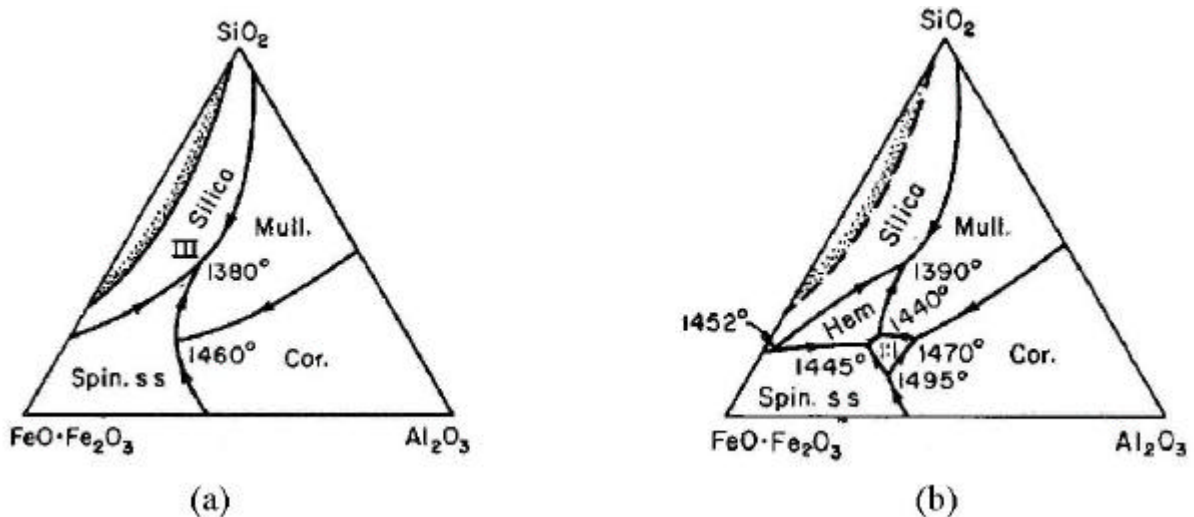


Figure IV-17 : Diagramme de phases du système FeO·Fe₂O₃-Al₂O₃-SiO₂ pour (a) p_{O2} = 0,2.10⁵ Pa ; (b) p_{O2} = 10⁵ Pa ³¹

La bonne adéquation entre les températures estimées par Muan³² pour les eutectiques à p_{O2} = 0,2.10⁵ Pa (Fe₃O₄) et p_{O2} = 10⁵Pa (Fe₂O₃) et les valeurs caractéristiques des deux phénomènes exothermiques observés vers 1400°C (tableau IV-8) conduit à penser que le premier liquide qui apparaît au chauffage des kaolins enrichis en fer intervient au contact entre les grains de silice, de mullite et de magnétite ; le second phénomène de fusion impliquant l'hématite résiduelle.

Le fait de former une phase liquide à plusieurs conséquences :

- (i) le quartz se dissout ;
- (ii) le liquide favorisant les interactions avec les autres minéraux, notamment pour les produits issus de KF (moins riches en kaolinite), le comportement au refroidissement devient alors différent de celui observé pendant la montée en température (figure IV-15).

E. EVOLUTION DE LA MICROSTRUCTURE PENDANT LE TRAITEMENT THERMIQUE A HAUTE TEMPERATURE

Afin de caractériser l'influence des ions fer ajoutés sur l'évolution, pendant le traitement thermique, de la microstructure des produits issus des kaolins, des échantillons traités aux températures indiquées sur la courbe de la figure IV-18 ont été observés à l'aide du microscope électronique à balayage (MEB).

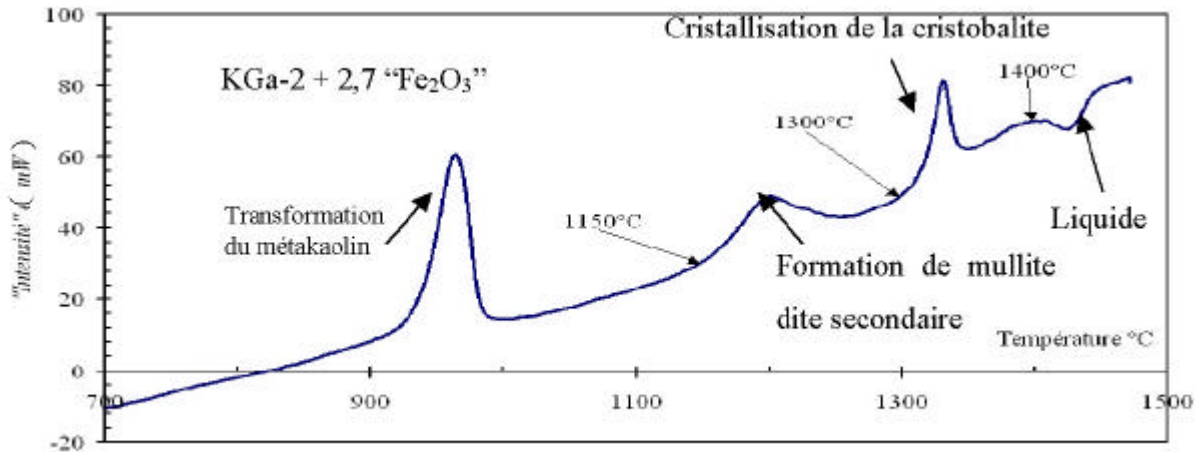


Figure IV-18 : Courbe d'analyse thermique (DSC) situant les températures de traitement des échantillons observés au MEB par rapport aux différents phénomènes thermiques intervenant pendant un chauffage à 3°C/min sous air (échantillon KGa-2 + 2,7% Fe₂O₃)

E.1 PREPARATION DES ECHANTILLONS

Des cylindres pressés d'échantillons de kaolins KGa-1b et KGa-2 « purs » ou enrichis en fer ont été portés, à 3°C/min sous air statique, jusqu'aux températures indiquées sur la figure IV-18. Après un palier de 6 minutes, ils ont été refroidis à la vitesse naturelle du four. Les céramiques ont ensuite été polies à l'aide de pâte diamantée et attaquées à chaud pendant 30 s par une solution d'acide fluorhydrique concentré, afin d'éliminer les phases riches en silice (amorphe ou cristallisée) et de révéler la forme des cristaux de mullite formés.

E.2 RESULTATS

Des images représentatives des microstructures des différents échantillons sont présentées aux figures IV-19 et IV-20.

KGa-2

KGa-2 + 2,7 "Fe₂O₃"

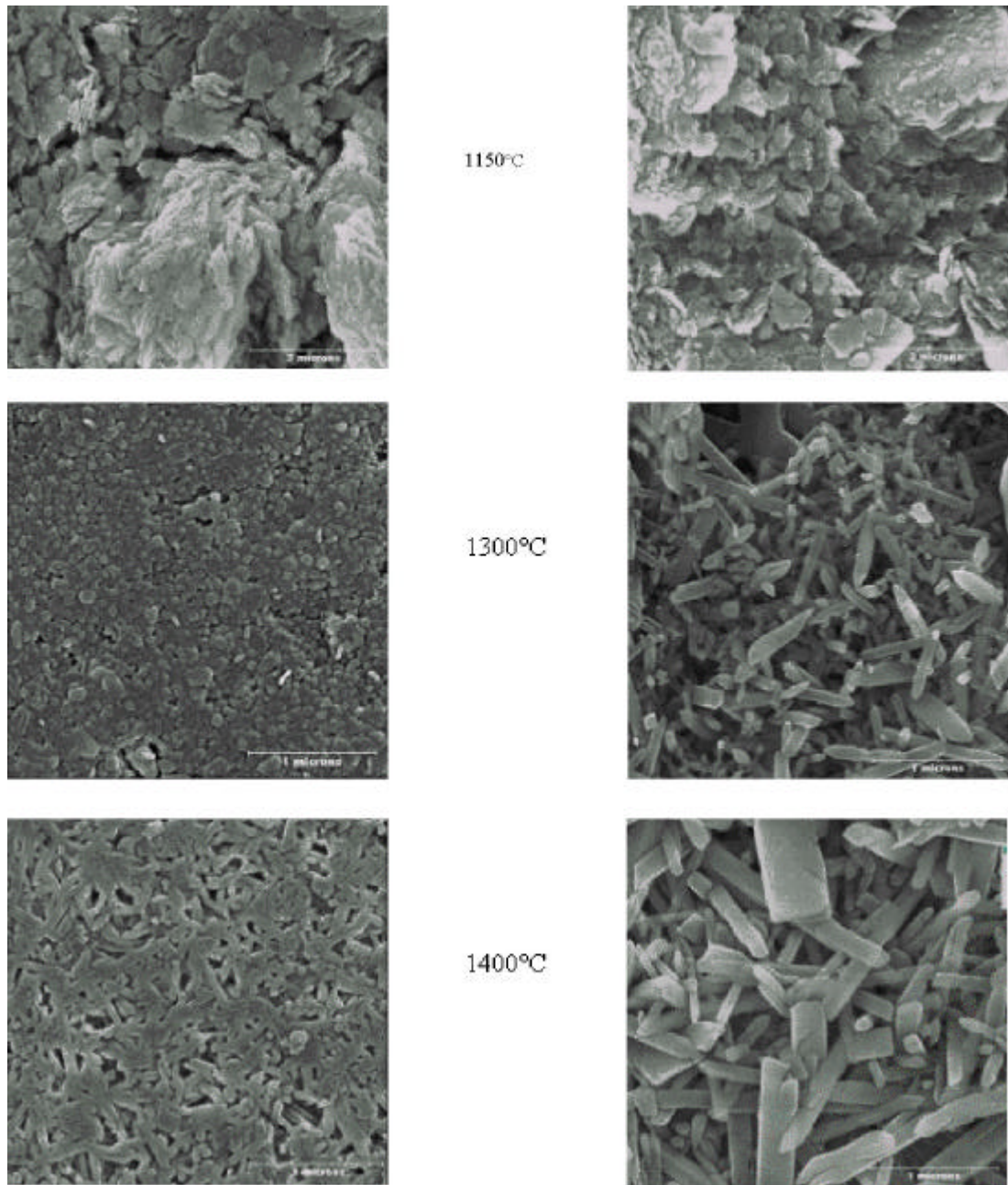
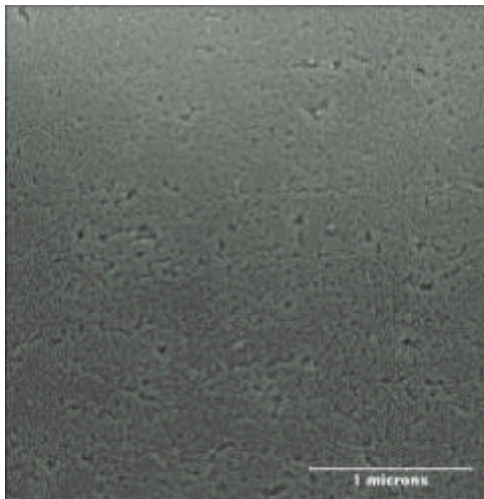


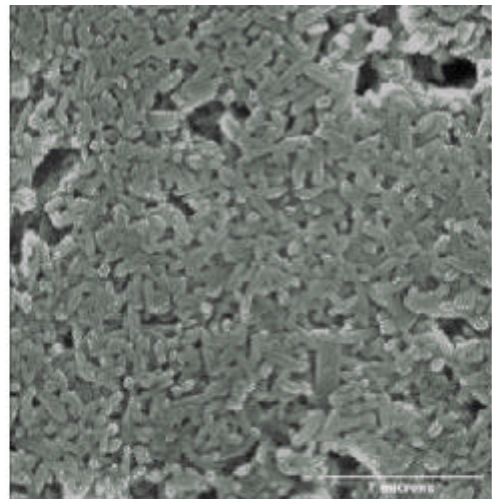
Figure IV-19 : Influence des ions Fe ajoutés sur la microstructure des échantillons à base de KGa-2 traités jusqu'à 1150, 1300 et 1400°C (électrons secondaires)

A 1150°C, il n'est pas possible de discerner la forme des cristaux de mullite. Ils sont probablement de petites tailles et entourés d'une importante quantité de phase amorphe non attaquée par HF. Il s'agit là d'une situation habituelle pour la mullite primaire^{12, 16, 32}.

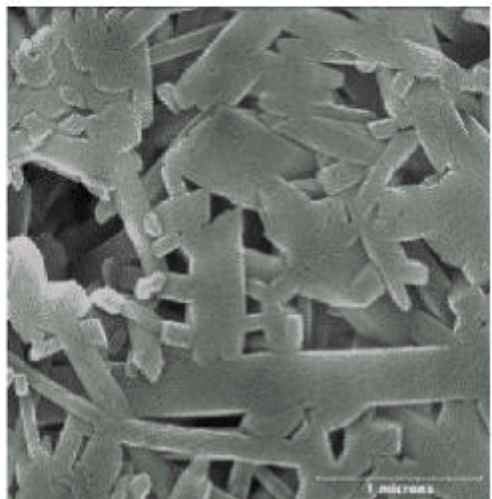
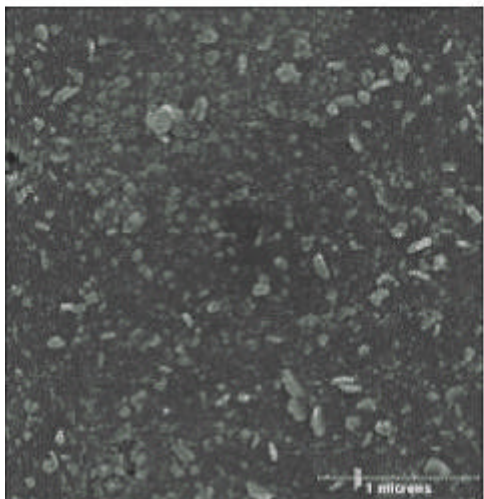
KGa-1b



KGa-1b + 3,99 % "Fe₂O₃"



1300°C



1400°C

Figure IV-20 : Influence des ions Fe ajoutés sur la microstructure des échantillons à base de KGa-1b traités jusqu'à 1300 et 1400°C (électrons secondaires)

A 1300°C, les kaolins non enrichis en fer présentent une microstructure dense constituée de grains de petite taille. La présence des ions fer ajoutés favorise le grossissement des grains de mullite ; ce résultat est en accord avec ceux de Jonhson et Pask⁵. Après traitement à 1300°C, les cristaux sont toujours plus gros au sein des échantillons issus du kaolin KGa-2.

Le passage de 1300 à 1400°C ne fait qu'amplifier les phénomènes précédents. La présence des ions fer conduit alors à des cristaux de mullite de forme très anisotropiques et de grandes tailles.

F. COMPORTEMENT HAUTE TEMPERATURE DES ARGILES DE CÔTE D'IVOIRE

Le comportement haute température des argiles de Côte d'Ivoire G4 et G10 (leurs caractéristiques sont présentées dans le paragraphe A.2 du chapitre 2) a été suivi par analyse thermique et dilatométrique jusqu'à 1500°C. Le tableau IV-9 présente les températures de formation de la mullite secondaire et de la cristobalite ainsi que les chaleurs dégagées au cours des deux phénomènes exothermiques associés.

ÉCHANTILLON	Température du sommet du pic		Chaleur dégagée (J/g de kaolinite)	
	Mullite secondaire	Cristobalite	Mullite secondaire	Cristobalite
G4 (0,97 % Fe ₂ O ₃)	1222	1303	22	15
G10 (1,71 % Fe ₂ O ₃)	1188	1259	19	9
KGa-2 (1,13%Fe ₂ O ₃)	1229	1329	30	23

Tableau IV-9 : Température du sommet des pics associés aux formations de la mullite secondaire et de la cristobalite pour les échantillons d'argile de Côte d'Ivoire et de kaolin KGa-2 et chaleurs dégagées correspondantes (traitement à 3°C/min sous air)

L'évolution de la température de formation de la mullite secondaire est conforme aux observations réalisées sur les produits modèles. Elle est plus faible pour l'argile G10, plus riche en Fe₂O₃. Toutefois la chaleur dégagée par gramme de kaolinite pendant ce phénomène est significativement plus faible pour les produits ivoiriens. Les oxydes alcalins K₂O et Na₂O représentent 0,71 et 0,65 % en masse de G4 et G10, respectivement. La présence de ces ions, connus pour diminuer la viscosité dans les phases amorphes et favoriser la diffusion en leur sein, pourrait être à l'origine de la diminution de chaleur pendant la formation de la mullite secondaire ou de la cristobalite. Une partie de chacune de ces deux phases se formerait progressivement au cours du chauffage par un processus diffusionnel, sans dégagement de chaleur détectable.

L'influence des ions K⁺ et Na⁺ est manifeste sur la densification des produits qui, à teneur en fer équivalente, commence à beaucoup plus basse température et est considérablement plus rapide pour les produits ivoiriens (figure IV-21).

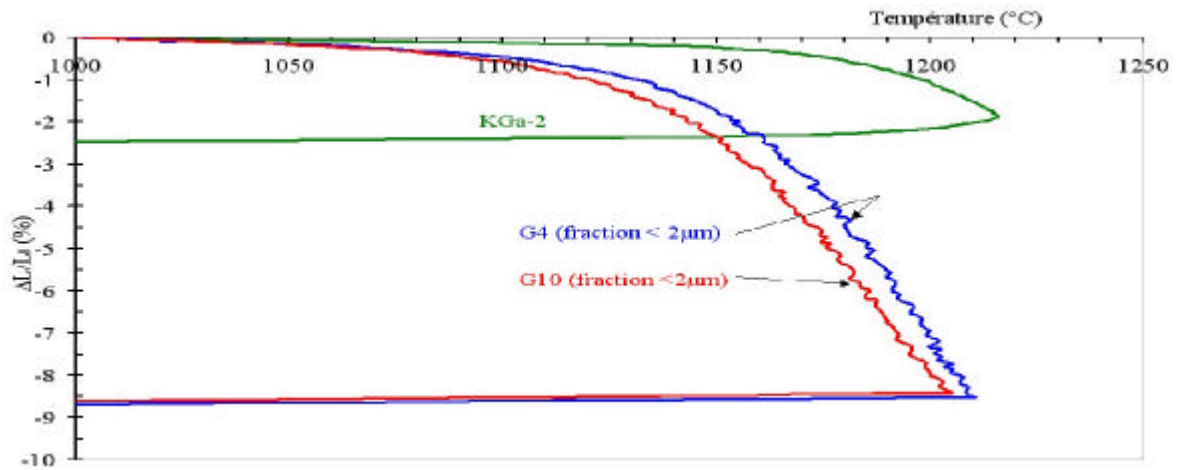


Figure IV-21 : Variation dimensionnelle entre 1000 et 1210°C d'un échantillon de KGa-2 et d'échantillons de la fraction argileuse (<2µm) issue des argiles G4, G10 (longueur de référence (L0) = longueur de chaque échantillon à 1000°C ; montée en température à 3°C/min sous air)

CONCLUSION

Le comportement des kaolins de référence entre 980 et 1400°C peut être interprété comme le résultat d'une évolution séparée des deux types de domaines amorphes, issus de la démixtion du métakaolin (observée vers 980°C). Les phénomènes observés, en l'absence d'ions fer ajoutés, sont compatibles avec l'intervention successive des transformations suivantes :

- (i) métakaolin $\xrightarrow[\text{démixtion}]{T \cong 980^\circ\text{C}}$ domaine amorphe 1 + domaine amorphe 2
(généralement riche en Al) (riche en Si)
- (ii) domaine amorphe 1 $\xrightarrow[\text{(diffusion)}]{T \geq 980^\circ\text{C}}$ phase structure spinelle
- (iii) phase structure spinelle $\xrightarrow[\text{(diffusion)}]{T < 1200^\circ\text{C}}$ mullite (dite primaire) + silice amorphe
- (iv) domaine amorphe 1 $\xrightarrow[\text{(diffusion)}]{T < 1300^\circ\text{C}}$ mullite (dite primaire) + silice amorphe
- (v) domaine amorphe 2 $\xrightarrow[\text{(transformation)}]{1225 \leq T \leq 1275^\circ\text{C}}$ mullite (dite secondaire) + silice amorphe
- (vi) silice amorphe $\xrightarrow[\text{(transformation)}]{1325 \leq T \leq 1450^\circ\text{C}}$ cristobalite

Après diffusion dans les plaquettes de métakaolin, les ions fer ajoutés agissent sur chacune des étapes précédentes. Ils permettent la transformation de la phase de structure spinelle en mullite primaire à plus basse température et accélèrent la mullitisation des domaines amorphes riches en aluminium. Ils contribuent aussi à abaisser les températures de formation de la mullite secondaire dans les domaines riches en silice et de transformation de la silice amorphe en cristobalite. La présence des ions fer dans les domaines amorphes contribue donc à accélérer les phénomènes diffusionnels et à abaisser les températures où interviennent les brusques cristallisations. Les ions Fe^{3+} favorisent aussi la densification des produits issus des kaolins, probablement en diminuant la viscosité des flux impliqués. Ces effets pourraient être corrélés au fait que les liaisons Fe-O présentent un caractère plus ionique que Al-O et, à fortiori, que Si-O.

Les ions Fe^{3+} , en favorisant la formation d'une plus grande quantité de mullite et une densification à plus basse température, permettent d'augmenter très fortement le module d'Young apparent des produits au-dessous de 1230°C (x 2,5 à 1200°C). Ceci constitue à priori un atout pour les argiles de Côte d'Ivoire, dont la majeure partie d'entre elles est riche en Fe^{3+} . Les études réalisées sur deux argiles kaolinitiques ivoiriennes, assez pauvres en fer, ont montré que leur comportement était aussi très fortement influencé par la présence de petites quantités d'autres impuretés, telles que les alcalins.

A plus haute température, le fer devient une impureté indésirable. En effet, au-dessus de 1300°C , il favorise la croissance des grains de mullite, affectant ainsi les propriétés mécaniques des pièces produites, et, il génère, à partir de 1380°C , un liquide ternaire Al_2O_3 - SiO_2 - Fe_2O_3 ou Fe_3O_4 qui peut entraîner une déformation des pièces au cours de la cuisson.

BIBLIOGRAPHIE

1 Pask J. A., Tomsia A. P., Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite, J. Am. Ceram. Soc., 74, 67-73 (1991)

2 Sainz M. A., Serrano F.J., Amigo J.M., Bastida J., Caballero A., XRD microstructural analysis of mullite obtained from kaolinite-alumina mixture, J. Eur. Ceram. Soc., 20, 403-412 (2000)

3 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, 2519-2525 (2000)

- 4 Johnson M. S., Pask A. J., Moya J. S., Influence of impurities on high-temperature reactions of kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 65, 31-35 (1982)
- 5 Johnson M. S., Pask A. J., Role of impurities on formation of mullite from kaolinite and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, *Ceram. Bull.*, 61, 838-842 (1982)
- 6 Prabhakaram P., Exchangeable cations and the high-temperature reactions of kaolinite, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 67, 105-124 (1968)
- 7 Tripathi H. S., Banerjee G., Synthesis, and mechanical properties of mullite developed from beach sand sillimanite : effect of Fe_2O_3 , *Trans. Indian Ceram. Soc.*, 57, 137-140 (1998)
- 8 Rodrigo P D. D., Contribution à l'étude du frittage-réaction de céramiques à base mullite, Thèse de l'Université de Limoges, n° d'ordre : 12 (1986)
- 9 Brown I. W. M., Mackenzie K. J. D., Bowden M. E., Meinhold R. H., Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al solid state nuclear resonance : II, high temperature transformations of metakaolin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 298-301 (1985)
- 10 Percival H. J., Duncan J. F., Foster P. K., Interpretation of the kaolinite reaction sequence from infrared absorption spectra, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 57-61 (1974)
- 11 Chakravorty A. K., Ghosh D. K., Reexamination of the kaolinite to mullite reaction series, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 170-73 (1978)
- 12 Brindley G. W., Nakahira M., The kaolinite-mullite reaction series :
 - I, a survey of outstanding problems, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 311-314 (1959)
 - III, The high temperature phases, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 319-24 (1959)
- 13 Okada K., Otsuka N., Oosaka J., Characterisation of spinel phase formed in the kaolinite-mullite thermal sequence, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C251-C253 (1986)

- 14 Mazumdar S., Mukherjee B., Structural characterization of the spinel phase in the kaolinite-mullite reaction series through lattice energy, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 57-61 (1974)
- 15 Lee S., Kim Y. J., Moon H.-S., Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2841-48 (1999)
- 16 Lee W. E., Iqbal Y., Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2583-2586 (2001)
- 17 Liu K.-C., Thomas G., Caballero A., Moya J. S., De Aza S., Mullite formation in kaolinite- α , alumina, *Acta Metall. Mater.*, 42, 489-495 (1994)
- 18 Brownell W. E., Subsolidus relations between mullite and iron oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 226-230 (1958)
- 19 Murthy M. K., Hummel F. A., X-ray study of the solution of TiO_2 , Fe_2O_3 and Cr_2O_3 in mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 267-273 (1960)
- 20 Brindley G.W., Brown G., Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, *Mineralogical Soc.*, 411-436 (1980)
- 21 Smith K. D., Evaluation of the detectability and quantification of respirable crystalline silica by X-ray powder diffraction methods, *Powder Diffraction*, 12, 200-227 (1997)
- 22 Castellein O., Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide, Thèse de l'Université de Limoges (2000).
- 23 Suasmoro S., Smith D.S., Lejeune M., Huger M., Gault C., High temperature ultrasonic characterisation of intrinsic and microstructural changes in ceramic $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, *J. Mater. Res.*, 7, 1629-1635 (1992)

- 24 Baudson H., Debucquoy F., Huger M., Gault C., Rigaud M., Ultrasonic measurement of MgO/C refractories Young's modulus at high temperature, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 19, 1895-1901 (1999)
- 25 Papadakis E. P., Fowler K. A., Lynnworth L.C., Ultrasonic measurements of Young's modulus and extensional wave attenuation in refractory metal wires at elevated temperature with application to ultrasonic thermometry, *J. Appl. Phys.*, 45, 2409-2420 (1974).
- 26 Urbain G., Cambier F., Deletter M., Anseau M., R., Viscosity of silicate melts, *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, 80, 139-141 (1981)
- 27 Schüller K. H., Reactions between mullite and glassy phase in porcelains, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 63, 102-117 (1964)
- 28 Schüller K. H., Process mineralogy of ceramic materials, chap.1 Edited by W Baumgart. Ferdinand Enke, Stuttgart, Germany, 1984
- 29 Lundin S. T., Studies on triaxial whiteware bodies (Almquist and Wiksell : Stockholm, 1959)
- 30 Aksay I. A., Pask J. A., Stable and metastable equilibria in the system $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, *J. Am. Ceram. Soc.*, 58, 507-512 (1975)
- 31 Muan A., System $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ with change in O_2 pressure, *J. Am. Ceram. Soc.*, 40, 428 (1957)
- 32 Khor K. A., Li Y., Crystallisation behaviors in the plasma-spheroidized alumina/zircon mixtures, *Mat. Letters*, 48, 57-63 (2001)
- 33 Sei J, Etude de matériaux de dimensionnalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire, Thèse de l'Université de Montpellier II, 1998

Chapitre V : INFLUENCE DE LA TENEUR EN FER SUR LA STRUCTURE DE LA MULLITE FORMEE

Le minéral mullite, de composition $Al_2(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}$ et de groupe d'espace Pbam, a un domaine de composition s'étendant de $0,2 < x < 0,9^{1,2,3}$. Pour satisfaire à ces variations de compositions, la structure de la mullite tolère des modifications d'occupation et de position de certains des sites octaédriques et/ou oxygène. La structure « moyenne » représentée sur la figure V-1 se caractérise par une maille orthorhombique et des paramètres $a = 0,75\text{nm}$, $b = 0,77\text{ nm}$ et $c = 0,29\text{ nm}^4$.

Elle se caractérise, tout comme la sillimanite par la présence, parallèlement à l'axe [001], de colonnes d'octaèdres AlO_6 liés entre eux par leurs sommets. A la côte $z=1/2$ de chaque unité structurale, les colonnes d'octaèdres sont reliées entre elles par des assemblages de tétraèdres occupés par des atomes de Si et Al. Ces tétraèdres forment des doubles chaînes alignées parallèles à l'axe [001] dont l'agencement, représenté schématiquement sur la figure V-2, permet de distinguer deux types de sites tétraédriques, notés T et T*. La première position (T) est dans un environnement régulier, alors que le tétraèdre qui entoure la seconde (T*) est déformé en raison de la présence d'un atome d'oxygène Oc^* commun à trois tétraèdres.

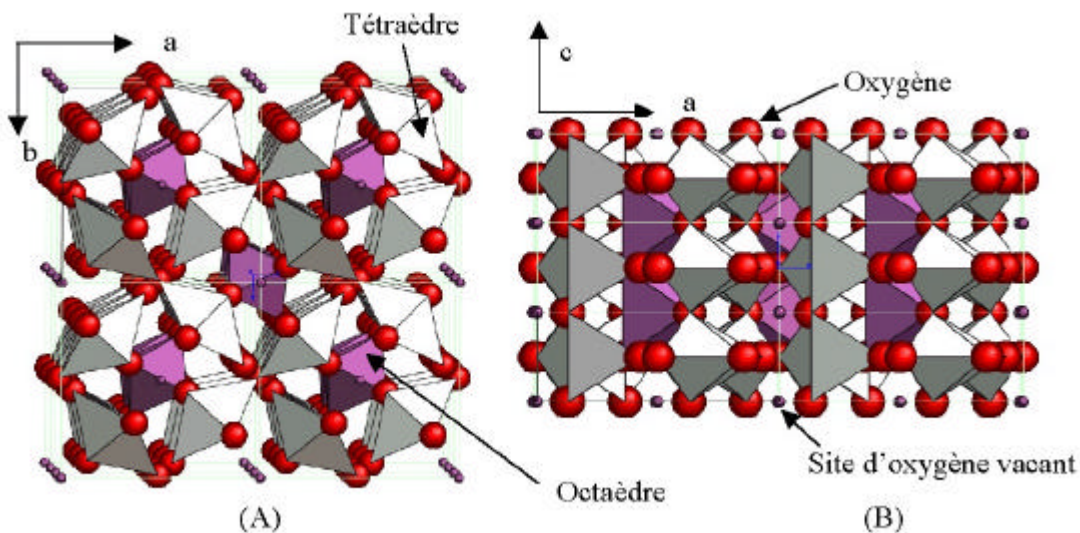


Figure V-1 : Structure idéale de la mullite vue (A) parallèlement à l'axe [001], (B) à l'axe [010]

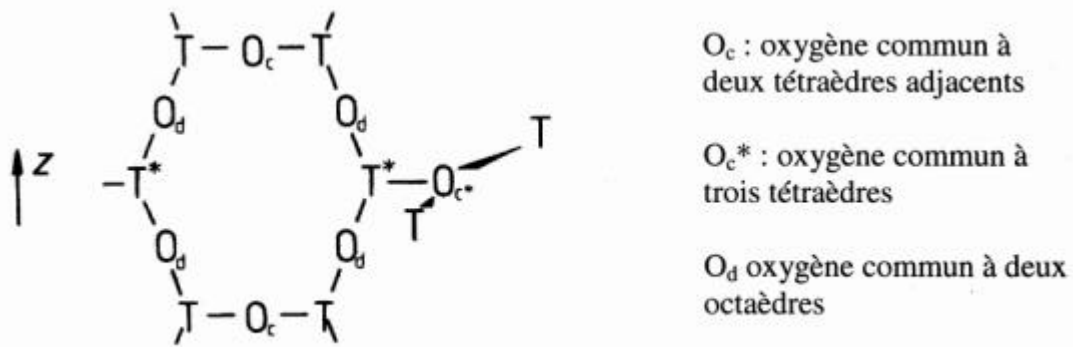


Figure V-2 : Représentation schématique de l'agencement des tétraèdres au sein de la structure idéale de la mullite (les octaèdres étant omis par soucis de la clarté) ⁴

Les différentes distances interatomiques et les angles entre liaisons sont reportés dans le tableau V-1⁴.

Distances (nm)			Angles (°)		
Site Al					
Al- O_{ab}	[4]	0,18936	O_{ab} -Al- O_{ab}	[4]	99,31
Al- O_d	[2]	0,19366	O_{ab} -Al- O_{ab}	[2]	180,0
			O_{ab} -Al- O_d	[8]	90,34
			O_d -Al- O_d	[1]	180,0
Site T					
T- O_{ab}	[1]	0,17102	O_{ab} -T- O_c	[1]	111,15
T- O_c	[1]	0,16676	O_{ab} -T- O_d	[2]	106,66
T- O_d	[2]	0,17273	O_c -T- O_d	[2]	109,50
			O_d -T- O_d	[1]	113,34
Site T*					
T*- O_{ab}	[1]	0,18166	O_{ab} -T*- O_c	[1]	106,21
T*- O_c	[1]	0,18522	O_{ab} -T*- O_d	[2]	100,37
T*- O_d	[2]	0,17727	O_c -T*- O_d	[2]	118,68
			O_d -T*- O_d	[1]	109,01

O_{ab} : oxygène du plan médian horizontal des octaèdres

Tableau V-1 : Distances interatomiques et angles entre les différentes liaisons dans la structure de la mullite. [n] indique le nombre de liaisons de longueur ou d'angle identiques

Cette structure peut incorporer de nombreux type de cations, tels que Ti^{4+} , P^{5+} , Cr^{3+} et Fe^{3+} ^{1,2,5,6,7,8,9}. Des taux de substitution élevés ont pu être observés ; ainsi la substitution de Cr^{3+} à Al^{3+} permet de dissoudre jusqu'à 11,5 % en masse de Cr_2O_3 ² et celle de Fe^{3+} à Al^{3+} et Si^{4+} jusqu'à 12 % en masse de Fe_2O_3 ⁶.

Les études relatives à la substitution ont généralement été réalisées à partir de mélanges obtenus par procédé sol-gel^{1,10}. Même si les propriétés des céramiques silico-alumineuses peuvent être considérablement modifiées par la présence dans le réseau de la mullite des ions Fe^{3+} apportés par les matières premières, très peu d'études ont été consacrées à l'incorporation du fer dans la mullite obtenue à partir de métakaolin.

Nous proposons dans ce chapitre d'aborder cet aspect en étudiant l'influence des atomes de fer présents au sein des produits dérivés du métakaolin sur la structure de la mullite formée à 1250°C.

A. NATURE DES SITES OCCUPES PAR Fe^{3+} DANS LA STRUCTURE DE LA MULLITE

La forme la plus connue de la mullite obtenue par réaction à l'état solide, est la mullite dite 3 : 2, correspondant à $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ($x = 0,25$)¹¹. Dans cette mullite, le fer (Fe^{3+}) se substitue le plus souvent à Al^{3+} pour conclure à un composé dont la formule est $Al_{4,5-y}Fe_ySi_{1,5}O_{9,75}$ ¹⁰. Al^{3+} occupant à la fois des sites octaédriques et tétraédriques, une répartition du fer dans chacun de ces sites peut être envisagée. La formule développée de la mullite devient alors : $[Al_{z_1}Fe_{z_1}]^{VI}[Al_{(2,5-y)-z_2}Fe_{z_2}Si_{1,5}]^{IV}O_{9,75}$ avec $z_1 + z_2 = y$.

Les rayons ioniques effectifs des cations Fe^{3+} et Al^{3+} déterminés en considérant le rayon de l'ion O^{2-} comme égal à 0,140nm, sont reportés ci-dessous pour les deux types d'environnement :

Site	Al^{3+}	Fe^{3+}
Octaédrique	0,053 nm	0,055 nm
Tétraédrique	0,039 nm	0,049 nm

Il est à noter que les calculs effectués à partir de la même hypothèse pour les distances Al-O et T*-O, reportées dans le tableau V-1, conduisent à des rayons maximums de cation de l'ordre de 0,050 nm en position octaédrique et de l'ordre de 0,041 nm en site tétraédrique (la position T est encore plus petite \cong 0,031nm). La comparaison de ces valeurs avec les rayons ioniques effectifs rapportés pour le fer montre que la substitution de Al^{3+} par Fe^{3+} est bien plus probable en site octaédrique qu'en position T*, où elle devrait entraîner une forte déformation du tétraèdre. Cette hypothèse est confortée par le fait que les ions Fe^{3+} ont toujours été détectés en site octaédrique dans la mullite obtenue par réaction à l'état

solide^{8,9,12}. Lors de l'étude structurale qui va suivre, nous considérons donc principalement ce type d'environnement pour les ions Fe³⁺.

B. PRESENTATION DE LA METHODE D'ANALYSE UTILISEE

B.1 GENERALITES SUR LA METHODE D'AFFINEMENT DE RIETVELD

L'affinement de Rietveld est une méthode d'analyse globale du diagramme de diffraction des rayons X. Elle consiste à corréliser les variations de position des raies et celles de leur intensité. En effet, l'intensité diffractée I_{hkl} , qui est proportionnelle au carré du module du facteur de structure, est liée à la position et à la nature des atomes.

$$I_{hkl} = I_0 r_e^2 \frac{\sum n_{hkl}}{V_c^2} |F_{hk}|^2 A D dV * f(\theta, 2\theta)$$

Avec

F_{hkl} = facteur de structure ;

θ = angle de diffraction ;

λ = longueur d'onde du faisceau incident ;

n_{hkl} = indice de diffraction ;

A = facteur d'absorption (son expression dépend de la géométrie du montage de diffraction) ;

D : facteur de Debye ($D < 1$) ;

r_e : rayon de l'électron ;

I_0 : intensité du faisceau incident ;

V_c : volume de la maille ;

dV : volume de l'échantillon.

A partir de la composition chimique de la phase étudiée et de son groupe spatial, il est ainsi possible de calculer la valeur de l'intensité intégrée de chaque raie définie. Chaque variation de la position d'un atome, du taux d'occupation d'un site ou d'un coefficient d'agitation thermique peut modifier l'intensité intégrée de plusieurs raies.

Dans un affinement de Rietveld, les intensités intégrées des pics des diffractions de rayons X sont simulées en faisant varier légèrement la position des atomes, les taux d'occupation et les facteurs d'agitation thermique. Chaque point du diagramme de diffraction est considéré et l'affinement consiste à minimiser l'expression : $R = \sum W_i (y_i^{calc} - y_i^{obs})^2$

où

y_i^{obs} représente l'intensité observée pour l'angle i et $y_i^{calc} = y_{ib} + \sum_{k=i}^{k=n} G_{ik} I_k$ est l'intensité calculée pour le même angle de diffraction. Dans cette dernière expression y_b est l'intensité du fond continu, G_k la fonction décrivant le profil des raies et k_1, k_2, \dots, k_n les réflexions contribuant à l'intensité pour l'angle i .

L'intensité du fond continu peut être déterminé à partir d'une interpolation linéaire entre les points sélectionnés entre les pics de diffraction ou par une interpolation polynomiale portant sur l'ensemble du diagramme.

Dans le cadre de notre travail, le programme Fullprof 2000¹³ a été utilisé.

B.2 TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus en utilisant un diffractomètre D5000 Diffraktometer de la société Siemens équipé d'un montage de Bragg-Brentano. Il s'agit d'un dispositif qui fonctionne à focalisation approchée et pour lequel la distance échantillon détecteur est constante quel que soit l'angle de diffraction θ . Le lieu des points de focalisation est donc un cercle centré sur l'échantillon. Ces cercles de focalisation, de diamètre différent pour chaque angle θ , sont toujours tangents à l'échantillon et ont en commun un point S (Figure V-4).

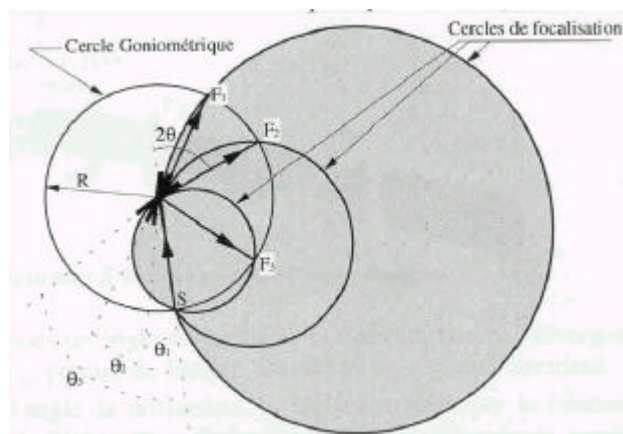


Figure V-4 : Principe des montages de Bragg-Brentano

Deux types de diffractomètre permettent de faire varier l'angle θ entre le faisceau de rayons X incident et la surface de l'échantillon :

- les diffractomètres θ, θ , où l'échantillon est fixe et où la source et le détecteur se déplacent simultanément en sens inverse sur un cercle goniométrique à la vitesse $\dot{\theta}$.

- les diffractomètres θ , 2θ , pour lesquels, la source étant fixe, c'est alors l'échantillon qui tourne sur lui-même à la vitesse $\dot{\theta}$. Le détecteur se déplace alors à la vitesse $2\dot{\theta}$ sur un cercle centré sur cet échantillon.

Le diffractomètre θ , 2θ utilisé dans ce travail est équipé d'une anticathode de cuivre ($K\alpha = 0,15406 \text{ nm}$), d'un filtre de graphite et de fentes F1, F2 et F3 qui permettent de limiter la dispersion spectrale des faisceaux enregistrés par le détecteur (figure V-4).

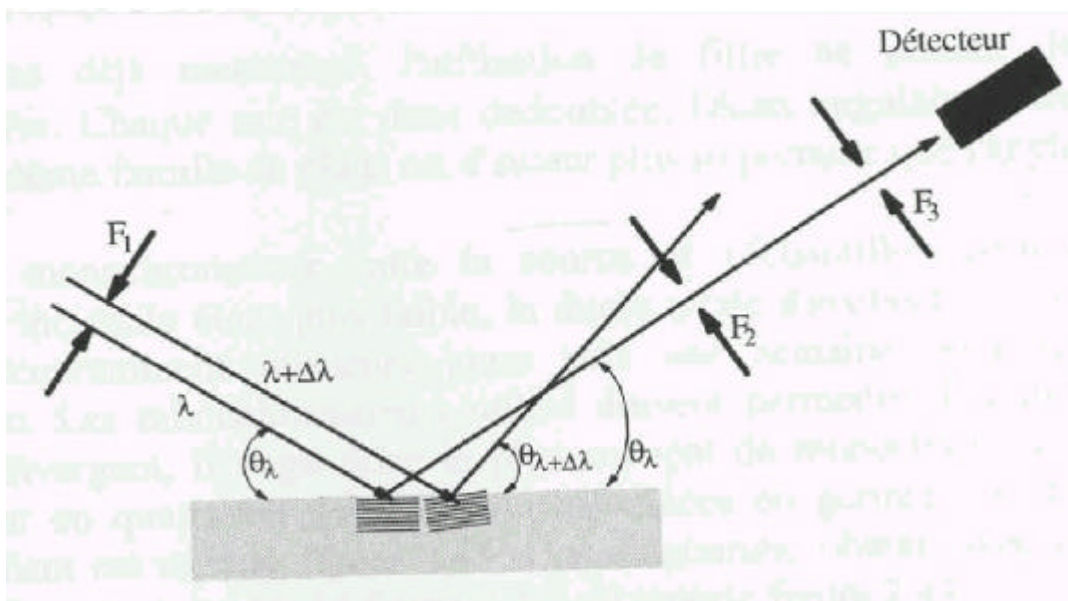


Figure V-4 : Illustration du rôle des fentes

Dans ce type de montage, le volume irradié est constant. En revanche, la profondeur d'analyse varie avec l'angle de diffraction. L'échantillon doit donc être très homogène en fonction de l'épaisseur.

B.3 MISE EN ŒUVRE

Des échantillons pulvérulents de kaolins KGa-1b et KGa-2 enrichis en fer ont été portés sous air statique à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1250°C , maintenus 12 h à cette température, puis refroidis à une vitesse imposée par le refroidissement naturel du four. Ces conditions permettent une mullitisation complète de l'échantillon, les poudres ont été analysées par diffraction des rayons X. Le temps de pose était de 13 heures pour un intervalle angulaire 2θ compris entre 10° et 80° (pas de $0,02^\circ$).

B.4 LES PHASES PRESENTES

B.4.1 Nature

L'affinement par la méthode de Rietveld, suppose une identification préalable des phases qui composent le matériau. Après 12 heures de traitement à 1250°C, les échantillons non enrichis en fer contiennent, en plus d'une éventuelle phase amorphe, principalement de la mullite et de la cristobalite. Des traces d'anatase, de rutile et de quartz sont aussi détectées. En présence des ions fer ajoutés, les raies de l'anatase et du rutile disparaissent au profit de celles de la pseudo-brookite (Fe_2TiO_5). Celles du quartz diminuent d'intensité. De plus, des diffractions caractéristiques de l'hématite apparaissent ; leur intensité augmente avec le taux de fer.

L'anatase est connue pour se transformer en rutile à une température qui varie entre 400°C et 1200°C, selon la granulométrie, l'histoire et la nature des impuretés¹⁴. Elle intervient selon un mécanisme complexe qui inclut la coalescence des cristallites et la réaction aux contacts entre grains¹⁵. Après 12 heures de traitement à 1250°C, cette transformation est encore incomplète au sein des produits issus des kaolins KGa-1b et KGa-2. La dispersion des particules d'anatase au sein du phyllosilicate inhiberait partiellement la transformation en rutile en isolant les grains de TiO_2 ¹⁶.

En présence de Fe^{3+} , TiO_2 réagit avec Fe_2O_3 pour former la pseudo-brookite (Fe_2TiO_5), en accord avec le diagramme de phases TiO_2 - FeO - Fe_2O_3 , qui indique l'existence d'une large zone de coexistence des phases rutile et pseudo-brookite¹⁷.

B.4.2 Analyse semi-quantitative des phases présentes

La quantité de mullite présente au sein des matériaux après 12 h de traitement à 1250°C a été estimée en utilisant la méthode dosage par diffraction des rayons X décrite au paragraphe B1.1.2 du chapitre 4. Pour ce faire les diagrammes ont été réalisés en ajoutant au produit 20 % en masse de NiO. Les résultats de cette analyse semi-quantitative sont reportés dans le tableau V-2.

	Fe ₂ O ₃ ajouté (% massique)	Fe ₂ O ₃ total (%)	Mullite
KGa-1b	+ 0	0,21	64
	+ 3,99	4,20	65
	+ 7,44	7,65	63
KGa-2	+ 0	1,13	64
	+ 2,70	3,83	63
	+ 7,69	8,82	60

Tableau V-2 : Pourcentage massique de mullite présente au sein des échantillons à base de kaolins KGa-1b et KGa-2 après 12 h de traitement à 1250°C.

Une estimation de la quantité de chacune des autres phases a été réalisée (tableau V-3), sur la base des hypothèses suivantes :

- le titane n'est présent que dans le rutile, la pseudo-brookite et l'anatase ;
- le rapport entre les quantités de rutile et d'anatase est le même que celui entre les surfaces des pics de diffraction de leurs raies les plus intenses ;
- la silicium non combiné dans la mullite est présent sous forme de cristobalite et de phase amorphe ;
- la phase amorphe n'est constituée que de silice ;
- Le fer est en substitution dans la mullite ou sous forme de pseudo-brookite et d'hématite.

Les résultats des calculs réalisés à partir de ces hypothèses et des compositions chimiques des kaolins déshydroxylés sont présentés dans le tableau V-3.

	Fe ₂ O ₃ ajouté (% massique)	Fe ₂ O ₃ total (% massique)	Cristobalite, quartz et silice amorphe (SiO ₂)	Rutile (TiO ₂)	Anatase (TiO ₂)	Pseudo- Brookite (Fe ₂ TiO ₅)	Hématite (Fe ₂ O ₃)
KGa-1b	+ 0	0,2	33	1,1	0,5	0	0
	+ 3,99	4,2	31	< 0,5	< 0,5	2,3	1
	+ 7,44	7,7	29	0	0	4,4	3
KGa-2	+ 0	1,1	33	0,7	1,7	0	0
	+ 2,70	3,8	32	< 0,5	< 0,5	2,6	1
	+ 7,69	8,8	29	0	0	6,7	3,3

Tableau V-3 : Pourcentages massiques estimés des phases autres que la mullite présentes dans les échantillons 12 h de traitement à 1250°C

B.5 AFFINEMENT DES PARAMETRES DE LA MULLITE PAR LA METHODE DE RIETVELD

L'affinement de Rietveld suppose la prise en compte de toutes les phases identifiées précédemment. La prise en compte des caractéristiques structurales des 3 à 5 phases observées simultanées ainsi que de l'ensemble des positions des atomes qui les constituent suppose d'utiliser entre 45 et 55 paramètres lors des calculs de simulation. La figure V-5 présente le diagramme de diffraction simulé d'un produit où la mullite et la cristobalite sont associées au quartz et à la pseudobrookite.

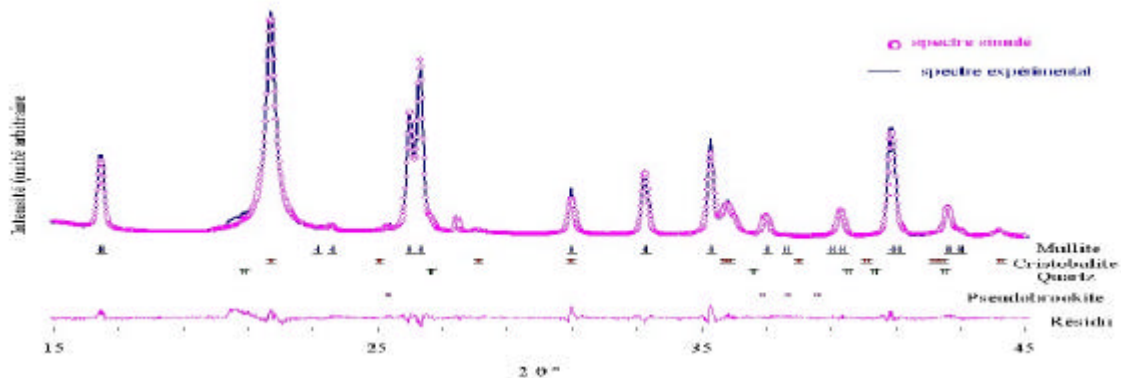


Figure V-5 : Diagramme de diffraction des rayons X de KGa-2 + 7,69 % Fe₂O₃ simulé à l'aide du programme Fullprof 2000

L'intensité des résidus est relativement faible par rapport à celle des raies du spectre. Il y a donc une bonne corrélation entre les diagrammes expérimental et simulé.

En dépit du nombre assez élevé de paramètres, le facteur de qualité de Bragg est toujours inférieur à 6,3 % (tableau V-3) et donc à la valeur de 7,7% obtenue par Balzar et Ledbetter¹⁸ lors de l'affinement de la structure d'une mullite de synthèse. Les paramètres de maille de la mullite formée après traitement à 1250°C sont reportés dans le tableau V-4 pour deux kaolins et différents taux de fer. Ces valeurs seront discutées par la suite.

KGa-2			
Teneur totale en Fe ₂ O ₃ (% massique)	1,13	3,83	8,82
a (nm)	0,75516	0,75566	0,75591
b (nm)	0,77008	0,77149	0,77218
c (nm)	0,28893	0,28918	0,28969
R_B	5,35	4,99	5,5

KGa-1b			
Teneur totale en Fe ₂ O ₃ (% massique)	0,21	4,2	7,65
a (nm)	0,75436	0,75538	0,75609
b (nm)	0,76952	0,77146	0,77265
c (nm)	0,28850	0,28923	0,28969
R_B*	5,03	5,46	6,24

$$* R_B = \frac{\sum |I_{obs} - I_{calc}|}{\sum I_{obs}} : \text{Facteur de qualité de Bragg}$$

Tableau V-4 : paramètres de maille de la mullite obtenue après 12 h de traitement à 1250°C des kaolins KGa-2 et KGa-1b contenant différents taux de fer et facteur de qualité de l'affinement

C . EVOLUTION DE LA STOECHIOMETRIE DE LA MULLITE AVEC LA QUANTITE DE FER STRUCTURAL

La stœchiométrie de la mullite a été calculée à partir des taux d'occupation des différents sites, obtenus par affinement Rietveld, en utilisant la formule moyenne (Al_{2-y}Fe_y)(Al_{2+2x}Si_{2-2x})O_{10-x}. celle-ci suppose que les sites octaédriques sont occupés par Al et Fe (cf. paragraphe A de ce chapitre) et les sites tétraédriques par Al et Si^{4,11,19}. Les simulations effectuées en considérant des ions Fe³⁺ localisés dans les deux types de sites n'ont pas donné de résultats satisfaisants.

Le calcul du taux d'occupation des sites en fonction de x, utilise les considérations structurales suivantes⁴ :

$$O \text{ en sites } O_c = 1 - \frac{3}{2}x$$

$$O \text{ en sites } O_c^* = \frac{1}{2}x$$

$$\text{Si en sites T et T}^* = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} x$$

$$\text{Al en sites T et T}^* = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} x$$

Les nombres de mole de chaque élément par mole d'unité structurale, ainsi déterminés, sont reportés dans le tableau V-5.

(a)						(b)				
KGa-2						KGa-2				
Fe₂O₃ (%) Total	Al	Fe	Si	O	x	Fe₂O₃ (%) Total	D Al	D Fe	D Si	D O
1,13	4,26	0,39	1,35	9,68	0,325	1,13	0	0	0	0
3,83	3,93	0,64	1,43	9,71	0,285	3,83	-0,33	0,25	0,08	0,03
8,82	3,68	0,76	1,56	9,78	0,22	8,82	-0,58	0,37	0,21	0,1
KGa-1b						KGa-1b				
Fe₂O₃ (%) Total	Al	Fe	Si	O	x	Fe₂O₃ (%) Total	D Al	D Fe	D Si	D O
0,21	4,56	0,07	1,37	9,69	0,315	0,21	0	0	0	0
4,2	3,75	0,85	1,39	9,69	0,305	4,2	-0,81	0,79	0,02	0
7,65	3,57	0,99	1,44	9,72	0,28	7,65	-0,99	0,92	0,07	0,03

Tableau V-5 : (a) nombre d'espèce par motif structural de mullite obtenue après 12 h de traitement à 1250°C de kaolins contenant différents taux de fer (b) Variation du nombre de chaque espèce présente dans une maille de mullite due aux ions Fe³⁺ ajoutés dans le kaolin

Le nombre d'ions Fe³⁺ en substitution dans la structure de la mullite augmente avec la teneur en Fe₂O₃ du kaolin de départ. L'examen des tableaux V-5a suggère que l'introduction des ions Fe³⁺ dans le réseau de la mullite n'a pas la même influence sur la teneur en lacunes d'oxygène pour les deux kaolins : elle n'évolue pratiquement pas pour les produits issus de KGa-1b (3,1 à 2,8 %), alors qu'elle change significativement (3,2 à 2,2 %) pour la mullite obtenue à partir de KGa-2.

Les résultats reportés dans les tableaux V-5b sont eux aussi caractéristiques de deux comportements très différents. Dans la mullite issue du kaolin KGa-1b, la substitution de l'aluminium par le fer s'effectue sans affecter significativement la teneur en silicium et en oxygène du produit, c'est-à-dire sans modifier le taux d'occupation des sites tétraédriques. En revanche, dans le cas de KGa-2, la diminution du nombre de Al par unité structurale est

compensée par l'augmentation du nombre de fer et de silicium. La substitution des Al^{3+} par Fe^{3+} dans les sites octaédriques a alors une influence sur la nature des espèces occupant les sites tétraédriques, où le silicium tend à remplacer l'aluminium.

Cette différence apparente dans le mécanisme qui régit la substitution de l'aluminium par le fer au sein de la mullite peut résulter, soit de la présence d'autres impuretés (notamment des ions titane), soit d'une influence de la cristallinité de la kaolinite initiale sur la distribution des ions Fe^{3+} entre les domaines riches en silice et riches en alumine du métakaolin. L'essentiel de la mullite provenant des domaines riches en alumine, le fer pourrait avoir une plus grande tendance à se dissoudre au sein de ce type de domaine dans le cas d'un métakaolin issu d'une kaolinite bien cristallisée (tableaux V-5b)

D. EVOLUTION DES PARAMETRES DE LA MULLITE AVEC LA TENEUR EN FER

L'évolution des paramètres de maille de la mullite en fonction du taux de fer incorporé est présentée à la figure V-6 pour KGa-1b et KGa-2.

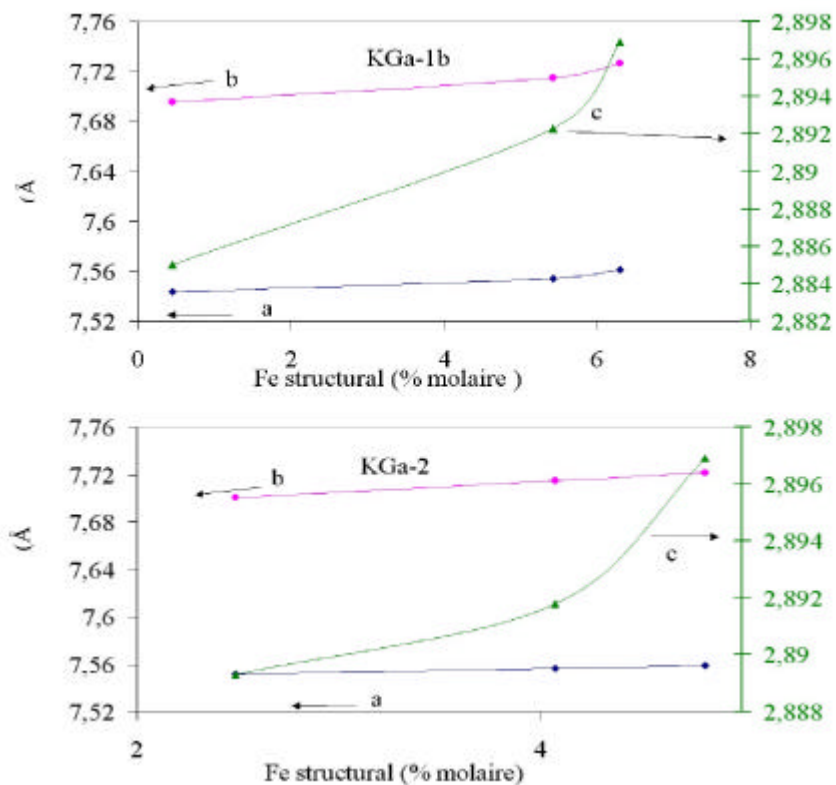


Figure V-6 : Evolution des paramètres cristallins a, b et c de la mullite en fonction du taux de fer dissous dans la structure

Dans tous les cas, les trois paramètres de maille augmentent avec le taux de fer dissous. Ce résultat est en accord avec ceux rapportés dans la littérature ^{5,6,10}. Toutefois, les valeurs obtenues au cours de cette étude sont généralement plus faibles que celles déterminées par ces auteurs pour de la mullite dopée en utilisant un procédé sol-gel (figure V-7). Cet écart peut s'expliquer par des différences de stœchiométrie en oxygène. En effet, l'échantillon KGa-2 le plus enrichi en Fe₂O₃, (qui présente 0,22 site oxygène vacant par motif structural au lieu d'environ 0,3 pour tous les autres) a des paramètres de maille (valeurs entourées sur la figure V-7) plus grands que ceux obtenus par interpolation.

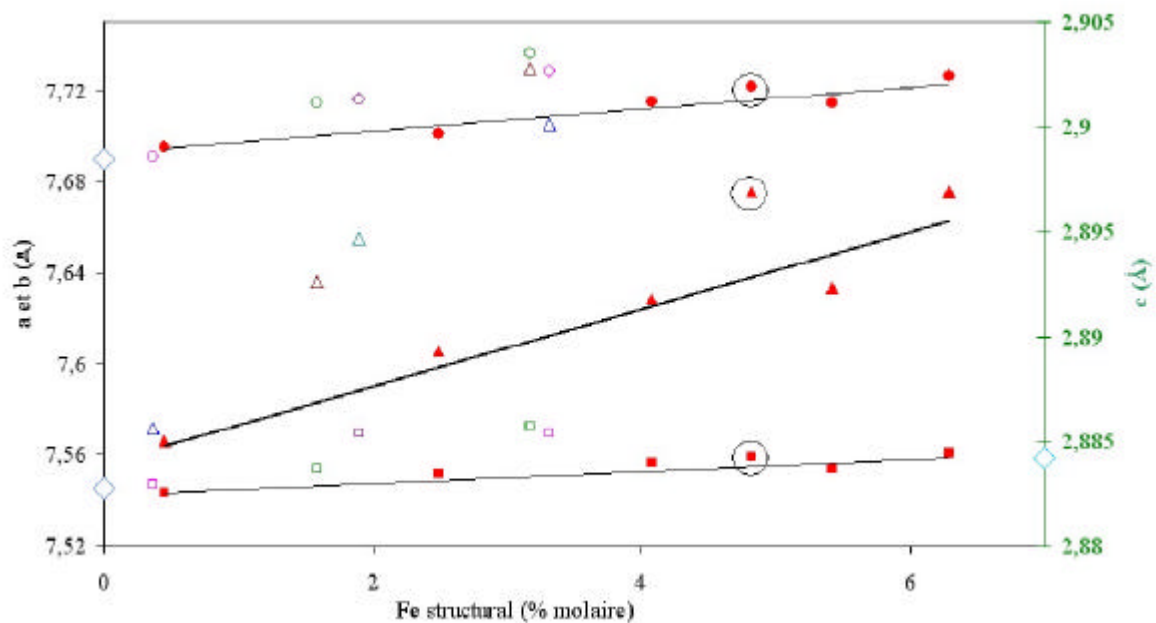


Figure V-7 : Comparaison entre les valeurs de paramètres cristallins rapportées dans la littérature et celles obtenues au cours de cette étude. Les points entourés sont relatifs à l'échantillon issu du kaolin KGa-2 le plus enrichi en fer (8,82 % Fe₂O₃)

E. DISCUSSION

A stœchiométrie en oxygène identique, l'incorporation de fer dans la structure de la mullite conduit à une augmentation des trois paramètres de maille (figure V-7). Celle-ci doit être liée à la déformation des sites d'accueil du fait de la substitution d'un ion Al³⁺ par un ion Fe³⁺ plus gros (cf. partie A de ce chapitre).

Les octaèdres occupés dans la structure de la mullite idéale sont irréguliers avec une distance inter-atomique Al-O_d (tableau V-1) supérieure à Al-O_{ab}⁴ (O_{ab} = atomes d'oxygène des plans (00l)). Les liaisons M(cation)-O_d de ces octaèdres sont alignées suivant l'axe cristallographique c, mais inclinées de 29° par rapport au plan (100)². La valeur de cet angle

fait que toute variation de la liaison M-Od doit affecter plus fortement le paramètre c que a et b.

Fischer et Schneider², qui ont étudié la substitution de Al^{3+} par Cr^{3+} (ion très proche de Fe^{3+}), ont observé que l'incorporation du chrome (Cr^{3+}) modifie plus la distance M^{3+} -Od (+1,7%) que la longueur des liaisons M^{3+} -Oab (+0,8%). En effet, l'octaèdre est lié par ses 4 sommets Oab à 4 doubles chaînes de tétraèdres qui limitent son expansion dans le plan (ab) de ces tétraèdres. L'octaèdre accommode donc l'essentiel de la contrainte liée à la substitution de Al^{3+} par un ion plus grand par une distorsion correspondant à un éloignement des atomes d'oxygène apicaux (Od). Parmentier et al¹⁰ ont observé le même type de variation pour de la mullite dopée par du fer.

Les considérations précédentes, portant uniquement sur les distances M-O des octaèdres, conduisent à penser que la substitution de Al^{3+} par Fe^{3+} devrait affecter plus fortement le paramètre c que a et b. Les résultats obtenus (tableau V-4) montrent que b et c qui varient de façon similaire, sont plus sensibles à la substitution de Al^{3+} par Fe^{3+} que a. En fait, Fisher et al³ ont montré que la distorsion de l'octaèdre s'accompagne d'une variation de l'angle d'inclinaison des liaisons M-Od, comme le montre la figure V-8.

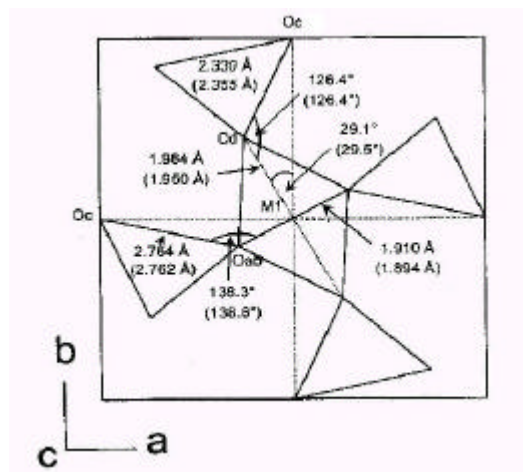


Figure V-8 : Schéma de la projection sur un plan (001) de la structure d'une mullite dopée au chrome, proposé par Fischer et al³. Les valeurs entre parenthèses représentent les distances ou les angles déterminés pour une mullite de référence¹⁶

Cette variation s'accompagne aussi d'une légère rotation de l'octaèdre autour de l'axe [001], entraînant une modification de l'angle projeté dans le plan commun (001). Les deux paramètres a et b varient alors différemment. La substitution de Al^{3+} par des ions Fe^{3+} plus gros, entraînerait donc une distorsion des octaèdres suivie de rotations de ceux-ci.

CONCLUSION

L'affinement par la méthode de Rietveld des spectres de diffraction des rayons X de produits à base de kaolin KGa-1b ou KGa-2 traités 12 h à 1250°C a permis de suivre l'influence de la teneur en fer ajouté sur la structure de la mullite formée. Les ions Fe^{3+} peuvent se substituer aux ions Al^{3+} en site octaédrique. La faible différence de taille entre ces deux ions explique que des taux de substitution proche de 50 % aient pu être obtenus.

L'influence des ions fer sur la répartition des ions Al^{3+} entre sites tétraédriques et octaédriques est dépendante de la cristallinité de la kaolinite de départ. Pour un produit initial bien cristallisé, la substitution de Al^{3+} par Fe^{3+} , qui n'a aucune influence sur le taux d'occupation des sites tétraédriques par les ions aluminium, ne modifie pas la stœchiométrie en oxygène de la mullite. En revanche, l'introduction de fer dans le produit formé à partir de la kaolinite mal cristallisée conduit à augmenter le taux de sites tétraédriques occupés par Al^{3+} et donc le nombre de lacunes d'oxygène. Cette différence de comportement observée pour des taux de fer dissous équivalents pourrait trouver son origine dans la réorganisation structurale du métakaolin. En effet, il a été montré au chapitre 3 que la contribution de la démixtion spinodale au phénomène de réorganisation structurale est importante pour la kaolinite mal cristallisée, dès lors que la quantité de fer ajouté est grande.

L'introduction de fer dans la structure de la mullite conduit à une augmentation des paramètres cristallins, analogue à celle observée pour la substitution de Al^{3+} par Cr^{3+} . Elle résulte d'une élongation des octaèdres et d'une légère rotation de ceux-ci autour de l'axe [001].

BIBLIOGRAPHIE

1 Ronchetti S., Piana M., Delmastro A., Salis M., Mazza D., Synthesis and characterization of Fe and P substituted 3:2 mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2509-2514 (2001)

2 Fischer R. X., Schneider H., Crystal structure of Cr-mullite, *Am. Miner.*, 85, 1175-1179 (2000).

3 Fischer R. X., Schneider H., Voll D., Formation of aluminum Rich 9:1 mullite and its transformation to low alumina mullite upon heating, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 16, 109-113 (1996)

- 4 Angel R. J., Prewitt C. T., Crystal structure of mullite : A re-examination of the average structure, *Am. Miner.*, 71, 1476-1482 (1986)
- 5 Brownell W. E., Subsolidus relations between mullite and iron oxide, *J. Am. Ceram. Soc.*, 41, 226-230 (1958)
- 6 Murthy M. K., Hummel F. A., X-ray study of the solution of TiO_2 , Fe_2O_3 and Cr_2O_3 in mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), *J. Am. Ceram. Soc.*, 43, 267-273 (1960)
- 7 Sanyal D., Banerjee D., Bhattacharya R., Patra S. K., Chaudhuri S. P., Ganguly B. N., De U., Study of transition metal ion doped mullite by positron annihilation techniques, *J. Mater. Sc.*, 31, 3447-3451 (1996)
- 8 Berry F. J., Bilsborrow R. L., Dent A. J., Mortimer M., Ponton C. B., Purser B. J., Whittle K. R., Formation of iron-doped mullite ($\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$) by temperature-and time-resolved X-ray powder diffraction and EXAFS, and by ^{27}Al MAS NMR spectroscopy, *Polyhedron*, 18, 1083-1087 (1999)
- 9 Chaudhuri S. P., Patra S. K., Electron paramagnetic resonance and Mössbauer spectroscopy of transition metal ion doped mullite, *J. Mater. Sc.*, 35, 4735-4741 (2000)
- 10 Parmentier J., Vilminot S., Dormann J.-L., Fe- and Cr-substituted mullites : Mössbauer spectroscopy and Rietveld structure refinement, *Solid State Sc.*, 1, 257-265 (1999)
- 11 Bradley R. J., Waltraud M. K., Schneider J., Crystal structure development during devitrification of quenched mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 21, 2541-2562 (2001)
- 12 Brown I.W.M., Mackenzie K.J.D., Bowden M.E., Meinhold R.H., Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al solid-state nuclear magnetic resonance : II high temperature transformations of metakaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 298-301 (1985)
- 13 Rodriguez-Carvajal J. (I. L. L. Grenoble) Fullprof program, version 2.4.2 dec.93, original code provided by D. B. Wiles, R. A. Young et Sakthivel
- 14 Shannon R. D., Pask J. A., Kinetics of the anatase-rutile transformation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 48, 391-398 (1965).

15 Gouma P. I., Mills M. J., Anatase to rutile transformation in titania powders, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 84, 619-622 (2001)

16 Mackenzie K. J. D., The calcination of titania, part IV, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, 74, 121 (1975)

17 Taylor R. W., System FeO-Fe₂O₃-TiO₂, *J. Am. Ceram. Soc.*, 46, 278 (1963)

18 Balzar D., Ledbetter H., Crystal structure and compressibility of 3:2 mullite, *Am. Miner.*, 78, 1192-1196 (1993)

19 Ban T., Okada K., Structure refinement of mullite by the Rietveld method and a new method for estimation of chemical composition, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 227-230 (1992)

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude était de déterminer l'influence des ions fer sur les transformations de la kaolinite et de confronter ces résultats au comportement de quelques argiles naturelles de Côte d'Ivoire. Pour ce faire, trois kaolins de référence et deux argiles ivoiriennes ont été utilisés.

Les kaolins KGa-1b et KGa-2, très purs, contiennent respectivement 96 % en masse de kaolinite bien cristallisée, 97 % de kaolinite mal cristallisée. Le deuxième kaolin est aussi riche en fer (1,13 % en masse de Fe_2O_3). Un kaolin industriel KF, moins pur, a aussi servi de support à l'étude. Il s'agit d'un produit constitué d'environ 85 % en masse de kaolinite bien cristallisée, de quartz ($\cong 11$ %) et de traces de mica.

Les deux argiles de Côte d'Ivoire étudiées sont moins riches en kaolinite (59 et 41 % en masse respectivement pour G4 et G10). Elles contiennent aussi beaucoup de quartz et environ 10 % de feldspath. Leur teneur en fer correspond à 0,98 % en masse pour G4 et 1,71 % pour G10. Dans le premier cas, tous les ions fer sont dissous dans le réseau de la kaolinite et dans le second, les 2/5 sont sous forme d'oxyde ou d'oxyhydroxyde.

Une méthode de précipitation a été utilisée pour enrichir les kaolins de référence en fer. Elle conduit à la formation d'agglomérats nanométriques poreux de ferrihydrite ($\text{Fe}_4\text{H}_2\text{O}_5 \cdot 2,6\text{H}_2\text{O}$) sur les surfaces des plaquettes de kaolinite entraînant une augmentation importante de la surface spécifique des matériaux.

Au cours du traitement thermique, cette ferrihydrite, qui se transforme en hématite vers 300°C, n'intervient pas dans le processus de deshydroxylation de la kaolinite. La diffusion des ions fer de l'hématite, située sur les plaquettes, dans le produit de décomposition de la kaolinite début vers 900°C. La température de début de réorganisation structurale du métakaolin diminue alors de 50 à 60 °C.

Le phénomène exothermique associé à cette transformation et observé vers 980°C pour une kaolinite pauvre en fer, se subdivise en trois sous-pics en présence d'un gradient de concentration en Fe^{3+} au sein du matériau.

L'énergie dégagée au cours de ce phénomène diminue :

- quand la teneur en fer augmente ;
- quand la vitesse de traitement diminue ;
- quand la température et le temps de palier d'une calcination préalable augmentent.

Ces résultats sont cohérents avec l'hypothèse selon laquelle la réorganisation structurale du métakaolin correspond à une démixtion qui peut être diffusionnelle et athermique (démixtion spinodale) ou brutale et exothermique. Cette démixtion conduit à une ségrégation du matériau en deux types de micro-domaines riches en silice et en alumine respectivement. L'insertion d'ions fer dans le métakaolin, en facilitant la diffusion des espèces, favorise la démixtion spinodale au détriment du phénomène exothermique. Dans les deux cas, elle s'accompagne de l'expulsion d'une partie des ions Fe^{3+} préalablement insérés dans le réseau silico-alumineux.

La formation d'une phase de structure spinelle intervient vers 1000°C à l'intérieur des domaines riches en alumine pendant ou après la démixtion. C'est aussi dans ces domaines que se forme à plus haute température la mullite primaire. Les ions Fe^{3+} favorisent la transformation en mullite de la phase de structure spinelle, d'une part, et la mullitisation du reste des domaines riches en alumine, d'autre part, par une augmentation des coefficients de diffusion. En présence de forte quantité de fer, la quantité de mullite formée après un traitement prolongé à 1150°C peut dépasser 50 % de la masse totale des produits.

Une mullite dite secondaire se forme à plus haute température au sein des domaines riches en silice. Cette formation intervient au cours d'une brusque démixtion avec libération de silice. Les ions Fe^{3+} contribuent à diminuer la température du phénomène exothermique associé à cette démixtion.

Les ions Fe^{3+} abaissent aussi la température du phénomène exothermique associé à une cristallisation de cristobalite dans la partie des domaines contenant la silice amorphe.

Il a été également montré que la présence de fer permet une densification des kaolins à plus basse température et une amélioration importante des propriétés mécaniques des compacts du fait de la formation de cristaux de mullite de taille moyenne. A haute température ($T \geq 1400^\circ\text{C}$), cet élément devient une impureté indésirable qui entraîne une croissance trop importante des grains de mullite et la formation de liquides eutectiques dommageable pour les pièces.

La structure de la mullite obtenue après 12 heures de traitement à 1250°C en présence d'ions Fe^{3+} , a été établie. Ainsi, il a été montré que les ions Fe^{3+} se substituent à Al^{3+} en site octaédrique entraînant une augmentation des trois paramètres de maille. L'influence des ions Fe^{3+} sur la stœchiométrie de la mullite peut être sensible à l'histoire du produit, notamment à la distribution des atomes dans les domaines pendant la démixtion du métakaolin.

Une comparaison du comportement des matériaux modèles pendant le traitement thermique avec celui de deux argiles de Côte d'Ivoire a été faite. Jusqu'au environ de 1000°C , le fer contenu dans ces argiles a un effet similaire à celui des kaolins de référence

artificiellement enrichi en composé du fer. Ainsi, les ions Fe^{3+} non dissous dans les silico-alumineux constituant les argiles n'influencent pas le processus de déshydroxylation de la kaolinite, mais affectent la réorganisation structurale du métakaolin, essentiellement en diminuant la température de début du phénomène exothermique. Au-delà de 1000°C , le comportement des deux argiles ivoiriennes étudiées est aussi influencé par la présence de feldspath qui masque en partie l'effet des ions Fe^{3+} .

Même, si l'influence spécifique du fer sur l'évolution thermique n'a pu être isolée que jusqu'à 1000°C pour les deux argiles étudiées (pauvres en fer), nous pensons que les résultats obtenus pour les kaolins de référence sont en partie au moins transposables aux argiles ivoiriennes, habituellement beaucoup plus riches en fer que celles étudiées ici.

Ce travail a permis de mieux comprendre le comportement thermique des kaolins en présence de composé du fer. Quelques points restent encore à éclaircir, ils concernent notamment :

- la germination de la phase de structure spinelle, où une étude in situ, plus approfondie, de l'évolution du signal ultrasonore dans le domaine de température encadrant la réorganisation structurale du métakaolin devrait permettre de discriminer démixtion et cristallisation.
- la formation de la cristobalite dont une partie seulement semble apparaître au cours d'un phénomène exothermique.
- l'influence de la distribution des ions Fe^{3+} dans les différentes phases présentes après traitement thermique sur les propriétés mécaniques et la couleur des pièces, dans l'optique de l'utilisation des argiles ivoiriennes dans le domaine de terre cuite.

Compte tenu de la complexité des argiles naturelle, la transposition de ces résultats aux produits de Côte d'Ivoire supposerait de disposer de plusieurs sources d'échantillons contenant chacune différents taux de fer. Une solution serait de trouver des échantillons naturels très riches en composé du fer et d'éliminer les oxydes ou oxyhydroxydes de fer de façon graduelle par une méthode chimique (CBD par exemple).

Dans l'objectif de valoriser les argiles de Côte d'Ivoire, il faudrait aussi explorer les domaines d'applications céramiques de ces argiles, notamment terre cuite, grès et le vitréous.

ANNEXES

ANNEXE 1 : TECHNIQUES EXPERIMENTALE DE LA DIFFRACTION DES RAYONS X

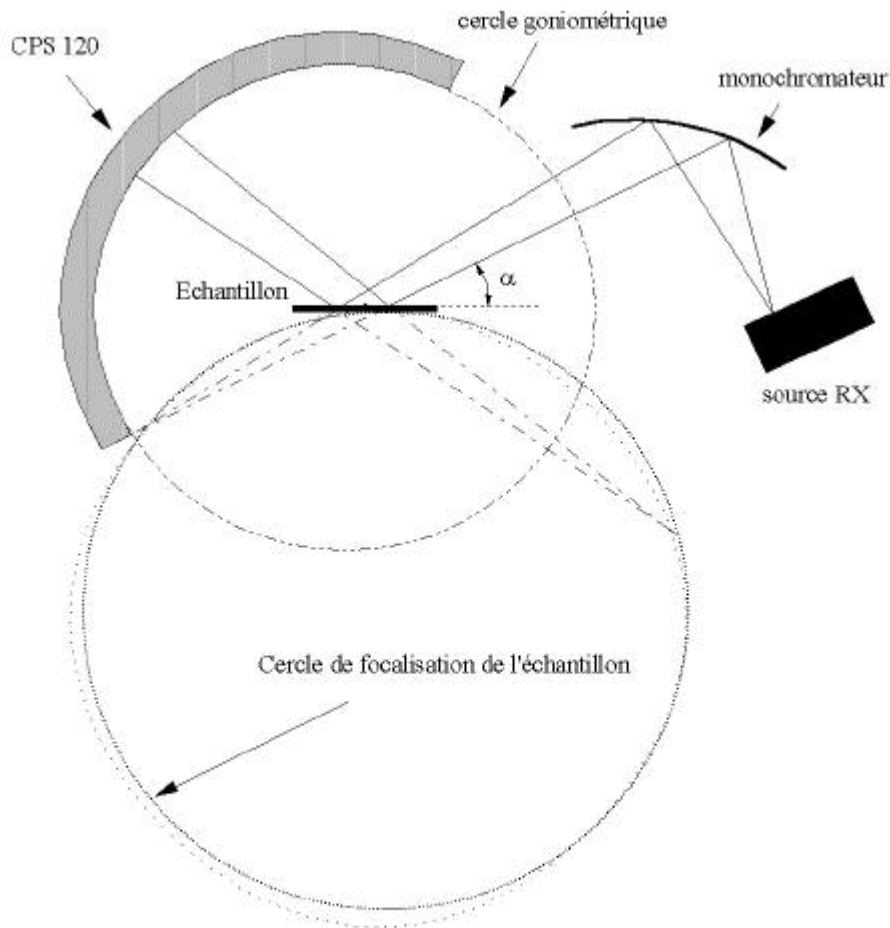


Figure 1 : Schéma de principe du diffractomètre utilisé.

Les diagrammes de diffraction des rayons X ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins. Sa configuration est dérivée de celle de Debye-Scherrer. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120 – Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous incidence fixe. MASSON et

al¹ ont montré que les diagrammes en réflexion asymétrique ainsi obtenus, présentent après calibration, une précision angulaire suffisante pour effectuer des affinements structuraux.

Le diffractomètre est schématisé sur la figure 1. Il est constitué d'une source de rayons X opérant sous 40 kV et 30 mA, d'un monochromateur dissymétrique à lame de quartz prétaillée courbe et d'un détecteur courbe à localisation. Le rayonnement monochromatique convergent utilisé a pour longueur d'onde $\lambda = 0,1540598$ nm ($K_{\alpha 1}(\text{Cu})$).

La poudre est placée sur le porte-échantillon de façon à former une surface la plus plane possible. Le porte-échantillon possède deux mouvements de rotation et un de translation. L'une des rotations permet le réglage de l'angle d'incidence α , l'autre, régie par un moteur, fait tourner l'échantillon pendant l'acquisition autour d'un axe perpendiculaire à sa surface, assurant ainsi la répartition aléatoire de l'orientation des cristallites. Le mouvement de translation permet de positionner l'échantillon de telle sorte que sa surface intercepte le faisceau de rayons X incident sur l'axe de rotation du montage.

Le détecteur courbe permet le comptage simultané de tous les photons X diffractés sur un domaine angulaire en 2θ de 120° . Le diagramme brut obtenu est caractéristique de l'intensité du faisceau diffracté reçu par chaque canal du détecteur N_c . Le diffractogramme donnant l'intensité diffractée en fonction de l'angle de Bragg (2θ) en est déduit après que la fonction $2\theta = f(N_c)$ ait été établie. Cette calibration du détecteur nécessite l'utilisation d'un matériau témoin (dans notre cas $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_3$), présentant de nombreux pics bien définis répartis dans l'ensemble de la zone angulaire à analyser. Il est impératif que l'échantillon de calibration et ceux étudiés soient rigoureusement positionnés au même endroit par rapport au faisceau incident.

Bibliographie

1 Masson O., Guinebretière R., Dager A., Reflection asymmetric powder diffraction with flat plate sample using a curved position sensitive detector (INEL CPS 120), J. Appl. Crystall., 29, 540-546 (1996)

ANNEXE 2 : PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION (MET)

L'interaction d'un faisceau d'électrons monochromatique avec un solide cristallisé donne lieu à un phénomène de diffraction. Contrairement aux rayons X, les électrons peuvent être focalisés par des lentilles électromagnétiques, ce qui permet de former une image agrandie de l'objet (figure 1). La microscopie électronique en transmission permet donc de visualiser aussi bien des sections de l'espace réciproque qu'une image directe de l'objet.

- A la sortie de l'objet, les électrons diffractés sous un même angle 2θ sont focalisés par la lentille objectif dans le plan focal image (plan d'Abbe). Une image réalisée dans ce plan permet de visualiser le diagramme de diffraction électronique de l'objet (la longueur d'onde du faisceau électronique étant très petite, l'intersection de la sphère d'Ewald et de l'espace réciproque est assimilable à un plan passant par (000)).
- Au-delà du plan focal de la lentille objectif, tous les faisceaux issus d'un même point de l'objet tendent à se recombiner en amplitude et en phase. Cette recombinaison permet de reconstituer l'image de l'objet dans le plan conjugué image de cette lentille, aussi appelé plan de Gauss. Les faisceaux diffractés étant très peu divergents aux tensions d'accélération utilisées en microscopie électronique en transmission, la lentille fonctionne dans l'approximation de Gauss. Elle effectue une transformée de Fourier des ondes diffractées qui permet de restituer l'espace direct.
- Les autres lentilles du microscope ne servent qu'à agrandir et à projeter l'image sur l'écran fluorescent, sur la plaque photo ou sur le cristal d'une caméra. Les lentilles de projection sont donc focalisées soit dans le plan d'Abbe pour donner une image du diagramme de diffraction, soit dans le plan de Gauss pour former une image très agrandie de l'objet.

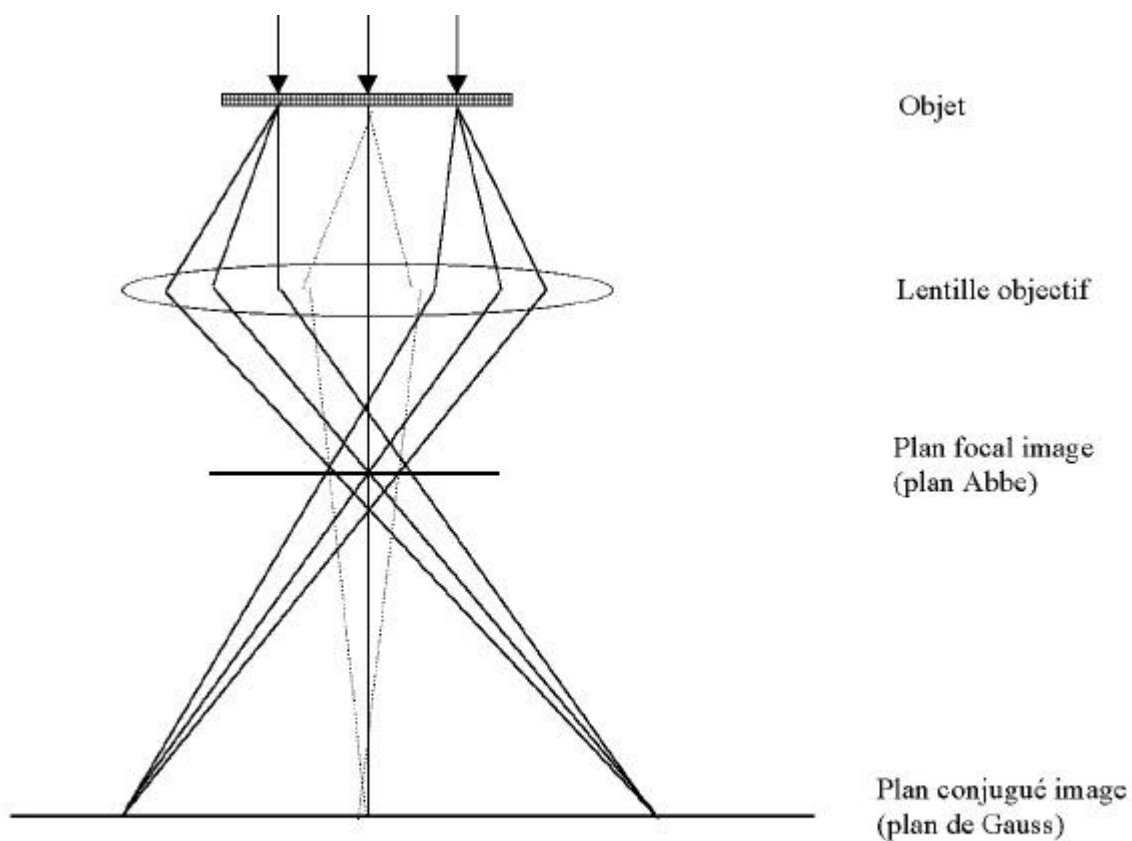


Figure 1 : Principe simplifié de la formation des images dans un microscope électronique fonctionnant en mode transmission

ANNEXE 3 : PRINCIPE DE LA DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE PAR LA METHODE 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). Pour ce faire, les hypothèses suivantes doivent être vérifiées :

- la surface, énergiquement 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 ;

Dans ces conditions, la relation suivante est vérifiée :

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot x}{(1-x)[1+(C-1)x]} \quad (a)$$

où

P est la pression du gaz au-dessus de la surface ;

P_0 est la pression de référence, prise égale à la pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température de l'adsorption ;

V est le volume du gaz adsorbé par gramme d'échantillon à la pression relative $x = P/P_0$, ramené aux conditions normales de température et de pression ;

V_m est le volume de gaz, ramené aux conditions normales de température et de pression, nécessaire pour recouvrir d'une couche monomoléculaire toute la surface développée par gramme d'échantillon;

C est une constante, fonction de l'énergie molaire d'adsorption de la première couche et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'adsorbat.

La relation (a) peut se mettre sous la forme suivante :

$$\frac{x}{V(1-x)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left[\frac{C-1}{V_m \cdot C} \right] \cdot x \quad (b)$$

c'est alors l'équation d'une droite de pente $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{V_m \cdot C}$, dans le repère $(x, \frac{x}{V(1-x)})$. Dans la pratique, cette loi n'est vérifiée que pour les faibles pressions

relatives ($0,05 < x < 0,3$). La surface spécifique est alors déduite de la valeur de V_m et de la connaissance de l'encombrement superficiel d'une molécule adsorbée à la température de l'isotherme. Si l'isotherme d'adsorption est réalisée, à 77K, avec de l'azote, cet encombrement est pris égal à $0,162\text{nm}^2$. La surface spécifique de l'échantillon, calculée par la méthode BET, est alors :

$$S_{\text{BET}} = 4,35V_m$$

avec S_{BET} exprimée en m^2/g et V_m en cm^3/g .

ANNEXE 4 : POROSIMETRIE A MERCURE

La pénétration de mercure dans un matériau poreux se fait en l'immergeant dans le liquide contenu dans une éprouvette et, en augmentant progressivement la pression, de manière isostatique. Le volume des pores est déterminé à partir de la variation du volume de mercure liquide. Le diamètre D du pore cylindrique équivalent au pore pénétré est lié à la pression par l'équation de Washburn :

$$D = \frac{-4\gamma \cos \theta}{P} \quad \text{avec, } \gamma : \text{tension superficielle du mercure (485.10}^{-3} \text{ N/m)}$$

θ : angle de contact du mercure (140°)

P : pression appliquée

Afin de déterminer si le retrait observé entre 880°C et 990°C est dû à une diminution de la porosité ou à une augmentation de la masse volumique du squelette solide, des échantillons de kaolin calcinés à 910 et 990°C ont été caractérisés par porosimétrie à mercure. Pour ce faire, des carreaux de $120 \times 50 \times 5 \text{ mm}^3$ de kaolin KF contenant 5 % d'humidité ont été pressés selon le cycle de pressage reproduit sur la figure 1 :

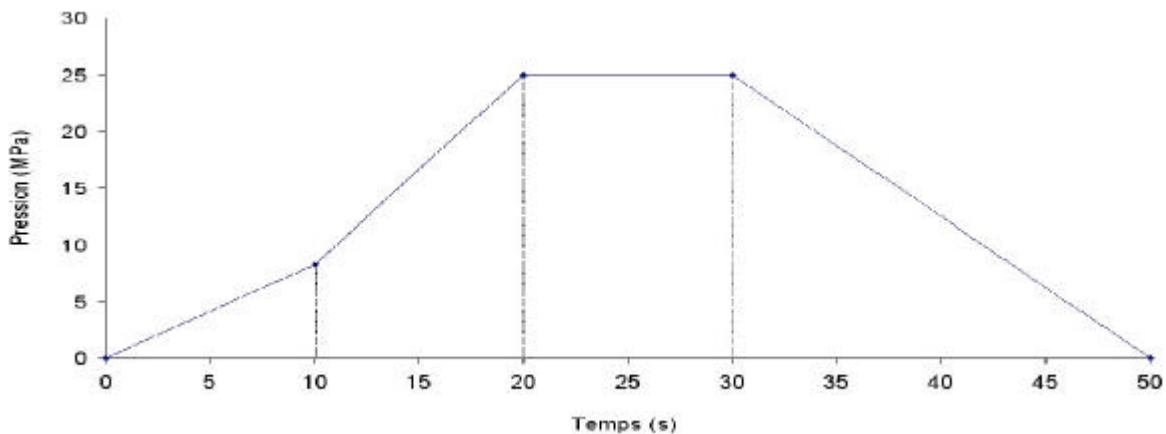


Figure 1 : Cycle de pressage utilisé pour préparer les carreaux

Des barreaux parallélépipédiques de $20 \times 5 \times 5 \text{ mm}^3$ ont été ensuite découpés dans ces carreaux précalcinés à 800°C pendant 30 min. Ces barreaux, chauffés à $3^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 910 ou 990°C et refroidis sans palier ont été caractérisés par porosimétrie à mercure (Autopore II 9220).

ANNEXE 5 : CARACTERISATION DE L'ENVIRONNEMENT DU FER PAR SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER

L'environnement des ions fer dans un solide, peut être caractérisés par spectroscopie Mössbauer¹. L'effet Mössbauer est un phénomène de résonance nucléaire se produisant dans le domaine des rayons γ ². Dans cette technique, il y a émission sans effet de recul du noyau et absorption résonante des rayons γ par les noyaux liés aux solides. Les expériences s'effectuent en transmission. Le rayonnement de fluorescence d'un matériau source traverse un matériau qui joue le rôle d'absorbant. Le nombre de photons γ transmis en fonction de la longueur d'onde des rayons γ émis est mesuré. La source est un solide contenant un isotope radioactif, par exemple ⁵⁷Co, l'absorbant est un solide contenant l'isotope stable correspondant (dans ce cas ⁵⁷Fe).

Dans la pratique, la source est constituée par du ⁵⁷Co en solution solide dans une matrice en cuivre ou en palladium³. 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.

Bien que les perturbations extérieures au noyau n'influent que très peu sur les niveaux du noyau, l'extrême sensibilité de cette technique (10^{-12}) rend possible l'étude des changements de valence, des liaisons chimiques et des coordinences.

Les principaux paramètres fournis par la spectroscopie Mössbauer sont le déplacement chimique ou isomérique (δ), le couplage quadripolaire (Δ), la séparation magnétique hyperfine et la largeur de raie à mi-hauteur (σ_H). Le déplacement chimique résulte de l'interaction entre les charges nucléaires et électroniques qui produisent un déplacement des niveaux nucléaires sans levée de dégénérescence du spin nucléaire. Le moment quadripolaire nucléaire reflète l'écart à la symétrie sphérique. Le couplage quadripolaire résulte de l'interaction des moments nucléaires quadripolaires avec le gradient du champs électrique existant sur le noyau. L'interaction magnétique hyperfine se produit en présence d'un champ magnétique interne ou externe noté $\langle H \rangle$, qui lève la dégénérescence des états fondamentaux et excités. Pour l'absorbant ⁵⁷Fe et l'émetteur ⁵⁷Co, il se produit 6 sous-niveaux donnant lieu à un spectre de raies à 6 maxima. En plus des paramètres précédents, la largeur de raie permet une évaluation de la similitude des sites.

Les paramètres Mössbauer (δ , Δ et σ_H mais aussi $\langle H \rangle$) sont caractéristiques de l'état d'oxydation de l'atome et de la nature du site occupé.

1 Mise en œuvre expérimentale

Les échantillons utilisés ont été décrits au paragraphe D2.1 du chapitre 3. Les analyses ont été réalisées au laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques de Montpellier.

2 Résultats

Chaque spectre a été déconvolué en deux sous spectres : un sextuplet caractéristique des ions Fe^{3+} dans l'hématite et un doublet correspondant à Fe^{III} dans la structure du silico-alumineux. La présence d'un seul doublet dans chaque échantillon, suggère la prépondérance dans chaque cas d'un seul type d'environnement pour le fer présent dans la structure du silico-alumineux.

Le tableau 1 donne les paramètres hyperfins obtenus après simulation des spectres de kaolins KF enrichis en fer (4,5 % en équivalent Fe_2O_3) traités jusqu'à différentes températures.

T (°C)	S _{Fe2O3} (%)	δ (mm/s)	H (T)	S _{FeIII} (%)	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)
700	71.7	0.385	50.8	28.3	0.334	0.877	0.63
750	72.4	0.370	50.5	27.6	0.342	0.757	0.33
800	72.9	0.373	50.9	27.1	0.330	1.016	0.82
850	72.9	0.369	50.7	27.1	0.282	0.878	0.33
900	75.1	0.378	50.9	24.9	0.553	0.741	0.36
925	66.4	0.372	50.5	33.6	0.301	0.995	0.76
945	66.4	0.374	50.7	33.6	0.301	0.994	0.85
970	67.4	0.367	50.6	32.6	0.307	1.002	0.80
985	68.3	0.374	50.6	31.7	0.297	1.031	0.83
1007	71.6	0.369	50.6	28.4	0.339	1.179	0.86
1025	66.5	0.390	50.6	33.5	0.408	0.845	0.44
1050	64.5	0.361	50.7	35.5	0.270	0.980	0.65
1075	58.7	0.365	50.4	41.3	0.279	0.882	0.46

Tableau 1: Paramètres hyperfins déterminés pour les kaolins KF + 4,5 % Fe_2O_3 traités à différentes températures (vitesse de traitement 10°C/min)

Les valeurs S_{Fe2O3} et S_{Fe^{III}} reportées dans le tableau correspondent aux pourcentages de fer, respectivement, présent sous forme Fe_2O_3 et dissous dans la structure silico-alumineuse, calculées à partir de la surface des raies caractéristiques.

Les déplacements isomériques δ , déterminés après traitement à différentes températures sont représentés en fonction de l'éclatement quadripolaire, Δ , sur la figure 1. Sur cette figure sont reportés les domaines correspondant aux deux degrés d'oxydation du fer envisageables dans leur coordination les plus probables⁴.

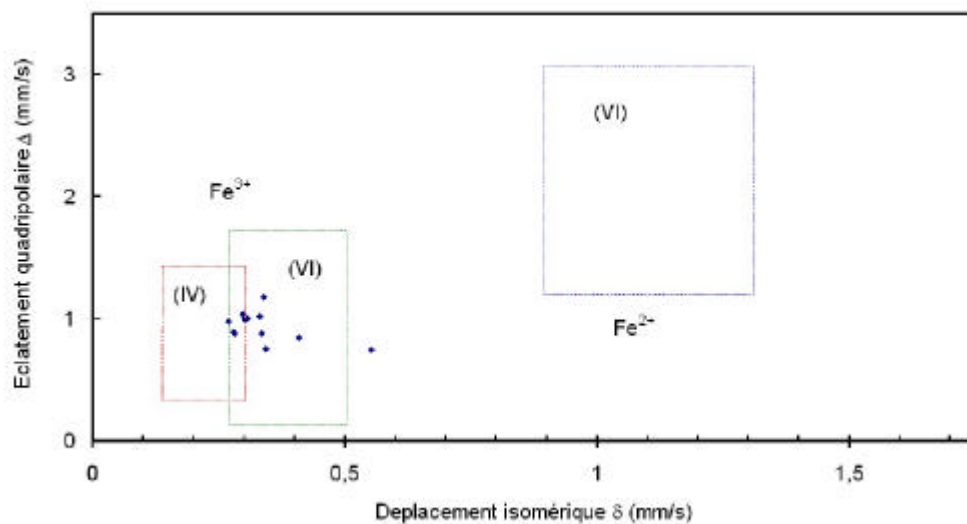


Figure 1 : Evolution des paramètres Mössbauer suivant la coordination (IV, VI) et l'état d'oxydation du fer

La majorité des points déduits des analyses des kaolins traités se trouve dans le domaine caractéristique du fer au degré d'oxydation +III placé dans un environnement de symétrie octaédrique.

La diminution du déplacement isomérique correspond à une augmentation de la densité électronique autour du noyau et donc à la formation de liaisons plus covalentes⁵. L'augmentation de l'éclatement quadripolaire et/ou de la largeur des raies traduit une distorsion des sites.

La valeur de δ maximale observée pour les Fe^{III} après traitement à 900°C traduit une diminution de la covalence des liaisons Fe-O. Le caractère plus ionique de cette liaison est à rapprocher de la brusque augmentation entre 900 et 925 °C de la quantité de Fe^{III} au sein du réseau silico-alumineux.

BIBLIOGRAPHIE

1 Murad E., what can Mössbauer spectroscopy do to help understand them, *Hyperfine interactions, Clays and clay miner.*, 117, 39-70 (1998)

2 Zarzycki J., *Les verres et l'état vitreux*, Edition Masson, Paris, 1982, 120-124.

3 Rancourt D.G., Mössbauer spectroscopy in clay science, *hyperfine interactions*, 117, 3-38 (1998)

4 Coey J.M.D., Clay minerals and their transformations studied with nuclear techniques : the contribution of Mössbauer spectroscopy, *Atomic Energy Review*, 18, 73-124 (1980).

5 Sei J., *Etude de matériaux de dimensionnalité réduite. Relation structure-propriétés dans des kaolinites naturelles de Côte d'Ivoire*, Thèse, Université de Montpellier, 1998.