

UNIVERSITE DE LIMOGES

Ecole Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécaniques,
Energétique et Aéronautique
Faculté des Sciences et Techniques
Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes

Thèse N°

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LIMOGES

Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par

Najet ESSAIDI

Le 12 Décembre 2013

Formulation de liant aluminosilicaté de type géopolymère à base de différentes argiles Tunisiennes

JURY :

Rapporteurs :

MOTELICA Mikael Professeur des Universités Campus Géosciences, ORLEANS
JAMOUSSEI Fakher Professeur de Recherche, CNRSM, Tunisie

Examineurs :

DUDOIGNON Patrick Professeur des Universités de Poitiers, Laboratoire Hydrasa
BAKLOUTI Samir Professeur des Universités, LCI, Sfax-Tunisie
SAMET Basma Professeur des Universités, LCI, Sfax-Tunisie
JOUSSEIN Emmanuel Maître de Conférences, Université de Limoges
Sylvie ROSSIGNOL Professeur des Universités, ENSCI, Limoges

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I	5
I. INTRODUCTION.....	8
II. LES ARGILES.....	8
1. Généralités et structure.....	8
2. Le traitement thermique des argiles	9
a. Effet de la température.....	9
b. Structures de quelques composés	11
c. Rôle du fer dans les transformations des argiles.....	11
3. Réactivité des argiles en milieu alcalin	12
4. Les argiles tunisiennes	13
III. SYNTHÈSE DE MATERIAUX CONSOLIDÉS DE TYPE GEOPOLYMER.....	14
1. Définition et structure du matériau géopolymère.....	14
a. Définition	14
b. Mécanisme de formation	15
c. Structure des géopolymères	16
2. Rôle des matières premières pour l'élaboration des géopolymères	18
a. Effet du traitement thermique des argiles sur la géopolymérisation.....	18
b. Effet des additifs sur la géopolymérisation	19
3. Rôle de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) dans la réaction de géopolymérisation.....	20
IV. OBJECTIFS.....	21
V. REFERENCES.....	22
CHAPITRE II	26
I. INTRODUCTION.....	29
II. MATIÈRES PREMIÈRES UTILISÉES.....	29
III. PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS	30
1. Synthèse	30

2. Nomenclature ou désignation des matériaux consolidés.....	31
IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX PREMIERS ET DE MATERIAUX CONSOLIDES.....	33
1. Méthodes physicochimiques	33
a. Analyse granulométrique	33
b. Surface spécifique.....	33
c. Demande en eau (ou Mouillabilité)	33
d. Analyse dilatométrique.....	34
e. Analyse thermique (ATD/ATG).....	34
2. Structurale et microstructurale	35
a. Spectroscopie Infrarouge	35
b. Diffraction des rayons X.....	36
c. Microscopie électronique à balayage.....	36
d. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	37
3. Evaluation des propriétés d'usage : résistance à la compression	37
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	38

CHAPITRE III 39

I. INTRODUCTION	42
II. ARGILES BRUTES.....	42
1. Caractérisations physicochimiques	42
2. Caractérisation structurale.....	44
3. Comportement en température	47
a. Analyse thermique différentielle.....	47
b. Analyse dilatométrique.....	48
III. ARGILES CALCINEES	49
1. Granulométrie de 125 µm et différentes températures (700-800-850-900°C).....	50
a. Caractéristiques physicochimiques	50
b. Caractéristiques structurales et microstructurales	51

2. Granulométrie variables et températures variables (600-700-800 °C).....	58
a. Caractéristiques physicochimiques	58
b. Caractéristiques structurales et microstructurales	60
c. Comportement en température.....	61
IV. DISCUSSION.....	62
V. CONCLUSION.....	66
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	66
CHAPITRE IV	70
I. INTRODUCTION.....	73
II. ESSAIS DE FORMULATION.....	73
1. Granulométrie constante (125 µm) et différentes températures.....	73
III. ETUDES DES DIFFERENTS MATERIAUX	77
1. Effet de la Température.....	78
a. Sans traitement thermique.....	78
Diffraction des rayons X.....	79
Spectroscopie Infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF)	80
Microscopie électronique à balayage (MEB)	80
b. Avec traitement thermique	81
Formation in situ FTIR	86
Structure et microstructure.....	91
Propriétés d'usage.....	92
Modification de l'attaque alcaline	94
2. Effet de la granulométrie.....	94
a. Granulométries et températures différentesb. <i>Caractérisation des échantillons à base des argiles calcinées à 600,700 et 800°C</i>	96
Spectroscopie Infrarouge	96
Structure et microstructure.....	97
Propriétés mécaniques	100
Comportement en température.....	102

IV. DISCUSSION : ROLE DE LA PHYSICOCHIMIE DES ARGILES SUR LE MELANGE.....	107
Effet de la température de traitement thermique.....	107
Effet de la granulométrie	109
V. CONCLUSION	110
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	111
CHAPITRE V	113
I. INTRODUCTION	116
II. CARACTERISTIQUES DES PRECURSEURS.....	116
1. Physicochimie des précurseurs	116
2. Structure et microstructure.....	118
III. MATERIAUX CONSOLIDES	121
1. Faisabilité.....	122
2. Suivi des mélanges réactifs par spectroscopie IR-TF.....	124
3. Structure et microstructure.....	127
4. Comportement en température.....	130
IV. DISCUSSION ET MODELE PROPOSE	130
1. Réactivité du mélange initial	130
2. Corrélation entre les réseaux formés et la densification du matériau	134
3. Modèle proposé.....	135
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	137
CONCLUSION GENERALE	140
ANNEXES	144

INTRODUCTION GENERALE

Avec la prise de conscience de la menace liée aux émissions de CO₂ au début des années 90, plusieurs recherches évoluent vers le développement de nouveaux matériaux plus économiques et plus écologiques. Les géopolymères apparaissent comme une alternative prometteuse aux matériaux traditionnels de par, leur stabilité hydrothermale et résistance aux milieux acides et/ou réducteurs. Les aluminosilicates alcalins communément appelés géopolymères par Davidovits, sont des "gels" de silicoaluminates amorphes, très denses obtenus par attaque d'une solution alcaline de silicate sur un minerai contenant de l'alumine et éventuellement de la silice.

Ce type de matériaux a l'avantage de pouvoir être formulé à partir d'une large gamme de minéraux d'aluminosilicate autre que le kaolin et le métakaolin, comme les cendres volantes, les laitiers de hauts fourneaux ou de minéraux naturels comme les argiles. Les minéraux argileux sont aujourd'hui largement utilisés pour diverses applications industrielles, en raison de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques telles que leur surface spécifique, leur capacité d'échange et d'absorption ionique. Cette diversité dans les matériaux sources utilisés et les conditions de réaction lors des synthèses de géopolymères peut conduire à utiliser différents types d'argiles.

La Tunisie est parmi les pays qui disposent de nombreux gisements d'argiles comme celle provenant de la région de Tabarka située au nord et celle provenant du sud Tunisien et plus précisément de la région de Médenine. L'utilisation des argiles dans les applications industrielles est tributaire de la connaissance de leurs propriétés physicochimiques. Jusqu'à présent, les argiles tunisiennes sont principalement utilisées dans l'industrie des céramiques traditionnelles. Cependant, les recherches sur de nouvelles voies de valorisation sont en cours d'investigation. Elles visent à tester les argiles locales en tant que matériau pouzzolanique ou comme matière première pour l'élaboration de membranes de microfiltration ou comme adsorbants pour éliminer les métaux lourds des eaux usées. Une voie encore non étudiée serait de les évaluer dans la formation de matériaux consolidés à température modérée.

En conséquence, ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier est consacré à une étude bibliographique sur les caractéristiques des matières premières, ainsi que sur les matériaux de type géopolymère et leurs propriétés d'usage. Le deuxième chapitre décrit les matières premières utilisées, les protocoles expérimentaux et les techniques de caractérisations mis en œuvre pour évaluer la faisabilité des matériaux consolidés. Dans le troisième chapitre, est rassemblé et discuté l'ensemble des résultats de caractérisation des

argiles et leur comportement vis-à-vis du traitement thermique et de l'influence du broyage sur leurs caractéristiques. Le quatrième chapitre traite de la faisabilité des matériaux consolidés à base de ces argiles ainsi que de la caractérisation des matériaux formés. Le cinquième chapitre est destiné à l'élaboration d'un matériau modèle à base du kaolin d'Imerys et de l'oxyde de fer afin d'appréhender le rôle des minéraux associés (oxyde de fer) dans les argiles sur les réactions de polycondensation.

CHAPITRE I
PARTIE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. INTRODUCTION.....	8
II. LES ARGILES.....	8
1. Généralités et structure.....	8
2. Le traitement thermique des argiles	9
a. Effet de la température.....	9
b. Structures de quelques composés	11
c. Rôle du fer dans les transformations des argiles.....	11
3. Réactivité des argiles en milieu alcalin	12
4. Les argiles tunisiennes	13
III. SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX CONSOLIDÉS DE TYPE GEOPOLYMÈRE.....	14
1. Définition et structure du matériau géopolymère.....	14
a. Définition	14
b. Mécanisme de formation	15
c. Structure des géopolymères	16
2. Rôle des matières premières pour l'élaboration des géopolymères	18
a. Effet du traitement thermique des argiles sur la géopolymérisation.....	18
b. Effet des additifs sur la géopolymérisation	19
3. Rôle de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) dans la réaction de géopolymérisation.....	20
IV. OBJECTIFS.....	21
V. RÉFÉRENCES.....	22

I. INTRODUCTION

La synthèse des géopolymères dépend de nombreux facteurs dont le plus important est la nature des matières premières utilisées. Plusieurs matériaux à base de silicium et d'aluminium tels que le kaolin, le métakaolin et les cendres volantes pouvant être potentiellement utilisées. Peu de travaux ont traité de l'utilisation d'argiles tunisiennes dans la formulation des géopolymères et c'est donc dans ce contexte que s'inscrit notre travail de recherche. Dans une première partie, il sera présenté une synthèse bibliographique sur la classification des argiles et leur comportement au cours du traitement thermique et dans une seconde partie les matériaux de type géopolymère.

II. LES ARGILES

1. Généralités et structure

Les minéraux argileux [1] sont structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques (SiO_4^{4-}) et/ou éventuellement alumineux (AlO_4^{5-}) suite à une substitution, et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiques. Ces tétraèdres et ces octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et des groupements hydroxyles.

La classification des minéraux argileux est très délicate dans la mesure où elle fait intervenir plusieurs critères différents. Sur la base du mode d'organisation des tétraèdres et des octaèdres et selon l'Association Internationale pour l'étude des argiles (AIPEA), il peut être distingué trois grandes familles : les minéraux phylliteux, fibreux et interstratifiés [2].

(i) La famille des minéraux phylliteux (ou phyllosilicates) est celle à laquelle appartient le plus grand nombre d'espèces. Ce sont des alumino-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 (**Tableau 1**).

(ii) Les minéraux fibreux sont formés de pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygène (plans X) séparés entre eux par deux plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyle (plans Y).

L'empilement de ces plans forme un long ruban d'octaèdres dont la croissance se limite à une seule dimension.

(iii) Les minéraux interstratifiés au sein desquels il y a alternance de feuillets de nature différente.

Tableau 1. classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement [3]

Type de Feuillet	Nature du minéral	Formule générale
1/1	Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Halloysite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4, n \text{H}_2\text{O}$
2/1	Pyrophyllite	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Montmorillonite	$\text{Si}_4 (\text{Al}_{2-x} \text{R}^{2+}_x) \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{CE}_x n \text{H}_2\text{O}$
	Illite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{K}_x$
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{3+}_{y-x} \text{R}^{2+}_{3-y}) \text{O}_{10} (\text{OH})_2 \text{CE}_{x-y}$
2/1/1	Chlorites vraies	$\text{Si}_{4-x} \text{Al}_x (\text{R}^{2+}_3) \text{O}_{10}(\text{OH})_2 \text{R}^{3+}_x \text{R}^{2+}_{3-x}(\text{OH})_6$

Les argiles naturelles renferment en plus de la kaolinite et d'autres phyllosilicates (micas, smectite, ...) des minéraux tels que les oxydes, oxyhydroxydes et hydroxydes de fer et d'aluminium, la silice, les carbonates, les sulfates. Les impuretés les plus couramment rencontrées sont les composés à base du fer et la silice. Le fer est présent dans les argiles essentiellement sous forme d'oxyhydroxydes et/ou d'oxydes. 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 ($\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-}\delta\text{-Fe}_3\text{O}_4$). La silice se rencontre essentiellement sous forme de quartz dont la taille des particules est plus élevée que celles des argiles (20 à 60 μm).

2. Le traitement thermique des argiles

a. Effet de la température

Les transformations thermiques des argiles peuvent être détectées par l'analyse thermique. Les minéraux argileux comprennent différents types de groupement OH ou de molécules d'eau

dans leur structure, qui sont caractérisés par leur énergie de liaison [4]. Dans la plupart des cas, pour un minéral argileux, les courbes d'analyse thermique obtenues comportent différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau et à une réorganisation structurale :

- (i) perte de l'eau libre ou l'eau adsorbée dans l'espace interfoliaire, disposée en une ou deux couches généralement vers 80-200 °C.
- (ii) perte de l'eau structurale, c'est-à-dire des groupements OH de la structure, qui débute à partir de 500 °C. Cette perte est connue par la déshydroxylation. Il se forme, suite à cette perte une phase désordonnée appelée métakaolinite surtout pour les argiles qui sont essentiellement de type kaolinitique [5, 6, 7]. La métakaolinite est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite. Certains auteurs comme G.W. Brindley et al. (1959) ont suggéré une structure à partir de leur observation en diffraction des rayons X : ils démontrent la subsistance d'un certain ordre structural dans la métakaolinite.
- (iii) entre 950 et 980 °C, il y a une réorganisation structurale due à la démixtion de la métakaolinite en micro-domaines riche en silice ou en alumine. Une structure spinelle ou des germes de mullite peuvent apparaître [8].

Les transformations de montmorillonites et d'illites ont été comparées à celles de la kaolinite par Mc Conville et al., [9]. Les illites sont des micas fins dont les espaces interfoliaires ne sont pas saturés par les ions potassium. Les montmorillonites sont aussi des minéraux proches des micas, cependant les liaisons entre les feuillets sont affaiblies [10]. Les différentes étapes de transformations de ces minéraux de type 1:2 sont similaires à celles de la kaolinite : après la formation d'une phase spinelle, la mullite cristallise et finalement les matériaux sont formés d'une phase amorphe et de cristaux (mullite et cristobalite).

Les structures cristallines sont maintenues après la déshydroxylation jusqu'à environ 800 °C avec la formation d'une phase visqueuse suffisamment fluide et abondante qui peut influencer le frittage. La diminution de viscosité peut être notamment attribuée aux cations de l'espace interfoliaire, aux atomes de substitution et aux impuretés [11]. Ainsi, les cristaux de mullite formés dans l'illite et la montmorillonite sont de taille plus élevée que dans la kaolinite (jusqu'à 20-30 µm après un traitement thermique à 1400 °C).

b. Structures de quelques composés

La structure particulièrement complexe de ces matériaux est principalement décrite par des études de spectroscopie RMN.

Sur le kaolin, les études RMN ne mettent en évidence qu'une bande fine à -91,5 ppm en RMN du silicium -29, attribuée au Q^3 , ainsi qu'une seule bande fine à 0 ppm en RMN de l'aluminium -27, attribuée à la présence d'Al (VI) [12].

Le métakaolin présente, quant à lui, des spectres moins bien résolus en RMN du silicium-29 et de l'aluminium-27 de par son caractère amorphe, rendant plus difficile les attributions des bandes. En effet, les transformations ne sont généralement pas complètes, entraînant la présence importante d'atomes d'aluminium en coordinence 6 (Al (VI)) à 10 ppm, d'Al (V) à 28 ppm et d'Al (IV) à 58 ppm [13, 14]. De même, le spectre du silicium est constitué d'une large bande située à -100 ppm. Cette dernière est due à la présence d'un grand nombre de liaisons Si-O-T (T= Si ou Al) présentant des angles différents [14].

Le spectre ^{27}Al des argiles riches en illite révèle la présence d'un peu d'espèces d' AlO_5 surtout pour celles déshydroxylées et à des températures plus élevées, une phase d'aluminosilicate apparaît [15].

c. Rôle du fer dans les transformations des argiles

L'élément fer est considéré comme une impureté commune à tous les kaolins, celui-ci peut être présent en substitution dans la structure de la kaolinite [16], dissous dans les autres minéraux silico-alumineux, précipité sur la surface des phyllosilicates ou localisé dans des grains isolés d'hématite.

Ces particules de fer, qui sont en interaction avec la kaolinite, pourront donc peut être influencées le comportement de celle-ci tout au long du traitement thermique.

Les thermogrammes des argiles contenant de l'oxyde de fer présentent presque les mêmes phénomènes que celles ne renfermant pas de l'oxyde de fer, à savoir la déshydratation, la déshydroxylation et la recristallisation [1, 4]. Sur la courbe d'analyse thermique différentielle, un pic exothermique autour de 940-995 °C associé à la réorganisation structurale de la métakaolinite est détecté. Le décalage de ce pic vers les basses températures, observé pour les échantillons

riches en fer, est caractéristique de l'effet de la diffusion des ions fer dans le réseau de la métakaolinite qui intervient à partir de 900 °C [17].

Le traitement thermique des argiles va entraîner la formation de phases amorphes mais également la présence de germes qui modifieront la réactivité de la matière première.

La présence d'hématite au sein de la matière première aura un impact sur la réactivité de surface pour des températures de traitement thermique élevées.

3. Réactivité des argiles en milieu alcalin

L'utilisation des argiles en tant que matière première pour élaborer des géopolymères est basée sur la réactivité qu'elles présentent vis-à-vis des solutions alcalines. En effet, au contact d'un milieu alcalin, un phénomène de dissolution aura lieu. Plusieurs études [18, 19, 20] ont mis en exergue que la cinétique de cette dissolution dépend essentiellement de la valeur du pH de la solution alcaline, de la température et de la nature du minéral argileux. En effet, plus la valeur de pH et la température sont élevées, plus la dissolution est favorisée. La nature du minéral argileux conditionne également la dissolution. Il est montré dans ce contexte que la kaolinite se dissout plus rapidement que l'illite et la montmorillonite [21] en présentant des cinétiques de dissolution proches à des valeurs de pH supérieures à 11.

Plus particulièrement, lors de la dissolution de la kaolinite en milieu basique, il y a un déplacement préférentiel des atomes Al vis-à-vis des atomes Si à l'interface entre la solution et le minéral. Le taux de dissolution des atomes Al et des atomes Si augmente avec la valeur de pH lorsque cette dernière est supérieure à huit. En effet, il a été montré que la solubilité des tétraèdres SiO_4 dans une solution alcaline de KOH est due à la facilité des groupes SiO_2 à s'hydrater et donc à entraîner la déshydroxylation complète et par conséquent la destruction de la structure. Ceci induit le changement de coordination de l'aluminium de coordinance 6 en coordinance 5 et 4 comme dans la métakaolinite.

Bauer et al. [20] ont étudié la dissolution de la kaolinite et de la smectite pour des solutions de KOH allant de 0,1 à 4,0 M. Les résultats mettent en évidence que la smectite se dissout plus rapidement que la kaolinite. Cela est attribué à des différences structurales et des attaques

préférentielles de la couche tétraédrique. Cependant, Pentrak et al. [22], au cours d'une étude similaire mais avec du KOH, ont montré que la dissolution était plus rapide lorsque la kaolinite présente un arrangement structural instable, un grand nombre de défauts, une petite taille de particules, et une forme irrégulière. Le mode de dissolution est incongruent et il y a plus d'atomes de silicium que d'atomes d'aluminium en solution.

De plus, Feng et al. [23] ont étudié l'effet des ultrasons sur la dissolution du métakaolin dans des solutions alcalines, dans le cadre d'une étude plus large concernant leur influence sur les matériaux géopolymères. La quantité initiale d'atomes d'aluminium dans la solution est élevée, alors que la concentration en silicium augmente lentement pendant cinq heures, avant d'atteindre l'équilibre. Après huit heures, les concentrations en silicium et en aluminium sont semblables. Ces résultats sont en accord avec le mécanisme de désalumination déduit de l'étude de plusieurs aluminosilicates [24]. Ceci démontre que le comportement du métakaolin en milieu basique peut être potentiellement déduit des études réalisées sur les autres sources d'aluminosilicates pour un même procédé de déshydroxylation.

Le comportement des aluminosilicates en milieu basique dépend fortement de la valeur de pH et les espèces en solution seront différentes.

4. Les argiles tunisiennes

Les argiles diffèrent d'une région à une autre et l'identification de leurs caractéristiques est nécessaire. Dans notre étude, deux argiles de provenance différentes ont été utilisées comme matières premières pour élaborer des matériaux consolidés. Les deux argiles proviennent de la région de Tabarka et de la région de Médenine.

L'argile de Tabarka est prélevée du secteur de Sidi el Badre qui est localisée au sein de Jebel Touila qui est situé à environ 4 km à l'Est de Tabarka. Il s'agit d'une épaisse formation argilo-gréseuse. Cette formation est constituée de bas en haut de trois termes lithologiques : un terme basal argilo-siliceux, un terme médian argilo-gréseux et un terme sommital argilo-siliceux.

L'affleurement de l'argile de Médenine se localise au jbel Tajera Sghira situé à 10 km au nord-ouest de Médenine sur la route nationale reliant Médenine et Gabes. Les affleurements

sont constitués de trois ensembles lithologiques : un ensemble argilo-gréseux à la base, un ensemble carbonaté intermédiaire et un ensemble argilo-évaporitique au sommet [25].

Ces deux gisements sont différents en composition chimique ce qui entraînera des différences au niveau du traitement thermique et en présence d'un milieu alcalin.

III. SYNTHÈSE DE MATÉRIAUX CONSOLIDÉS DE TYPE GEOPOLYMER

1. Définition et structure du matériau géopolymère

a. Définition

Le terme "géopolymère" a été introduit pour la première fois en France par Joseph Davidovits en 1972 pour désigner une nouvelle classe de matériaux [26]. Les géopolymères font partie de la famille des aluminosilicates désignés sous le terme polysialates, qui est une abréviation de poly (silico-oxo-aluminate) association de type $(-\text{Si-O-Al-O-})_n$ (avec n le degré de polymérisation). Ces matériaux peuvent être assimilés à des polymères inorganiques et résultent d'une synthèse en présence d'une solution alcaline et d'oxydes d'aluminium et de silicium à une température inférieure à 100 °C.

Les géopolymères ont la formule générale $M^{+n} \{(\text{SiO}_2)_z, \text{AlO}_2\}_n, w \text{H}_2\text{O}$ où z est le rapport molaire Si/Al, M^+ le cation monovalent, n le degré de polymérisation et w la quantité d'eau. Les géopolymères se différencient par le rapport molaire Si/Al. Ce rapport est à l'origine de leur nomenclature. La **Figure 1** présente quelques exemples de composés de la famille des géopolymères :

- (i) Si/ Al = 1 nommé le Poly Sialate (PS)
- (ii) Si/ Al = 2 nommé le Poly Sialate Siloxo (PSS)
- (iii) Si/ Al = 3 nommé le Poly Sialate DiSiloxo (PSDS)
- (iv) Si/ Al = 21 nommé GPS (géopolymère avec une haute teneur en silicate) caractérisé par sa faible quantité d'aluminium

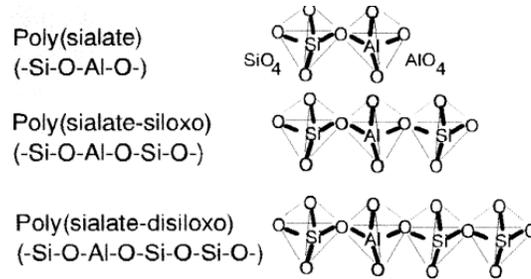


Figure 1. nomenclature des géopolymères en fonction du rapport Si/Al

b. Mécanisme de formation

Le mécanisme exact de la géopolymérisation demeure inconnu en raison notamment de la rapidité de la réaction. Toutefois, la plupart des auteurs [27] s'accordent pour dire qu'il s'agit d'un mécanisme de dissolution des composés initiaux utilisés (comme le métakaolin) suivie d'une polycondensation sous forme de gel. En 1956, Glukhovsky [28] a proposé un mécanisme général pour l'activation alcaline des matériaux comprenant de la silice et de l'alumine réactive. Il a divisé le processus de géopolymérisation en trois étapes : destruction/coagulation, coagulation/polycondensation et condensation/cristallisation. Des études récentes basées sur un mécanisme de Davidovits et d'autres auteurs (Xu et van Deventer [29]) divisent la réaction en trois étapes : dissolution/hydrolyse, restructuration et polycondensation/gélification. Ces trois étapes sont concomitantes et en partie réversibles. Les étapes essentielles de la réaction sont résumées dans la **Figure 2** [30]. En effet, la cinétique de chaque étape dépend de plusieurs facteurs comme le type de minéral d'aluminosilicate, le ratio solide/liquide, les concentrations en silicates et alcalins.

- (i) *L'étape de dissolution/hydrolyse* commence avec l'hydrolyse des protons H^+ par les cations monovalents (Na^+ , K^+) de la solution alcaline sur la surface du minéral d'aluminosilicate. Puis l'étape de dissolution, c'est-à-dire la rupture des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al du minéral pour former des précurseurs réactifs $Si(OH)_4$ et $Al(OH)_4^-$ dans la solution.

- (ii) *L'étape de restructuration* intervient dans la solution, lorsque les précurseurs aluminosilicates sont mobiles et se conforment de manière thermodynamiquement stable, avant d'être gélifiés.
- (iii) *L'étape de polycondensation* est immédiate lorsque la concentration en précurseurs atteint la saturation.

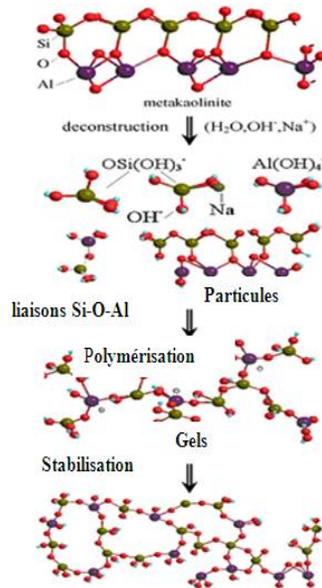


Figure 2. les étapes essentielles de géopolymérisation (X. Yao et al 2009)

La dissolution de la source aluminosilicatée par hydrolyse alcaline est la première étape de la réaction qui conduit à la formation d'aluminates et de silicates. Puis les réactions de polycondensation conduiront au réseau tridimensionnel d'aluminosilicates.

c. Structure des géopolymères

Les géopolymères sont des matériaux minéraux aluminosilicatés de structure majoritairement amorphe qui peut être décrite par un réseau tridimensionnel composé d'un enchaînement de tétraèdres SiO_4 et $MAIO_4$ (M, cation alcalin). Du fait de leur structure amorphe, ces matériaux sont difficilement analysables par des techniques classiques telles que l'analyse par diffraction des rayons X. Les techniques d'analyse spectroscopique à l'ordre structural par

résonnance magnétique nucléaire (RMN) et par spectroscopie infrarouge (IRTF) sont plus appropriées.

L'analyse RMN (^{29}Si) permet de distinguer la connectivité des tétraèdres de silicate SiO_4 en mettant en évidence le nombre d'oxygène pontant. Engelhardt [31] a introduit la notation Q^n permettant de décrire cette connectivité, n pouvant aller de 0 à 4 et correspondant au nombre d'oxygène pontant (**Figure 3**). Par exemple la notation Q^4 correspond à un atome de silicium ponté à quatre autres atomes de silicium, la notation $Q^4(1\text{Al})$ correspond à un atome de silicium ponté à trois atomes de silicium et un atome d'aluminium. A chaque type de tétraèdre de silicium, caractérisé par son degré de connectivité, correspond une gamme de déplacement chimique en RMN du solide ^{29}Si bien définie (**Figure 3**).

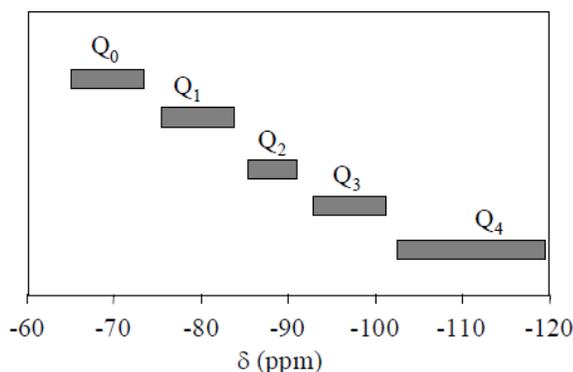


Figure 3. degré de connectivité en fonction des déplacements chimiques en RMN du ^{29}Si

De même, l'analyse par RMN (^{27}Al) donne des informations complémentaires sur la coordinence des atomes d'aluminium. Il est ainsi possible d'observer la modification de l'environnement des atomes de silicium et d'aluminium après la réaction et donc d'identifier la formation de différents réseaux qui vont dépendre du rapport Si/Al.

L'analyse spectroscopique IRTF est également une technique spectroscopique performante pour étudier la réorganisation des liaisons et particulièrement pour suivre l'évolution des liaisons Si-O-M (M= Si ou Al) au cours de la formation in situ du matériau [32]. Une récente étude a montré que les valeurs de déplacement de la bande attribuée aux liaisons Si-O-M traduisent la

formation de différents réseaux, dont leur structure dépend de la quantité de silice disponible au sein du mélange réactif [33].

Ces matériaux de structure amorphe nécessitent une caractérisation par l'utilisation d'une technique basée sur l'ordre local.

2. Rôle des matières premières pour l'élaboration des géopolymères

Les géopolymères ont l'avantage de pouvoir être formulés à partir d'une large gamme de minéraux les cendres volantes [34, 35], les laitiers de hauts fourneaux ou d'autres minéraux naturels [36, 29]. La kaolinite et d'autres argiles furent initialement utilisées en 1974 et 1975 comme source d'aluminosilicates pour la fabrication des géopolymères devant servir à l'encapsulation des déchets radioactifs [37]. Les matériaux calcinés réagissent généralement mieux que les matériaux non calcinés, et les impuretés présentes dans les matières premières peuvent subir des réactions secondaires affectant aussi bien la cinétique des réactions que les propriétés mécaniques des produits obtenus [37]. Cependant, il y a un manque d'investigation concernant l'élaboration des géopolymères à partir des argiles naturelles vue la variabilité de leur composition. Par exemple, Mackenzie et al., [38] ont tenté sans succès de produire des géopolymères à partir d'un pyrophyllite argile de type 2/1, sans avoir préalablement détruit l'argile par broyage. En contrepartie, Buchwald et al., 2009 [39] ont prouvé qu'une argile illito-smectite est une matière première adéquate pour l'élaboration des géopolymères.

a. Effet du traitement thermique des argiles sur la géopolymérisation

La température et les conditions de la calcination doivent être choisies en fonction de la température de déshydroxylation et celle de recristallisation des matières premières argileuses. Les meilleures performances mécaniques des géopolymères synthétisés à base des argiles calcinées sont obtenues en utilisant des argiles totalement déshydroxylées et en évitant la formation de nouvelles phases stables telles que la mullite à des températures élevées [40].

En effet, plusieurs auteurs ont montré que les géopolymères ont été formulés essentiellement à partir des argiles kaolinitiques calcinées. Elimbi et al., [41] ont calciné des argiles kaolinitiques pour produire des géopolymères. Khale et al., [42] ont affirmé que

l'intervalle de température de calcination général du kaolin est environ 600-800 °C. Ainsi, la plupart des auteurs sont d'accord sur le fait que le traitement thermique rend la phase kaolinitique thermodynamiquement instable et plus active vis-à-vis d'un milieu alcalin.

Il a été prouvé que les matières calcinées comme les cendres volantes et le métakaolin qui sont surtout amorphes, montrent une réactivité plus élevée pendant la réaction de géopolymérisation comparativement aux matières non-calcinées [43, 29]. Ce comportement est expliqué par le fait que la calcination active les matières en changeant leur cristallinité en une structure amorphe d'entropie plus élevée [44]. En effet, Buchwald et al., [39] ont utilisé aussi des argiles essentiellement illitiques-smectiques qui ont été thermiquement activés entre 550 °C et 950 °C pour formuler des géopolymères. Malgré l'état d'amorphisation atteinte lors de la calcination des argiles naturelles, leur dissolution reste plus lente que celle du métakaolin. Duxon et al., [45] ont constaté que dans les géopolymères à base des argiles calcinées à 900 °C, le taux d'amorphisation est faible même si du métakaolin est présent dans la matière utilisée.

La matière première doit avoir un taux d'amorphe suffisant pour engendrer une réaction de géopolymérisation.

b. Effet des additifs sur la géopolymérisation

Plusieurs études réalisées montrent que l'ajout d'une quantité modérée de produits renfermant du calcium a un effet significatif sur la structure et les propriétés des géopolymères. Différents auteurs [46, 47, 37] ont affirmé que le calcium ajouté au géopolymère initie la formation d'un gel de silicate de calcium hydraté (C-S-H), dans certains cas, induisant le renforcement de la structure géopolymérique en diminuant la porosité microstructurale. Par ailleurs, Christina K Yip et al. [48] ont montré que l'ajout d'une quantité (20 % en masse) de la calcite ou de dolomite a un effet positif sur les propriétés mécaniques des géopolymères à base du métakaolin agissant en tant que renforts.

Medri et al., ont montré que l'addition de 20 % du quartz ou de la chamotte, avec une faible finesse, à un métakaolin diminue la porosité et améliore les propriétés mécaniques des géopolymères formés, alors que l'ajout d'une quantité de 50 % d'une argile illitique conduit à l'augmentation de la porosité et la dégradation des propriétés mécaniques des géopolymères à base du métakaolin [39].

Xu et al., [29] ont étudié les différentes interactions de seize minéraux naturels aluminosilicatés en présence d'un milieu alcalin. Tous les minéraux Al-Si sont solubles dans une solution alcaline concentrée, avec en général une plus large mesure de dissolution dans NaOH que dans le milieu KOH.

Suivant la nature de l'additif présent dans la matière première argileuse, il pourra y avoir des modifications des réactions de polycondensation et / ou de géopolymérisation.

3. Rôle de l'oxyde de fer (Fe_2O_3) dans la réaction de géopolymérisation

Parmi les composés géopolymériques, il existe des géopolymères contenant des faibles quantités d'oxydes de fer.

Les travaux de Kriven et al. [49] basés sur des précurseurs à base de petits grains de magnétite avec une faible quantité d'hématite ont révélé la possibilité de synthétiser un polymère inorganique à base de fer caoutchouteux soluble dans l'eau. Après vieillissement, la microstructure est similaire à un géopolymère à base d'aluminium et de silicium. Les résultats des rayons X (PDF) ont suggéré que la structure atomique était plus désordonnée que les géopolymères et que le fer était présent dans une coordination principalement octaèdre. Par ailleurs, l'ajout du fer dans un géopolymère à base du métakaolin a été étudié par D.S. Perera et al., [50] où du fer ferrique, soit sous forme de sel soluble ou comme (oxy) hydroxyde précipité, a été étudié. Les résultats de microstructure d'un Fe et Al laitier riche refroidi de différentes manières montrent que les taux de refroidissement élevés conduisent à un matériau essentiellement amorphe. Ce produit, en interaction avec une base, conduit à un matériau consolidé. Il n'y a pas d'informations sur la structure du composé.

Des travaux [51] ont étudié la solubilité de l'hématite dans les solutions alcalines et ils ont prouvé que cette solubilité augmente avec la température et la concentration d'hydroxyde alcalin, même si elle est considérée très faible. La solubilité de l'hématite dépend considérablement de la nature de l'hydroxyde alcalin suivant l'ordre $\text{KOH} < \text{NaOH}$. Il a été montré par d'autres auteurs [52] que les silicates dissous peuvent adsorber sur leur surface des oxydes de fer tels que l'hématite (Fe_2O_3). Néanmoins, cette sorption des oxydes de fer dissous sur les silicates

n'intervient que dans la gamme de valeur de pH [8-10]. Une autre étude [53] relative à la formation de composés contenant de l'hématite à haute température (1045-1085 ° C) en présence de soude, a montré que les phases minérales des agrégats initiaux tels que le quartz et l'hématite n'avaient pas été altérées. De même, Jiménez et al., [54] ont conclu que le fer ajouté sous forme d'une poudre Fe_2O_3 est considéré relativement non réactif dans des solutions alcalines fortes.

Ces différents travaux montrent la stabilité de l'hématite en présence d'un milieu basique.

Les travaux de la littérature montrent que l'hématite n'est pas altérée en milieu alcalin. Cependant, il reste à démontrer son rôle au sein d'un matériau géopolymère.

IV. OBJECTIFS

Afin de comprendre les mécanismes de formation à l'origine de la consolidation des matériaux argileux en milieu basique, une étude sur la faisabilité des géopolymères à base des argiles naturelles a été initiée.

- i) La première étape concernait la caractérisation des matières premières argileuses par différentes méthodes d'analyses ainsi que leur comportement vis-à-vis du traitement thermique.*
- ii) La faisabilité des matériaux consolidés a été étudiée dans un second temps afin de comprendre le rôle des minéraux associés et le taux d'amorphisation des argiles de départ sur les propriétés de produits obtenus.*
- iii) Afin de comprendre mieux la réaction de géopolymérisation, des matériaux modèles à base de kaolin d'Imerys et d'oxyde de fer ont été élaborés.*

V. REFERENCES

- [1] **P. Pialy**, Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Thèse de doctorat à l'université de Limoges, 2003.
- [2] **S.W. Baiely**, Summary of recommendations of AIPEA nomenclature comitee. Clay Minerals, 1980, vol. 15, p. 85-93.
- [3] **A. Baron, A. Bernard, F. X. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra, I. Voïnovitch, Ed. Eyrolles**, Analyse minéralogique des sols argileux Paris, 1971, p. 50.
- [4] **C. Manoharan, P. Suthrsan, S. Dhanapandian, R. Venkatachalapathy**, Spectroscopic and thermal analysis of red clay for industrial applications from Tamilnadu. Indian Journal of Molecular Structure, 2012, vol. 1027, p. 99-103.
- [5] **G.W. Brindley, M. Nakahira**, The kaolinite-mullite reaction series: I Survey of outstanding problems. II Metakaolin. III The high temperature phase. Journal of American Ceramic Society, 1959, vol. 42, p.311-324.
- [6] **G.W. Brindley, J.H. Sharp, J.H. Patterson, A. Narahari**, Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes. American Mineralogy, 1967, vol. 52, p. 201-211.
- [7] **I. Horvath, G. Kranz**, A thermoanalytical study of high temperature dehydration of kaolinites with various structural arrangements. Silikaty, 1980, vol. 24, p. 149-156.
- [8] **V. Balek, M. Murat**, The emanation thermal analysis of kaolinite clays minerals. Thermochemica Acta, 1996, vol. 282, p. 385-397.
- [9] **C.J. Mc Conville, W.E. Lee**, Microstructural development on firing illite and smectite clays compared with that in kaolinite. Journal of the American Ceramic Society, 2005, vol. 88, p. 267-2276.
- [10] **G. Millot**, Géologie des argiles, Altérations, sédimentologie, géochimie, édition Masson et Cie, 1964, p. 13-44.
- [11] **E. Grim, F.W. Bradley**, Investigation of the effect of heat on the clay minerals illite and montmorillonite. Journal of the American Ceramic Society, 1940, vol. 23, p. 242-248.
- [12] **T. Watanabe, H. Shimizu, K. Nagasawa, A. Masuda, H. Saito**, Thermal transformations of kaolinite. Clays Minerlas, 1987, vol. 22, p. 37-48.
- [13] **V.F.F. Barbosa, K.J.D. MacKenzie, C. Thaumaturgo**, Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: polysialate polymers. International Journal of Inorganic Materials, 2000, vol. 2, p. 309-317.
- [14] **K.J.D. Mackenzie, I.W.M. Brown, R.H. Meinhold, E. Bowden**, Outstanding problems in the kaolinite - mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al solid-state nuclear magnetic resonance: I. Metakaolinite. Journal American Ceramic Society, 1985, vol. 68, p. 293-297.
- [15] **D.L. Carroll, T.F. Kemp T.J. Bastow, M.E. Smith**, Solid-state NMR characterisation of the thermal transformation of a Hungarian white illite. Solid State Nuclear Magnetic Resonance, 2005, vol. 28, p. 31-43.
- [16] **J. M. Gaite, P. Ermakoff, T. Alliard, J.P. Muller**, Paramagnetic Fe^{3+} : a sensitive probe for disorder in kaolinite. Clays and Clay Mineral, 1997, vol. 45, p. 496-505.

- [17] **N.S. Soro**, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite. Thèse de l'Université de Limoges, 2003.
- [18] **M. Rozalen, F.J. Huertas, P.V. Brady**, Experimental study of the effect of pH and temperature on the kinetics of montmorillonite dissolution. *Geochimica and Cosmochimica Acta*, 2009, vol. 73, p. 3752-3766.
- [19] **C. Tournassat, E. Ferrage, C. Poinson, L. Charlet**, The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, vol. 273, p. 234-246.
- [20] **A. Bauer, G. Berger**, Kaolinite and smectite dissolution rate in high molar KOH solutions at 35 °C and 80 °C. *Applied Geochemistry*, 1998, vol. 13, p. 905-916.
- [21] **J. A. Neyroud**, Formation de produits zéolitiques à partir de l'argile kaolinique. Thèse de l'université de l'école Polytechnique Fédérale, Zurich, 1972.
- [22] **M. Pentrak, J. Madejova, P. Komadel**, Acid and alkali treatment of kaolins. *Clay Minerals*, 2009, vol. 44, p. 511-523.
- [23] **D. Feng, H. Tan, J.S.J. Van Deventer**, Ultrasound enhanced geopolymerization. *Journal of Materials Science*, 2004, vol. 39, p. 571-580.
- [24] **E.H. Oelkers, J. Schott, J.L. Devidal**, The effect of aluminum pH and chemical affinity on the rates of aluminosilicate dissolution reactions. *Geochimica Et Cosmochimica Acta*, 1994, vol. 58, p. 2011-2024.
- [25] **A. Chakchouk, B. Samet, T. Mnif**, Study on the potential use of Tunisian clays as pozzolanic materials. *Applied clay Science*, 2006, vol. 33, p. 79-88.
- [26] **J. Davidovits**, Geopolymer: Inorganic polymeric new materials. *Journal of Thermal Analysis*, 1991, vol. 37, p. 1633-1656.
- [27] **L. Weng, K. Sagoe-Crentsil**, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, p. 2997-3006.
- [28] **V.D. Glukhovskiy**, Soil silicates, Gosstroyizdat USSR, Kiev, 1959, p.154.
- [29] **H. Xu, J.S.J. Van Deventer**, The geopolymerisation of alumino-silicate minerals. *International Journal of Mineral Processing*, 2000, vol. 59, p. 247-266.
- [30] **X. Yao, Z. Zhang, H. Zhua, Y. Chena**, Geopolymerization process of alkali-metakaolinite characterized by isothermal calorimetry. *Thermochimica Acta*, 2009, vol. 943, p. 49-54.
- [31] **G. Engelhardt, U. Lohse, A. Samoson, M. Tarmak, E. Lippmaa**, High resolution ^{29}Si NMR of dealuminated and ultrastable Y-zeolites. *Zeolites*, 1982, vol. 2, p. 59-62
- [32] **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M Clacens, S. Arii-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol**, Structural characterization of geomaterial foams — Thermal behavior, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2011, vol. 357, p. 3637-3647.
- [33] **A. Autef, E. Prud'homme, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Pronier, S. Rossignol**, Evidence of a gel in geopolymer compounds from pure metakaolin. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, vol. 67, p.543-544.
- [34] **J.W. Phair, J.S.J. Van Deventer**, Characterization of fly-ash-based geopolymeric binders activated with sodium aluminate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2002, vol. 41, p. 4242-4251.

- [35] **J.G.S Van Jaarsveld, J.S.J, Van Deventer**, Effect of the alkali metal activator on the properties of fly ash-based geopolymers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1999, vol. 38, p. 3932-3941.
- [36] **L. Weng, K. Sagoe-Crentsil**, Dissolution processes, hydrolysis and condensation reactions during geopolymer synthesis: Part I - Low Si/Al ratio systems. *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, p. 2997-3006.
- [37] **K. Komnitsas, D. Zaharaki**, Geopolymerisation: a review and prospects for minerals industry. *Minerals engineering*, 2007, vol.20, p. 1261-1277.
- [38] **K.J.D. Mackenzie, D.R.M. Brew, R. A Fletcher, C. L. Nicholson, R. Vagana, M. Chmucker**, Towards an understanding of synthesis mechanisms of geopolymer materials. *Proceeding of the 4th International conference on Geopolymers*. St. Quentin: Institut Géopolymère, 2005, p. 41-44.
- [39] **A. Buchwald, M. Hohmann, K. Posern, E. Brendler**, The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Applied Clay Science*, 2009, vol. 46, p. 300-304.
- [40] **J. Davidovits**, *Proceedings 1rst European Conference on Soft Mineralogy*. Université de Technologie Compiègne France, 1988.
- [41] **A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo**, Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*, 2011, vol. 25, p. 2805-2812.
- [42] **D. Khale, R. Chaudhary**, Mechanism of Geopolymerization and Factors influencing its Development: a Review [J]. *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, p. 729-746.
- [43] **A. Palomo, M.T. Blanco-Varela, F. Granizo, T. Vazquez, M.W. Grutzeck**, Chemical stability of cementitious materials based on metakaolin. *Cement and Concrete Research*, 1999, vol. 29, p. 997-1004.
- [44] **H. Xu, J.S.J. Van Deventer**, Factors affecting the geopolymerization of alkali-feldspars. *Minerals and Metallurgical Processing*, 2002, vol. 19, p. 209-214.
- [45] **P. Duxson, J. L Provis, G. C Lukey, S. W Mallicoat, W.M Kriven, J.S.J, Van Deventer**, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids Surf A*, 2005, vol. 269, p. 47-58.
- [46] **M.L. Granizo, S. Alonso, M.T Blanco-Varela, A. Palomo**, Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction. *Journal American Ceramic Society*, 2002, vol. 85, p. 225-31.
- [47] **K. Yip Christina, J.S.J .Van Deventer**, Microanalysis of calcium silicate hydrate gel formed within a geopolymeric binder. *Journal of Material Science*, 2003, vol. 38, p. 51- 60.
- [48] **K. Yip Christina, J. L. Provis, G.C.L. Jannie, J.S.J. Van Deventer**, Carbonate mineral addition to metakaolin-based geopolymers. *Cement & Concrete Composites*, 2008, vol. 30, p. 979-985.
- [49] **J.L. BELL, W.M. Kriven**, Formation of an iron –based inorganic polymer (geopolymer). *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, 2010, vol. 30, p. 301-312.

- [50] **D.S. Perera , J.D. Cashion, M.G. Blackford , Z. Zhang , E.R. Vance**, Fe speciation in geopolymers with Si/Al molar ratio of ≈ 2 , 2007. Journal of the European Ceramic Society, vol. 27, p. 2697-2703.
- [51] **K. Ishikawa, T. Yoshioka, T. Sato, A. Okuwaki**, Solubility of hematite in LiOH, NaOH and KOH solutions. Hydrometallurgy, 1997, vol. 45, p. 129-135.
- [52] **N. Jordan, N. Marmier, C. Lomenech, E. Griffaut, J.J. Ehrhardt**, Sorption of siliactes on goethite, hematite, and magnetite experiments and modelling. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, vol. 321, p. 224-229.
- [53] **Y.C, Liao, C.Y, Huang, Y.M, Chen**, Lightweight aggregates from water reservoir sediment with added sodium hydroxide. Construction and Building Materials, 2013, vol. 46, pp. 79-85.
- [54] **A.M.F. Jiminez, E.E. Iachowski, A. Palomo, D.E. MacPhee**, Microstructural characterisation of Alkali-activated PFA Matrices for waste immobilisation. Cement And Concrete composites, 2004, vol. 26, p. 1001-06.

CHAPITRE II
MATERIAUX
UTILISES ET
TECHNIQUES
EXPERIMENTALES

I. INTRODUCTION	29
II. MATIERES PREMIERS UTILISEES.....	29
III. PREPARATION DES ECHANTILLONS	30
1. Synthèse	30
2. Nomenclature ou désignation des matériaux consolidés.....	31
IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX PREMIERS ET DE MATERIAUX CONSOLIDES.....	33
1. Méthodes physicochimiques	33
a. Analyse granulométrique	33
b. Surface spécifique.....	33
c. Demande en eau (ou Mouillabilité)	33
d. Analyse dilatométrique	34
e. Analyse thermique (ATD/ATG).....	34
2. Structurale et microstructurale	35
a. Spectroscopie Infrarouge	35
b. Diffraction des rayons X.....	36
c. Microscopie électronique à balayage.....	36
d. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	37
3. Evaluation des propriétés d'usage : résistance à la compression	37
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	38

I. INTRODUCTION

Ce chapitre sera consacré à la description des matières premières ainsi qu'aux différentes techniques expérimentales qui ont été utilisées pour la caractérisation de matières premières et des matériaux consolidés synthétisés.

II. MATIERES PREMIERS UTILISEES

Les deux types d'argiles utilisées dans cette étude proviennent de deux carrières différentes, Tabarka au nord de la Tunisie et Médenine situé au sud (**Figure 1**).

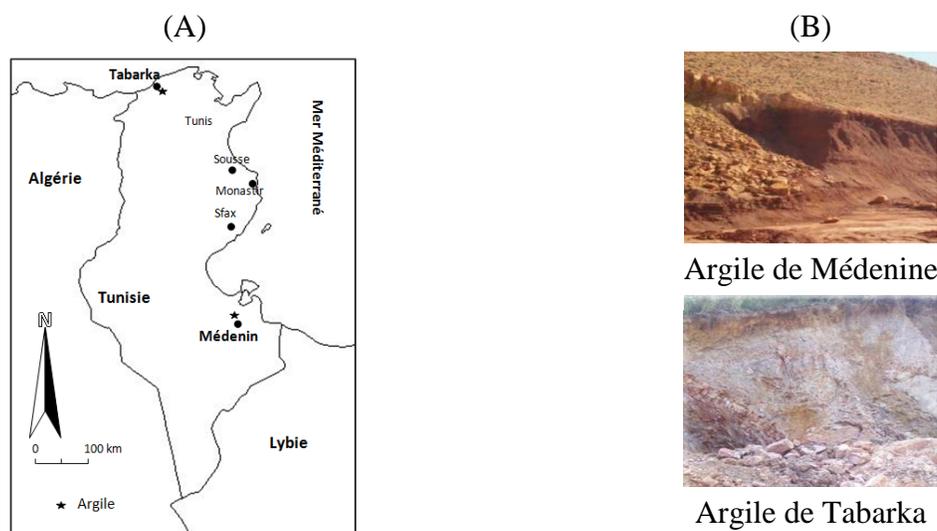


Figure 1 (A). localisation des sites des argiles utilisées et (B) aspect des sites de prélèvement des deux argiles

Les argiles prélevées sont d'abord concassées puis broyées (tamisées sur 125 μm) pour avoir un lot homogène prêt à être utilisé. L'argile de Tabarka, qui se ne se trouve pas en abondance et qui est essentiellement utilisée en poterie artisanale, a été choisie pour sa richesse en kaolinite. Par contre, l'argile de Médenine dont la principale application est l'industrie céramique (produits rouges), a été sélectionnée pour son abondance dans le sud de la Tunisie. Ces argiles, dont la composition chimique est donnée dans le **Tableau 1**, sont utilisées soit sans traitement thermique

ou après différents traitements thermiques respectivement à 700, 800, 850 et 900 °C pendant 5 h sous air statique.

Tableau 1. pourcentage massique et molaire des différentes argiles

% massique	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	H ₂ O
Argile de Médenine	2,15	60,8	16,2	5,87	0,08	2,71	2,38	0,003	9,2
Argile de Tabarka	–	62,9	26,4	1,89	–	1,28	0,24	–	9
% molaire	Ca	Si	Al	Fe	S	K	Mg	Na	
Argile de Médenine	2,44	64,44	20,20	4,67	0,06	4,40	3,75	0,006	
Argile de Tabarka	–	64,38	31,7	1,45	–	2,01	0,36	–	

Les pastilles d’hydroxyde de potassium KOH (85,7 % de pureté) et la solution de silicate de potassium (H₂O = 76,07 %, SiO₂ = 16,37 %, K₂O = 7,56 %) sont fournis par Chemical Labs.

Le kaolin utilisé (98 % de pureté) est fourni par la société Imerys.

L’hématite Fe₂O₃ (taille des particules < 5 µm, 99 % de pureté) est fournie par Aldrich.

III. PREPARATION DES ECHANTILLONS

1. Synthèse

Les échantillons synthétisés peuvent être répartis en trois catégories :

(i) La première concerne les matériaux consolidés à base des argiles brutes ou calcinées, de granulométrie constante (125 µm).

(ii) La seconde concerne les matériaux consolidés à base des argiles broyées à différentes granulométries.

(iii) La troisième est constituée de matériaux modèles composés d’un mélange (kaolin d’Imerys et oxyde de fer).

Le mélange réactif est obtenu en dissolvant d’abord l’hydroxyde de potassium dans le silicate de potassium, puis l’argile est ajoutée. Le mélange ainsi obtenu est placé dans un flacon en polystyrène qui est conservé à l’étuve pendant 48 h (pour les matériaux consolidés à base des

argiles calcinées) et 24 h (pour les matériaux consolidés à base des argiles broyées) à une température de 70 °C. Ensuite les échantillons sont conservés à température ambiante (25 °C, H = 40 %). Les deux premières heures, le moule reste fermé puis il est ouvert. Les différentes compositions ont été réalisées selon le schéma reporté dans la **Figure 2** et les masses utilisées sont récapitulées dans l'**annexe II.1**.

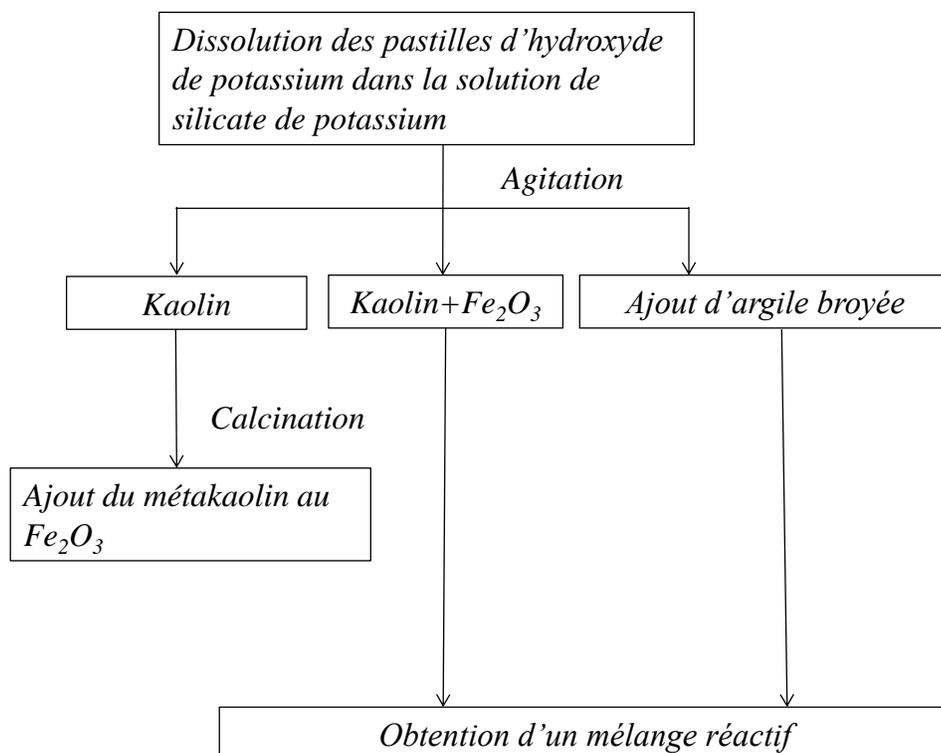


Figure 2. schéma général représentant les différentes synthèses des matériaux consolidés à base des argiles et du kaolin

2. Nomenclature ou désignation des matériaux consolidés

Plusieurs nomenclatures ont été adoptées pour désigner les différentes argiles et les matériaux consolidés. Les argiles sont désignées par $\theta_{\mathbf{A_G}^{\mathbf{M,T}}}$, les matériaux consolidés

synthétisés à base des argiles par $\text{KOH}^\theta \text{G}_{\text{SiK}}^{\text{M,T,G}}$ et les échantillons de matériaux à base du mélange

(Kaolin et oxyde de fer) par avec : $\text{KOH}^\theta \text{G}_{\text{SiK}}^{\text{(MK-nFe) ou (K-nFe)ca}}$

- θ qui représente la température de calcination de l'argile
- **M, T** la nature de l'argile (Argile de Tabarka ou Médenine)
- **n Fe** la masse de Fe_2O_3 (g)
- **SiK** la masse de silicate de potassium introduite
- **G** la granulométrie de l'argile
- et **KOH** la masse de KOH introduite en partant d'une masse d'argile de 1g

La désignation **[K-Fe]_{ca}** en exposant signifie que la phase argileuse est constituée d'un mélange du kaolin et du fer calciné ensemble alors que la désignation **[MK-Fe]** signifie que le métakaolin est mélangé avec l'oxyde de fer.

Par exemple, le géopolymère de formule $\text{KOH}^{700}_{0,18} \text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$ est obtenu à partir de l'argile de Tabarka broyée à 125 μm et calcinée à $\theta = 700^\circ\text{C}$, et préparé à partir d'une masse de 0,5 g de silicate de potassium et d'une masse de 0,18 g d'hydroxyde de potassium pour une quantité de 1 g d'argile.

Par exemple, le géopolymère de formule $\text{KOH}^{700}_{0,18} \text{G}_{0,5}^{\text{(K-0.12Fe)ca}}$ obtenu à partir du mélange kaolin et oxyde de fer calciné à $T = 700^\circ\text{C}$, est préparé à partir d'une masse de 0,12 g d'oxyde de fer, 0,5 g de silicate de potassium et de 0,18 g d'hydroxyde de potassium pour une quantité de 1 g du mélange kaolin et Fe_2O_3 .

Les différents échantillons préparés sont listés dans **l'annexe II-1**.

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX PREMIERS ET DE MATERIAUX CONSOLIDES

1. Méthodes physicochimiques

a. Analyse granulométrique

La distribution de la taille des grains a été déterminée à l'aide d'un granulomètre par diffraction laser de type Mastersizer 2000. Cette technique permet la mesure de tailles comprises entre 0,05 et 900 μm . L'échantillon peut être analysé en solution en voie sèche ou humide, c'est cette dernière qui a été retenue.

La voie humide permet de caractériser des dispersions (granulométrie élémentaire après dispersion chimique) ou des matières solides en suspension (granulométrie « agrégée »). Elle est effectuée en mélangeant 1 g d'argile dans 20 ml d'eau qui sont mis à l'ultrason pour éliminer l'aggrégation. Les particules mesurées se situent dans la gamme 0,05 - 880 μm . La concentration de la solution ne devant pas être trop importante (obscurité < 35 %) pour éviter l'agglomération des grains.

b. Surface spécifique

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. A partir de la quantité d'adsorbat, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, la surface du solide responsable de l'adsorption est évaluée en utilisant le modèle de calcul dit de BET [1].

Les mesures de surface sont obtenues avec un appareil Micrometrics de type Flow Sorb II 2300. Le gaz utilisé est l'azote et les mesures sont effectuées à 77 °K, température à laquelle l'azote est liquide. Avant chaque mesure, les échantillons sont dégazés à 200 °C afin d'éliminer les molécules d'eau à la surface du support. Les échantillons sont classiquement placés dans une cellule de mesure plongeant dans l'azote liquide.

c. Demande en eau (ou Mouillabilité)

La demande en eau d'une poudre, exprimé en $\mu\text{L/g}$, correspond au volume d'eau qui peut être absorbée par 1 gramme de poudre jusqu'à saturation. A cet équilibre, l'ensemble peut être représenté comme une association de particules dont les porosités intrinsèques et inter-

particulaires sont comblées par le liquide. Cette grandeur dépend directement de la granulométrie, de la surface spécifique et de la morphologie de la poudre. Elle permet ainsi de caractériser la réactivité de la poudre vis-à-vis du liquide utilisé. L'évaluation de cette demande en eau a été effectuée de la façon suivante : un gramme de poudre est pesé puis déposé sur une lame de verre. A l'aide d'une micropipette, l'eau est ajoutée à la poudre (microlitre par microlitre) jusqu'à saturation visuelle de l'ensemble granulaire.

d. Analyse dilatométrique

L'analyse dilatométrique des argiles permet de mettre en évidence les variations volumiques (dilatation–retrait) en fonction de la température. Les mesures dilatométriques ont été réalisées sur un dilatomètre différentiel horizontal "NETZSCH" (Modèle DIL 402PC), sa température varie entre 20 et 1100 °C équipé d'un enregistreur pour suivre les variations dimensionnelles des échantillons. La chaîne de mesure est constituée d'un poussoir en alumine maintenu en contact avec l'échantillon par un ressort, et d'un capteur de déplacement inductif, qui assure la mesure de la variation de la longueur au cours de l'essai. Les échantillons sont préparés en les pressant dans un moule de 5 mm de diamètre à une pression de 5 bars. Ils sont dimensionnés à une hauteur de 5 mm. La gamme de température est comprise entre 25 et 1100 °C et la vitesse de chauffage est de 5 °C/min sous air.

e. Analyse thermique (ATD/ATG)

L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrique (ATG), met en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques. L'analyse thermique différentielle mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte, indiquant ainsi les différents phénomènes thermiques. Le couplage avec l'analyse thermogravimétrique, mesurant les pertes de masses en fonction de la température, permet de déterminer la contribution des différents pics.

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur un appareil SDT Q600 (TA Instruments). Les analyses des argiles ont été réalisées sous air, entre la température ambiante et 1200 °C. Une quantité de 100 mg est placée dans un creuset en platine avec deux rampes de 5 et 20 °C /min sous balayage d'air. L'échantillon et la référence sont placés dans deux creusets identiques en platine.

2. Structurale et microstructurale

a. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Celui-ci est alors absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque molécule ou groupement constituant le matériau possède des niveaux de vibrations correspondant à des énergies précises. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. Les matériaux consolidés sont principalement composés des éléments silicium, aluminium et d'un cation alcalin. La présence de ces trois éléments va induire un grand nombre de liaisons possibles (Si-O-Si, Si-O-Al, Si-O, Si-O-M, O-Si-O avec $M = K$), possédant chacune différents modes vibrationnels.

Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil Thermo Fisher Scientific Nicolet 380 en mode transmission. Deux modes de fonctionnement sont possibles avec cet appareil : le mode ATR et le mode en transmission. Dans le cas d'une utilisation en mode transmission, des pastilles sont réalisées par pressage uniaxial à 6 bars à partir d'un mélange contenant une quantité de 190 mg de KBr et de 1,5 mg de produit à étudier. Dans le cas d'une utilisation en mode ATR, la poudre (ou le mélange à étudier), est simplement déposée sur le diamant avant les acquisitions. Les acquisitions sont réalisées entre 500 et 4000 cm^{-1} , le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4 cm^{-1} . Le logiciel OMNIC (Nicolet instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données.

Le mode ATR ayant l'avantage de permettre le suivi des matériaux étudiés durant leur formation, une goutte du mélange étudié est déposée sur le substrat en diamant. Les spectres sont ensuite enregistrés toutes les 10 min pendant 13 h permettant l'obtention de la superposition de 72 spectres bruts (**Figure 3**). Afin d'éliminer la contribution du CO_2 de l'air présente sur chaque spectre, ces derniers sont corrigés par une ligne droite entre 2400 et 2280 cm^{-1} . Les spectres sont ensuite corrigés en établissant une ligne de base puis normalisés pour être ensuite comparés.

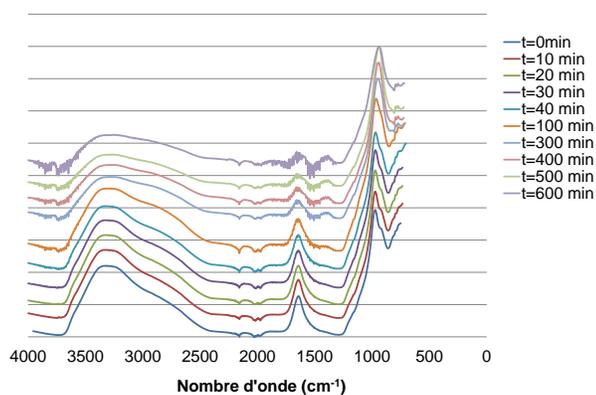


Figure 3. exemple de spectres infrarouge obtenus pour un échantillon en fonction du temps d'acquisition

b. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur l'interaction entre les rayons X et la matière. Lorsque la longueur d'onde λ d'un rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires (d) d'un cristal ou d'une poudre, il y a interaction rayonnement-matière suivant la relation de Bragg (Equation 1) :

$$2d \sin\theta = \lambda \quad hkl \quad \text{Eq.1}$$

Les différents diffractogrammes des poudres présentés ont été obtenus sur un appareil Brucker-AXS D 5005 de type Debye-Sherrer utilisant la radiation Cu K α ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre 5 et 70° avec un pas de 0,04° et un temps d'acquisition de 2s. Les phases cristallines présentes dans le matériau sont identifiées par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data).

c. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle nanométrique. Avant d'être observé au MEB, un dépôt or / palladium (Au/Pd) est réalisé sur les échantillons. Cette métallisation évite l'accumulation de charge à la surface de l'échantillon et diminue la profondeur de pénétration du faisceau, améliorant ainsi la qualité de l'image.

Les observations MEB ont été réalisées sur un appareil Philips XL30 à 15 kV couplé à une microanalyse EDX (Energy Dispersive X-ray).

d. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

La spectroscopie par résonance Magnétique Nucléaire désigne une propriété de certains noyaux atomiques possédant un spin nucléaire placé dans un champ magnétique alors qu'ils sont soumis à un rayonnement électromagnétique le plus souvent appliqué sous forme d'impulsions. Les noyaux atomiques peuvent absorber l'énergie du rayonnement puis la relâcher lors de la relaxation. L'énergie mise en jeu lors de ce phénomène de résonance correspond à une fréquence très précise dépendant du champ magnétique et d'autres facteurs moléculaires. Le phénomène permet donc l'observation des propriétés quantiques magnétiques des noyaux dans les phases gaz, liquide ou solide.

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire permet de déterminer l'environnement local d'un noyau dont le spin I est non nul. L'étude des argiles et des matériaux consolidés a été effectuée par RMN MAS (Magic Angle Spinning). La mise en rotation de l'échantillon à des vitesses comprises entre 8 KHz (pour le silicium) et 15 kHz (pour l'aluminium) à l'angle magique (54,7 °) a permis d'annuler les interactions du premier ordre et de minimiser celles du second ordre. Au cours de cette étude, deux noyaux ont été analysés : l'aluminium (27) et le silicium (29). Le spectromètre utilisé de type Bruker possède un aimant de champ principal de 7 T. Les spectres d'analyse du noyau de silicium et d'aluminium sont réalisés dans les conditions présentées au **Tableau 1**, après 4096 scans.

Tableau 2 . conditions d'enregistrement des spectres RMN du ²⁹ Si et ²⁷ Al

Rotation à l'angle magique (Hz)	Rotation à l'angle magique (MHz)	Temps de pulse (µs)	Temps de recyclage (µs)
29Si	800	78,21	1
27Al	800	59,62	1

3. Evaluation des propriétés d'usage : résistance à la compression

Les essais de compression ont été réalisés à l'aide d'un appareil Lloyd EZ20 équipé d'un capteur à 20 KN. L'essai consiste à soumettre l'éprouvette à deux forces axiales opposées. L'échantillon est placé entre les plateaux d'une presse. La vitesse de descente du plateau

supérieur a été fixée à 0,2 mm/min. Le plateau inférieur est en liaison rotule avec le bâti de la presse afin de palier au défaut de parallélisme des surfaces inférieures et supérieures de l'échantillon. Les dimensions de l'échantillon sont de 35 mm de diamètre et de 70 mm de hauteur. Pour chaque type de matériau, dix échantillons ont été testés. L'essai est réalisé sur des échantillons âgés de 7 et 21 jours. La résistance à la compression est le rapport entre la charge de rupture et la section transversale de l'éprouvette, calculée d'après l'équation 2.

$$\delta = \frac{4 \cdot 10^3 \cdot F}{\pi \cdot D^2} \quad (\text{Eq.2})$$

avec δ la résistance à la compression de l'éprouvette en MPa, F la Charge maximale supportée par l'éprouvette en kN et D le diamètre de l'éprouvette en mm.

La **Erreur ! Source du renvoi introuvable.** montre un exemple de mesure en compression ainsi qu'un exemple de courbe d'évolution de la contrainte en fonction du temps.

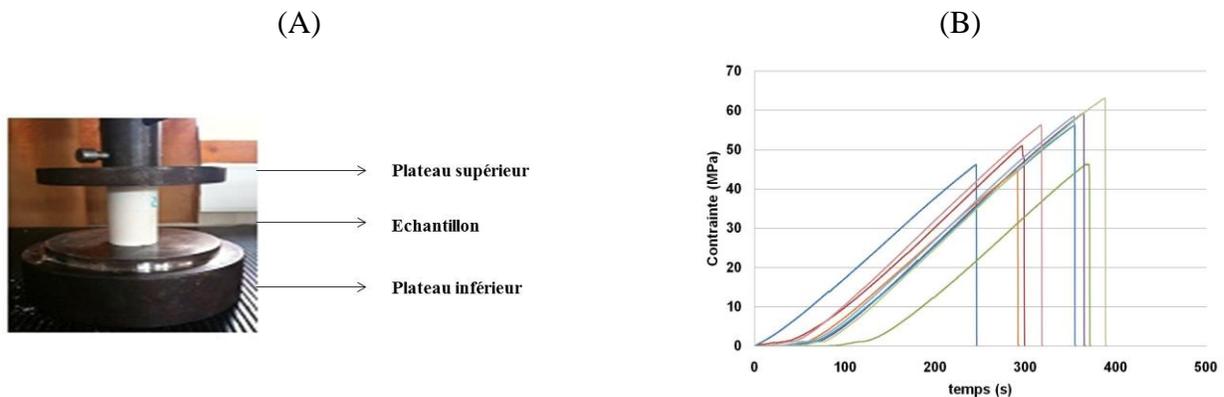


Figure 4. exemples (A) de mesure en compression et (B) d'évolution de la contrainte en fonction du temps pour un matériau consolidé

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] S. Brunauer, P.H. Emmet, E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers. Journal of the American Ceramic Society, vol. 60, p. 309-319, 1938.

CHAPITRE III
LES MATIERES
PREMIERES

I. INTRODUCTION	42
II. ARGILES BRUTES	42
1. Caractérisations physicochimiques	42
2. Caractérisation structurale	44
3. Comportement en température	47
a. Analyse thermique différentielle.....	47
b. Analyse dilatométrique	48
III. ARGILES CALCINEES	49
1. Granulométrie de 125 µm et différentes températures (700-800-850-900°C).....	50
a. Caractéristiques physicochimiques	50
b. Caractéristiques structurales et microstructurales	51
2. Granulométrie variables et températures variables (600-700-800 °C).....	58
a. Caractéristiques physicochimiques	58
b. Caractéristiques structurales et microstructurales	60
c. Comportement en température.....	61
IV. DISCUSSION.....	62
V. CONCLUSION.....	66
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	66

I. INTRODUCTION

La première partie de ce chapitre est consacrée à la caractérisation physicochimique des argiles crues et la seconde partie à l'étude du comportement en température de ces argiles. L'influence du broyage sur les propriétés des argiles est abordée dans la troisième partie.

II. ARGILES BRUTES

1. Caractérisations physicochimiques

Les compositions chimiques des matériaux argileux (en % massique) déterminées par fluorescence X sont reportées dans le Tableau 1 (Chapitre 2, Partie expérimentale). Par la suite, les deux matériaux argileux seront dénommés argiles pour faciliter le texte. Les deux argiles ($^{25}\text{A}^{\text{M}}$ et $^{25}\text{A}^{\text{T}}$) sont composées essentiellement de silice (62,9 % pour T (Tabarka) et 60,8 % pour M (Médenine)) et d'alumine (26,4 % dans T et 16,2 % pour M). On peut remarquer que les teneurs en cations alcalins de type potassium est relativement élevée. Il est à noter que la différence essentielle repose sur la quantité d'hématite (Fe_2O_3), relativement importante (5,87 %) pour l'argile de Médenine, ce qui est responsable de sa couleur rouge.

Les distributions en taille des particules ont été déterminées sur les argiles brutes (**Figure 1**). A partir des courbes granulométriques, il a été évalué pour chaque argile le diamètre maximum correspondant à un volume cumulé de 50 % (D_{50}) et 90 % (D_{90}) du volume total des particules. Les résultats montrent une répartition plurimodale quelle que soit l'argile, avec une population centrée à 3 et 5 μm respectivement pour l'argile de Tabarka et l'argile de Médenine.

Le Tableau 1 présente les valeurs de la surface spécifique BET ainsi que la mouillabilité (ou demande en eau) déterminées sur les deux argiles. L'argile de Médenine présente la valeur de la surface spécifique la plus importante, soit $32 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, alors que celle de l'argile de Tabarka présente une valeur de $21 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette différence est expliquée par le cortège minéralogique probablement différents entre les argiles (ie. les valeurs élevées de surface spécifique des compositions argileuses de type illite (100 à $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et/ou de kaolinite (5 à $20 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)) [1]. Cependant, les valeurs de la mouillabilité des deux argiles sont proches et ne dépassent pas $1000 \mu\text{l} \cdot \text{g}^{-1}$. Ces différentes données suggèrent une différence de réactivité lors d'un traitement thermique.

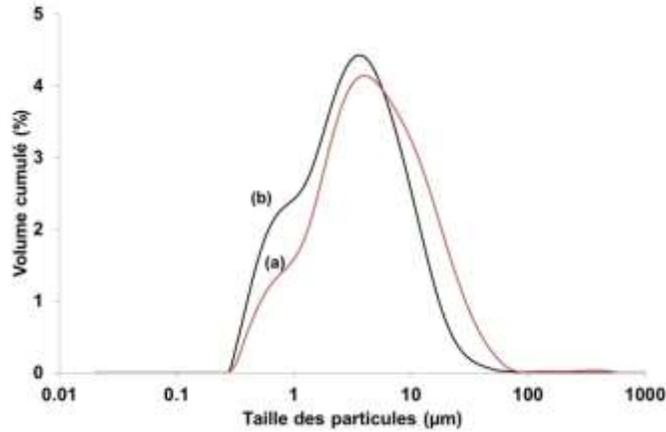


Figure 1. courbe de distribution en taille des particules pour les argiles (a) $^{25}A^M$ et (b) $^{25}A^T$

Tableau 1. valeurs du diamètre médian (D_{50} , D_{90}), de la surface spécifique et de la mouillabilité des argiles

Argiles	$D_{50}/ (\mu\text{m}) \pm 1$	$D_{90}/ (\mu\text{m}) \pm 1$	BET/ ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) ± 1	Mouillabilité / ($\mu\text{l}.\text{g}^{-1}$) ± 1
$^{25}A^M$	5	19	32	900
$^{25}A^T$	3	11	21	1000

Les morphologies observées au microscope électronique à balayage des deux argiles brutes sont représentées sur la **Figure 2**. L'argile de Médenine présente des particules de taille plus élevée que celle de l'argile de Tabarka en relation avec la répartition granulométrique des deux argiles.

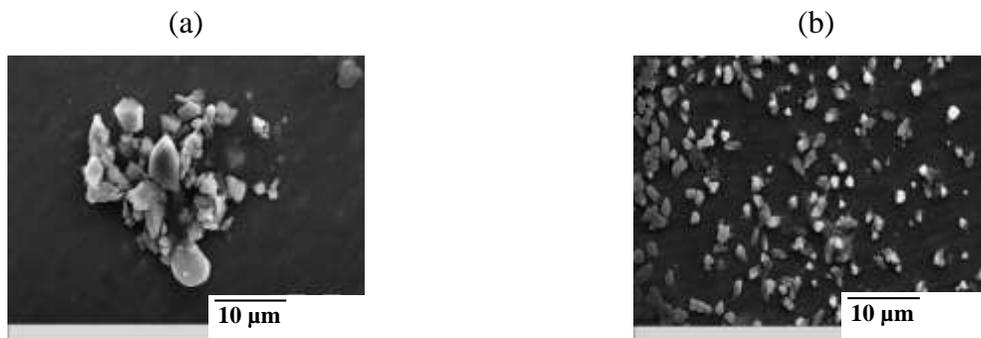


Figure 2. photos MEB des argiles (a) $^{25}A^M$ et (b) $^{25}A^T$

2. Caractérisation structurale

Les diffractogrammes (**Figure 3**) montrent que ces deux argiles sont constituées essentiellement de deux minéraux argileux à savoir la kaolinite et l'illite/micas. De plus, l'argile de Tabarka présente également des raies de diffraction appartenant au quartz et à celle d'oxyde de titane (TiO_2) sous forme anatase. Pour l'argile de Médenine, il est observé des raies de diffraction correspondantes à l'illite/muscovite, au gypse, à l'hématite, au quartz et à la dolomite. Les pics de diffraction de l'illite très proches de ceux de la muscovite ne permettent pas de différencier ces phases aisément sans traitement préalable [2].

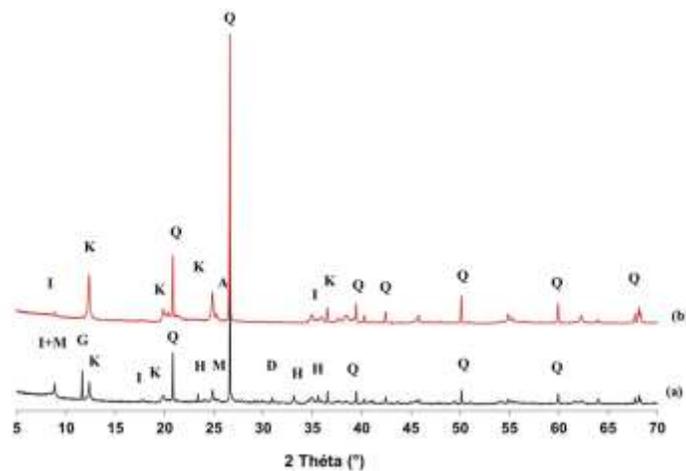


Figure 3. diffractogrammes de rayons X des deux argiles brutes (a) $^{25}\text{A}^{\text{M}}$ et (b) $^{25}\text{A}^{\text{T}}$ (K : Kaolinite (04-013-2830), Q : Quartz (04-012-0490), I et M : Illite/Muscovite (00-002-0462), (04-012-1956), A : Anatase TiO_2 (04-014-0490), H : Hématite : (04-008-8479), G : Gypse (04-009-3817), D : Dolomite (01-089-5862).

Les spectres IRTF des deux argiles étudiées (**Figure 4**) sont constitués de bandes relatives aux groupements hydroxyles ($4000\text{-}3500\text{ cm}^{-1}$) et aux liaisons Si-O-Al ($1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$), caractéristiques des argiles dont leurs attributions sont détaillées en **annexe III-1**. Les bandes situées à 1003 , 1026 et 1115 cm^{-1} sont relatives aux liaisons de type Si-O-Si caractéristiques de la présence de la phase kaolinite dans ces argiles. Les bandes se trouvant à 911 et 933 cm^{-1} sont relatives aux liaisons de type Al-OH [3]. Par ailleurs, les quatre bandes hydroxyles OH^- (3693 , 3668 , 3653 et 3620 cm^{-1}) sont caractéristiques de la kaolinite [4]. Il en est de même pour le quartz avec le doublet dont les positions sont respectivement situées à 797 et 778 cm^{-1} .

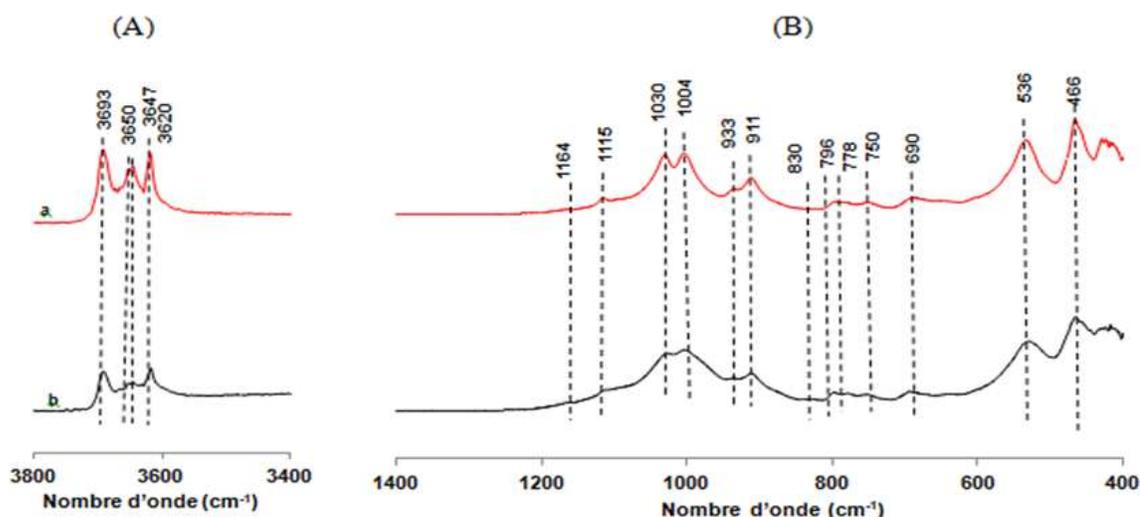


Figure 4. spectres IRTF des argiles brutes (A) $^{25}A^T$ et (B) $^{25}A^M$

Les spectres RMN (^{29}Si et de ^{27}Al) des argiles sont reportés sur la **Figure 5**.

Le spectre ^{29}Si de l'argile de Médenine (**Figure 5A** (a)) présente essentiellement deux contributions. L'une centrée à -91 ppm peut être assignée aux couches tétraédriques de silicium dans la structure de la kaolinite de type Q^3 signifiant qu'un atome de silicium a un atome d'aluminium comme proche voisin [5]. L'autre peut être déconvoluée en trois contributions suggérant la présence de différents environnements du silicium. Les trois bandes situées à -82,9, -86,6 et -92,1 ppm mettent en évidence un environnement de type $Q^3(n\text{Al})$ attribuable à la présence de $Q^3(2\text{Al})$, $Q^3(1\text{Al})$ et $Q^3(0\text{Al})$ de l'illite [6]. Le déplacement à $\delta = -107,0$ ppm de type Q^4 est dû à la présence du quartz dans la structure cristallographique [7] en accord avec la teneur en quartz dans cette argile.

Le spectre ^{27}Al de l'argile de Médenine (**Figure 5A** (b)) montre la présence d'une raie large située à $\delta = 9,2$ ppm attribuée à la présence de l'aluminium hexacoordiné dans les minéraux argileux, et une raie à $\delta = 71,2$ ppm de faible intensité relative à l'aluminium tétracoordiné due aux présences des phases illitiques.

Le spectre ^{29}Si relatif à l'argile de Tabarka (**Figure 5B** (a)) est constitué d'une raie intense vers -91 ppm représentant des sites de silicium de type Q^3 . Les autres raies sont similaires à celles

observées sur le spectre de Médenine, à savoir -107, -82,9 et -86,6 ppm, dues à la présence des environnements de type Q^4 , Q^3 (2Al) et Q^3 (1Al).

Le spectre ^{27}Al de l'argile de Tabarka (**Figure 5B** (b)) montre la présence de raies situées à 9,2, et - 0,9 ppm relatives aux atomes d'aluminium hexacoordiné. La comparaison des spectres RMN de ces deux argiles montre que l'argile de Médenine est plus riche en illite/micas que l'argile de Tabarka, ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse de diffraction de rayons X et l'analyse chimique.

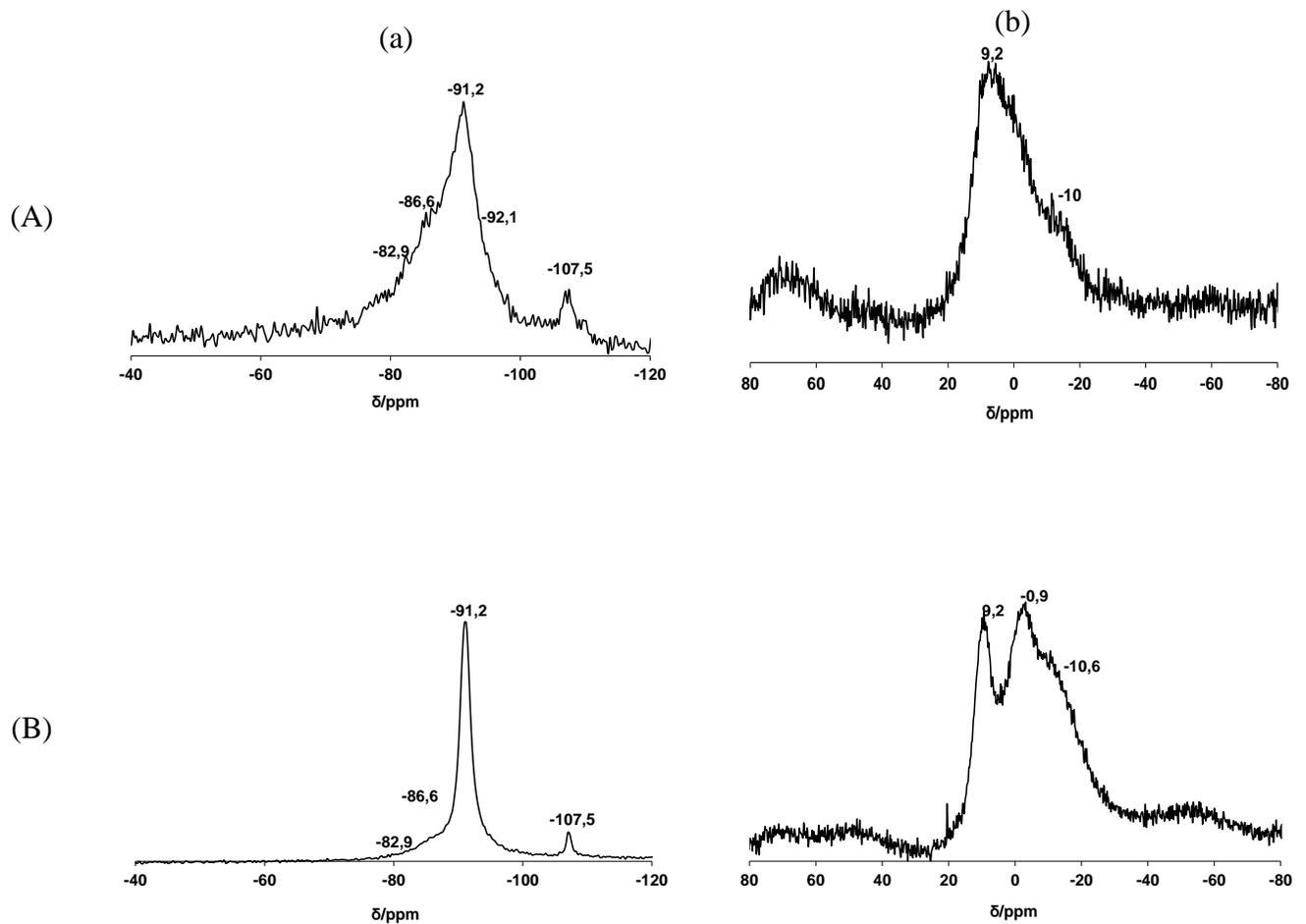


Figure 5. spectres RMN–MAS (a) ^{29}Si et (b) ^{27}Al des argiles (A) $^{25}\text{A}^M$ et (B) $^{25}\text{A}^T$

Les deux argiles sont constituées essentiellement de minéraux argileux: la kaolinite et l'illite. L'argile de Tabarka est plus riche en kaolinite alors que celle de Médenine contient plus d'illite associée au quartz et à l'hématite.

3. Comportement en température

Le comportement en température des différentes argiles va permettre de déterminer le taux de kaolin à partir de réaction de déshydroxylation et les domaines de températures favorables pour la réaction de la géopolymérisation.

a. Analyse thermique différentielle

Les thermogrammes des deux argiles (**Figure 6**) révèlent la présence d'un premier pic endothermique commun couplé à une perte de masse aux environs de 100 °C, qui est liée au départ d'eau physisorbée. Le deuxième pic endothermique propre à l'argile de Médenine (**Figure 6(A)**) vers 115 °C peut être attribué à une perte d'eau du gypse. Les deux phénomènes endothermiques détectés pour les deux argiles, qui commencent à partir de 400 °C sont relatifs à la déshydroxylation de la kaolinite. Les pertes de masse relatives observées entre 400 °C et 1000 °C sont respectivement 9,2 % et 9,0 % pour l'argile de Médenine et de Tabarka. Ces valeurs sont inférieures à celle attendue pour une kaolinite pure (13,95 %), confirmant aussi la présence d'autres minéraux associés.

Les valeurs de perte de masse en relation avec la composition molaire de chaque argile ont permis de calculer des compositions minéralogiques reportées dans le

Tableau 1. Le détail du calcul est donné en **annexe III- 2**. L'argile de Tabarka est donc plus riche en kaolinite (56 %) contre (30 %) pour l'argile de Médenine qui contient plus d'illite (23 %) et de quartz (43 %).

De plus, le pic de faible intensité à 575 °C est caractéristique de la transition α - β du quartz [8]. La faible perte de masse détectée pour l'argile de Médenine, à cette température de l'ordre de 2,63 %, est probablement due à une décarbonatation de la dolomite [9]. De même, le pic exothermique aux environs de 970 °C est caractéristique de la réorganisation structurale, telle que la formation de la mullite [10]. La perte de masse après 1000 °C pourrait être due à la décomposition de composés sulfates.

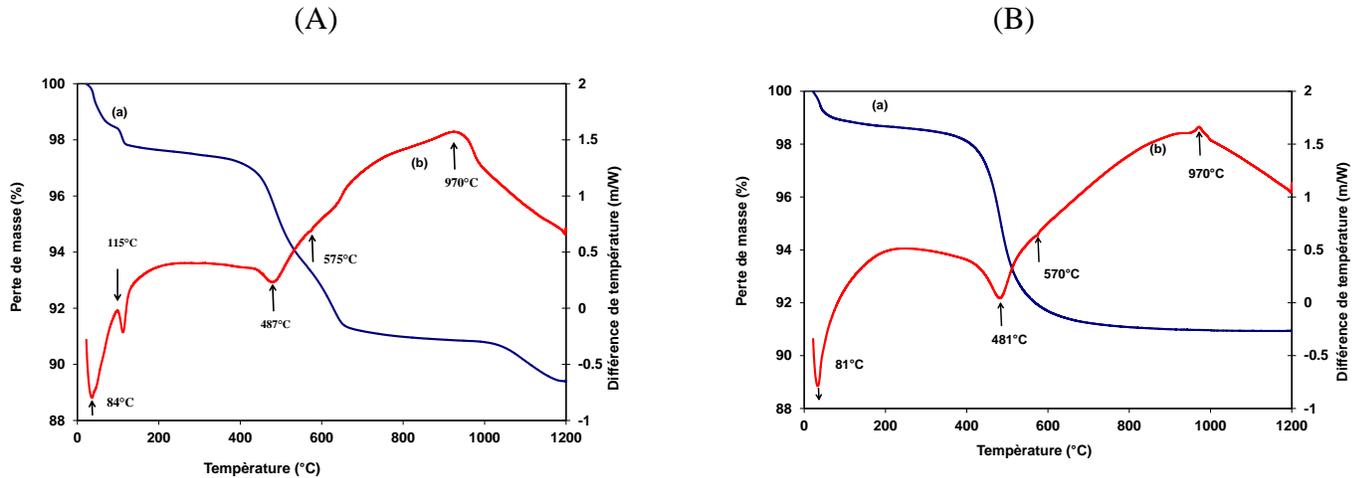


Figure 6. courbes (a) de perte de masse et (b) de flux de chaleur pour les argiles (A) $^{25}A^M$ et (B) $^{25}A^T$

Tableau 2. valeurs en pourcentage massique relatives à la composition minéralogique de chaque argile déduite de l'analyse thermique

Phase minéralogique (% massique)	Argile de Médenine	Argile de Tabarka
Kaolinite	30	56
Illite	23	11
Quartz	43	33
Gypse	4	-

b. Analyse dilatométrique

La **Figure 7** présente les courbes d'analyse dilatométrique des argiles de Tabarka et Médenine brutes. Différents retraits sont observés entre 25 et 200 °C, puis dans un intervalle de 210 - 550 °C et entre 930 - 1000 °C. Le premier retrait est dû au départ de l'eau physisorbée. Le deuxième qui est rapide correspond à une légère diminution de la distance d'interfeuille lorsque l'eau de constitution est éliminée lors de la déshydroxylation de la kaolinite contenue dans le mélange [11, 12, 13]. Le troisième retrait, qui est plus marqué pour l'argile de Médenine, correspond peut être à la transformation de la métakaolinite ou à la formation du spinelle et /ou de la mullite par la suite [12, 14, 15, 16]. En effet, la formation de la mullite peut être observée à des températures allant de 940 °C à 1150 °C [17, 18].

Quelle que soit l'argile, au cours du refroidissement il est observé un point d'inflexion vers 575 °C qui traduit la transformation du quartz résiduel justifiant sa persistance après calcination. Par comparaison, le retrait de l'argile de Médenine est beaucoup plus important que celui de l'argile de Tabarka vu l'hétérogénéité de composition de l'argile de Médenine [19]. En effet, les matériaux sont constitués de diverses phases cristallines et/ou amorphes distribuées à priori de façon aléatoire dans la microstructure et présentent, de ce fait, une évolution assez complexe. En plus, l'argile de Tabarka est plus réfractaire (plus riche en kaolinite) que l'argile de Médenine, son frittage nécessite donc une température plus élevée.

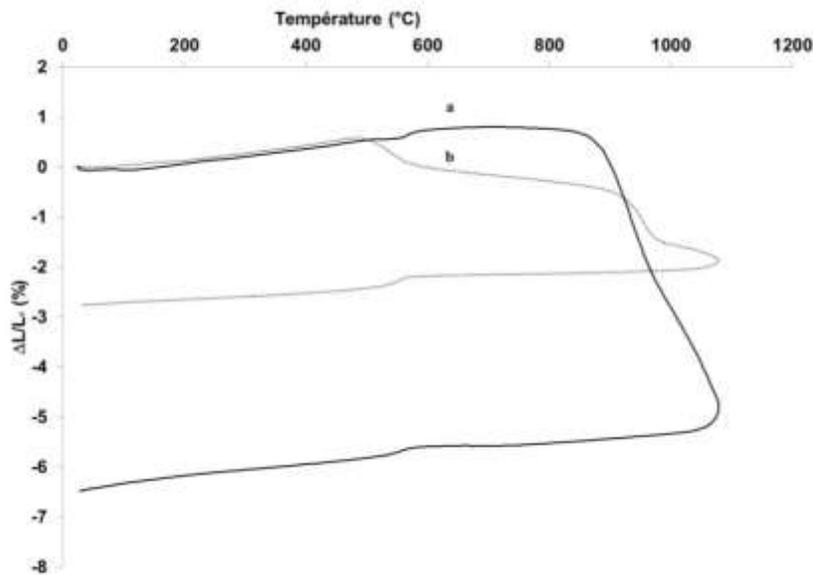


Figure 7. courbes d'analyse dilatométrique des argiles (a) $^{25}A^M$ et (b) $^{25}A^T$

Les deux argiles étudiées montrent un comportement en température différent en relation avec leurs natures et compositions.

III. ARGILES CALCINEES

Afin de comprendre le comportement des argiles, qui diffère par leurs compositions minéralogiques, vis-à-vis du traitement thermique, différentes caractérisations ont été menées sur les argiles en variant, tout d'abord, la température de calcination pour une granulométrie donnée puis à température fixe et granulométries variables.

1. Granulométrie de 125 µm et différentes températures (700-800-850-900°C)

a. Caractéristiques physicochimiques

Les variations des valeurs de D_{10} , D_{50} et D_{90} en fonction de la température de calcination ont été tracées sur **la Figure 8** et les données relatives à la distribution des particules des argiles brutes calcinées à différentes températures sont reportées en **annexe III- 3**. Ces données montrent que les valeurs de D_{50} et D_{90} augmentent considérablement entre 25 et 850 °C, par exemple les valeurs de D_{50} passent de 4,7 à 11,8 µm et de 3,3 à 7,4 µm respectivement pour les argiles de Médenine et de Tabarka. Cependant, cette évolution est moindre dans le cas de l'argile de Médenine puisqu'elle contient plus d'illite qui peut se décomposer à plus haute température, freinant ainsi l'apparition de germes de mullite. Plus particulièrement, l'augmentation observée des valeurs de D_{50} et D_{10} peut être corrélée à l'agglomération des particules argileuses au cours du traitement thermique [20]. En effet, il semblerait que les minéraux associés contenus dans l'argile de Médenine (dolomite) soient responsables de l'augmentation de la taille des particules au-dessus d'une température de 700 °C.

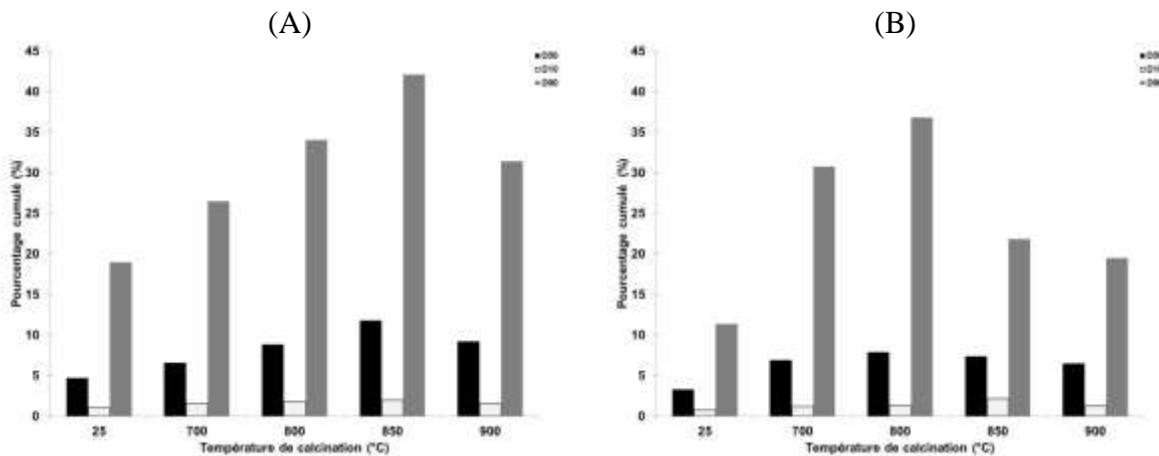


Figure 8. variation des valeurs de D_{10} , D_{50} , D_{90} en fonction de la température de calcination pour les argiles (A) A^M et (B) A^T

Les valeurs de la surface spécifique, la mouillabilité et le rapport mouillabilité / D_{50} des deux argiles calcinées à différentes températures sont présentées dans le **Tableau 3**. Il est remarqué, pour les deux argiles, que la valeur de la surface spécifique diminue avec l'augmentation de la température de calcination. Elle varie de 28 à 3 m²/g respectivement pour $^{700}A^M_{125}$ et pour

$^{900}A_{125}^M$. Cette diminution est attendue vue que le traitement thermique entraîne l'augmentation de la taille des particules [21]. Il est montré que les particules de tailles faibles confèrent une surface spécifique élevée et, par conséquent, une grande réactivité [22]. Néanmoins, il est à noter que les valeurs spécifiques de Médenine restent toujours plus élevées que celles de Tabarka. Ceci peut être corrélé avec le taux élevé de pourcentage d'illite/mica (23 %) dans cette argile.

Les valeurs de mouillabilité diminuent jusqu'à la température de 850 °C en ré-augmentant pour la température de 900 °C. De plus, quelle que soit la température de calcination, la valeur de mouillabilité est toujours plus élevée pour l'argile de Médenine ($750 \mu\text{l.g}^{-1}$) que pour l'argile de Tabarka ($490 \mu\text{l.g}^{-1}$). En effet, il est prouvé dans la littérature que la demande en eau augmente avec la température de calcination, puisque cette dernière entraîne progressivement la disparition des pores de petites dimensions au profit des plus élevées [23]. A des températures de calcination élevées, la mouillabilité diminue considérablement à cause d'un phénomène de vitrification surtout pour les argiles contenant beaucoup de silice. Le rapport Mouillabilité/ D_{50} , pour l'argile de Médenine, montre une évolution variable en fonction de la température de calcination.

Ce rapport permettra par la suite de comprendre la réactivité des espèces vis-à-vis la solution alcaline.

Tableau 3.valeurs de la surface spécifique, de la mouillabilité et du rapport de la mouillabilité par rapport au D_{50} des argiles calcinées

Echantillon	SBET / ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$) ± 1	Mouillabilité / ($\mu\text{l.g}^{-1}$) ± 1	Mouillabilité/ D_{50} // ($\mu\text{l.g}^{-1} \cdot \mu\text{m}$) ± 1
$^{700}A_{125}^M$	28	750	110
$^{800}A_{125}^M$	25	730	89
$^{850}A_{125}^M$	22	500	37,5
$^{900}A_{125}^M$	3	650	64,1
$^{700}A_{125}^T$	19	570	94,4
$^{800}A_{125}^T$	18	590	86,3
$^{850}A_{125}^T$	10	450	61,8
$^{900}A_{125}^T$	11	500	75

b. Caractéristiques structurales et microstructurales

Les diffractogrammes des rayons X des différentes argiles brutes et calcinées sont présentés sur la **Figure 9**. A une température de 25 °C, les diffractogrammes de l'argile de Médenine (**Figure 9 (A)**) montrent la présence des raies de diffraction correspondantes à des phases telles

que la kaolinite, le mélange illite/micas, le gypse, le quartz, l'hématite et la dolomite. À partir d'une température de calcination de 700 °C, les diffractogrammes de Médenine indiquent la disparition des pics caractéristiques de la kaolinite et du gypse par comparaison à celui non calciné avec la persistance des pics caractéristiques de l'illite/ micas, du quartz et de l'hématite jusqu'à 900 °C. Seule la dolomite est en partie altérée à cette température.

Les diffractogrammes de l'argile de Tabarka calcinée à différentes températures (**Figure 10 (B)**) montrent, aussi, la disparition des pics caractéristiques de la kaolinite par comparaison au diffractogramme de l'argile non calcinée. Cependant, il est observé la persistance des pics attribués aux phases cristallisées (illite/micas), quartz et anatase jusqu'à 900 °C.

Ces différentes observations sont en accord avec les données de la littérature. En effet, la déshydroxylation de la kaolinite commence à partir d'une température d'environ 500 °C et pour une argile calcinée entre 600 et 800 °C, l'illite est probablement altérée [24]. Les phases détectées par diffraction pour les différents échantillons sont regroupées dans le Tableau 4. Quelle que soit l'argile utilisée, dès la température de 700 °C, il y a une altération plus ou moins marquée des différentes phases argileuses présentes.

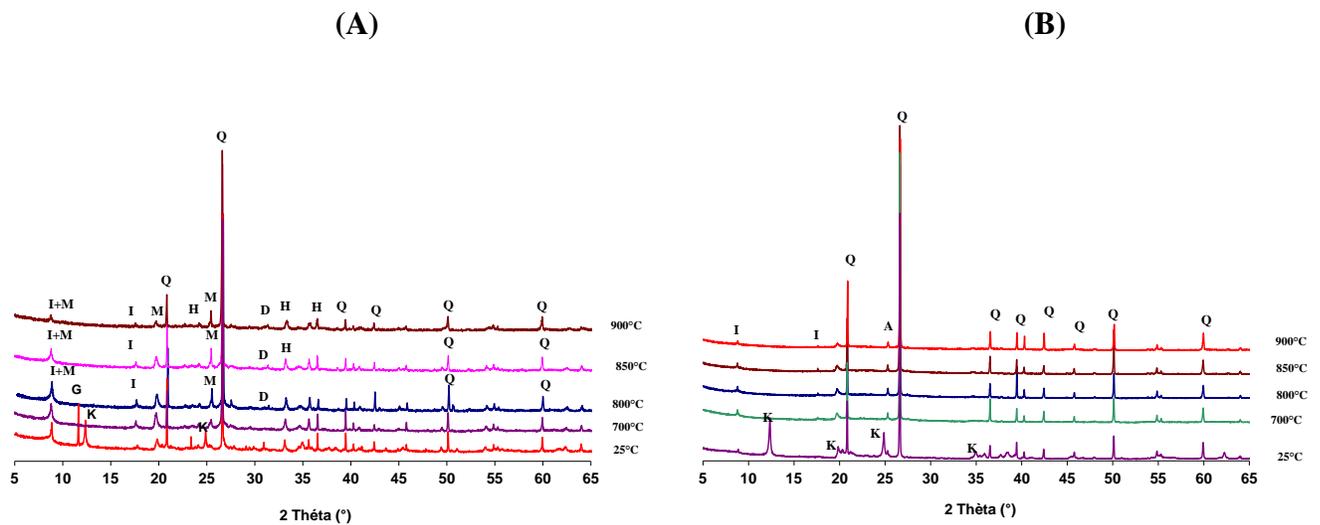


Figure 9. diffractogrammes des argiles (A) A^M_{125} et de (B) A^T_{125} à différentes températures (K : Kaolinite (04-013-2830), Q : Quartz (04-012-0490), I : Illite (00-002-0462, M : Muscovite (04-012-1956), A : Anatase TiO_2 (04-014-0494), H : Hématite : (04-008-8479), G : Gypse (04-009-3817), D : Dolomite (01-089-5862)

Tableau 4: différentes phases détectées par diffraction X (■ phase existante, □ phase inexistante)

Phases	Argile de Tabarka					Argile de Médenine				
	25A^T_{125}	700A^T_{125}	800A^T_{125}	850A^T_{125}	900A^T_{125}	25A^M_{125}	700A^M_{125}	800A^M_{125}	850A^M_{125}	900A^M_{125}
Illite	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Kaolinite	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□
Anatase	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Hématite	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Quartz	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Gypse	□	□	□	□	□	□	□	□	□	□
Muscovite	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
Dolomite	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■

La **Figure 10** regroupe les spectres IRTF des argiles de Tabarka (a) et de Médenine (b) calcinées à différentes températures dans l'intervalle $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. Les spectres des argiles calcinées révèlent une disparition des bandes caractéristiques de la kaolinite, comme les liaisons d'hydroxyles OH^- entre 3693 et 3620 cm^{-1} et les liaisons de type Si-O-Al (750 cm^{-1}) et Al-OH (911 et 937 cm^{-1}) par comparaison aux spectres des argiles crues. Les bandes situées à 833 et à $796 - 781\text{ cm}^{-1}$ mettent en évidence respectivement la persistance de l'illite et du quartz. Les bandes caractéristiques des liaisons Si-O-Si localisées respectivement à 1000 et 1050 cm^{-1} dans une configuration Q^2 et Q^3 semblent se transformer en une bande unique plus large localisée vers 1110 cm^{-1} caractéristique des sites de silicium de type Q^4 . Ceci est à corrélérer à la formation de la métakaolinite qui se traduit par le passage de l'environnement tétraédrique Q^3 du silicium à un environnement de type Q^4 correspondant à des sites caractéristiques de la silice [25]. Le changement de la bande Si-O et la disparition de la bande Si-O-Al semblent indiquer une distorsion des couches tétraédriques - octaédriques; ceci suggère par conséquent une certaine amorphisation au sein du matériau.

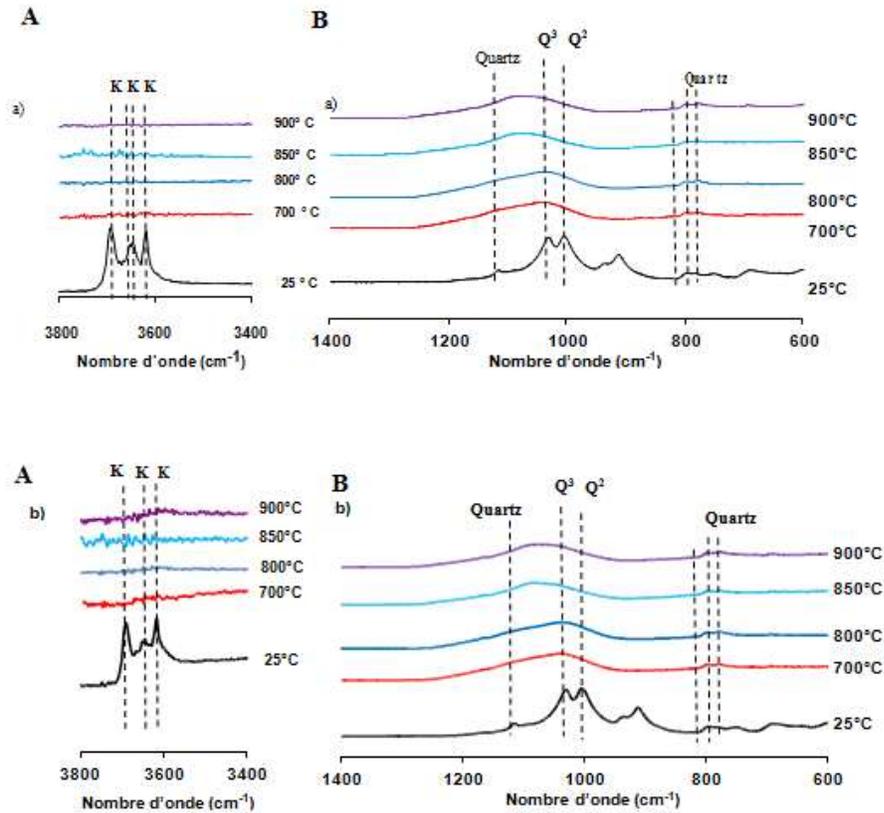


Figure 10. spectres IRTF des argiles (a) A_{125}^T et (b) A_{125}^M dans les régions (A) 3800-3400 cm^{-1} et (B) 1400-600 cm^{-1} (avec K : Kaolinite)

Les données structurales par diffraction de rayons X révèlent essentiellement la disparition de la phase kaolinitique caractérisée également par l'absence des bandes hydroxyles en spectroscopie infrarouge.

Les spectres RMN-MAS (^{29}Si et ^{27}Al) des argiles Médenine et Tabarka calcinées à différentes températures sont reportés sur la **Figure 11**.

Quelle que soit l'argile, le traitement en température (**Figure 11**) induit dès la température de calcination de 700 °C, l'élargissement du pic initialement présent à -91 vers -99 ppm. Cet élargissement du pic du métakaolin est dû à la présence de différents environnements structuraux pour le silicium, puisque l'ensemble du processus de déshydroxylation cause des distorsions majeures de la maille [26]. En outre, l'intensité de la raie située à $\delta = -107$ ppm augmente avec la

température de calcination. Dans les échantillons traités à 800 et 900 °C, les signaux sont réduits à un seul pic, ce qui veut dire que tous les noyaux de silicium sont de type Q⁴ ($\delta = -107$ ppm). Il semble qu'en plus du quartz initial, du silicium issu de l'altération des sites tétraédriques de la kaolinite au cours du traitement thermique induit la formation de silice amorphe. Selon Qiu et al.2004 [27], ce phénomène ne devrait se produire qu'à 1000 °C, mais il semble que le temps de chauffage relativement long (5 heures) provoque une telle ségrégation, même à basse température.

La Figure 11 A (c) présente les spectres RMN ²⁷Al de l'argile de Tabarka brute et calcinée. Ils montrent l'existence de deux pics intenses situées aux environs $\delta = -0,9$ associé à l'aluminium hexacoordinné constituant la couche octaédrique de la kaolinite. À une température de 850 °C, une partie de l'aluminium tétravalent est convertie en aluminium pentavalent, par conséquent, à 850 et 900 °C, l'aluminium est pentacoordinné. La diminution de la coordination des atomes d'aluminium traduit également la création de nouvelles liaisons entre les atomes d'aluminium et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent.

Les spectres RMN ²⁹Si de l'argile de Médenine (**Figure 11B (b)**) montrent les mêmes pics détectés sur les spectres de Tabarka à savoir la large raie à $\delta = -99$ ppm qui est toujours attribuée aux sites de silicium de type Q³ et la raie à -107 ppm due à la présence du quartz. À une température de calcination de 900 °C, tous les noyaux de silicium situés respectivement à $\delta = -103$, -107 ppm sont de type Q⁴. Il semblerait que, pour les deux argiles, en plus de la présence du quartz, il y a de la silice amorphe [27] provenant de la destruction des feuillets de la kaolinite ($\delta = -103$ ppm) et de l'illite ($\delta = -107$ ppm) [28]. La différence marquée au niveau du déplacement chimique de ces pics est due à la présence des ions K⁺ dans la structure de l'illite [26].

La Figure 11B (d) présente les spectres RMN du ²⁷Al de l'argile de Médenine. Les spectres des argiles calcinées à partir de 700 °C sont constitués des raies situées à 70 et 58 ppm représentant, respectivement, les atomes d'aluminium tétracoordinné et pentacoordinné. À des températures supérieures à 850 °C, l'aluminium est en coordination 5. Par comparaison avec le spectre de l'argile crue, il y a augmentation des atomes d'aluminium tétracoordinné et pentacoordinné au détriment d'aluminium hexacoordinné, ce qui montre que le traitement thermique provoque l'amorphisation de la kaolinite.

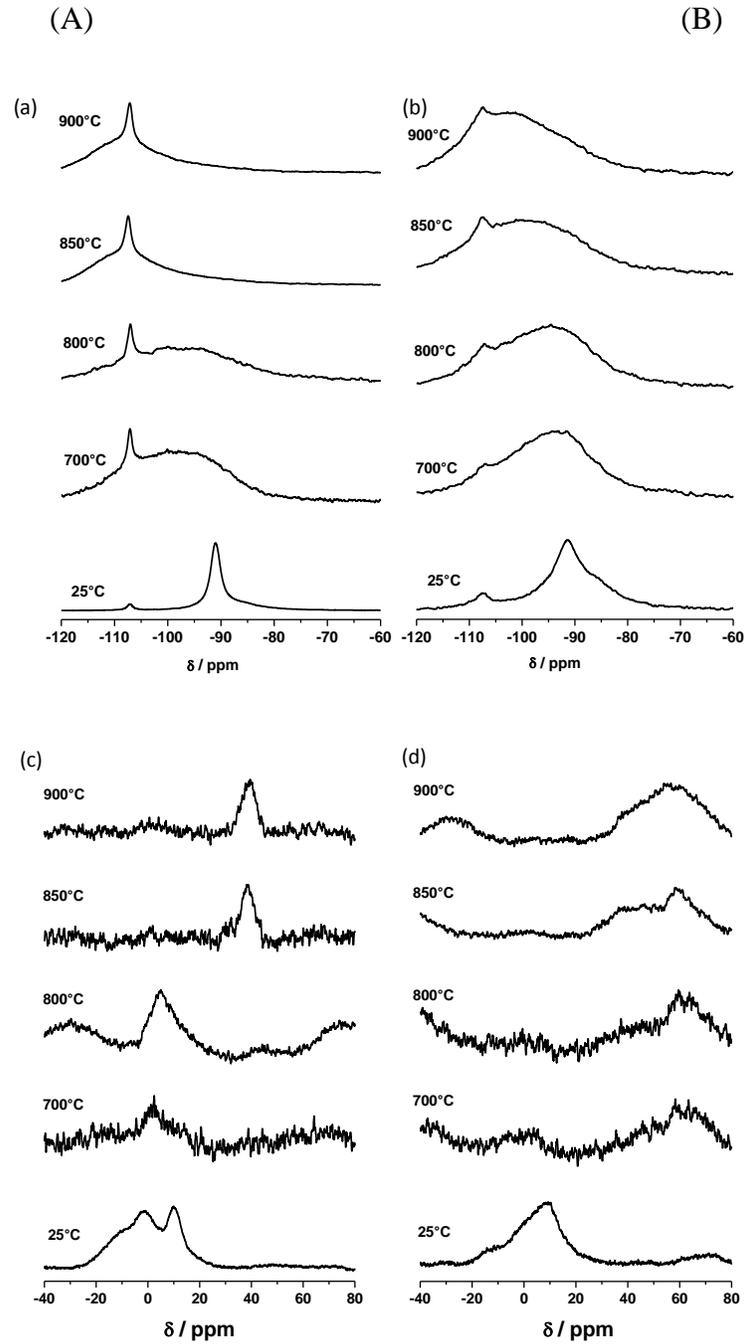


Figure 11. spectres RMN (a) ^{29}Si (T), (b) ^{29}Si (M), (c) ^{27}Al (T) et (d) ^{27}Al (M) des argiles de (A) A^T_{125} et (B) A^M_{125} calcinées à différentes températures.

Quelle que soit la température de calcination, il y a une augmentation de la proportion des espèces Q^3 au profit des espèces Q^4 situées respectivement aux environs de -91 et -107 ppm,

pour les deux types d'argiles. Néanmoins, un léger déplacement de la contribution des Q^3 associé à un élargissement peut être noté. Ceci est à corrélérer avec l'amorphisation de la phase kaolinitique en métakaolin. Il semble que cette amorphisation se produise plus facilement avec la kaolinite contenue dans l'argile de Médenine que l'argile de Tabarka du fait du pourcentage initial.

L'analyse par RMN révèle également l'amorphisation de la kaolinite de par l'augmentation de l'aluminium tétracoordinné et pentacoordinné au détriment de l'aluminium hexacoordinné dès 700 °C.

La **Figure 12** présente les résultats du comportement dilatométrique des argiles Tabarka et Médenine calcinées à 700, 800 et 900 °C. Quelle que soit l'argile, un retrait est observé vers 930 °C et devient très rapide à partir de 1000 °C essentiellement pour l'argile de Médenine. Ceci pourrait résulter probablement de l'apparition d'un flux visqueux à partir des produits de déshydroxylation de l'illite et de la kaolinite [29] et/ou à la formation de la mullite. Le phénomène de frittage (d'agglomération) est aussi important de manière à contribuer à ce retrait. Baccour et al [30] ont montré que ce flux visqueux résulte de la vitrification des phases renfermant des argiles. Au refroidissement, la transformation observée aux environs de 572 °C est attribuée à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz [31].

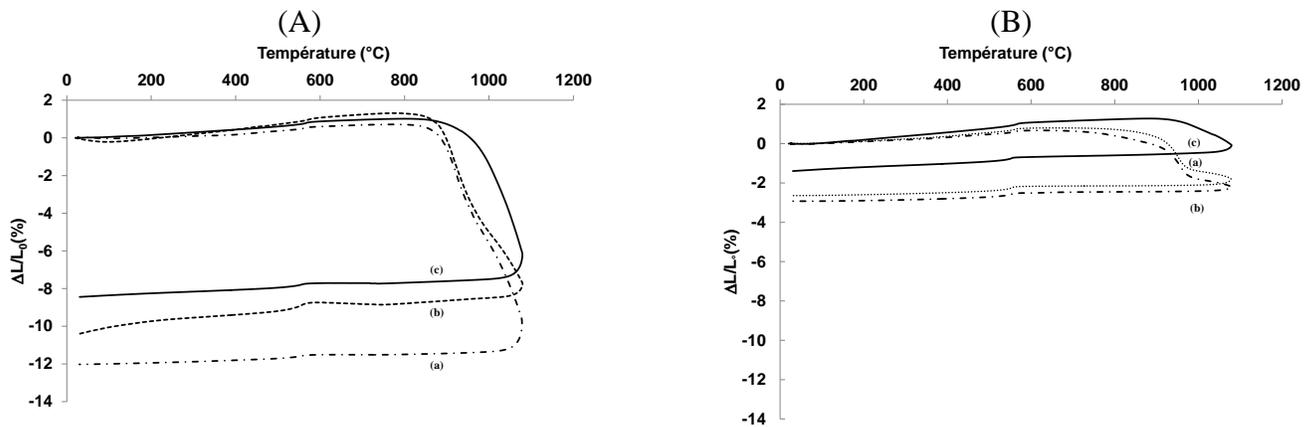


Figure 12. courbes d'analyses dilatométriques des argiles (A) A^M_{125} et (B) A^T_{125} calcinées à différentes températures (a) 700, (b) 800 et (c) 900 °C

L'analyse dilatométrique montre qu'il y a la formation d'un écoulement visqueux des espèces silicatées ainsi que la présence de germes de mullite qui pourraient être défavorables pour la réaction de géopolymérisation.

2. Granulométrie variables et températures variables (600-700-800 °C)

Quelles que soient les matières premières utilisées, un broyage s'avère souvent efficace pour augmenter la réactivité. De plus, la distribution granulométrique d'un matériau est une propriété physique importante car elle a un impact sur sa réactivité [32] : plus les particules sont fines, plus la réactivité de ce matériau est élevée. Afin d'évaluer l'influence de la taille des grains des argiles sur leurs propriétés, l'argile de Médenine a été calcinée à 600, 700 et 800 °C et celle de Tabarka calcinée à 700 et 800 °C, puis tamisées à différentes granulométries (5, 63, 125 et 250 µm) et caractérisées par les différentes techniques usuelles.

a. Caractéristiques physicochimiques

La variation des valeurs de D_{50} en fonction de la température a été tracée sur la **Figure 13** à partir des courbes présentant la distribution de la taille des particules des argiles (**annexe III- 4**).

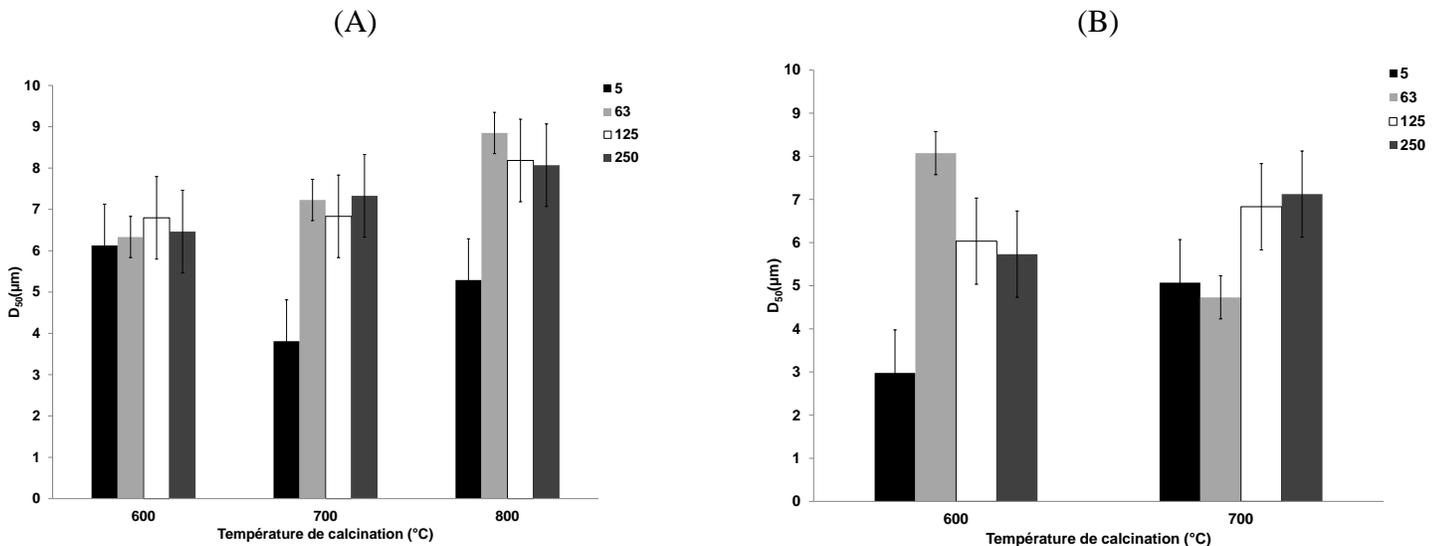


Figure 13. variation des valeurs de D_{50} en fonction de la température de calcination pour les différentes argiles tamisées (A) A^M et (B) A^T

En ce qui concerne l'argile de Médenine, quelle que soit la température de calcination, les valeurs de D_{50} sont proches à l'exception de 5 μm entre 700 et 800 °C. Cette différence est due probablement à la transformation des particules suite au tamisage réalisé. Quant à l'argile de Tabarka, les valeurs de D_{50} montrent une hétérogénéité en fonction de la température de calcination.

Les valeurs de la surface spécifique ainsi que les valeurs de la mouillabilité et le rapport mouillabilité/ D_{50} sont reportées dans le Tableau 5. La valeur de la surface spécifique ne dépasse pas 30 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, peu importe la granulométrie pour l'argile de Médenine ($^{600}\text{A}^{\text{M}}$).

Pour une température de calcination de 700 °C ($^{700}\text{A}^{\text{M}}$), les valeurs de la surface spécifique sont variables en fonction de la taille des grains. Elles sont maximales de l'ordre de 28 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les granulométries 63 et 125 μm . Pour une température de calcination de 800 °C ($^{800}\text{A}^{\text{M}}$), les valeurs de la surface spécifique sont de même ordre de grandeur d'environ 24 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour les différentes granulométries. Il est à noter que la mesure de la surface spécifique par la méthode BET ne permet pas de déterminer uniquement la surface externe de la particule argileuse. En ce qui concerne l'argile de Tabarka ($^{700}\text{A}^{\text{T}}$), la valeur de la surface spécifique montre une diminution au fur et à mesure que la granulométrie de l'argile diminue, traduisant l'effet du broyage sur la réactivité des poudres. Elle est maximale de l'ordre de 28 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour une granulométrie de 5 μm . A 800 °C ($^{800}\text{A}^{\text{T}}$), la valeur de la surface spécifique est de l'ordre de 18 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ pour toutes les granulométries sauf pour la granulométrie 63 μm qui vaut environ 20 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$.

Les valeurs de la mouillabilité, pour les argiles $^{600}\text{A}^{\text{M}}$, $^{700}\text{A}^{\text{M}}$ et $^{700}\text{A}^{\text{T}}$, elles diminuent avec l'augmentation de la taille des grains quelle que soit la température de calcination. Pour les argiles $^{800}\text{A}^{\text{M}}$ et $^{800}\text{A}^{\text{T}}$, les valeurs de la mouillabilité montrent une stabilité en augmentant la taille des grains.

Quelle que soit l'argile, les valeurs du rapport mouillabilité/ D_{50} calculées diminuent avec l'augmentation de la taille des particules indépendamment de la température de calcination. Ceci prouve que la réactivité des espèces vis-à-vis de la solution alcaline diminue en augmentant la granulométrie des particules.

Tableau 5. valeurs de la surface spécifique, de la mouillabilité et du rapport de la mouillabilité par rapport au D_{50} des argiles calcinées et tamisées

Echantillons	S_{BET} / ($m^2 \cdot g^{-1}$) ± 1	Mouillabilité / ($\mu l \cdot g^{-1}$) ± 1	Mouillabilité/ D_{50} / ($\mu l \cdot g^{-1} \cdot \mu m$) ± 1
$600 A^M_5$	30	590	96,3
$600 A^M_{63}$	30	550	86,8
$600 A^M_{125}$	30	540	79,4
$600 A^M_{250}$	29	550	85
$700 A^M_5$	23	750	196
$700 A^M_{63}$	28	730	100,9
$700 A^M_{125}$	28	750	109,7
$700 A^M_{250}$	27	730	112,9
$800 A^M_5$	25	710	134,2
$800 A^M_{63}$	24	740	83,6
$800 A^M_{125}$	25	730	89,1
$800 A^M_{250}$	23	720	89,2
$700 A^T_5$	28	660	221
$700 A^T_{63}$	20	680	84,2
$700 A^T_{125}$	19	570	94,4
$700 A^T_{250}$	19	610	106,4
$800 A^T_5$	18	650	128,1
$800 A^T_{63}$	20	630	133,2
$800 A^T_{125}$	10	590	86,3
$800 A^T_{250}$	18	630	88,4

Compte tenu que la réactivité dépend surtout de la nature chimique et minéralogique du matériau, la taille des particules et la surface spécifique seront les paramètres à corrélérer aux réactions de géopolymérisation.

b. Caractéristiques structurales et microstructurales

La superposition des diffractogrammes des différentes argiles calcinées à 700 °C (A^M_5 , A^M_{63} , A^M_{125} , A^M_{250}) et (A^T_5 , A^T_{63} , A^T_{125} , A^T_{250}) est reportée sur la **Figure 14**. Les autres diffractogrammes des argiles calcinées à différentes températures (600 °C et 800 °C) sont rassemblés dans l'**annexe III- 5**.

Pour l'argile de Médenine (**Figure 14 (A)**), les diffractogrammes montrent que l'argile est constituée essentiellement de minéraux argileux tels que l'illite et la muscovite. De plus, il est observé des raies de diffraction correspondantes au quartz, à l'hématite et à la dolomite. Les diffractogrammes de l'argile de Tabarka (**Figure 14 (B)**) révèlent la présence de raies relatives à

l'illite, au quartz et au dioxyde de titane. D'une façon générale, les pics de diffraction sont presque les mêmes quelle que soit la taille des particules hormis la différence détectée au niveau de leurs intensités.

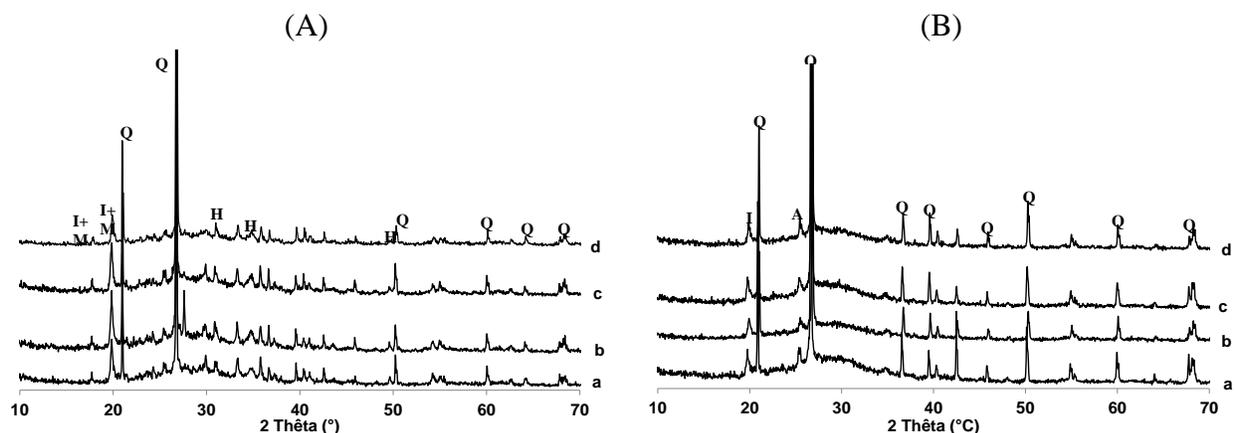


Figure 14. diffractogrammes des argiles tamisées (A) de Médenine : (a) $^{700}A^M_5$, (b) $^{700}A^M_{63}$, (c) $^{700}A^M_{125}$, (d) $^{700}A^M_{250}$ et (B) de Tabarka (a) $^{700}A^T_5$, (b) $^{700}A^T_{63}$, (c) $^{700}A^T_{125}$, (d) $^{700}A^T_{250}$ (Q : Quartz (04-012-0490), I et M : Illite/ Muscovite (00-002-0462), (04-012-1956), A : Anatase TiO_2 (04-014-0494), H : Hématite : (04-008-8479), D : Dolomite (01-089-5862)

c. Comportement en température

Les courbes des analyses dilatométriques réalisées sur les argiles de Tabarka ($^{700}A^T_5$, $^{700}A^T_{63}$, $^{700}A^T_{125}$, $^{700}A^T_{250}$) et Médenine ($^{700}A^M_5$, $^{700}A^M_{63}$, $^{700}A^M_{125}$, $^{700}A^M_{250}$) calcinées à 700 °C et 800 °C sont présentées dans l'**annexe III-6**. En exploitant ces données, il a été tracé sur la Figure 15 la variation du retrait en fonction de la granulométrie. Il est remarqué, pour l'argile de Médenine calcinée à 700 °C, que la valeur du retrait passe de 15 %/5 μm à 8 % /250 μm . De même pour l'argile de Tabarka calcinée à 700 °C, le retrait mesuré diminue de 4 % /5 μm à 2 %/250 μm .

Ceci révèle que le retrait est dépendant de la taille des grains quelles que soient l'argile et la température de calcination. En effet, le retrait est plus souvent limité par l'énergie nécessaire pour modifier l'ordre local.

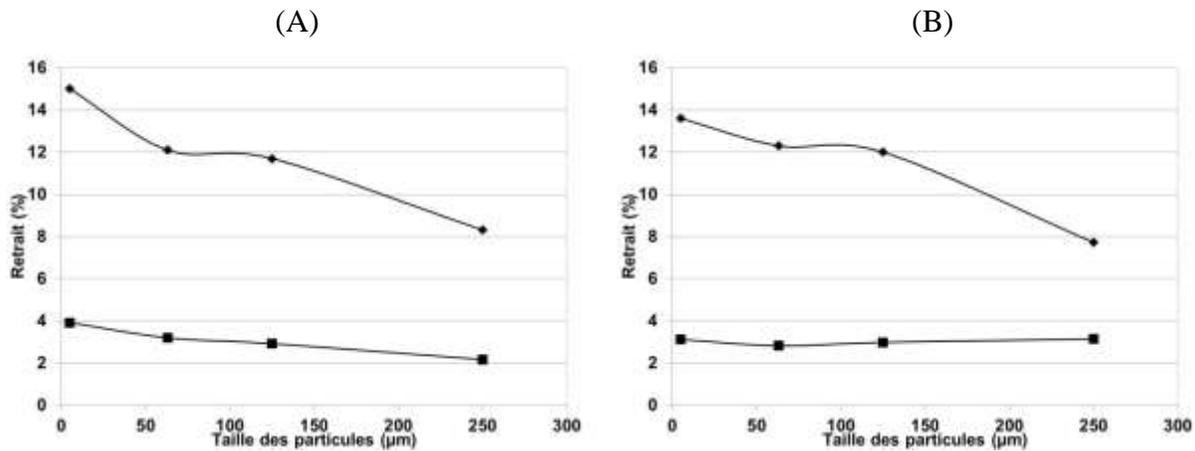


Figure 15. variation du retrait en fonction de la taille des particules des deux argiles (■ A^M_{125} , ◆ A^T_{125}) pour des températures (A) 700 °C et (B) 800 °C

La granulométrie, le comportement en température des argiles utilisées conditionnent leur réactivité.

IV. DISCUSSION

La réactivité des matières argileuses naturelles est un paramètre important qui est intimement lié à leurs compositions, leurs comportements vis-à-vis du traitement thermique et du broyage.

Le taux d'amorphisation des argiles utilisées comme matières premières de départ peut influencer leur réactivité vis-à-vis des réactions de géopolymérisation effectuées par la suite de l'étude. En effet, ce taux de la phase amorphe correspond à la proportion de matière qui va pouvoir facilement réagir en présence de la solution alcaline et permettre ainsi, après dissolution, l'obtention d'aluminates et de silicates dans le mélange réactif. De plus, l'altération des argiles est d'autant plus rapide que la quantité de phase amorphe présente dans les matières premières est importante [33]. C'est pourquoi, il a été tracé la variation du taux de métakaolin en fonction de la température de calcination (**Figure 16**). Le taux du métakaolin est calculé à partir de la perte de masse correspondant au phénomène de déshydroxylation de la kaolinite déduit des données de l'analyse thermique. Pour les deux argiles, le taux du métakaolin qui traduit la teneur en phase amorphe montre une légère augmentation surtout dans le domaine de température [700-800 °C]. Cela concorde avec les travaux d'Elimbi et al. [34] qui ont prouvé que le kaolin atteint son maximum de désordre (ou amorphisation) à une température de 700 °C. Khale et al., [35] ont

aussi indiqué que le métakaolin persistait à libérer du silicium et de l'aluminium jusqu'à ce qu'il soit traité en température jusqu'à 900 °C. Ce taux d'amorphisation, estimé par déshydroxylation, se stabilise pour les températures les plus élevées à partir de 850 °C. La calcination à des températures élevées peut entraîner l'apparition de phases cristallisées [36] provoquant la diminution de leur caractère amorphe.

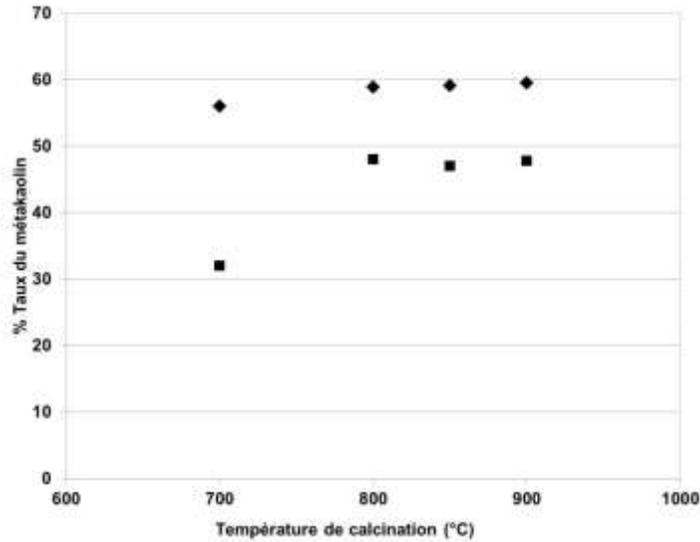


Figure 16. variation de taux du métakaolin en fonction de la température de calcination pour les deux argiles (■ A^M₁₂₅, ◆ A^T₁₂₅)

Afin d'estimer le domaine des phases favorables pour la réaction de polycondensation et en exploitant les résultats de l'analyse dilatométrique des argiles calcinées (**Figure 12**), la variation de la température de frittage des deux argiles en fonction de leurs températures de calcination a été tracée sur **la Figure 17**. La température de frittage correspond au retrait dû à l'apparition d'un flux visqueux et /ou à la formation de germes de phases cristallisées. Il est remarqué que, quelle que soit l'argile, la température de frittage augmente avec la température de calcination. En effet, le traitement thermique entraîne l'agglomération des particules en augmentant leur taux de densification [37]. Les températures de frittage de l'argile de Tabarka sont toujours plus élevées que celles de l'argile de Médenine indépendamment de la température de calcination. Cette dernière contient une quantité importante de phases secondaires qui vont diminuer la température du flux visqueux.

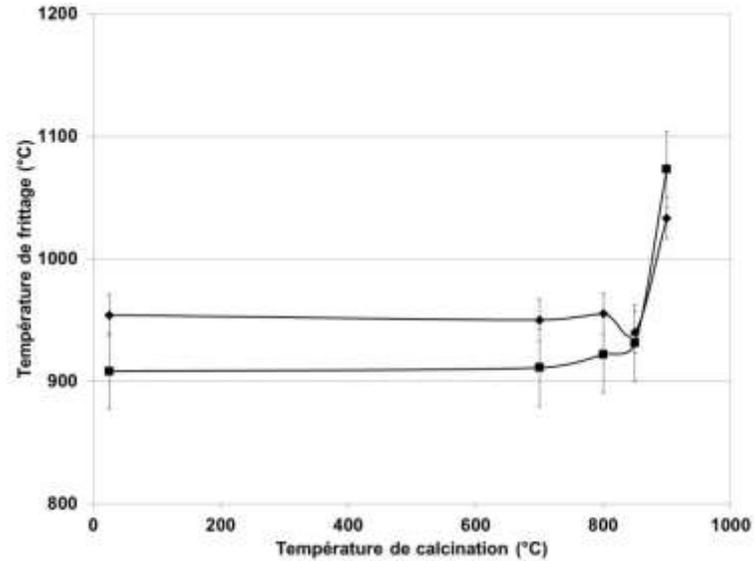


Figure 17. variation de la température de frittage en fonction de la température de calcination pour les deux argiles (■ A_{125}^M , ◆ A_{125}^T)

Afin d'étudier l'influence de la granulométrie et à partir des courbes de l'analyse dilatométrique (**Figure 18**), l'évolution de la température de frittage pour les deux argiles calcinées à 700 °C et 800 °C en fonction de la granulométrie est présentée sur la **Figure 18**.

Pour l'argile de Médenine calcinée à 700 °C (${}^{700}A^M$) la température de frittage diminue avec la diminution de la taille des particules des argiles ce qui est en parfait accord avec la littérature [38], qui prouve qu'une diminution de la taille des grains peut conduire à des températures de frittage relativement faibles.

Pour l'argile de Tabarka calcinée à 700 °C (${}^{700}A^T$) la température de frittage diminue de 941 °C / 5 μm à 895 °C / 63 μm puis elle augmente à nouveau pour les granulométries 125 et 250 μm . Cette évolution, indépendante de la taille des particules est à corrélérer à la demande en eau (mouillabilité) variable due à une réactivité de surface légèrement différente.

Pour une température de 800 °C, pour les deux argiles, la température de frittage diminue lorsque la taille des particules diminue.

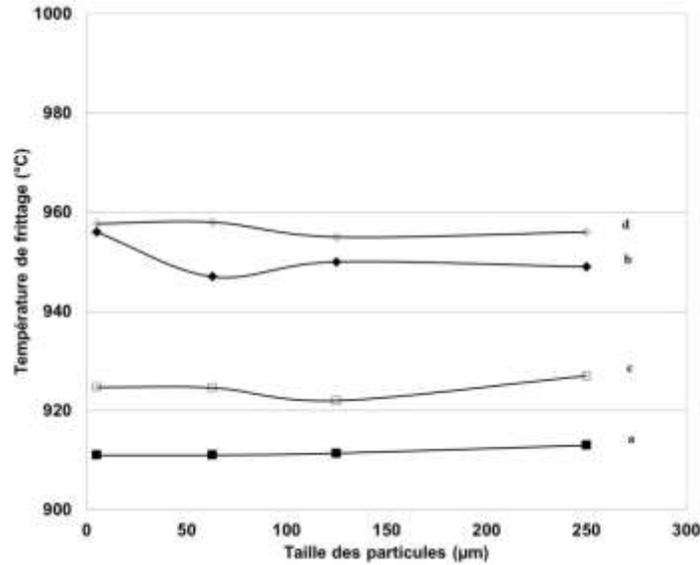


Figure 18. variation de la température de frittage en fonction de la granulométrie pour les deux argiles (a) $\blacksquare 700 A^M$, (b) $\blacklozenge 700 A^T$, (c) $\square 800 A^M$, (d) $\diamond 800 A^T$

L'évolution de la température de frittage en fonction de la mouillabilité /D50 des deux argiles est présentée sur la **Figure 19**.

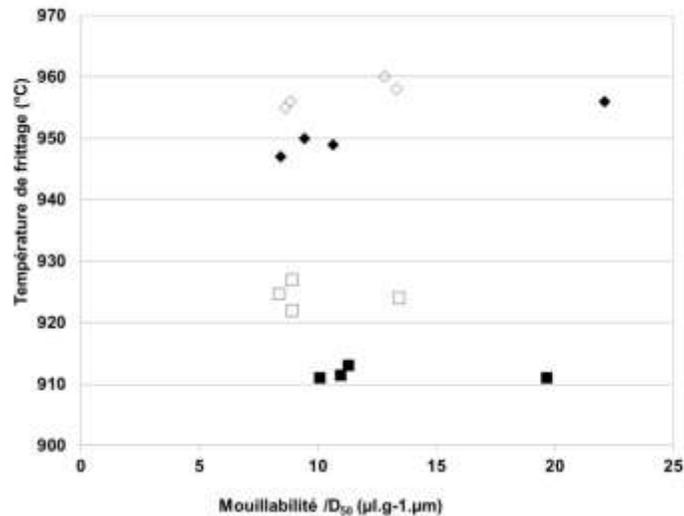


Figure 19. évolution de la température de frittage en fonction de (la mouillabilité /D50) *10) des deux argiles ($\blacksquare 700 A^M$, $\blacklozenge 700 A^T$, $\square 800 A^M$, $\diamond 800 A^T$)

Le rapport (mouillabilité /D50) détermine la réactivité des poudres en éliminant leur état d'agglomération. Il est montré que, quelle que soit la granulométrie, pour l'argile de Médenine la

température de frittage n'est pas trop influencée par la mouillabilité contrairement à l'argile de Tabarka. Ceci peut être corrélé à la teneur en kaolin qui lui confère un comportement réfractaire rendant le frittage difficile [39].

V. CONCLUSION

Ce chapitre a permis de caractériser les argiles utilisées comme précurseurs aux réactions de polycondensation et/ou géopolymérisation en présence d'une solution alcaline.

Les deux argiles sont constituées essentiellement de minéraux argileux tels que la kaolinite et l'illite/micas. L'argile de Tabarka est plus riche en kaolinite alors que celle de Médenine contient plus d'illite associée au quartz.

Les deux matériaux argileux montrent un comportement similaire vis à vis du traitement thermique qui induit essentiellement la disparition de la phase kaolinitique au profit de la formation du métakaolin qui est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite. La calcination de ces argiles à des températures élevées révèle la formation des phases cristallisées qui peuvent être défavorables pour la réaction de géopolymérisation.

L'ensemble des résultats montre clairement aussi une modification des caractéristiques intrinsèques des argiles qui ont subi une diminution de taille des particules par broyage.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **M. Robert**, Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement. Masson, Paris, 1996.
- [2] **P. Pialy**, Etude de quelques matériaux argileux du site de lembo (Cameroun): minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité. Université de Limoges, 2009.
- [3] **A.M. Qtaitat, N.I. Al-Trawneh**, Characterization of kaolinite of the Baten EL-Ghoul region/south Jordan by infrared spectroscopy. Spectrochimica Acta Part A, 2005, vol. 61, p. 1519-1523.
- [4] **H. VanOlphen, J.J. Fripiat**, Data handbook for clay materials and other non-metallic minerals. Oxford: Pergamon Press, 1979, vol. 49, p. 243-284.
- [5] **R.A. Kinsey, R.J. Kirkpatrick, J. Hower, K.A. Smith, E. Oldfield**, High-resolution Al-27 and Si-29 Nuclear Magnetic-Resonance spectroscopic study of layer silicates, including clay-minerals. American Mineralogist, 1985, vol. 70, p. 537-548.

- [6] **D.L. Carrola, T.F. Kempa, T.J. Bastowab, M.E. Smitha**, Solid-state NMR characterization of the thermal transformation of a Hungarian white illite. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance Journal Elsevier*, 2005, vol. 28, p. 31-43.
- [7] **I. Tkàc, P. Komadal, D. Muller**, Acid –treated montmorillonites: a study by ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR. *Clay Minerals*, 1994, vol. 29, p. 11-19.
- [8] **G. Brown, G.W.Brindley**, Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. 2e éd. London : Mineralogical Society, Monograph, 1984, p. 305-360.
- [9] **H.T.S. Britton, S.J. Gregg, G.W. Winsor**, The calcination of dolomite. Part I.-the kinetics of the thermal decomposition of calcite and of magnesite. *Transactions of Faraday Society*, 1952, vol. 48, p. 63-69.
- [10] **J.E. Comfor, R. B. Fischer, W.F. Bradley**, Mullitization of kaolinite. *Journal of American Ceramic Society*, 1948, vol. 31, p. 254-259.
- [11] **C. A. Jouenne**, *Traité de Céramique et de Matériaux Minéraux*. Ed .Septima Paris. 1990, p. 100-120.
- [12] **A. Jourdain, F. Benot. Cation**, *La Technologie Des Produits Céramiques Réfractaires* Paris, 1993, p.20-40.
- [13] **M.J. Martinez-lope, M.E. Garcia- Clavel, M.T. Casaisalvarez**, The volume of the lixivating agent is directly related to the size of the reaction tubes, Elsevier Science Publisher. B. V, Amsterdam, 1982, vol. 177, p. 77-82.
- [14] **A.K. Chakravorty, D.K. Ghosh**, Reexamination of the kaolinite to Mullite Reactions series, *Journal American Ceramic Society*, 1978, vol. 61, p. 170-73.
- [15] **R.M. Orenstein, D.J. Green**, **Mechanical behavior of open cell ceramics**, *Journal American Ceramic Society*, 1992, vol. 75, p. 1899-1905.
- [16] **F. Onike, G.D. Martin, A.C. Dunham**, **Time–Temperature–Transformation Curves for Kaolinite**, *Journal Materials Science*, 1986, vol. 7, p. 73-82.
- [17] **K.C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J.S Moya, S. Deaza**, **Mullite formation in kaolinite-alpha-alumina**. *Acta Metallurgica and Materialia*, 1994, vol. 42, p. 489-495.
- [18] **S. Lee, Y.J. Kim, H.S. Moon**, Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy- filtering transmission electron microscope. *Journal of the American Ceramic Society*, 1999, vol. 82, p. 2841-2848.
- [19] **N.K.L. Gisèle Laure**, Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite, Université de Limoges, 2004.
- [20] **S. Chandrasekhar, S. Ramaswamy**, Influence of mineral impurities on the properties of kaolin and its thermally treated products. *Applied Clay Science*, 2002, vol. 21, p. 133-142.
- [21] **B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi**, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin. *Applied Clay Science*, 2013, vol. 73, p.2-10.
- [22] **H. Rahier, J.F. Denayer, B. Mele**, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses. Part IV. Modulated DSC study on the effect of particle size of metakaolinite on the production of inorganic polymer glasses.*Journal of Materials Science*, 2003, vol. 38, p. 3131-3136.
- [23] **K.E. Atchlohi, E. Padayodi, J.C. Sagot, T. Beda, O. Samah, J. Vantomme**, Thermo-mechanical behavior of the structures of tropical clays from Togo (wesr Africa) fired at 500 °C, 850 °C and 1060 °C, *Construction and building Materials*, 2012, vol. 27, p. 141-148.

- [24] **S. Wild, J.M. Khatib, O. Farrell**, Sulphate resistance of mortar containing ground brick calcined at different temperatures. *Cement and Concrete Research*, 1997, vol. 27, p. 697-709.
- [25] **C. Bich**, Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin: évaluation de la structure cristallographique et activité pouzzolanique. Thèse, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [26] **D. Akolekar, A. Chaffee, R.F. Howe**, The transformation of kaolin to low-silica X zeolite, *Zeolites*, 1997, vol. 19, p. 359-365.
- [27] **G.Qiu, T.Jiang, G.Li, X. Fan, Z. Huang**, Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process, *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2004, vol. 33, p. 121-128.
- [28] **K.J.D. Mackenzie, D.R.M. Brew, R.A. Fletcher, C.L. Nicholson, R. Vagana, M. Schmucker**. Towards an understanding of synthesis mechanisms of geopolymer materials. In: Davidovits, J. (Ed), 4th International Conference on Geopolymers. St. Quentin, France, 2005, p. 41-44.
- [29] **P. Pialy, N.T. Doyen, D. Njopwouo, J.P. Bonnet**, Effects of densification and mullitization on the evolution of the elastic properties of a clay- based material during firing, *Journal of the European Ceramic Society*, 2009, vol. 29, p. 1579-1586.
- [30] **H. Baccour, M. Medhioub, F. Jamoussi, T. Mhiri, A. Daoud**, Mineralogical evaluation and industrial applications of the Triassic clay depots Southern Tunisia, *Materials characterization*, 2008, vol. 59, p. 1613-1622.
- [31] **H. le Chatelier**, sur la dilatation du quartz. *Comptes Rendus de l'Académie des sciences*, 1889, vol.108, p.646-649.
- [32] **E.I. Diaz, E.N. Allouche, S. Eklund**, Factors affecting the suitability of fly ash as source material for geopolymers, *Fuel*, 2010, vol. 89, p. 992-996.
- [33] **P. Prud'homme, A. Autef, N. Essaidi, P. Michaud, B. Samet, E. Joussein, S. Rossignol**, defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties. *Applied Clay Science*, 2013, vol. 73, p. 26-34.
- [34] **A. Elimbi, H.K. Tchakoute, D. Njopwouo**, Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*, 2011, vol. 25, p. 2805-2812.
- [35] **D. Khale, R. Chaudhary**, Mechanism of Geopolymerization and Factors influencing its Development: a Review, *Journal of Materials Science*, 2007, vol. 42, p. 729-746.
- [36] **J. Davidovits**, **Proceedings** 1rst European Conference on Soft Mineralogy, Université de Technologie Compiègne France, 1988.
- [37] **K. Traore, T.S. Kabre, P. Blanchart**, Sintering of a clay from Brurkina Faso by dilatometry Influence of the applied load and the pre-sintering heating rate. *Ceramics International*, 2001, vol. 27, p. 875-882.
- [38] **M. Azar**, Mise en forme et frittage des poudres de céramiques nanostructures cas d'une alumine de transition. L'institut National des sciences Appliquées de Lyon, 2009.
- [39] **A. Soulainan, L. Driss, M. Lahcen, C. Abdelkader, T. Najib**, Elaboration et caractérisation de nouveaux supports membranaires tubulaires monocanaux à base d'argiles de la région Meknes Tafilalet destinés au traitement des eaux usées domestiques par filtration tangentielle . *Science lib-Intersection*, Editions Mersenne, 2013.

CHAPITRE IV
MATERIAUX
CONSOLIDES

I. INTRODUCTION.....	73
II. ESSAIS DE FORMULATION.....	73
1. Granulométrie constante (125 µm) et différentes températures.....	73
III. ETUDES DES DIFFERENTS MATERIAUX	77
1. Effet de la Température.....	77
a. Sans traitement thermique.....	77
Diffraction des rayons X.....	78
Spectroscopie Infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF)	79
Microscopie électronique à balayage (MEB)	80
b. Avec traitement thermique	80
Formation in situ FTIR	81
Structure et microstructure.....	85
Propriétés d'usage.....	90
Modification de l'attaque alcaline	91
2. Effet de la granulométrie.....	93
a. Granulométries et températures différentes	93
b. <i>Caractérisation des échantillons à base des argiles calcinées à 600,700 et 800°C</i>	95
Spectroscopie Infrarouge	95
Structure et microstructure.....	96
Propriétés mécaniques	99
Comportement en température.....	101
IV. DISCUSSION : ROLE DE LA PHYSICOCHIMIE DES ARGILES SUR LE MELANGE.....	105
Effet de la température de traitement thermique.....	105
Effet de la granulométrie	107
V. CONCLUSION	108
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	109

I. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l'étude de la faisabilité des matériaux consolidés à base des matériaux argileux précédemment caractérisés. Dans un premier temps, il sera décrit les différents essais de formulation, par la suite la caractérisation des matériaux consolidés pour différentes granulométries et pour différents traitements thermiques.

II. ESSAIS DE FORMULATION

1. Granulométrie constante (125 μm) et différentes températures

Faisabilité

Des échantillons comprenant des taux variables de mélange de type géopolymère ont été réalisés pour les deux types d'argiles (Tabarka et Médenine). La faisabilité des matériaux consolidés a été basée sur un aspect visuel pour tous les échantillons (**Figure 1**).

Les deux compositions ${}_{0,18}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$ et ${}_{0,38}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$ synthétisées à partir de l'argile de Tabarka crue montrent une couleur beige et un caractère consolidé. En revanche, l'échantillon ${}_{0,38}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$ présente une humidité résiduelle à la surface créant un aspect hétérogène qui n'apparaît pas sur l'échantillon ${}_{0,18}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$. Concernant l'argile de Médenine, les deux échantillons ${}_{0,18}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{M125}}$ et ${}_{0,38}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{M}}$ montrent une couleur rouille et un caractère consolidé. L'échantillon ${}_{0,18}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{M125}}$ sera considéré comme étant le meilleur, exempt de défaut, alors que l'échantillon ${}_{0,38}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{M125}}$ présente une surface craquelée.

Les compositions à base de l'argile de Tabarka calcinée à $T = 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ (${}_{0,18}^{700}\text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$, ${}_{0,38}^{700}\text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$, ${}_{0,75}^{700}\text{G}_1^{\text{T125}}$ et ${}_{0,37}^{700}\text{G}_1^{\text{T125}}$) conduisent à des matériaux secs sans fissures et homogènes. Une calcination à plus haute température (800 $^{\circ}\text{C}$, 850 $^{\circ}\text{C}$, 900 $^{\circ}\text{C}$) ne change pas les

aspects à l'échelle macroscopique à l'exception des échantillons (${}^{900}_{0,38}G_1^{T125}$, ${}^{900}_{0,75}G_1^{T125}$) qui présentent une humidité résiduelle.

Les produits obtenus à base de l'argile de Médenine calcinée à (700 °C et 800 °C) montrent une solidification satisfaisante à l'exception de la composition ${}^{900}_{0,18}G_{0,5}^{M125}$ qui présente des craquelures à sa surface.

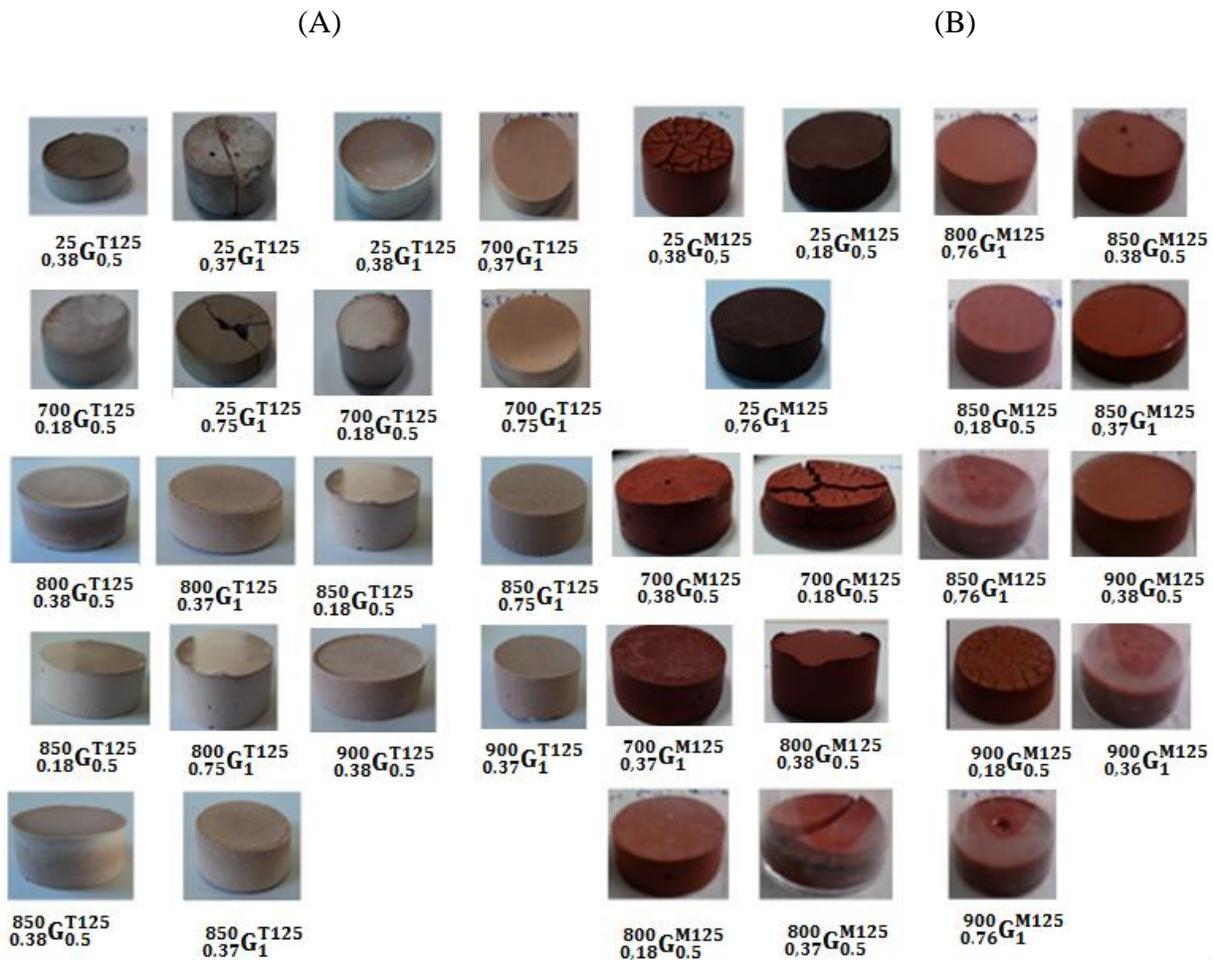


Figure 1. aspects des différents échantillons ($\Phi = 35$ mm) à base des argiles brutes et calcinées (A) Tabarka et (B) Médenine

Pour résumer, les compositions issues de l'argile crue ${}_{0.18}^{25}\mathbf{G}_{0.5}$ et ${}_{0.38}^{25}\mathbf{G}_{0.5}$ favorisent une consolidation lorsque la quantité de KOH diminue et que le taux de Si/K reste constant. Ceci peut être expliqué par le fait que pour une forte teneur en KOH, le mélange réactif favorise la formation de $\text{Si}(\text{OH})_4$ très réactif [1]. Alors que pour une quantité plus élevée en silicate (${}_{0.38}\mathbf{G}_1$, ${}_{0.75}\mathbf{G}_1$) l'augmentation des espèces libres de silicium par rapport à la quantité de KOH favorisent la formation d'un gel en compétition du phénomène de polycondensation. Pour les argiles calcinées, une amélioration est remarquée due à la réactivité des espèces aluminosilicatées accessibles amorphes, en relation avec la température de calcination avant l'apparition des phases cristallisées.

Compte tenu des résultats précédents, il a été choisi d'affecter à un matériau consolidé sans fissures et homogène une valeur de 100 % de faisabilité, alors que pour un matériau possédant des hétérogénéités une valeur plus faible. Les différents critères sont rassemblés en fonction des différents pourcentages molaires à la **Figure 2**.

Ces données révèlent que la consolidation des matériaux à base d'argiles crues est faisable à 100 % pour un rapport $\text{Si}_{\text{total}}/\text{K}_{\text{total}}$ de l'ordre de 3,76 et 2,89 respectivement pour l'argile de Médenine et Tabarka. Ces deux rapports sont relativement élevés dû à l'apport en KOH.

Plus particulièrement, pour l'argile de Tabarka, la formulation ${}_{0.38}\mathbf{G}_1$ (rapport Si/K= 0,992) est plus favorable que celle de rapport $\text{Si}_{\text{total}}/\text{K}_{\text{total}} = 1,778$ (${}_{0.38}\mathbf{G}_{0.5}$) ayant plus de défauts. Ceci est aussi vérifié pour l'argile de Médenine, où la composition présentant un rapport $\text{Si}_{\text{total}}/\text{K}_{\text{total}} = 2,31$ est considérée meilleure que la composition de rapport Si/K = 0,95.

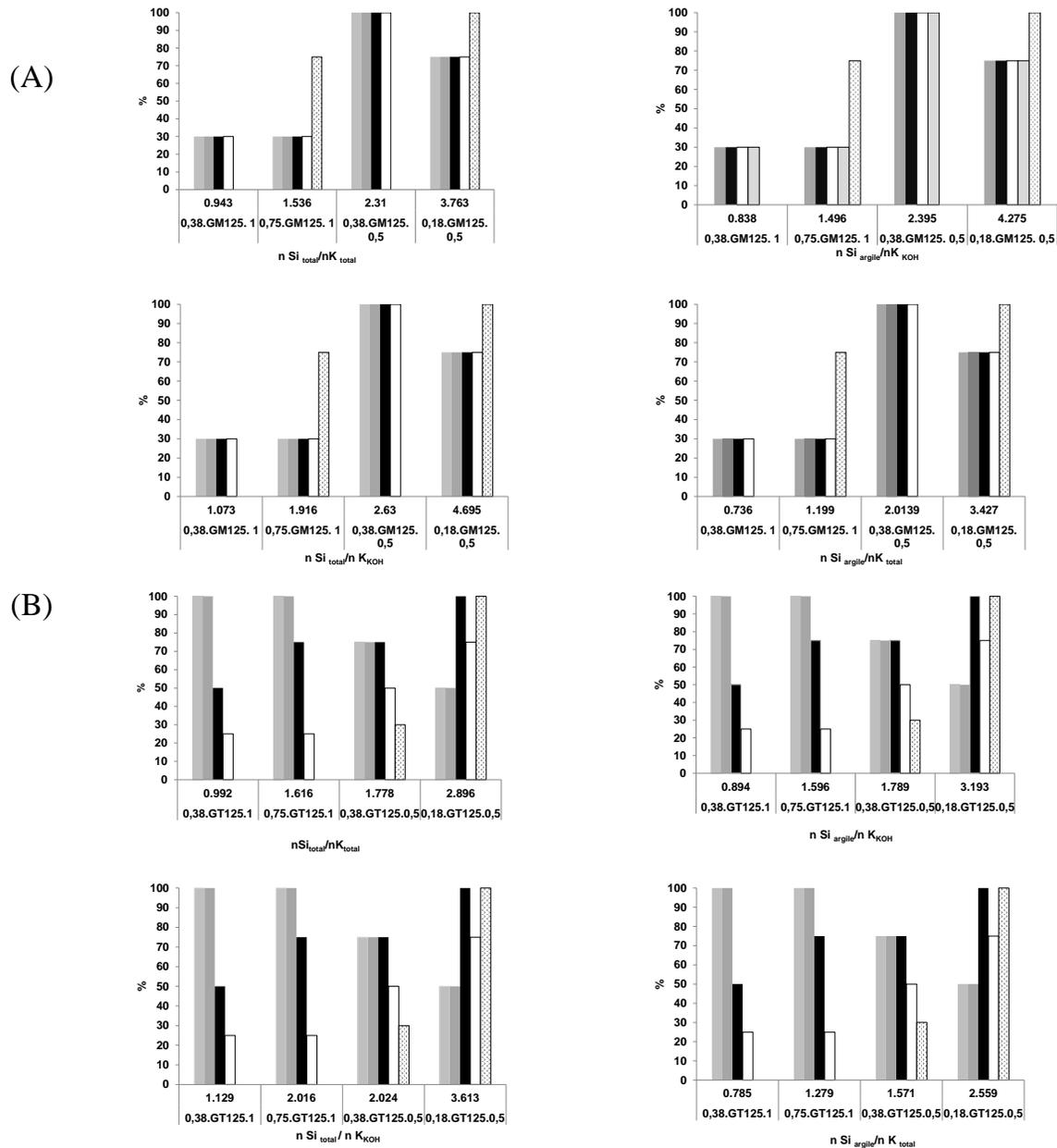


Figure 2. taux de faisabilité des matériaux consolidés en fonction des variations du rapport Si/K des argiles (A) Médenine et (B) Tabarka ((a) $n Si_{total}/n K_{total}$, (b) $n Si_{argile} / n K_{OH}$, (c) $n Si_{total}/n K_{KOH}$, (d) $n Si_{argile}/n K_{total}$ à différentes températures (\square $T=700^{\circ}C$, \blacksquare $T= 800^{\circ}C$, \blacksquare $T= 850^{\circ}C$, \square $T= 900^{\circ}C$, \dots $T= 25^{\circ}C$)

Le traitement thermique influence la formation des matériaux consolidés à base de l'argile de Tabarka. En effet, la faisabilité est de 100 % pour une température de 700 °C alors qu'elle est de 50 % pour une température de 850 °C. En revanche, pour l'argile de Médenine, le traitement thermique semble ne pas avoir trop d'influence sur la faisabilité des matériaux consolidés. En effet, la composition de ${}_{0,38}G_1$ présente une faisabilité de 30 % indépendamment de la température de calcination de l'argile de départ. Ces différences sont essentiellement liées aux différentes impuretés présentes au sein des argiles ne s'altérant pas de façon identique en milieu basique et du taux de métakaolin.

La comparaison entre ces différentes courbes montre que la faisabilité des matériaux est possible pour certaines compositions. Par conséquent, les échantillons ayant conduit à des matériaux consolidés ${}_{0,18}^{25}G_{0,5}^{M,T}$, ${}_{0,18}^{\theta}G_{0,5}^M$, ${}_{0,38}^{\theta}G_{0,5}^M$, ${}_{0,18}^{\theta}G_{0,5}^T$ et ${}_{0,75}^{\theta}G_1^T$ avec $\theta = 700, 800, 850$ et 900 °C vont être analysés par diffraction des rayons X, par spectroscopie infrarouge et évalués mécaniquement par des tests de compression.

Il est donc possible de synthétiser des matériaux consolidés à partir d'argiles calcinées ou non. Cependant, la comparaison entre ces échantillons révèle que la diminution de la quantité de KOH favorise une consolidation due certainement au rôle de silicate de potassium.

III. ETUDES DES DIFFERENTS MATERIAUX

Les compositions synthétisées ont été caractérisées au cours de leur consolidation par analyse par spectroscopie infrarouge (IRTF) et après consolidation par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, analyse thermique ainsi que par résonance magnétique nucléaire (RMN). Par ailleurs, l'évaluation de la résistance en compression des matériaux consolidés a aussi été déterminée. La caractérisation de ces échantillons sert à étudier l'effet de deux paramètres qui sont la température et la granulométrie sur la réaction de polycondensation.

1. Effet de la Température

a. Sans traitement thermique

Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes relatifs aux matériaux consolidés synthétisés à base de l'argile de Médenine brute ${}_{0,18}^{25}G_{0,5}^{M125}$ et de Tabarka brute ${}_{0,18}^{25}G_{0,5}^{T125}$ sont présentés sur la **Figure 3**.

Ces diffractogrammes montrent, par rapport aux argiles crues, la disparition du gypse pour la composition à base l'argile de Médenine et la persistance de la phase kaolinite, pour les deux compositions. De plus, il est observé, sur les deux diffractogrammes, l'altération de l'illite et/ou la muscovite par la diminution en intensité des pics correspondant. Quel que soit les échantillons (**Figure 3**), il est observé la persistance des raies dues au quartz et à l'anatase (A) ce qui est en accord avec la littérature. Par contre dans le cas de la composition à base de Médenine l'hématite (H) persiste. Ces deux diffractogrammes révèlent une très légère amorphisation par la présence d'un léger dôme entre 20 et 30° (2θ) suggérant la formation d'un réseau désordonné à partir du mélange.

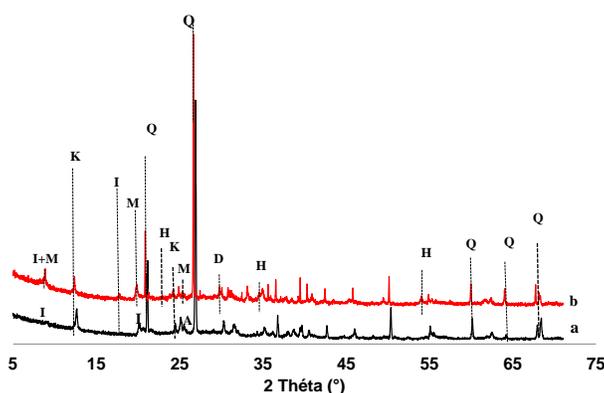


Figure 3. diffractogrammes des échantillons synthétisés à partir des argiles

crues (a) ${}_{0,18}^{25}G_{0,5}^{T125}$ et (b) ${}_{0,18}^{25}G_{0,5}^{M125}$ (K : Kaolinite (04-013-2830), Q : Quartz (04-012-0490),

I : illite (00-002-0462, M: muscovite (04-012-1956), A : TiO_2 (04-014-0494), H : Hématite : (04-008-8479), D : Dolomite (01-089-5862)

Spectroscopie Infrarouge à transformé de fourrier (IR-TF)

Les courbes de suivi obtenues par spectroscopie infrarouge in situ des compositions $_{0,18}^{25}G_{0,5}^{M125}$ et $_{0,18}^{25}G_{0,5}^{T125}$ se trouvent dans l'annexe IV-1.1 et seulement des agrandissements des spectres ainsi que le spectre de l'argile crue sont présentés sur la **Figure 4**.

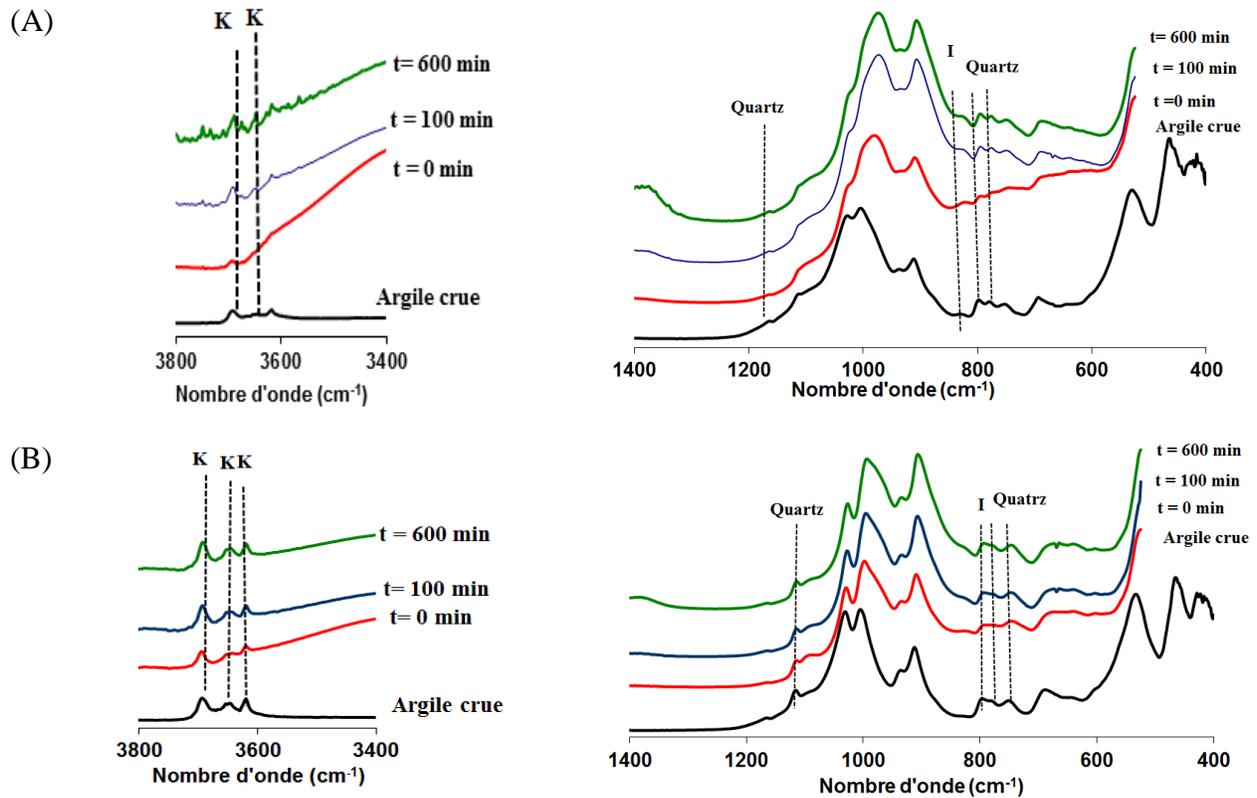


Figure 4. spectres IRTF des matériaux consolidés à partir des argiles brutes (A)

de Médenine $_{0,18}^{25}G_{0,5}^{M125}$ et (B) de Tabarka $_{0,18}^{25}G_{0,5}^{T125}$ (avec K: Kaolinite, I: Illite, Q: Quartz)

Pour toutes ces compositions, le spectre à $t=0$ min est constitué majoritairement de bandes de vibrations centrées à 3330 et 1642 cm^{-1} . Celles-ci correspondent respectivement aux vibrations d'élongations asymétriques et de déformations dans le plan des liaisons-O-H de l'eau [2]. Les bandes situées dans la région $1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux différentes liaisons Si-O-M (M=Si, Al, K) [3, 4].

L'analyse de ces spectres IRTF à différents temps ($t=0,100$ et 600 min), montre que les bandes relatives aux groupements hydroxyles situées dans l'intervalle $[3800\text{-}3400\text{ cm}^{-1}]$ sont peu

modifiées par comparaison avec les spectres de l'argile crue. De plus, il y a persistance des bandes attribuables à l'illite, au quartz et à la kaolinite, jusqu'à $t = 600$ min pour les deux compositions. Les bandes Si-O-Si, situées dans le domaine $1100-950\text{ cm}^{-1}$, sont essentiellement composées de la somme des contributions des différentes espèces sans qu'il y ait de réelles modifications. Par conséquent, il semble que les argiles crues ne soient pas ou peu altérées lors de la consolidation. La formation d'un composé amorphe dû à la solution de silicate et non d'un géopolymère pourrait être la cause de cette consolidation. Cette hypothèse devra être vérifiée par RMN du solide.

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La **Figure 5** rassemble des photos MEB réalisées sur des compositions ${}_{0,18}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{M125}}$ et ${}_{0,18}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$ à partir des argiles crues. Les microstructures observées sont caractéristiques d'une consolidation du matériau par la solution de silicate. Dans ce cas, la matière argileuse réagit lentement avec la solution et il est difficile de dire qu'il y a formation d'un géopolymère sans complément d'analyse [5].



Figure 5. photos MEB des compositions (a) ${}_{0,18}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{M125}}$ et (b) ${}_{0,18}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$

D'après ces analyses, il semble que les argiles non calcinées ne soient pas ou peu altérées lors de la consolidation.

b. Avec traitement thermique

Suivi de la formation FTIR

Les spectres du suivi IRTF des compositions synthétisées à base des argiles calcinées à différentes températures ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{M125}$, ${}_{0,18}^{800}G_{0,5}^{M125}$, ${}_{0,18}^{850}G_{0,5}^{M125}$ et ${}_{0,18}^{900}G_{0,5}^{M125}$ sont présentés sur la **Figure 6**. Les spectres bruts sont donnés à l'annexe IV-1.2. Ces spectres montrent la présence des bandes situées à 3300 cm^{-1} et à 1620 cm^{-1} attribuées aux modes de vibration de l'eau. La diminution d'intensité observée sur ces bandes met en évidence une modification de ces liaisons, due aux réactions de polycondensation. Les bandes situées dans la région $1100\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux différentes liaisons Si-O-M (M=Si, Al, K). Les réactions de géopolymérisation étant mises en évidence par le déplacement de la bande Si-O-M⁺ située à 980 cm^{-1} en fonction du temps [6, 7], seule cette bande sera analysée par la suite. Il est observé la persistance des bandes attribuables à l'illite (830 cm^{-1}) et au doublet du quartz ($797\text{-}776\text{ cm}^{-1}$), initialement présent dans l'argile de départ et qui ne contribuent pas à la réaction de la polycondensation.

L'évolution de la position de la bande Si-O-M (M = Si, Al, K) en fonction du temps au cours de la réaction de polycondensation à température ambiante pour la composition ${}_{0,18}^{25}G_{0,5}^{M125}$ est présentée sur la **Figure 7**. Des informations peuvent être extraites de l'analyse de ces courbes, à savoir, la valeur du déplacement. Pour la composition ${}_{0,18}^{25}G_{0,5}^{M125}$, le déplacement est de l'ordre de 2 cm^{-1} , considéré comme nul, il révèle que cet échantillon est simplement consolidé sans réaction de polycondensation. Pour les compositions ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{M125}$, ${}_{0,18}^{800}G_{0,5}^{M125}$ et ${}_{0,18}^{850}G_{0,5}^{M125}$, les déplacements sont respectivement de l'ordre de 30, 34 et 29 cm^{-1} , et peuvent être attribués à une réaction de polycondensation. L'échantillon ${}_{0,18}^{900}G_{0,5}^{M125}$ montre un déplacement de l'ordre de 15 cm^{-1} caractéristique d'une prise très rapide qui est freinée par la présence des phases cristallisées formées lors du traitement thermique à température élevée (900 °C). En effet, ces derniers retardent l'étape de la dissolution et rend la réaction de polycondensation difficile. De plus, il peut y avoir également le rôle joué par les impuretés inertes (quartz) qui bloquent la cinétique de dissolution sans inhiber la réaction [1].

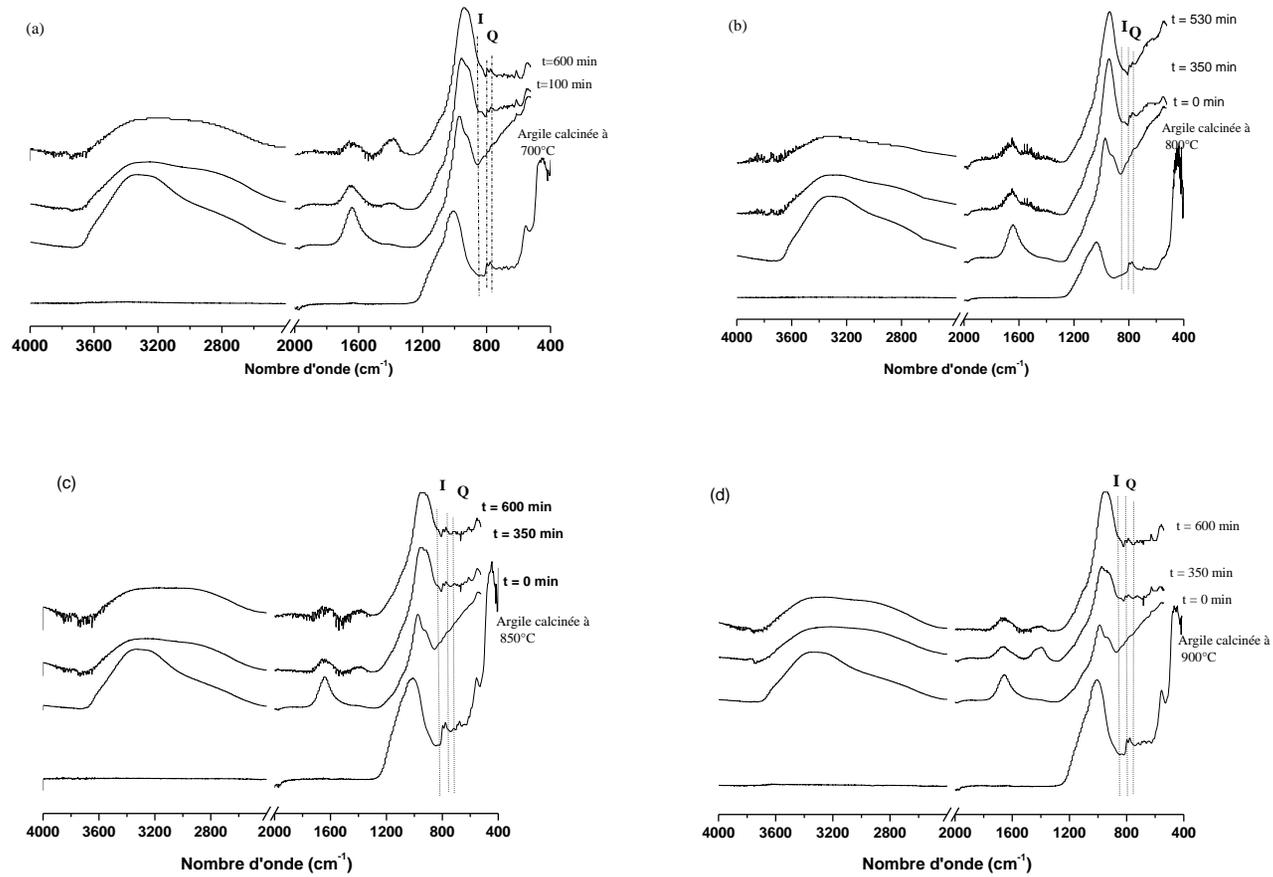


Figure 6. spectres IRTF obtenus en suivi in situ au cours de la géopolymérisation des compositions a) ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{M125}$,

b) ${}_{0,18}^{800}G_{0,5}^{M125}$, c) ${}_{0,18}^{850}G_{0,5}^{M125}$ et d) ${}_{0,18}^{900}G_{0,5}^{M125}$ (Q : Quartz, I : Illite)

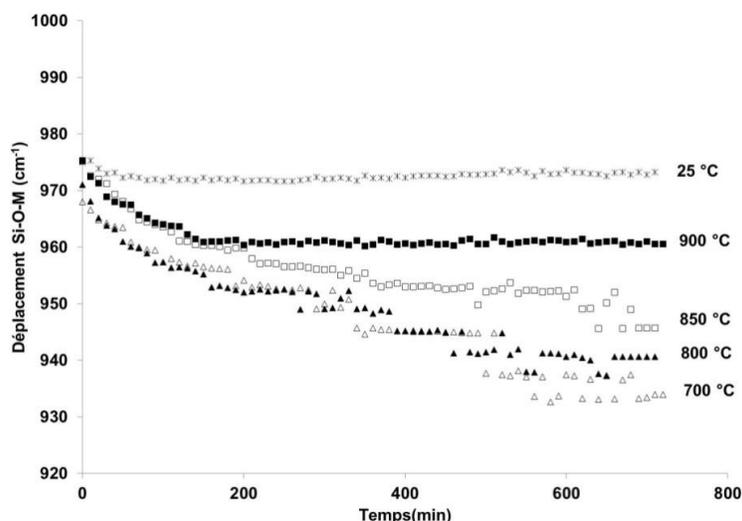


Figure 7. évolution de la position de la bande Si-O-M (M = Si, Al, K) en fonction du temps des matériaux consolidés de composition $0,18G_{0,5}^{M125}$

Argile de Tabarka

Les spectres des compositions synthétisées à base de l'argile de Tabarka calcinées à différentes températures $0,18G_{0,5}^{700T125}$, $0,18G_{0,5}^{800T25}$, $0,18G_{0,5}^{850T125}$ et $0,18G_{0,5}^{900T125}$ ainsi que le spectre de l'argile initiale calcinée sont présentés sur la **Figure 8**, et les spectres brutes sont donnés à l'**annexe IV-1.3**. Comme vu pour les matériaux consolidés à base de l'argile de Médenine, les évolutions sur les spectres sont identiques à savoir la diminution d'intensité des bandes correspondantes aux liaisons O-H de l'eau situées à 3400 et 1630 cm^{-1} .

Le déplacement de la bande de vibration situé à 979 vers 935 cm^{-1} en fonction du temps ainsi que la présence des bandes relatives à l'illite et au quartz. Les courbes d'évolution de la position de la bande Si-O-M (M=Si, Al, K) en fonction du temps au cours de la réaction de polycondensation à température ambiante pour les compositions $0,18G_{0,5}^{T125}$ sont présentées sur la

Figure 9.

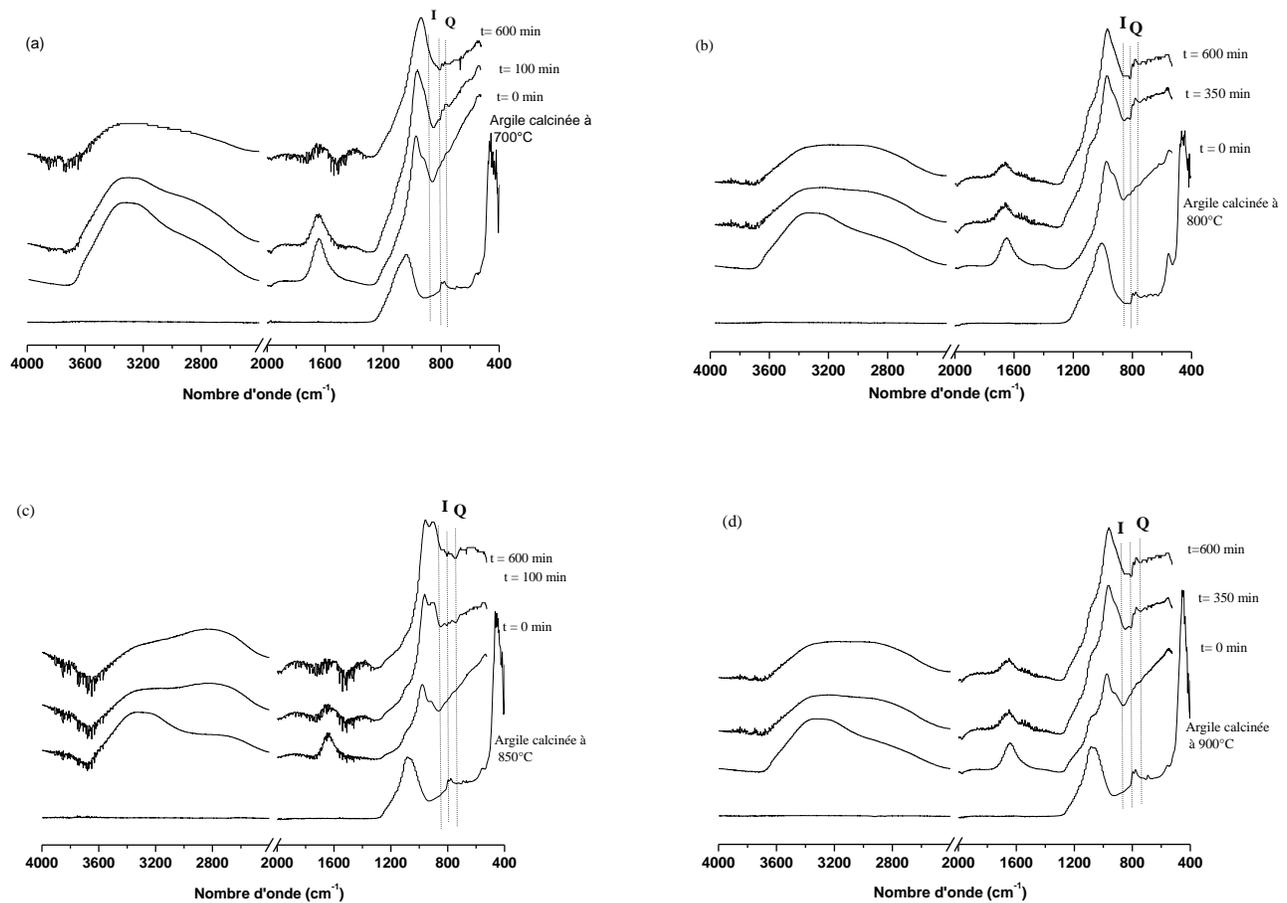


Figure 8. évolution des spectres IRTF au cours de la consolidation des compositions (a) ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{T125}$, (b) ${}_{0,18}^{800}G_{0,5}^{T125}$, (c) ${}_{0,18}^{850}G_{0,5}^{T125}$ et (d) ${}_{0,18}^{900}G_{0,5}^{T125}$ (avec Q : Quartz, I : Illite)

Les mêmes phénomènes que précédemment sont observés avec un accent plus marqué pour la température de 900 °C. En effet, il semble que la réaction de polycondensation soit inhibée dû à l'existence de composés non amorphisés à cette température rendant difficile la formation d'un matériau par polycondensation. Les deux compositions ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{T125}$ et ${}_{0,18}^{800}G_{0,5}^{T125}$ présentent des

valeurs de déplacement les plus élevées ($\approx 36 \text{ cm}^{-1}$) sont à corrélérer à l'état d'amorphisation provoqué par la réactivité des argiles (56 % de kaolin contre 32 % pour Médenine).

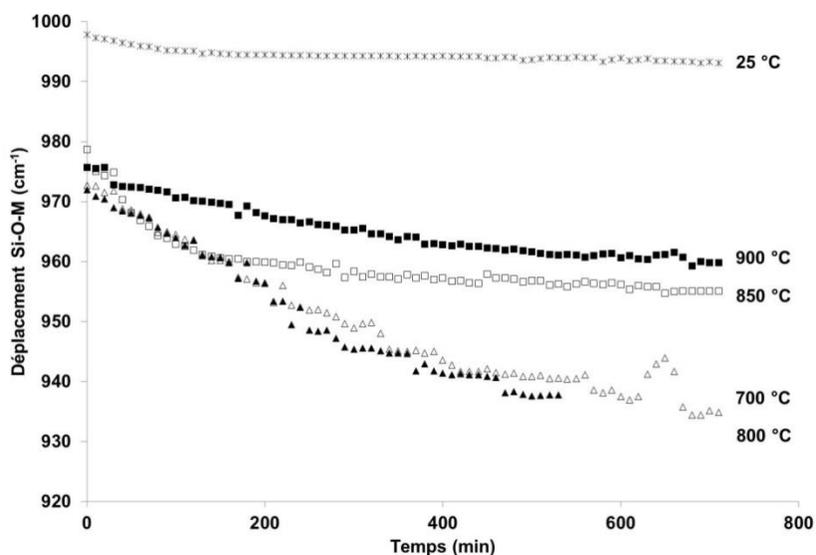


Figure 9. évolution de la position de la bande Si-O-M ($M = K$) en fonction du temps au cours de la réaction de polycondensation à température ambiante des matériaux consolidés de composition $0,18 G_{0,5}^{T125}$

Le suivi in situ par spectroscopie infrarouge a montré que pour les compositions à base des argiles brutes, la consolidation a eu lieu par une réaction de gélification alors que pour celles à base des argiles calcinées la réaction de polycondensation est prépondérante.

Structure et microstructure

Les diffractogrammes relatifs aux matériaux synthétisés à base de l'argile de Médenine et Tabarka, calcinées à différentes températures, pour une composition $0,18 G_{0,5}^{125}$ sont présentés sur la **Figure 10**.

Par comparaison avec les argiles brutes, les diffractogrammes à base de l'argile de Médenine (**Figure 10 (A)**) montrent une partielle altération de l'illite et/ou muscovite en présence du milieu alcalin et une persistance du quartz et de la dolomite.

Les matériaux synthétisés à partir de l'argile Tabarka calcinée (**Figure 10 (B)**) à différentes températures, montrent la présence des phases cristallisées résiduelles tels que l'illite. De plus, il est observé la présence d'un dôme centré à 26° (2θ) traduisant la formation d'une phase amorphe due à des réactions de polycondensation et potentiellement à l'altération de ces phases [2].

La présence simultanée de ce dôme amorphe et des différentes phases cristallisées traduisent que lors de la consolidation du matériau, il y a des interactions entre les phases cristallisées non altérées en milieu basique et les espèces qui vont participer aux réactions de polycondensation. Néanmoins, quel que soit le composé, il y a toujours persistance des pics du quartz et de l'anatase. En effet, ces minéraux sont considérés comme très résistants à l'altération basique ou acide. La présence de ces pics ne perturbe pas le processus de consolidation [8].

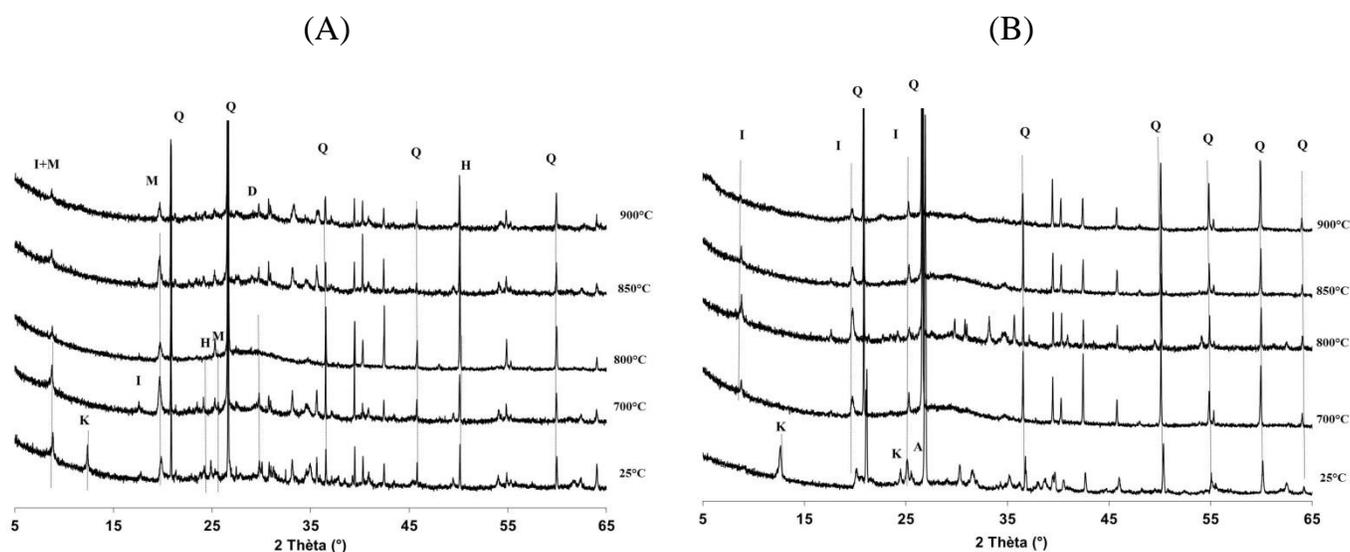


Figure 10. diffractogrammes des matériaux consolidés synthétisés à base de (A)

Médénine $0,18G_{0,5}^{M125}$ et à base de (B) Tabarka $0,18G_{0,5}^{T125}$ (avec Q : Quartz, I : Illite, K :

kaolinite, A : anatase, M : muscovite, H : hématite).

Les photos MEB réalisés sur des compositions obtenues à partir de l'argile de Médénine et de Tabarka (**Figure 11**) sont caractéristiques de matériaux au sein desquels ont eu lieu des réactions de polycondensation. En effet, il peut être observé des plaquettes d'argiles qui n'ont pas réagi entourées d'une phase liante pouvant s'apparenter à une phase de type aluminosilicate

amorphe comme pour les géopolymères [9][10]. Ces données corroborent les résultats déduits des analyses par diffraction des rayons X.

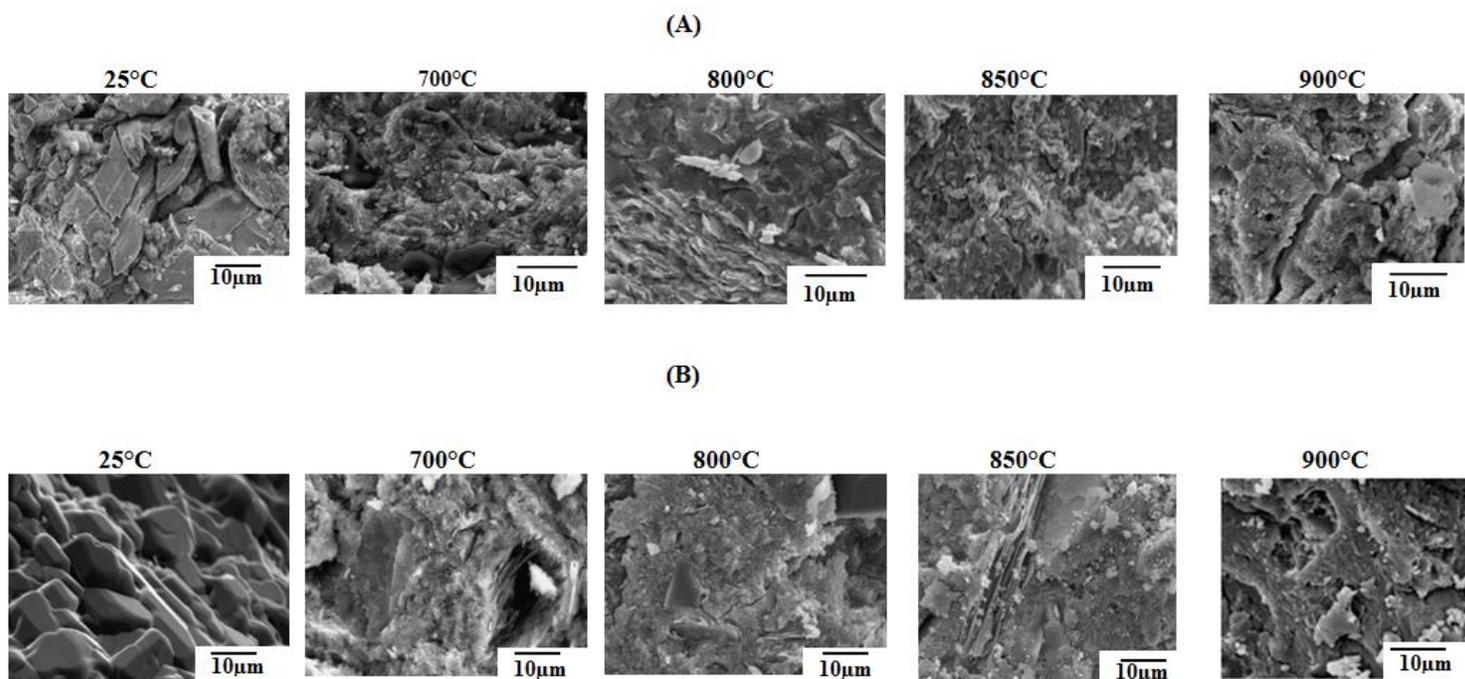


Figure 11. photos MEB des matériaux consolidés issus des argiles de (A) Médenine

$\overset{\ominus}{0,18}G_{0,5}^{M125}$ et (B) Tabarka $\overset{\ominus}{0,18}G_{0,5}^{T125}$

Les différentes analyses (diffraction des rayons X et microscopie à balayage) ont mis en évidence que les matériaux consolidés sont constitués d'au moins une phase aluminosilicate de type géopolymère.

Les analyses par résonance magnétique nucléaire (^{29}Si et ^{27}Al) ont été réalisées pour déterminer les environnements des différentes espèces et les différents spectres des matériaux consolidés. Elles sont reportées sur la **Figure 12**.

Les spectres RMN ^{29}Si des compositions à base de l'argile de Médenine (**Figure 12 (A)**) montrent la présence de pics situés à -87 et à -107 ppm, attribués respectivement, à un

environnement Q_1^3 dans les matériaux aluminosilicatés et Q^4 comme le quartz [11]. Lorsque la température de calcination augmente, il y a un déplacement de la bande centrale vers -95 ppm. Ceci est caractéristique d'une modification au sein de l'environnement des espèces siliceuses. En effet, les atomes d'aluminium vont être substitués par des atomes de silicium dû à la présence d'espèces siliceuses libérées lors de la calcination [12].

Le même phénomène est observé pour l'argile de Tabarka (**Figure 12 (C)**) mais de façon plus exacerbé. En effet, la bande centrale se déplace et les environnements du silicium sont plus marqués (-95 et -100 ppm). Il y a également une augmentation de la contribution à -107 ppm, pouvant peut être due à la formation d'espèces siliceuses issue des couches de kaolinite détruites lors du traitement thermique [13].

Les spectres ^{27}Al des compositions à base de Médenine (**Figure 12 (B)**) sont essentiellement constitués d'une raie large dont la position centrale est située à 59 ppm. Cette position correspond à l'aluminium en coordinence IV [14]. Cependant, l'élargissement de la raie est caractéristique d'un environnement désordonné, confirmant bien que la réaction de polycondensation transforme les couches d'aluminium octaédriques à des sites tétraédriques, ce qui est en accord avec les travaux précédents [1]. L'influence de la température de calcination se traduit par un léger déplacement de la position centrale, mais surtout par la diminution de la contribution vers des plus faibles valeurs de déplacement chimique, et peut être significatif de la présence d'espèces plus cristallisées.

Ces observations sont à nouveau mises en évidence sur les spectres RMN ^{27}Al des échantillons de Tabarka (**Figure 12 (D)**).

Il est à noter que pour pouvoir compléter ces argumentations, des déconvolutions devraient être réalisées. Cependant, ces dernières s'avèrent très difficiles compte tenu de la nature de ces matériaux multiphasiques.

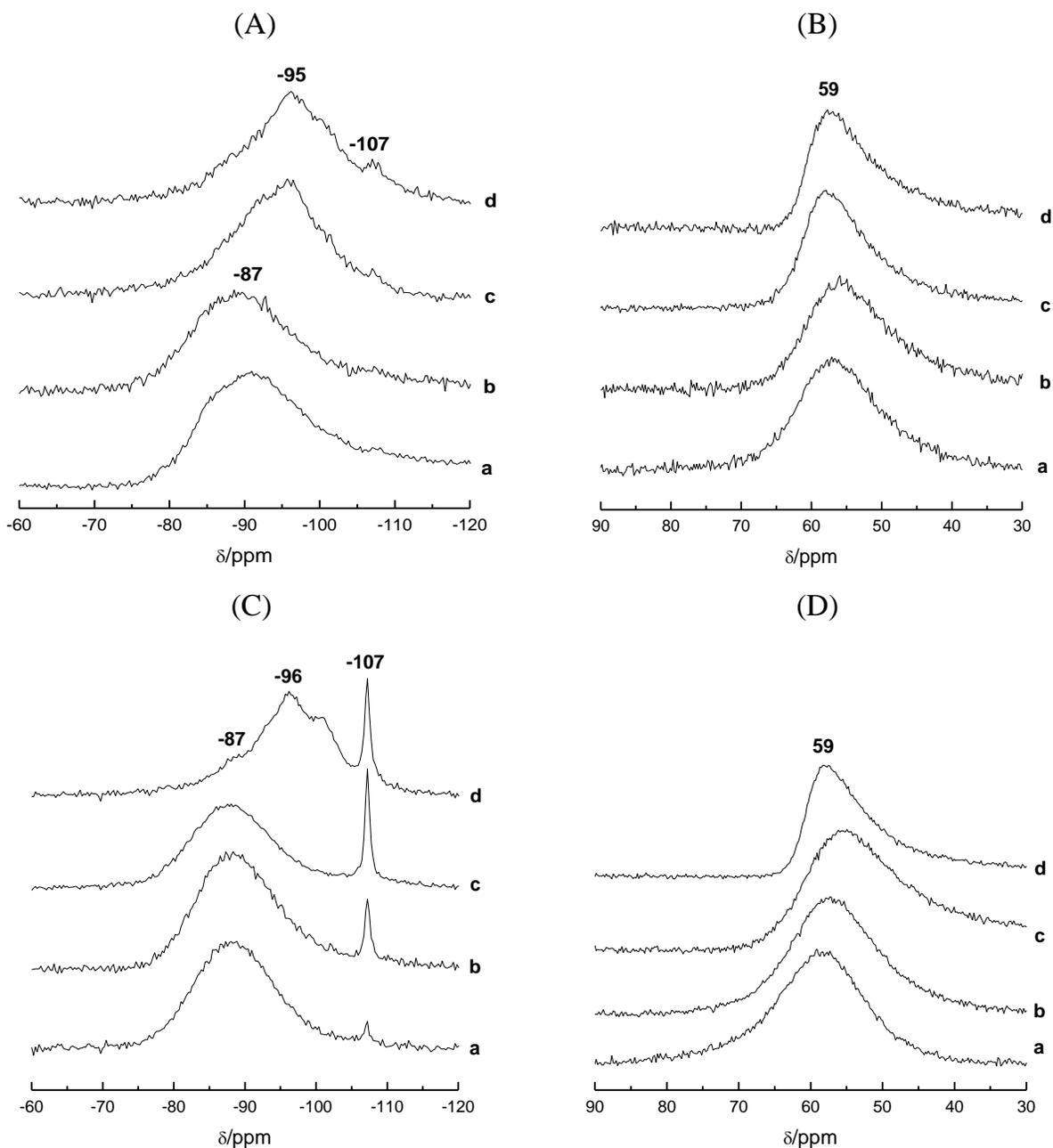


Figure 12. spectres RMN (A) ^{29}Si (M), (B) ^{27}Al (M), (C) ^{29}Si (T), (D) ^{27}Al (T) des matériaux consolidés à base des argiles de Tabarka et Médenine calcinées pour différentes compositions: (a) $\frac{700}{0,18}\text{G}_{0,5}$, (b) $\frac{800}{0,18}\text{G}_{0,5}$, (c) $\frac{850}{0,18}\text{G}_{0,5}$ et (d) $\frac{900}{0,18}\text{G}_{0,5}$

Propriétés d'usage

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques des matériaux consolidés à base de l'argile de Médenine et de Tabarka, des essais de test en compression sont réalisés sur dix échantillons cylindriques ($\Phi = 35$ mm, $H = 70$ mm). Toutes les courbes brutes obtenues se trouvent en **annexe IV-2.1**. L'évolution de la contrainte moyenne maximale après 21 jours des compositions ${}_{0.18}G_{0.5}^{M125}$, ${}_{0.18}G_{0.5}^{T125}$ est présentée sur la **Figure 13**.

Les échantillons relatifs aux deux compositions (${}_{0.18}G_{0.5}^{T125}$, ${}_{0.18}G_{0.5}^{M125}$) présentent de très faibles valeurs de contrainte, avec néanmoins une meilleure résistance pour celui qui contient l'argile de Tabarka. Les matériaux consolidés de composition ${}_{0.18}G_{0.5}^{M125}$ ont des valeurs plus élevées pouvant atteindre jusqu'à 25 MPa à la température de 800 °C. La diminution observée, à la température de 900 °C, peut être liée à la présence des phases cristallisées.

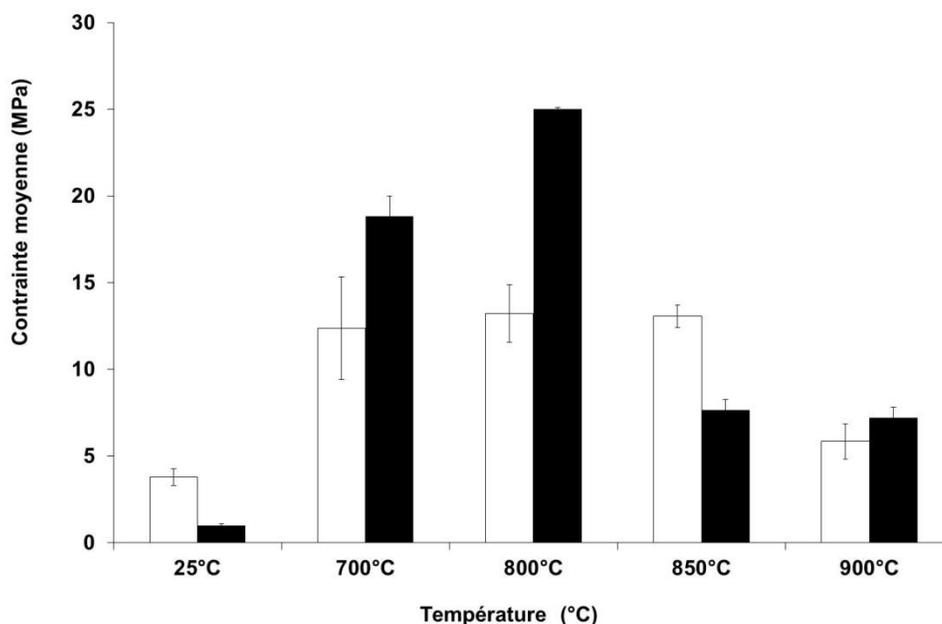


Figure 13. valeurs de la contrainte des matériaux en fonction de la température de calcination des argiles pour la composition ${}_{0.18}G_{0.5}^{125}$ (□ Tabarka et ■ Médenine)

Par analogie, les matériaux à base d'argile de Tabarka ($_{0,18}G_{0,5}^{T125}$) présentent une valeur moyenne d'environ 15 MPa indépendamment de la température de calcination à l'exception de la température de 900 °C.

Il est important de souligner que dès qu'il y a formation des phases cristallisées, les valeurs de contrainte diminuent et ceux-ci pour les deux types d'argiles. Les valeurs de contrainte des matériaux à base de l'argile de Médenine supérieures, à celles à base de l'argile de Tabarka sont à corrélérer aux taux d'espèces susceptibles (taux d'amorphe ou phase cristallisées) de réagir en milieu alcalin et aux phases non altérables jouant un rôle de renfort [15].

Ces différentes données ont révélé des comportements distincts, qui doivent être reliés aux données physico-chimiques des argiles calcinées en interaction avec des solutions d'activation variables.

Modification de l'attaque alcaline

Afin d'étudier l'influence du changement de la composition sur les caractéristiques des matériaux, des échantillons à différents taux du KOH et du SiK ont été synthétisés. Leurs aspects sont présentés sur la Figure 1. Les échantillons synthétisés à base de l'argile de Tabarka ($_{0,18}G_{0,5}^{700T125}$, $_{0,75}G_{1}^{700T125}$) sont considérés comme secs sans fissures et homogènes. A l'inverse, ceux à base de Médenine présentent soit une surface craquelée ($_{0,18}G_{0,5}^{700M125}$) soit une humidité résiduelle ($_{0,38}G_{0,5}^{700M125}$).

Les courbes de suivi IRTF sont données à l'**annexe IV-1.4** et l'évolution de la position de la bande correspondante aux liaisons Si-O-M⁺ en fonction du temps est présentée sur la **Figure 14**. L'allure des courbes révèle deux types de comportement en fonction du taux de solution alcaline utilisée.

En effet, l'ajout de KOH dans le mélange réactif en présence de l'argile de Médenine, modifie le rapport Si/K (0,67 ; 0,41) et entraîne un ralentissement des réactions de

polycondensation (${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{M125}$, ${}_{0,38}^{700}G_{0,5}^{M125}$). Ceci est dû au fait que le milieu est plus riche en espèces siliceuses entraînant la formation d'un gel riche en silice comme évoqué par les travaux de Autef et al. [16]. En effet, lors d'une quantité trop importante d'espèces siliceuses, ces dernières en excès induisent préférentiellement la formation d'un réseau riche en acide silicique. En présence de l'argile de Tabarka, la modification du rapport Si/K passant de 0,90 à 0,39 pour ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{T125}$ et ${}_{0,75}^{700}G_1^{T125}$ provoque très rapidement une modification des espèces réactives. Ce changement de rapport Si/K, entraîne une dépolymérisation des espèces siliceuses au sein de la solution se traduisant par une valeur initiale de 940 cm^{-1} [1]. Cette dépolymérisation a aussi pour effet de ralentir les réactions de polycondensation dû à un excès d'espèces Q^0 qui doivent se réorganiser. Une fois, l'équilibre de spéciation atteint, il y a alors réaction avec des espèces aluminosilicatées et la valeur du shift décroît.

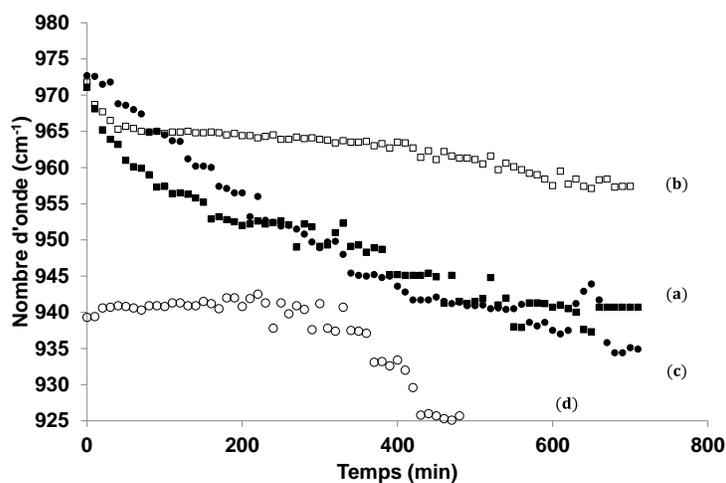


Figure 14. évolution de la position de la bande du pic Si-O-M en fonction du temps au cours de la réaction de polycondensation à température ambiante pour les différentes compositions de mélange alcalin (a) ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{M125}$, (b) ${}_{0,38}^{700}G_{0,5}^{M125}$, (c) ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{T125}$ et (d) ${}_{0,75}^{700}G_1^{T125}$

Les diffractogrammes des matériaux consolidés correspondants (annexe IV-3.1) sont aussi caractéristiques d'une phase amorphe et il est difficile d'évaluer le rôle joué par l'augmentation de la quantité de KOH.

La faisabilité de matériaux consolidés dépend du rapport molaire entre le silicate de potassium et l'hydroxyde de potassium et du taux d'amorphisation initiale de l'argile de départ.

2. Effet de la granulométrie

Compte tenu que le broyage confère aux matières premières une augmentation de leur réactivité, le paragraphe suivant sera consacré à l'influence du broyage et du tamisage sur les matériaux consolidés à différentes températures.

a. Granulométries et températures différentes

Faisabilité

Les différentes argiles calcinées et tamisées ont été utilisées pour synthétiser des matériaux consolidés en respectant les mêmes quantités de silicate et de KOH. La faisabilité des échantillons a été basée sur un aspect visuel (**Figure 15**).

L'échantillon ${}_{0,18}^{600}\text{G}_{0,5}^{\text{M}5}$ obtenu est de couleur hétérogène exempt de défauts et celui de

${}_{0,18}^{600}\text{G}_{0,5}^{\text{M}63}$ présente un état de surface hétérogène avec apparition de fissures. Ces échantillons sont considérés comme consolidés ainsi que ceux relatifs aux

compositions ${}_{0,18}^{600}\text{G}_{0,5}^{\text{M}250}$ et ${}_{0,18}^{600}\text{G}_{0,5}^{\text{M}125}$. L'augmentation de la température de calcination à 700 °C

semble favoriser la formation des matériaux pour toutes les granulométries à l'exception de 5 µm. Une calcination à plus haute température 800 °C conduit à l'apparition des fissures pour tous les échantillons de différentes granulométries, ce qui suppose que les matériaux obtenus sont plutôt des matériaux consolidés que des matériaux de type géopolymère.

Les échantillons à base de l'argile de Tabarka calcinée à 700 °C et tamisée à différentes granulométries ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{T125}$, ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{T63}$ et ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{T5}$ sont homogènes, sans retrait et ils présentent un état de surface caractéristique d'un matériau de type géopolymère. Quant aux compositions ${}_{0,18}^{800}G_{0,5}^{T250}$, ${}_{0,18}^{800}G_{0,5}^{T125}$, ${}_{0,18}^{800}G_{0,5}^{T63}$ et ${}_{0,18}^{800}G_{0,5}^{T5}$, par comparaison avec celles à 700 °C, les échantillons obtenus présentent un retrait.

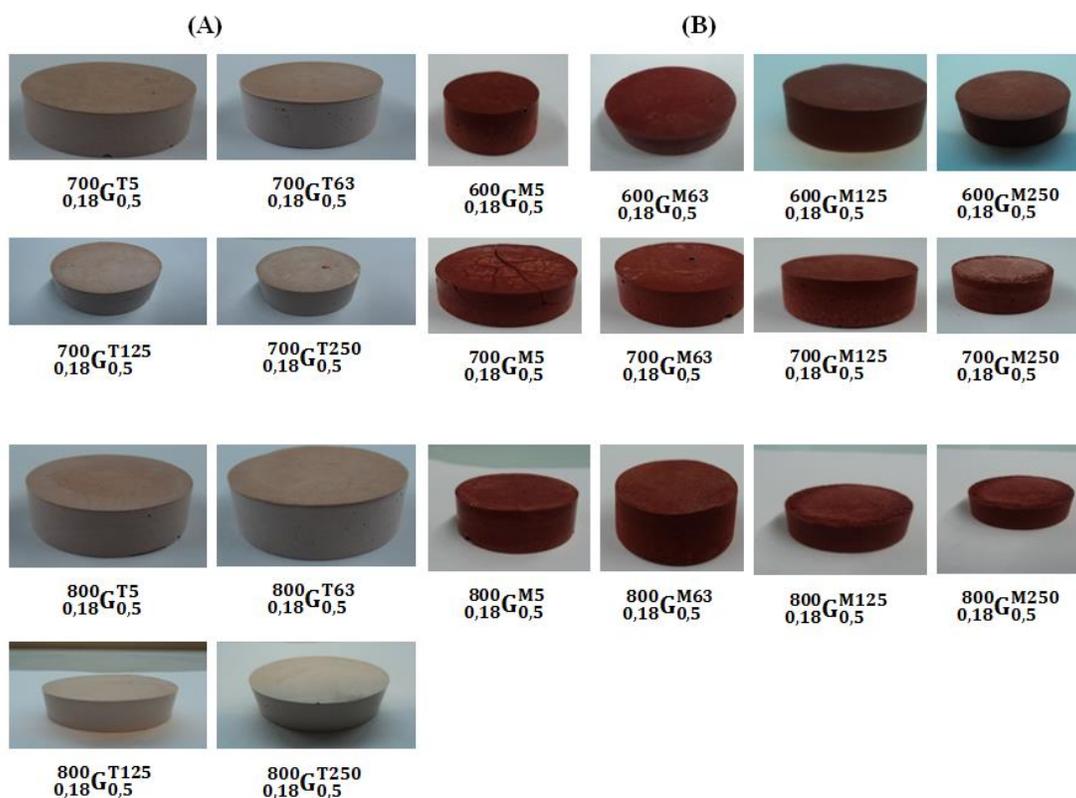


Figure 15. aspects des différents échantillons ($\Phi = 35$ mm) à base des argiles (A) Tabarka et (B) Médenine calcinées et tamisées à différentes granulométries

Visuellement, en modifiant la température de calcination ainsi que la granulométrie des argiles de départ, il est possible d'obtenir des matériaux consolidés. Compte tenu des aspects visuels de ces compositions, il a été choisi d'affecter un matériau consolidé sans fissures et homogène de 100 % de faisabilité. Puis lorsqu'il y avait des hétérogénéités une valeur plus

faible. Les différents critères sont rassemblés en fonction de la taille des particules à la **Figure 16**. Pour les matériaux consolidés à base de l'argile de Médenine pour une température de calcination de 600 °C, les meilleurs taux de faisabilité sont trouvés pour des granulométries de 125 et 250 µm. A T= 700 °C, la faisabilité est de 70 % pour des granulométries respectivement de 63 et 125 µm. Pour une température de 800 °C, la faisabilité est de 70 %. En ce qui concerne les matériaux consolidés à base de l'argile de Tabarka, pour une température de calcination de 700 °C, la faisabilité est de 100 % pour les granulométries de 125 et 250 µm. A T= 800 °C, le meilleur taux de faisabilité est à 70 % pour les granulométries de 125 et 250 µm.

Ces différents résultats soulignent à nouveau le rôle joué par l'argile de Tabarka qui conduit à des matériaux plus homogènes et moins dépendant de la granulométrie.

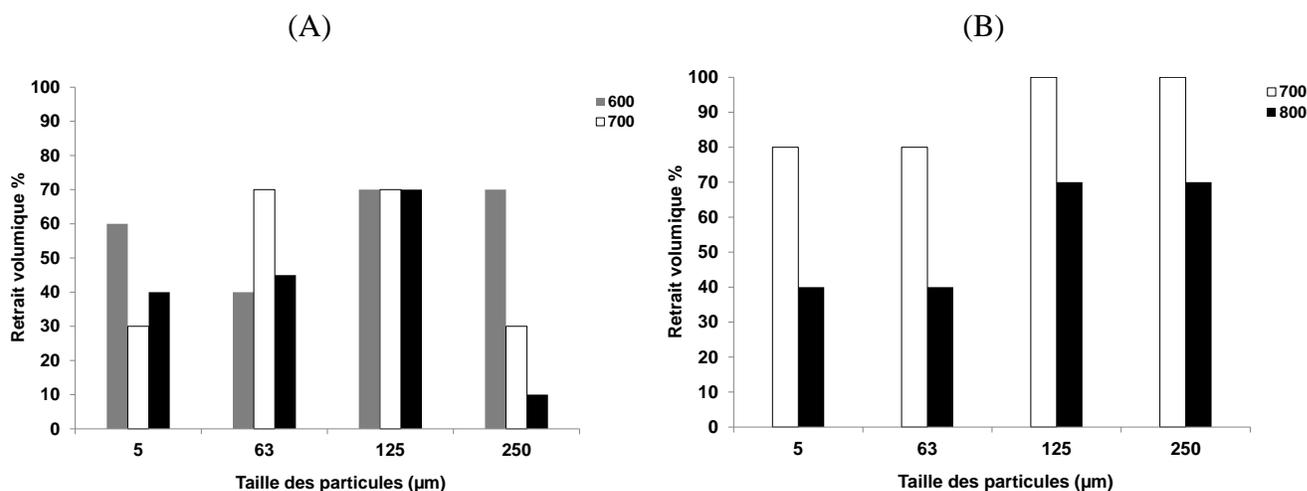


Figure 16. taux de faisabilité des matériaux consolidés en fonction de la taille des particules des argiles (A) Médenine, (B) Tabarka (■ 600°C, □ 700°C, ■ 800 °C)

La modification de la granulométrie des argiles de départ permet d'obtenir toujours, des matériaux consolidés dont l'homogénéité semble diminuer avec la granulométrie de l'argile.

b. Caractérisation des échantillons à base des argiles calcinées à 600,700 et 800°C

Spectroscopie Infrarouge

La **Figure 17** présente l'évolution de la position de la bande correspondante aux liaisons Si-O-M ($1100-950\text{ cm}^{-1}$) relatives aux différentes granulométries des argiles (A) Médenine et (B)

Tabarka. Il est à noter que les différences observées sur la décroissance du déplacement sont en partie dues aux conditions expérimentales. Les courbes de suivi obtenues par spectroscopie infrarouge in situ de compositions synthétisées à base des argiles calcinées à 700°C tamisées à différentes granulométries se trouvent dans **l'annexe IV-3.2**.

Pour l'argile de Médenine, à une température de 600 °C et 800 °C (**Figure 17A (a, c)**), les échantillons de différentes granulométries ont une valeur de déplacement du même ordre de grandeur autour de 28-30 cm⁻¹. Pour la température de 700 °C (**Figure 17 A (b)**), il y a une légère influence de la granulométrie puisque la valeur du déplacement diminue quand la granulométrie augmente (5µm : 35cm⁻¹ et 125 µm : 20 cm⁻¹). Les différences observées sur la décroissance du déplacement est en partie due aux conditions expérimentales (température, % humidité).

Concernant les matériaux consolidés à base de l'argile de Tabarka calcinée à 700 °C (**Figure 17(B a, b)**), la valeur du déplacement est plus élevée lorsque l'argile est de granulométrie plus faible (5 µm : 40 cm⁻¹ et 250 µm : 18 cm⁻¹). Les différences de valeurs sont indicatrices de la présence de réseaux différents au sein des matériaux qui seront détaillés par la suite. Néanmoins, plus la granulométrie est faible, plus la poudre est réactive et plus la cinétique de réaction est rapide.

Il est important de souligner que l'évolution de la bande relative aux liaisons Si-O-M⁺, caractéristique de la formation des différents réseaux évolue en fonction de la granulométrie.

Structure et microstructure

La superposition des diffractogrammes des matériaux consolidés à base des argiles calcinées à 700 °C et broyées à différentes granulométries sont présentés sur la **Figure 18**. Pour les autres températures, ils sont donnés dans **l'annexe IV-4.1**. Pour les matériaux consolidés, les diffractogrammes présentent tous un dôme, caractéristique d'une légère amorphisation, et la persistance des phases cristallisées telles que l'illite et le quartz, avec l'hématite dans le cas de l'échantillon de Médenine. Ceci montre que les matériaux sont constitués localement d'une phase liante amorphe caractéristique d'une réaction de géopolymérisation et / ou polycondensation. La présence des phases secondaires ne perturbe pas ces différentes réactions.

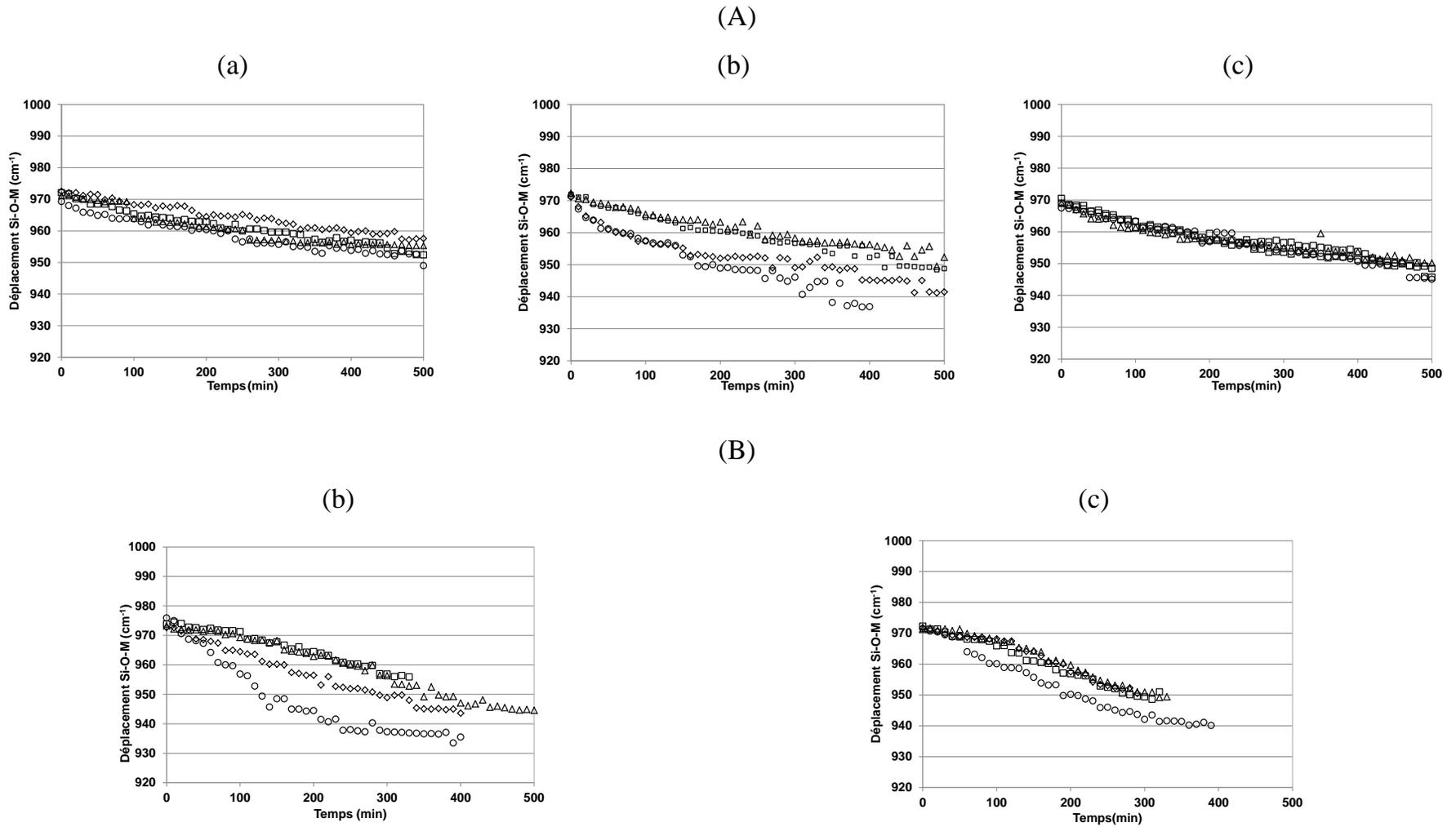


Figure 17. évolution de la position de la bande Si-O-M^+ pour les compositions à base d'argile de (A) Médenine et (B) Tabarka pour les différentes granulométries (\square 250, \circ 5, \diamond 125 et Δ 63 μm) et températures ((a) 600, (b) 700 et (c) 800 $^{\circ}\text{C}$)

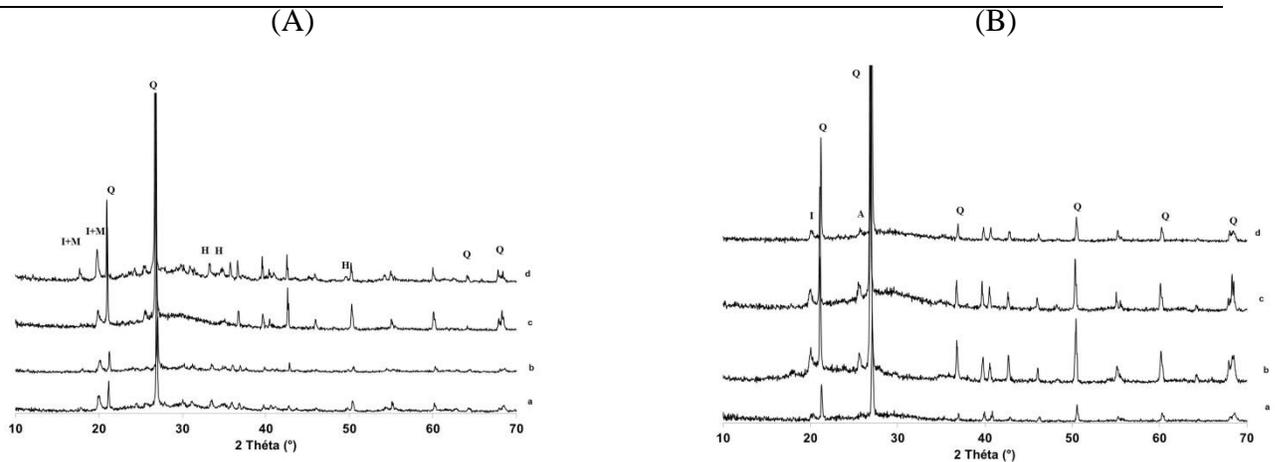


Figure 18. diffractogrammes des matériaux consolidés à base des argiles calcinées à différentes températures (A) $700 G_{0,18}^M$, (B) $700 G_{0,18}^T$ pour les différentes granulométries (a) $0,18 G_{0,5}^5$, (b) $0,18 G_{0,5}^{63}$, (c) $0,18 G_{0,5}^{125}$, (d) $0,18 G_{0,5}^{250}$

Les photos MEB des matériaux consolidés synthétisés à partir des argiles tamisées sont présentées sur la **Figure 19**. En effet, il est observé la présence de plaquettes de kaolinite partiellement altérées et entourées d'espèces caractéristiques de différents types de réseaux. Les microstructures observées sont caractéristiques d'une consolidation du matériau par une phase liante avec la persistance de plaquettes d'argiles peu altérées. Ces dernières résultent soit de l'influence de la granulométrie des précurseurs de départ ou de l'attaque alcaline. Pour les compositions calcinées à 600 °C (**annexe IV-5.1**), la quantité de plaquettes d'argiles non altérées est plus importante de par le traitement thermique moins sévère.

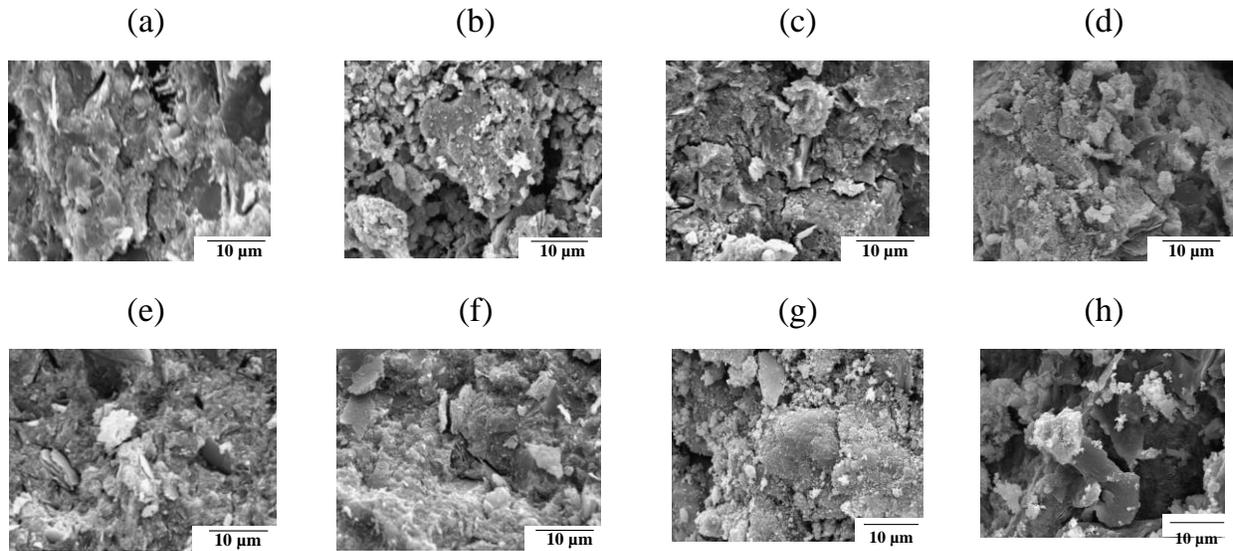


Figure 19. photos MEB des matériaux consolidés à base des argiles calcinées à 700 °C et tamisées (A) Médenine et (B) Tabarka (a) $700_{0,18}G_{0,5}^{M5}$, (b) $700_{0,18}G_{0,5}^{M63}$, (c) $700_{0,18}G_{0,5}^{M125}$, (d) $700_{0,18}G_{0,5}^{M250}$, (e) $700_{0,18}G_{0,5}^{T5}$, (f) $700_{0,18}G_{0,5}^{T63}$, (g) $700_{0,18}G_{0,5}^{T125}$, (h) $700_{0,18}G_{0,5}^{T250}$

Propriétés mécaniques

Afin d'évaluer les propriétés mécaniques de ces échantillons, des essais de test de compression ont été réalisés comme précédemment sur dix échantillons cylindriques (H = 30mm et Ø = 15 mm) à base de l'argile de Médenine calcinée à 600, 700 et 800°C et de Tabarka calcinée à 700 et 800°C et tamisée à différentes granulométries. Ces échantillons ont été rectifiés pour avoir deux surfaces planes et parallèles. L'évolution de la contrainte moyenne maximale après 21 jours en fonction de la taille des particules des deux argiles est présentée sur la **Figure 20**. Les courbes brutes sont présentées dans **l'annexe IV-2.2**.

L'ensemble des résultats montre que les matériaux consolidés à partir de l'argile de Tabarka présentent une valeur de contrainte plus élevée que celle des échantillons synthétisés à partir de l'argile de Médenine, quelle que soient la température de calcination de l'argile de départ et sa granulométrie. Il est à noter que ces conclusions sont différentes à celles données dans la partie

des propriétés mécaniques précédentes. Ceci peut être expliqué par ces différences de lot de l'argile de Médenine. Il est bien connu que d'un lot à un autre, la composition chimique ainsi que le taux d'amorphe peuvent être variable.

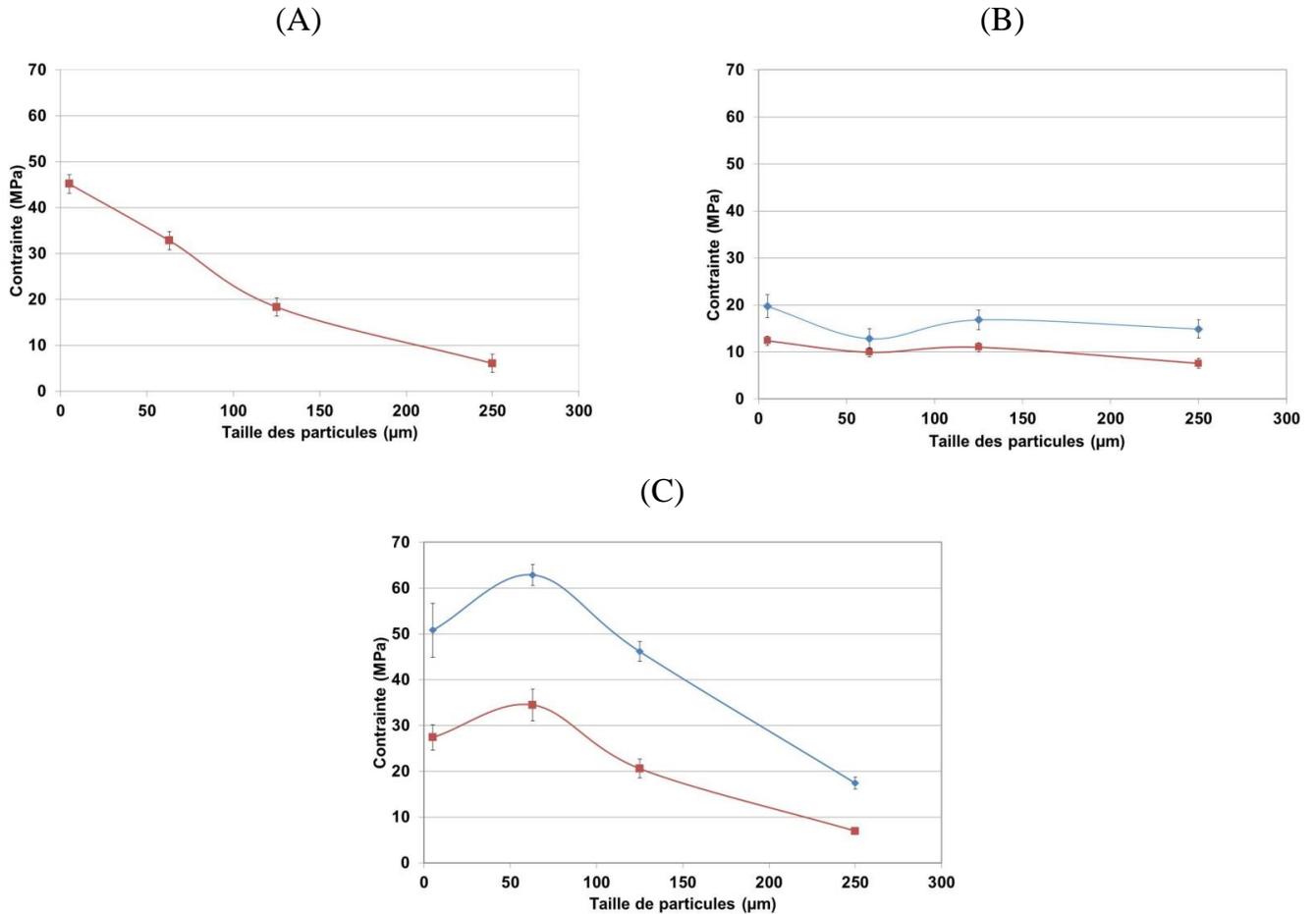


Figure 20. évolution de la contrainte en fonction de la taille des particules des argiles \blacklozenge Tabarka et \blacksquare Médenine pour différentes températures (A) 600, (B) 700 et (C) 800°C

Les matériaux consolidés de composition $\begin{matrix} 600\text{G} \\ 0,18\text{G} \\ 0,5\text{M} \end{matrix}$ développent des valeurs de contraintes qui augmentent avec la diminution de la taille des particules. Ceci montre qu'il est possible d'obtenir un matériau consolidé présentant des propriétés mécaniques satisfaisantes avec une température de traitement modérée.

La tendance précédente est moins notée pour une température de calcination de 700 °C, puisque les valeurs sont presque similaires, quelle que soit l'argile. Dans ce cas, la quantité d'espèces aluminosilicatés libérées par le kaolin est suffisante pour obtenir un matériau consolidé. Il est à noter que même si la quantité de phase amorphe est différente, les minéraux associés (illite, quartz) jouent bien le rôle de renfort comme évoqué précédemment.

Le traitement thermique à 800 °C entraîne des modifications dues à une augmentation de d'espèces réactives provenant de la dégradation de l'illite. L'évolution observée est à nouveau similaire à celle du traitement thermique de 600 °C, puisque la valeur de contrainte augmente avec la diminution de la taille des particules. A titre d'exemple, la contrainte passe de 17 MPa pour ${}_{0,18}^{800}G_{0,5}^{T250}$ à 51 MPa pour ${}_{0,18}^{800}G_{0,5}^{T5}$.

Tous ces résultats sont en accord avec l'étude de la spectroscopie infrarouge qui révèle que la réaction de polycondensation est favorisée en présence d'espèces de faibles tailles granulométriques.

L'évolution des propriétés mécaniques des matériaux consolidés corrélés avec leurs microstructures est en accord avec celle de la valeur du déplacement de la bande Si-O-M. Une faible granulométrie associée à une faible température favorise les réactions de polycondensation.

Comportement en température

Les thermogrammes des différentes compositions synthétisées à base des argiles calcinées et tamisées à 700°C (${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{M,T,G}$) sont regroupés sur la **Figure 21**. Les autres relatifs aux températures de 600 et 800 °C sont regroupés en annexe IV-5.1. Ils sont obtenus sous atmosphère oxydante (air) et avec une vitesse de chauffage de 20 °C/min, jusqu'à une température de 1400 °C. De façon générale, les courbes obtenues sont sensiblement les mêmes et peuvent être décomposés en deux ou trois domaines de température. Les pertes de masse associées sont données en **annexe IV-5.2**.

Le premier domaine de température compris entre 25 et 200 °C est caractérisé par la présence d'un pic endothermique relatif à l'eau contenue au sein du réseau poreux associée à une perte de masse de l'ordre de 8 à 10 %. La valeur de cette perte de masse souligne également qu'au sein du matériau il y a une phase proche de la composition géopolymère qui d'après la littérature libre environ 12 à 14 % d'eau [17].

Puis entre 200 et 700 °C, il y a à nouveau une perte de masse associée à un phénomène endothermique pouvant être dû à la formation de composés hydratés comme cela a été évoqué par Prud'homme et al. [18]. En effet, des études faisant varier le taux de métakaolin et de solution alcaline ont révélé l'existence de différentes phases qui perdaient leurs molécules d'eau dans ce domaine de température.

Néanmoins, la valeur de cette perte de masse diffère en fonction de l'argile utilisée, une valeur de 3 % pour Médenine et de 1,5 % pour Tabarka. Cette différence peut être corrélée au taux de kaolinite initialement différent au sein des matériaux argileux. En effet, en présence d'un fort taux de kaolinite, la solution alcaline réagira préférentiellement avec les espèces aluminosilicatés formant ainsi un réseau de type géopolymère. Dans ce cas, il n'y a plus ou peu de solution alcaline n'ayant pas réagi pour former le type de composé évoqué précédemment. Ceci peut être également corrélé aux propriétés mécaniques, en effet, la présence de ce composé pourra rendre le matériau consolidé plus fragile.

A partir de 800 °C, le type d'argile utilisée induit des changements de comportement.

Pour l'argile de Médenine, quelle que soit la granulométrie, deux pics exothermiques à 990 et à 1161 °C sont notables. Le premier sans perte de masse peut être attribué à des réorganisations structurales comme évoqué par Autef et al., [1].

Le second accompagné d'une perte de masse est certainement due à la décomposition d'une phase. Celle-ci pourrait être soit due à des impuretés telles que des sulfates, ou bien quelques carbonates résiduels. Des analyses par diffraction des rayons X n'ont pas permis d'identifier ce type de composé ce qui signifie que la teneur est inférieure à 5 % en masse de l'échantillon.

Pour l'argile de Tabarka, deux pics exothermiques apparaissent sans perte de masse à 1087 et 1200 °C. Ceux-ci sont dus à la cristallisation de composés tels que la leucite $KAlSi_2O_6$ et la

kalsilite KAlSiO_4 mis en évidence par Autef et al., [1] dans le cas de compositions de type géopolymère.

Cette différence de comportement en température traduit à nouveau l'effet de la composition chimique des argiles utilisées. En effet, des travaux précédents au laboratoire ont prouvé qu'en présence d'un taux de KOH excédentaire, l'élément potassium peut réagir avec les sulfates issus de la déstabilisation du gypse pour former le composé K_2SO_4 . Celui-ci se décompose à une température supérieure à 1100°C [19].

Le comportement en température du matériau consolidé évolue en fonction de la composition du mélange réactif initial. Ce type de comportement souligne l'importance de la réactivité des espèces en solution qui pourront conduire à différents réseaux en libérant de l'eau.

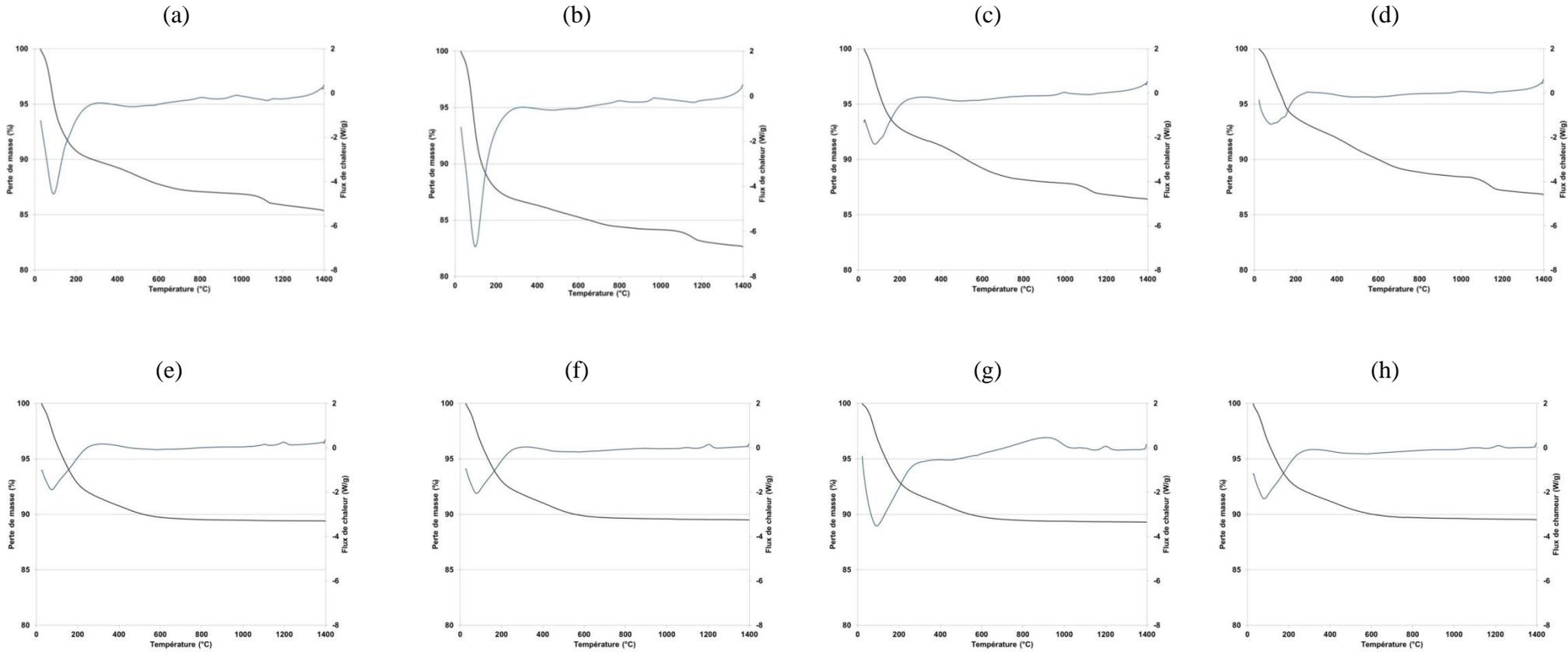


Figure 21. courbes d'analyse thermique des différentes compositions (a) $\frac{700}{0,18}G\frac{M5}{0,5}$, (b) $\frac{700}{0,18}G\frac{M63}{0,5}$, (c) $\frac{700}{0,18}G\frac{M125}{0,5}$, (d) $\frac{700}{0,18}G\frac{M250}{0,5}$,

(e) $\frac{700}{0,18}G\frac{T5}{0,5}$, (f) $\frac{700}{0,18}G\frac{T63}{0,5}$, (g) $\frac{700}{0,18}G\frac{T125}{0,5}$, (h) $\frac{700}{0,18}G\frac{T250}{0,5}$

IV. DISCUSSION : ROLE DE LA PHYSICOCHEMIE DES ARGILES SUR LE MELANGE

Les différentes données issues de l'étude des mélanges réactionnels ainsi que ceux des matériaux consolidés vont être confrontés afin de classer ces matériaux consolidés.

Effet de la température de traitement thermique

La caractérisation des matériaux consolidés à partir des argiles brutes ou calcinées a mis en exergue l'importance du traitement thermique des argiles. En effet, il est possible d'obtenir une consolidation sans traitement thermique, de faible tenue mécanique, par une simple prise dû à la réaction du silicate alcalin [20]. Néanmoins, avec calcination, les propriétés mécaniques des matériaux consolidés augmentent et l'analyse du suivi par IRTF in situ révèle la formation des liaisons de type Si-O-Al.

Afin de corréler l'ensemble des résultats obtenus sur les matériaux consolidés, les valeurs de contrainte spécifique, de déplacement de la bande Si-O-M ont été tracés en fonction de la température de calcination (**Figure 22**). Il est noté que lorsque la température de calcination augmente, les valeurs de résistance à la compression ainsi que celles du déplacement diminuent prouvant ainsi une corrélation entre ces deux derniers paramètres. En effet, un mélange possédant de meilleure caractéristique mécanique sera essentiellement composé d'une phase liante de type géopolymère. Dans ce cas, le nombre d'onde de la bande Si-O-M⁺ diminue et il y a aura plus de substitution des liaisons Si-O-Si par les liaisons Si-O-Al.

Néanmoins, il faut prendre en considération, la température de traitement thermique qui induira soit :

- (i) une amélioration due à l'enrichissement en espèces réactives (libération d'espèces par altération de l'illite).
- (ii) une diminution par la formation de germes cristallisés qui limiteront les réactions de polycondensation [13].

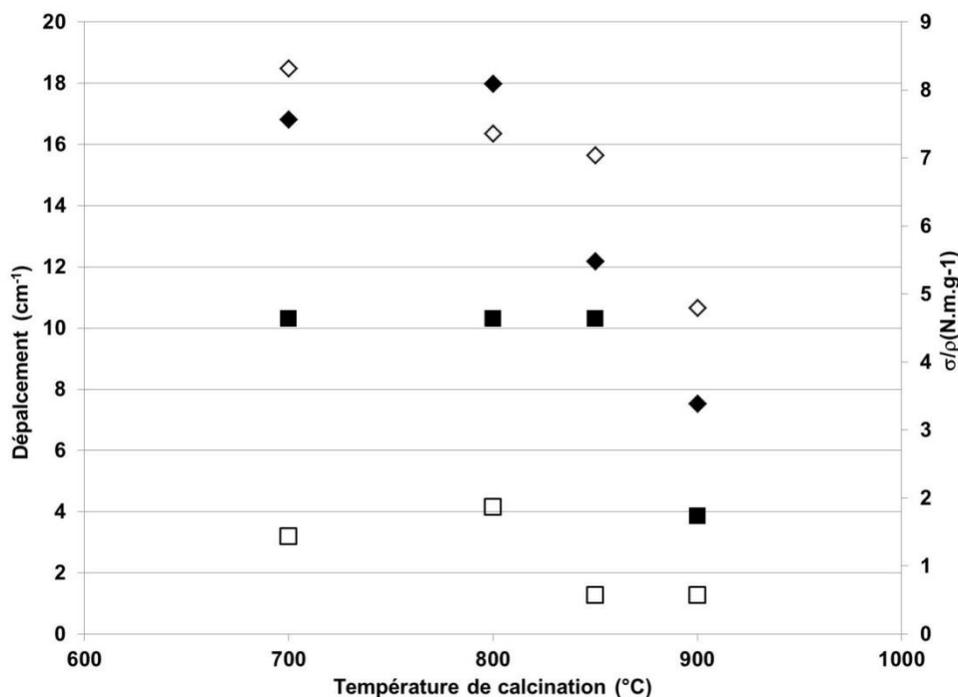


Figure 22. évolution du déplacement de la position de la bande Si-O-M⁺ (◆Tabarka, ◇Médenine) et de σ/ρ (■Tabarka, □ Médenine) en fonction de la température de calcination des argiles

Afin de mettre en évidence l'influence du taux de la phase amorphe sur la réaction de polycondensation, la valeur du déplacement de la bande Si-O-M⁺ corrigée par le pourcentage de phase kaolinite (56 % Tabarka et 30 % Médenine) en fonction de la température de frittage (déterminée par l'analyse dilatométrique) est présentée sur **la Figure 23**. Les différentes valeurs reportées sont pratiquement alignés sur une droite quelle que soit la température de calcination de l'argile. Dans ce cas, le déplacement de la bande Si-O-M⁺ attribuable à la substitution des liaisons Si-O-Si dans la solution de silicate par les espèces disponibles en solution est directement proportionnel à la quantité de la phase amorphe. Ceci révèle qu'il existe une corrélation directe entre la réactivité physicochimique de la source aluminosilicatée en température et son comportement en milieu alcalin. En effet, la température de frittage caractéristique de l'apparition d'un flux visqueux traduit indirectement l'énergie nécessaire à la formation des espèces réactives (phase amorphe) qui pourront réagir avec la solution alcaline.

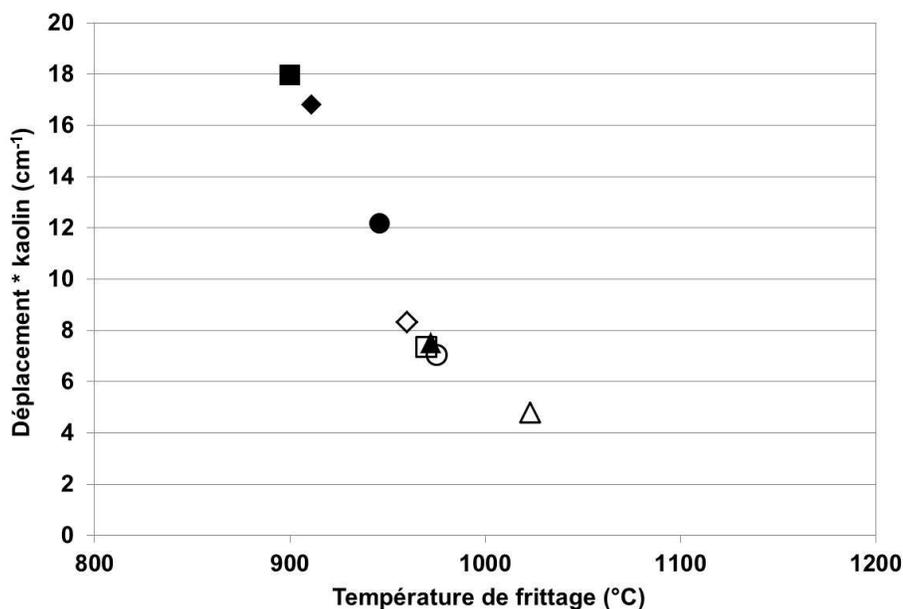


Figure 23. évolution de déplacement de la bande Si-O-M⁺ corrigé par le taux du kaolin en fonction de la température de frittage (◆ 700G_{0,18}T₁₂₅, ■ 800G_{0,18}T₁₂₅, ● 850G_{0,18}T₁₂₅, ▲ 900G_{0,18}T₁₂₅, ◇ 700G_{0,18}M₁₂₅, □ 800G_{0,18}M₁₂₅, ○ 800G_{0,18}M₁₂₅, △ 900G_{0,18}M₁₂₅)

Effet de la granulométrie

Deux informations peuvent être extraites à partir des suivis par IRTF in situ, à savoir, la valeur du déplacement et la pente de la courbe. Pour rappel, la pente donne des informations sur la cinétique de la réaction et la valeur du déplacement sur le nombre et la nature des réseaux formés.

La variation de la pente déduite des suivis de spectroscopie infrarouge pour toutes les granulométries des deux argiles est reportée à la **Figure 24**. Quelles que soient l'argile de départ et sa température de calcination, les valeurs de la pente diminuent avec la diminution de la taille des particules, suggérant que les réactions de polycondensation sont favorisées. En fait, plus la taille des grains est petite, plus la dissolution des espèces sera favorisée et par conséquent la valeur de pente associée sera faible [21].

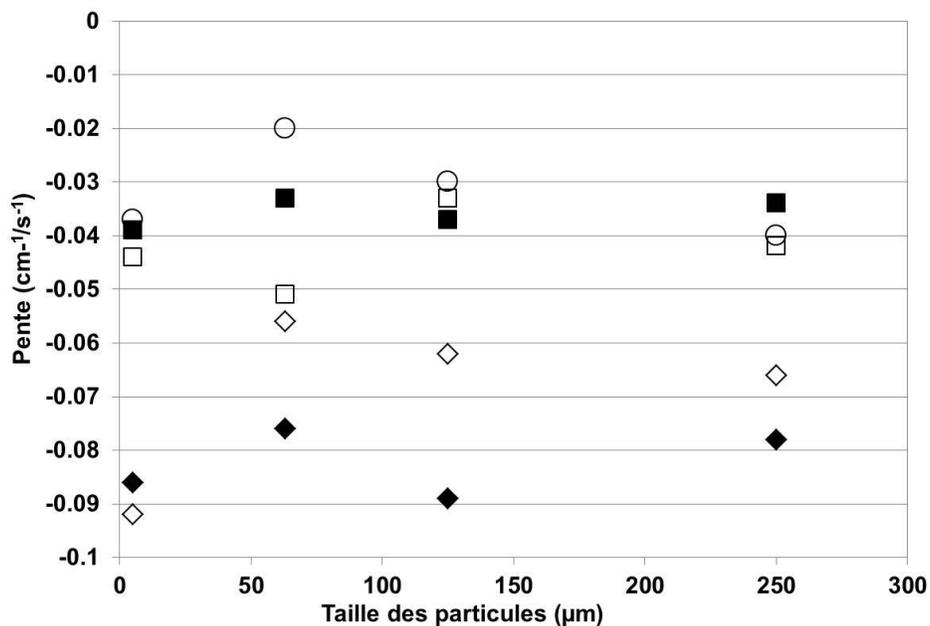


Figure 24. valeurs de la pente en fonction de la taille des particules pour les deux

argiles (○ 600 G_{0,5}^M, □ 700 G_{0,5}^M, ■ 800 G_{0,5}^M, ◇ 700 G_{0,5}^T et ◆ 800 G_{0,5}^T)

V. CONCLUSION

Ce chapitre a permis d'étudier, tout d'abord, la faisabilité des matériaux consolidés à partir des argiles calcinées ou non, puis leur caractérisation ainsi que l'évaluation de leurs propriétés mécaniques.

L'utilisation des argiles brutes permet simplement d'obtenir des matériaux agglomérés par la solution alcaline.

La température de calcination ainsi que le rôle de la granulométrie a permis d'établir les conclusions suivantes propres à chaque type d'argile.

Il est possible de synthétiser des matériaux consolidés à partir de l'argile de Médenine de par son faible taux de kaolin (30 %). Les matériaux sont composés d'une phase liante aluminosilicatée de type géopolymère et de renforts constitués par les impuretés (illite, hématite) enrobés par un excès de solution alcaline.

De même, l'argile de Tabarka a permis de synthétiser des matériaux consolidés plus résistants mécaniquement en relation avec le taux plus élevé de kaolinite (56 %).

Quelle que soit l'argile, l'effet du broyage a permis de favoriser la consolidation des matériaux alors que la température de calcination élevée a induit des cristallisations défavorables aux réactions de polycondensation.

Les études de microstructures ainsi que les caractérisations en température ont permis de conforter les données précédentes en révélant, la formation de phase aluminosilicatée hydratée enrobant les renforts et la présence de phases aluminosilicatées hydratées cristallisant en leucite et kalsilite.

Cependant, il reste un paramètre qui n'a pas pu être démontré tel que celui lié à la présence de l'hématite qui va faire l'objet du prochain chapitre en se basant sur des matériaux modèles.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **A. Autef**, Formulation géopolymère: influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein de gels aluminosilicatés. Thèse de l'université de Limoges, 2013.
- [2] **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arrii-Clacens, J.M. Clacens, S. Rossignol**, Silica fume as porogen agent in geo-materials at low temperature, Journal of the European Ceramic Society, 2010, vol. 30, p. 1641-1648.
- [3] **M. Criado, A. Polomo, A. Fernandez-Jiménez**, Alkali activation of fly ashes. Part 1: Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, Fuel, 2005, vol. 84, p. 2048-2054.
- [4] **P. Innocenzi**, Infrared spectroscopy of sol-gel derived silica-based films: a spectral-microstructure overview, Journal of Non-Crystalline Solids, 2003, vol. 316, p. 309-319.
- [5] **X.X. Gao, A. Autef, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol**, Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin: existence of domains in the Al-Si-K/O ternary diagram Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2013, vol. 65, p. 220-229.
- [6] **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Calcens, S. Rossignol**, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams :monitoring during formation, Journal of Non-Crystalline Solids, 2011, vol. 375, p. 1270-1278.
- [7] **W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer**, Use of infrared Spectroscopy to study Geopolymerisation of Heterogeneous Amorphous Aluminosilicates Langmuir, 2003, vol. 19, p. 8726-8734.

-
- [8] **F. Zibouche, H. Kerdjoudj, J-B. DeLacailerie, H. Van Damme**, Geopolymers from Algerian metakaolin: Influence of secondary minerals. *Applied Clay Science*, 2009, vol. 43, p. 453-458.
- [9] **P. Duxson, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer**, Thermal evolution of metakaolin geopolymer: Part 1 – Physical evolution, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2006, vol. 352, p. 5541-5555.
- [10] **D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe-Crensil**, Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures, *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, p. 1583-1589.
- [11] **P. De Silva, K. Sagoe-crenstil**, Medium – term phase stability of $\text{Na}_2\text{O} - \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ geopolymer systems, *ceramic concrete resonance*, 2008, vol. 38, p. 870-876.
- [12] **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J. M. Calcens, S. Arri-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol**, Structural characterization of geomaterial foams-thermal behavior, *Journal of Non-Crystal Solids*, 2011, vol. 357, p. 3637-3646.
- [13] **N. Essaidi, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol**, Feasibility of producing geopolymers from two different Tunisian clays before and after calcination at various temperatures, *Applied Clay Science*, 2013.
- [14] **V.M.M. Barbosa, K.J.D. Mackenzie, C. Thurmaturgo**, Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International Journal Materials Science*, 2000, vol. 2, p. 309-317.
- [15] **A. Autef, E. Joussein, B. Gasgnier, S. Rossignol**, Role of the silica source on the geopolymerisation rate. *Journal of Non –Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, p. 2886-2893.
- [16] **A. Autef, E. Prud'homme, E. Joussein, B. Gasgnier, S. Pronier S. Rossignol**, Evidence of a gel in geopolymer compounds from pure metakaolin, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, vol. 67, p. 534-544.
- [17] **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arri-Clacens, J-M. Clacens, S. Rossignol**, Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature. *Journal European Ceramic Society*, 2010, vol. 30, p. 1641-1648.
- [18] **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol**. Influence of raw materials and potassium and silicon concentrations of the formation of a zeolite phase in a geopolymer network during thermal treatment. *Journal of Non –Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, p. 1908-1916.
- [19] **M. Bernard, F. Busnot**, Usuel de chimie générale et minérale, 2^{ème} cycle universitaire.
- [20] **M.T. Tognonvi, S. Rossignol, J.P. Bonnet**, Effect of alkali cation on irreversible gel formation in basic medium, *Journal of Non –Crystalline Solids*, 2011, vol. 375, p. 43-49.
- [21] **F. Gouny**. Nouveau système constructif multi matériaux bois/liant géopolymères/brique de terre crue: formulation, caractérisation et transfert d'échelle. Université de Limoges, 2013.

CHAPITRE V
MATERIAUX
MODELES

I. INTRODUCTION	115
II. CARACTERISTIQUES DES PRECURSEURS.....	115
1. Physicochimie des précurseurs	115
2. Structure et microstructure.....	117
III. MATERIAUX CONSOLIDES	120
1. Faisabilité.....	120
2. Suivi des mélanges réactifs par spectroscopie IR-TF.....	121
3. Structure et microstructure.....	123
4. Comportement en température.....	126
IV. DISCUSSION ET MODELE PROPOSE	129
1. Réactivité du mélange initial	129
2. Corrélation entre les réseaux formés et la densification du matériau	133
3. Modèle proposé.....	134
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	136

I. INTRODUCTION

Ce chapitre sera consacré à la synthèse d'un mélange reproduisant la même composition qu'une argile tunisienne, afin de comprendre le mode d'action de l'oxyde de fer lors des réactions de polycondensation en présence d'une argile de référence. Pour ce faire, des mélanges formés soit du kaolin ou métakaolin avec de l'oxyde de fer (Fe_2O_3 ; hématite) tout en variant les taux de KOH, ont été réalisés. Ces matériaux formés vont être caractérisés avant ou après consolidation par différentes méthodes de caractérisation.

II. CARACTERISTIQUES DES PRECURSEURS

Les caractéristiques des différentes matières premières qui ont servi à la préparation des liants modèles à base du kaolin d'Imerys et d'oxyde de fer vont être présentées.

1. Physicochimie des précurseurs

Des données physicochimiques telles que les valeurs de la surface spécifique, les valeurs de D_{50} ainsi que les valeurs de la mouillabilité déterminées sur les précurseurs sont regroupés dans le

Tableau 1. La surface spécifique des poudres utilisées est similaire variant entre 4 et 8 m^2/g respectivement pour l'oxyde de fer et le métakaolin. Les données de l'analyse granulométrie montrent que l'oxyde de fer (Fe_2O_3) présente une valeur de D_{50} de l'ordre de 0,1 μm , considérée comme faible. Le métakaolin (M_I) présente une valeur de D_{50} de l'ordre de 7,5 μm un peu plus élevée que celle du kaolin (K_I). Les mélanges $(K_I+\text{Fe})_{\text{non ca}}$ (non calciné), $(K_I+\text{Fe})_{\text{ca}}$ (calciné) et le $(M_I+\text{Fe})$ présentent des valeurs de D_{50} similaires de l'ordre de 7 μm .

Tableau 1.différentes caractéristiques des matières premières

		Si/Al	$S_{\text{BET}} \pm 1$ (m^2/g)	$D_{50} \pm 0,5$ (μm)	Mouillabilité ± 1 ($\mu\text{l/g}$)
Matières premières	K_I	1	6	7,0	1010
	M_I	1	8	7,5	1060
	Fe_2O_3	-	4	0,1	640
	$(K_I+\text{Fe})_{\text{non ca}}$	1	6	5,0	1130
	$(K_I+\text{Fe})_{\text{ca}}$	1	7	7,0	1150
	$(M_I+\text{Fe})$			7	7,0

Les thermogrammes des échantillons K_I , $(K_I+Fe)_{non\ ca}$ et $(K_I+Fe)_{ca}$ sont donnés à la **Figure 1**.

L'analyse du thermogramme de l'échantillon K_I (**Figure 1(A)**) révèle la présence de deux pics endothermiques situés respectivement à 120 et 500 °C. Le premier est caractéristique de la perte de molécules d'eau physisorbée et le deuxième est relatif au départ de l'eau structurale de la kaolinite. Le pic exothermique à 984 °C peut être attribué à la formation de germes de mullite [1]. Les pertes de masse associées à ces pics sont de 1 % et 14 % en accord avec une kaolinite pur [2]. Dans ce cas, le taux de kaolinite sera considéré égal à 1.

L'analyse du mélange (non calciné) $(K_I+Fe)_{non\ ca}$ (**Figure 1 (B)**) révèle la présence des mêmes phénomènes endothermiques et exothermiques à savoir la déshydratation, la déshydroxylation et la recristallisation. La perte de masse du mélange $(K_I+Fe)_{non\ ca}$ calculée est de l'ordre de 10 %. Cette perte par comparaison avec celle du kaolin K_I (14 %) est en accord avec un ajout de 5 % d'oxyde de fer. (Le calcul est détaillé en annexe V-1).

Le thermogramme du mélange $(K_I+Fe)_{ca}$ (**Figure 1(C)**) montre seulement la présence du pic endothermique très faible voire inexistant relatif à quelques hydroxyles résiduels et le pic exothermique relatif à la recristallisation.

Ces données montrent que l'ajout d'une quantité de 5 % de Fe_2O_3 n'influe pas sur le comportement du kaolin (et donc de la kaolinite) en température, il n'y a pas donc d'interaction entre l'oxyde de fer Fe_2O_3 et le « kaolin » dans le domaine de température considéré. Ceci est en accord avec la bibliographie [3] qui montre que ces composés sont stables dans le domaine de température considéré (basse température).

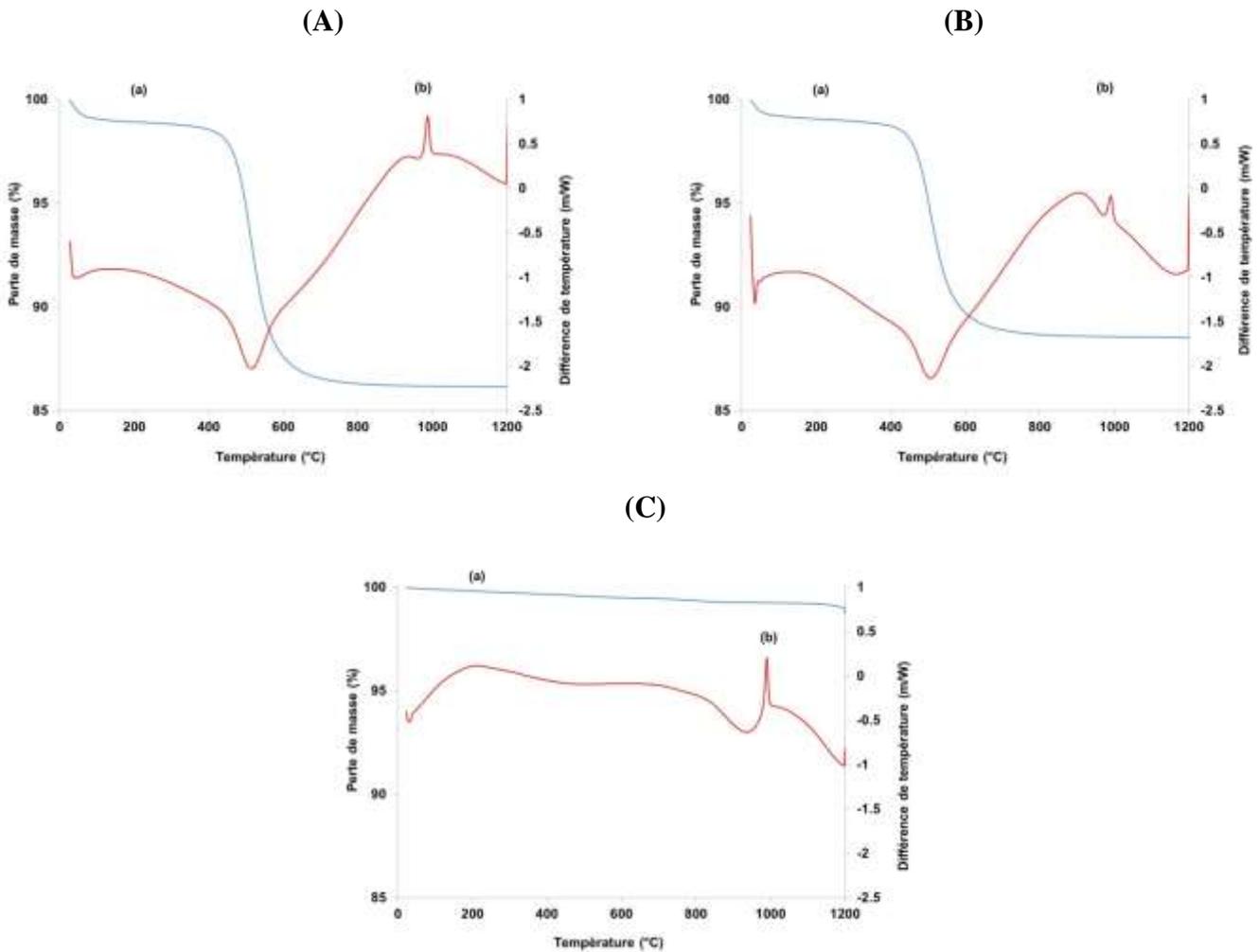


Figure 1. courbes d'analyse thermique (a) gravimétrique et (b) différentielle des échantillons (A) K_I , (B) $(K_I+Fe)_{non\ ca}$, (C) K_I+Fe_{ca}

2. Structure et microstructure

Les diffractogrammes des différents précurseurs utilisés pour cette étude ainsi que celui de l'argile de Médenine, sont regroupés dans **la Figure 2**.

Le précurseur à base de kaolin d'Imerys (K_I)_{non ca} présente un diffractogramme caractéristique d'une phase kaolinitique sans impuretés. La calcination à 700 °C conduit à la déshydroxylation quasi complète de la kaolinite qui se caractérise par le caractère amorphe du composé métakaolin (M_I).

Le diffractogramme du mélange à base de $(K_I+Fe)_{\text{non ca}}$, montre la présence de raies relatives à la kaolinite et à l'oxyde de fer. Les diffractogrammes des mélanges $(K_I+Fe)_{\text{ca}}$ et (M_I+Fe) montrent la disparition de la phase kaolinitique et la persistance de l'hématite après calcination. Par conséquent, les diffractogrammes des mélanges $(K_I+Fe)_{\text{ca}}$ et (M_I+Fe) présentent des similitudes aux produits initiaux avec la présence de raies attribuables à l'oxyde de fer (Fe_2O_3 ; hématite).

Le fait de mélanger l'oxyde de fer au métakaolin ou de calciner le mélange (K_I+Fe) n'apporte pas de modification structurale. Cela peut être expliqué probablement par le fait qu'à cette température, il n'y a pas d'interaction entre les phases argileuses et l'oxyde de fer [4] comme il n'y a pas eu recristallisation.

Le diffractogramme de l'argile de Médenine (**Figure 2(g)**) est caractérisé par la présence d'impuretés (illite, quartz) contrairement aux précurseurs à base de kaolin et d'hématite.

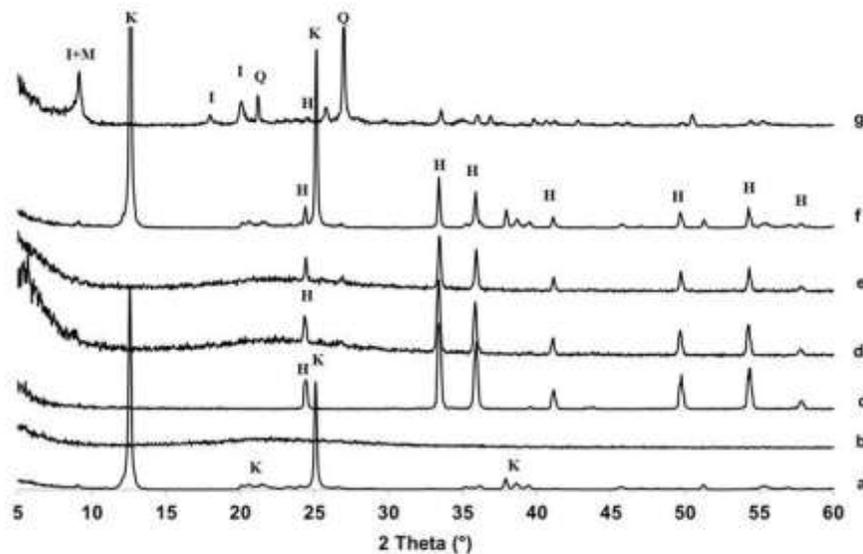


Figure 2. diffractogrammes des échantillons (a) K_I , (b) M_I , (c) Fe_2O_3 , (d) $(K_I+Fe)_{\text{ca}}$, (e) $M_I + Fe$, (f) $(K_I+Fe)_{\text{non ca}}$ et (g) Médenine calcinée à 700 °C (Fiches JCPDS: kaolinite (00-003-0059), hématite (04-008-7624), Q : quartz (04-012-0490), I : illite (00-002-0462), M : muscovite(04-012-1956))

Les clichés MEB des différents précurseurs sont reportés à la **Figure 3**. Les particules caractéristiques de l'hématite (**Figure 3(a)**) présentent une taille $< 1 \mu\text{m}$ ce qui est en accord avec la valeur de D_{50} qui est très faible ($0,1\mu\text{m}$). De plus, la morphologie sous forme d'agglomérats entraînant une surface spécifique de l'ordre de $4 \text{ m}^2/\text{g}$ est en accord avec les données de la littérature [5].

Le mélange $(\text{K}_I+\text{Fe})_{\text{non ca}}$ révèle la présence des feuillets de kaolinite ainsi que les particules d'hématite. Après calcination, ce mélange $(\text{K}_I+\text{Fe})_{\text{ca}}$ est caractérisé par la présence des particules d'hématite, de quelque feuillets de kaolinite non déshydroxylés et de particules caractéristiques du métakaolin. Autef et al., [6] ont observé la présence des plaquettes de kaolinite partiellement déshydroxylées lors d'un même traitement thermique sur ce kaolin de référence.

Les deux clichés de microscopie électronique à balayage obtenus à partir d'un mélange réactif $(\text{K}_I+\text{Fe})_{\text{ca}}$ ou non réactif (M_I+Fe) présentent les mêmes morphologies. Ceci corrobore à nouveau la faible voire inexistante réactivité de l'oxyde de fer et de la matière argileuse comme évoqué précédemment.

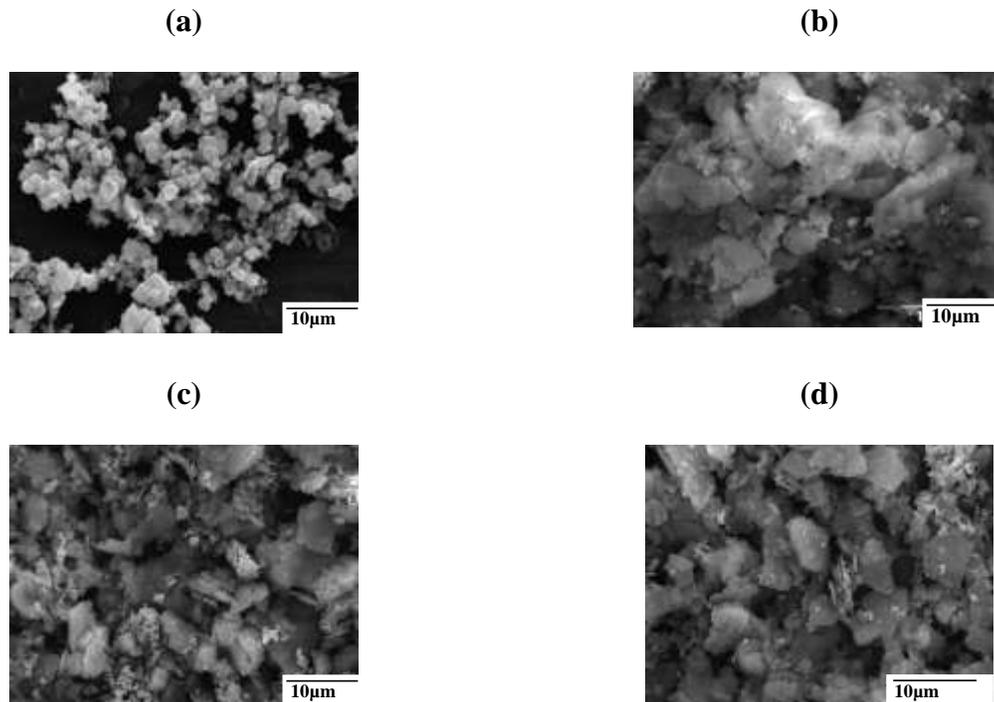


Figure 3. photos MEB des poudres (a) Fe_2O_3 , (b) $(\text{K}_I+\text{Fe})_{\text{non ca}}$ (c) $(\text{K}_I+\text{Fe})_{\text{ca}}$ et (d) (M_I+Fe)

La caractérisation des précurseurs calcinés montrent, quel que soit le mélange, la présence d'hématite et d'une phase amorphe provenant des phases argileuses, sans interaction, qui peuvent être favorables aux réactions de polycondensation.

III. MATERIAUX CONSOLIDES

1. Faisabilité

Ces différents précurseurs ont été utilisés pour synthétiser des matériaux consolidés à partir d'un mélange de silicate de potassium et d'hydroxyde de potassium comme précédemment pour les argiles de Médenine et Tabarka. Les différents échantillons ont été mis à l'étuve à 70 °C pendant 24 h. Les deux premières heures, la réaction a eu lieu en moule fermée. Les valeurs du retrait volumique (V_f/V_i ; V_f volume final et V_i volume initial) calculées sont reportées à la **Figure 4** en fonction du rapport Si/K contenu dans l'échantillon. Les différentes données font apparaître deux types de familles celles dont la valeur est supérieure à 0,99 et celles dont la valeur est inférieure à 0,99.

L'utilisation de kaolin non traité permet d'obtenir de matériaux de retrait $< 0,99$ quelle que soit la valeur du rapport Si/K. Dans ce cas les échantillons ne peuvent pas être considérés comme des échantillons de type géopolymère.

L'utilisation du kaolin calciné (M_I) entraîne deux types de matériaux, l'un ayant un retrait de 1 et l'autre inférieur à 0,99 (${}_{0.18}^{700}G_{0.5}^{MI-0Fe}$, ${}_{0.38}^{700}G_{0.5}^{MI-0Fe}$). La différence est due à la teneur en KOH. Une quantité très importante de KOH dans la solution alcaline peut induire un enrobage des différentes particules par la solution alcaline, sans qu'il y ait réaction de géopolymérisation, comme cela a été mis en évidence par les travaux de Gao et al [7].

L'ajout de l'oxyde de fer (M_I+Fe) permet d'obtenir des matériaux dont le retrait est inférieur à 0,99. En présence d'un faible taux de KOH dans la solution alcaline, le phénomène obtenu précédemment est minimisé. Il semblerait que la présence de l'oxyde de fer joue un rôle de dispersant limitant l'effet d'enrobage en présence de ce métakaolin. Cette donnée devra être vérifiée.

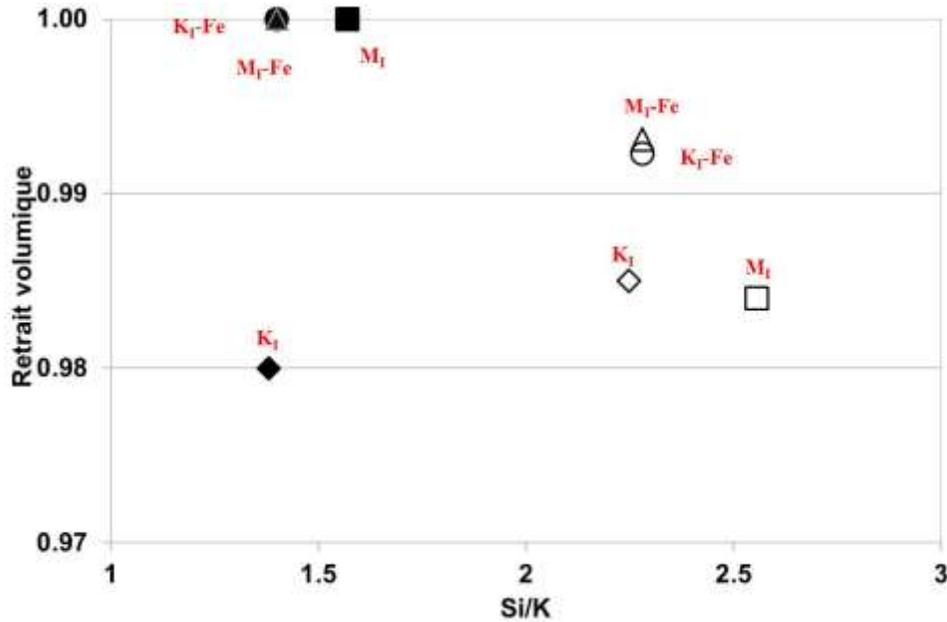


Figure 4. retrait volumique des échantillons relatifs aux différents rapports Si/K

2. Suivi des mélanges réactifs par spectroscopie IR-TF

Le suivi de l'évolution de la réaction de géopolymérisation est réalisé par spectroscopie IRTF en suivant le déplacement de la bande Si-O-M en fonction du temps (**Figure 5**) traduisant la formation de liaisons caractéristiques d'un type de réseau spécifique [8, 9]. Les données brutes sont données en annexe V-2.

Le spectre de la composition ${}_{0.18}^{25}G_{0.5}^{KI-OFe}$ synthétisée avec un faible taux du KOH (Si/K = 0,37), montre un déplacement de l'ordre de 9 cm^{-1} contre un déplacement de l'ordre de 6 cm^{-1} avec plus de KOH (Si/K = 0,20). Ces deux valeurs de déplacement considérées faibles débutent par une valeur initiale élevée de 1003 cm^{-1} traduisant une consolidation par enrobage en présence de la solution alcaline. En effet, il est très difficile de former des liaisons Si-O-Al stables. La différence observée en fonction de la quantité de KOH n'est pas significative puisqu'elle correspond à l'incertitude des mesures. Ces résultats sont en accord avec les valeurs du retrait qui montrent que les échantillons étaient simplement agglomérés mais non des matériaux consolidés avaient lieu des réactions de polycondensation.

Pour les échantillons contenant du métakaolin seul ($\frac{700}{0.18}G_{0.5}^{MI-0Fe}$, $\frac{700}{0.38}G_{0.5}^{MI-0Fe}$), les déplacements enregistrés sont proches respectivement de 28 et 25 cm^{-1} . La différence réside sur la valeur initiale de déplacement, régi par la quantité de KOH qui induit la formation d'atomes d'oxygène non-pontants favorisant la formation d'espèces siliceuses de type Q^0 [10].

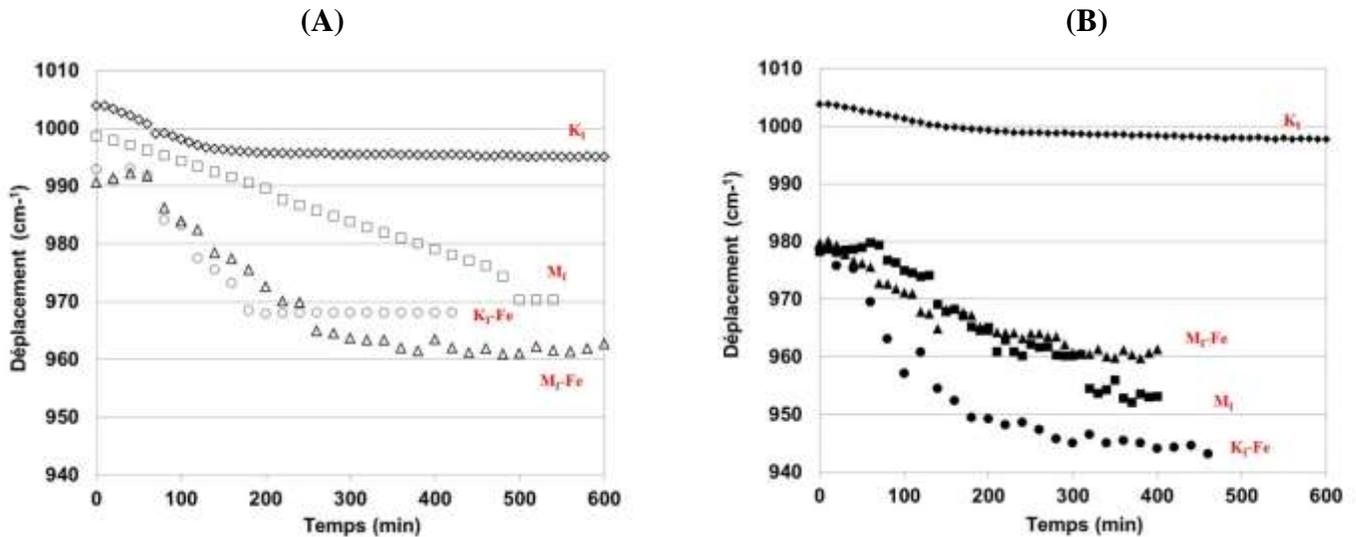


Figure 5. évolution de la bande Si-O-R⁺ en fonction du temps pour les différents mélanges (A) Si/K=0,37 et (B) Si/K=0,20

Les spectres des compositions contenant l'hématite ($\frac{700}{0.18}G_{0.5}^{MI-0.12Fe}$, $\frac{700}{0.38}G_{0.5}^{MI-0.12Fe}$) montrent, respectivement, des déplacements de l'ordre de 30 cm^{-1} et 35 cm^{-1} . Quant aux compositions $\frac{700}{0.18}G_{0.5}^{(KI-0.12Fe)ca}$ et $\frac{700}{0.38}G_{0.5}^{(KI-0.12Fe)ca}$, les déplacements enregistrés sont respectivement de 24 et 32 cm^{-1} . Pour toutes ces compositions, il y a une décroissance qui dépend du taux de KOH, néanmoins, il semblerait que lorsque la calcination du kaolin est effectuée en présence de Fe_2O_3 , il y ait plus rapidement la formation de liaisons Si-O-Al ou Si-O-K. Dans ce cas, il doit y avoir compétition entre la formation d'un réseau de type géopolymère et un enrobage des particules d'oxyde de fer et ou de plaquettes de kaolinite partiellement déshydroxylées. De même, la présence de ces plaquettes au sein du métakaolin M_I pourrait être responsable également de l'effet de dispersion observé en présence de Fe_2O_3 .

Pour ces trois familles d'échantillons, il semble qu'il y ait des réactions de polycondensation, de par l'existence du déplacement observé et des enrobages de particules non réactives par une solution aluminosilicatée [11]. Ces données corroborent les variations dimensionnelles observées précédemment.

L'évolution du déplacement de la bande Si-O-R⁺ a démontré l'existence de réactions de polycondensation en relation avec le taux d'hydroxyde de potassium conduisant à des matériaux consolidés.

3. Structure et microstructure

Les différents échantillons ont été caractérisés après leur consolidation par diffraction des rayons X et microscopie électronique. Les échantillons (${}_{0.18}^{25}\text{G}^{\text{KI}-0\text{Fe}}_{0.5}$, ${}_{0.38}^{25}\text{G}^{\text{KI}-0\text{Fe}}_{0.5}$) présentant un fort taux d'humidité, caractéristique également de leur état aggloméré, n'ont pas pu être analysés.

Les diffractogrammes des échantillons synthétisés à partir des matières premières calcinées (**Figure 6**) sont caractéristiques d'un dôme amorphe situé à autour de 30° (2θ). La formation de ce dôme amorphe est caractéristique des phénomènes de réactions de polycondensation / géopolymérisation. Ces données sont analogues à celles observées pour les échantillons à base des argiles tunisiennes.

Néanmoins, en présence d'un taux plus important de KOH (Si/K = 0.20), il semblerait que l'intensité du dôme amorphe augmente. Ceci pourrait être attribuable à une phase de dissolution plus prononcée en présence d'une forte concentration en KOH [12].

Les photos MEB représentatifs de la microstructure des différents échantillons synthétisés sont présentées à la **Figure 7**. Les microstructures observées sont caractéristiques d'une consolidation du matériau pour toutes les compositions [13]. La présence de l'élément de Fe (contraste blanc en mode électrons rétrodiffusés) notable sur les différents échantillons suggère que l'oxyde correspondant n'a pas réagi lors du processus de consolidation. En effet, il a été montré dans la littérature que l'hématite était stable en milieu basique [14]. La comparaison entre l'échantillon ${}_{0.18}^{700}\text{G}^{\text{MK}-0.12\text{Fe}}_{0.5}$ et le géopolymère synthétisé à base de l'argile de Médenine (${}_{0.18}^{700}\text{G}^{\text{M}}_{0.5}$) ne révèle pas de différence concernant la microstructure.

L'aspect friable de ces matériaux (annexe V-3) est en relation avec leur très faible propriété mécanique reportée en annexe V-4.

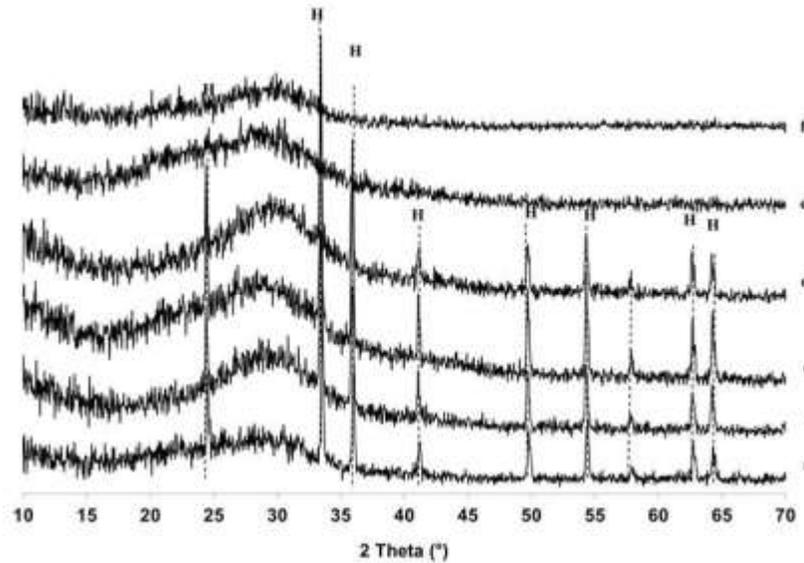


Figure 6. diffractogrammes des échantillons (a) ${}_{0.18}^{700}\text{G}_{0.5}^{\text{MI}-0.12\text{Fe}}$, (b)

${}_{0.18}^{700}\text{G}_{0.5}^{\text{MI}-0.12\text{Fe}}$, (c) ${}_{0.18}^{700}\text{G}_{0.5}^{(\text{KI}-0.12\text{Fe})\text{ca}}$, (d) ${}_{0.38}^{700}\text{G}_{0.5}^{(\text{KI}-0.12\text{Fe})\text{ca}}$, (e) ${}_{0.18}^{700}\text{G}_{0.5}^{\text{MI}-0\text{Fe}}$ et (f) ${}_{0.38}^{700}\text{G}_{0.5}^{\text{MI}-0\text{Fe}}$

(JCPDS Files: kaolinite (00-003-0059), hématite (04-008-7624), Q: quartz (04-012-0490), I: illite (00-002-0462), M: muscovite (04-012-1956))

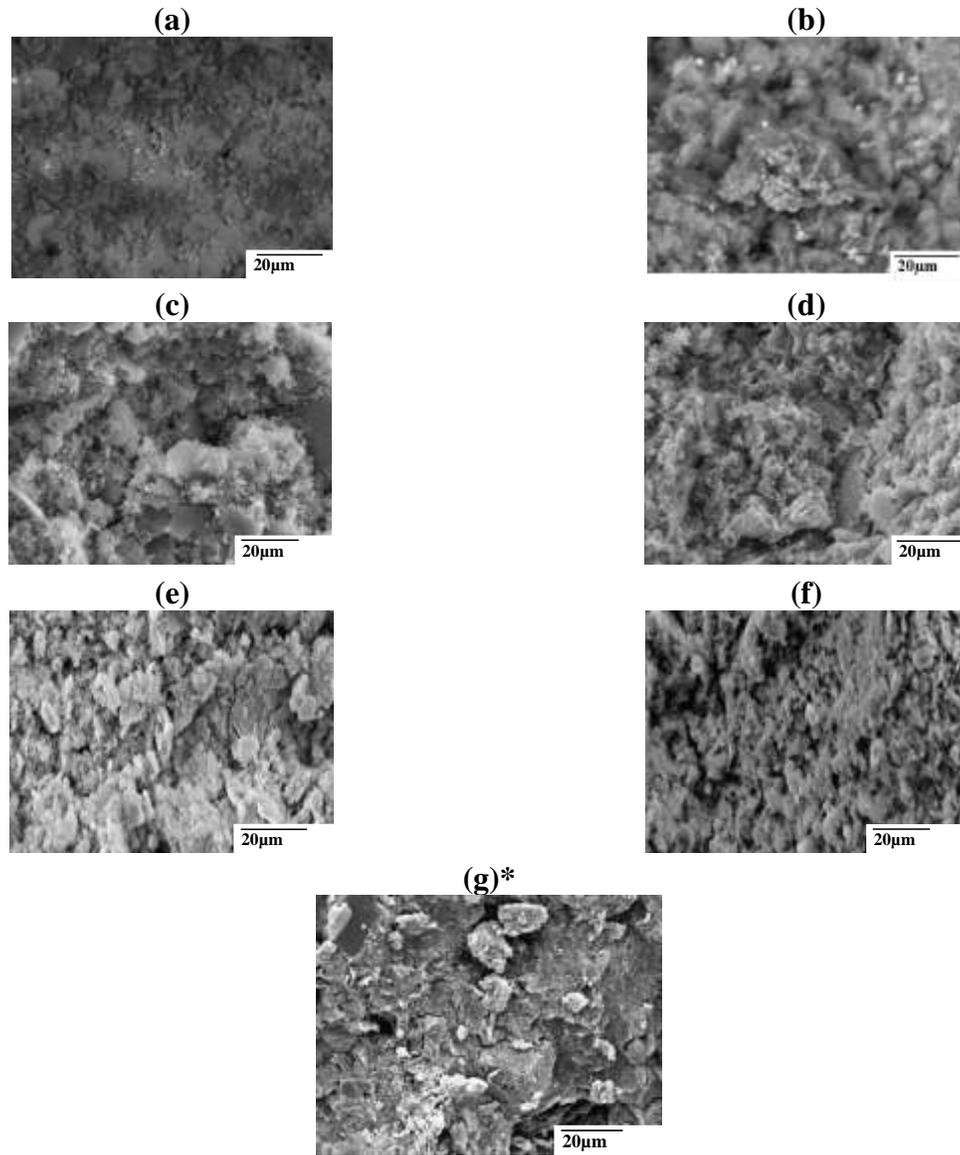


Figure 7. photos MEB des matériaux consolidés (a) ${}_{0.18}^{700}G_{0.5}^{MI-0.12Fe}$, (b) ${}_{0.18}^{700}G_{0.5}^{(KI-0.12Fe)ca}$, (c) ${}_{0.38}^{700}G_{0.5}^{(KI-0.12Fe)ca}$, (d) ${}_{0.38}^{700}G_{0.5}^{MI-0.12Fe}$, (e) ${}_{0.18}^{700}G_{0.5}^{MI-0Fe}$, (f) ${}_{0.38}^{700}G_{0.5}^{MI-0Fe}$ et (g)* ${}_{0.18}^{700}G_{0.5}^M$ (en mode électrons secondaires (SE))

La présence de l'hématite suggère sa faible ou non réactivité avec les phases en présence lors du processus de consolidation.

4. Comportement en température

Cette partie sera consacrée à l'étude du comportement en température des matériaux consolidés qui induit une modification de la structure. Les thermogrammes (obtenus sous atmosphère oxydante (air) et avec une vitesse de chauffage de 20 °C/min, jusqu'à une température de 1200 °C), des différentes compositions sont regroupés sur **la Figure 8**. Globalement, ils présentent la même allure, à savoir, un phénomène endothermique dû au départ d'eau et un phénomène exothermique relatif aux transformations des phases.

Les thermogrammes des échantillons à base du kaolin $K_I \frac{25}{0.18} G^{KI-0Fe}$, $\frac{25}{0.38} G^{KI-0Fe}$ présentent deux pertes de masse associées à la perte de l'eau contenue dans le mélange et à la déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite (ou kaolin en métakaolin) à $T= 500$ °C. Les valeurs totales (36, 34 %) traduisent à nouveau qu'il y a simplement une réaction de collage et non des réactions de polycondensation. Par ailleurs, la quantité de KOH introduite n'influe pas ou peu l'allure des courbes.

Pour les six autres échantillons contenant du métakaolin, les pertes de masse des composés se situaient entre 10 et 15 % suggérant qu'il y a préférentiellement des réactions de polycondensation qui pourraient conduire à la géopolymérisation [15].

Quel que soit l'échantillon, le premier pic endothermique est caractéristique de deux types contributions l'une à 80 °C et l'autre à 180 °C, suggérant que les quantités d'eau physisorbée et liées au réseau poral peuvent être distinctes. Le pic endothermique situé entre 250 et 500 °C pourrait être attribué à un composé aluminosilicaté pouvant se former au cours des différentes réactions en milieu basique [16]. En effet, les travaux de Prud'homme et al. [17] ont montré que des phases de type zéolites peuvent être formées au sein de ces milieux réactionnels dépendant des concentrations en silicium et potassium. A titre d'exemple, pour l'échantillon $\frac{700}{0.18} G^{MK-0.12Fe}$, les concentrations en [Si] et en [K] respectivement de 22 et 9 mol.l⁻¹ sont dans le domaine de formation des zéolites déterminé par Prud'homme et al. Ceci démontre la possible existence de ces composés au sein des différents échantillons.

Cependant, en présence d'un fort taux de KOH la formation de ce type de composé est moins prononcée. Dans ce cas, il faut prendre en compte la présence de l'hématite qui peut modifier la formation de ces phases en provoquant des modifications au sein du milieu réactionnel. En effet,

les particules d'hématite, même si elles ne réagissent pas avec le milieu alcalin, pourraient être enrobées par une solution aluminosilicatée excédentaire. Ceci aurait pour effet de limiter la quantité de silicate alcalin pouvant donner lieu à la formation du composé précédemment cité.

Les pertes de masses associées à ces phénomènes sont reportées en annexe V-5 et seront analysés dans le dernier paragraphe.

Le comportement en température de ces échantillons a permis de vérifier les hypothèses de consolidation et les différentes réactions en présence du milieu alcalin comme la formation de composés de type zéolite.

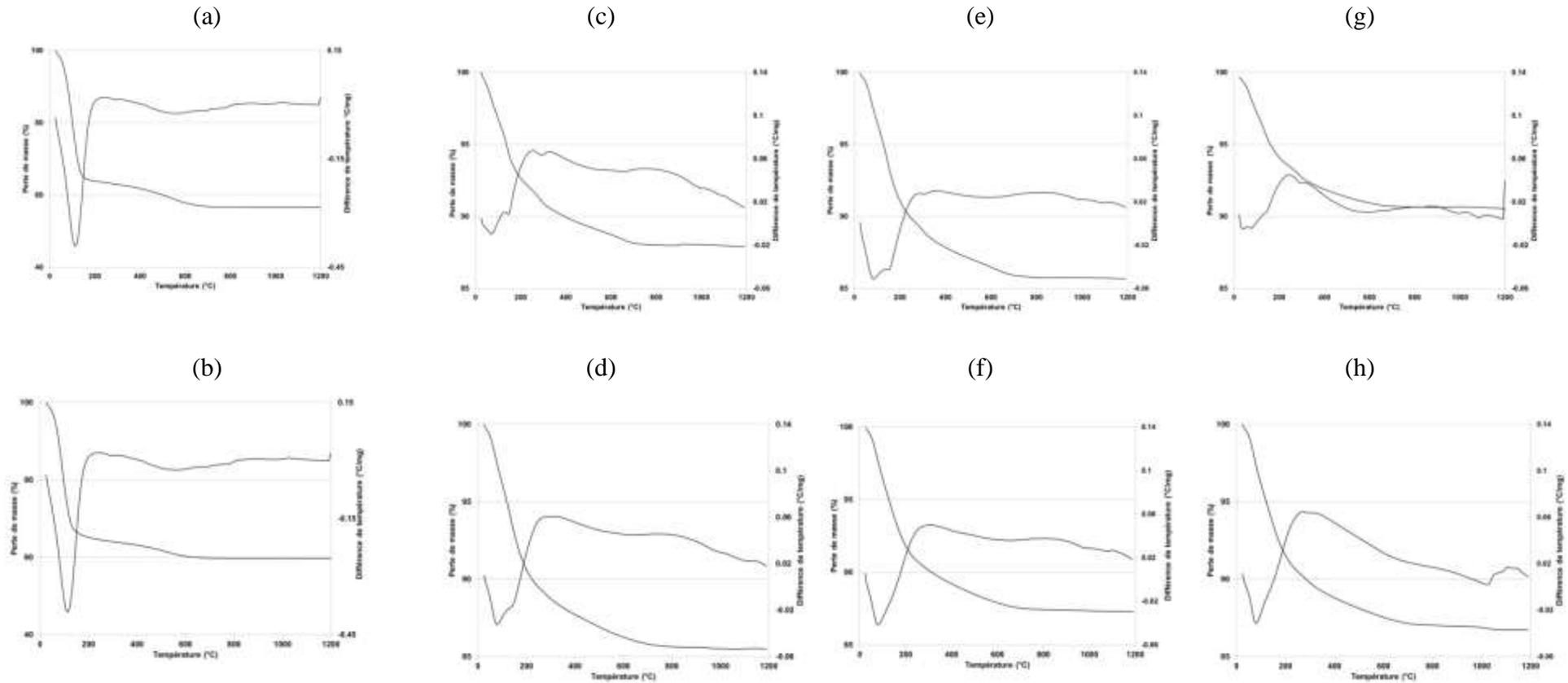


Figure 8. courbes d'analyse thermique des compositions (a) $0.18G_{0.5}^{25}KI-0Fe$, (b) $0.38G_{0.5}^{25}KI-0Fe$ (c) $0.18G_{0.5}^{700}(KI-0.12Fe)ca$ (d) $0.18G_{0.5}^{700}(KI-0.12Fe)ca$ (e)

$0.18G_{0.5}^{700}MI-0Fe$ (f) $0.38G_{0.5}^{700}MI-0Fe$ (g) $0.18G_{0.5}^{700}MI-0.12Fe$ (h) $0.18G_{0.5}^{700}MI-0.12Fe$

IV. DISCUSSION ET MODELE PROPOSE

Les différents résultats obtenus pour les échantillons, donnant lieu à une consolidation à partir de l'argile de Médenine et de Tabarka, ainsi que ceux obtenus à partir du « kaolin pur » vont être comparés à partir de données issues des mélanges réactifs et des matériaux consolidés. Les paramètres pris en compte sont le taux de KOH et la nature de la matière première argileuse. Ces données devraient permettre de proposer un modèle.

1. Réactivité du mélange initial

Afin de mettre en évidence l'existence d'une relation entre la nature des différents réseaux et la composition chimique du mélange réactif ($n\text{Si}/n\text{K}$), la **Figure 9A** présente l'évolution du déplacement de la bande Si-O-R^+ des compositions en fonction du rapport Si/K. Les échantillons synthétisés à base du kaolin d'Imerys (K_I) en absence d'oxyde de fer et quel que soit la teneur en KOH ont une valeur du déplacement la plus faible, par comparaison aux autres échantillons, ne dépassant pas 10 cm^{-1} . Dans ce cas, il s'agit d'une simple agglomération par réaction de collage par la solution alcaline puis séchage comme cela a été mis en évidence par les travaux de Gao et al. [7]. Les autres échantillons ont une valeur de déplacement comprise entre 25 et 36 cm^{-1} caractéristique de matériau consolidé comportant au moins deux réseaux obtenus par des réactions de polycondensation.

Les données précédentes donnent des informations sur l'existence des différents réseaux. Cependant, il est important de comprendre la relation existante entre la réactivité du milieu réactionnel et les cinétiques de réaction (pente suivi infrarouge) donnée à la **Figure 9B**. La réactivité du milieu réactionnel va être exprimée à partir (i) de la quantité de Si/K provenant de la solution alcaline et du taux de silicium issu de la quantité de kaolin, (ii) du rapport Si/Al de l'argile et/ou de M_I et (iii) de la valeur de mouillabilité des matières premières.

En effet, ces paramètres traduisent la faculté de la dissolution de la matière première à passer en solution et d'interagir afin d'établir les équilibres de spéciation en milieu alcalin.

A nouveau, les données relatives aux échantillons (${}_{0.18}^{25}\text{G}_{0.5}^{\text{KI}-0\text{Fe}}$, ${}_{0.38}^{25}\text{G}_{0.5}^{\text{KI}-0\text{Fe}}$) révèlent une réactivité très faible (pente élevée) due à la très faible quantité d'espèces aluminosilicatées en solution réactive.

A l'inverse, dès que ces espèces sont disponibles en solution, la valeur de la pente diminue pour les autres échantillons (matières premières calcinées). Ces observations corroborent l'effet du traitement thermique de métakaolin [18]. Pour ces types de matériaux consolidés de réactivité similaires, il peut être néanmoins souligné l'effet du rôle de la quantité de KOH (${}_{0,18}^{700}\text{G}^{\text{KI}-0,12\text{Fe}}_{0,5}$, ${}_{0,38}^{700}\text{G}^{\text{KI}-0,12\text{Fe}}_{0,5}$). En effet, l'introduction de KOH entraîne une augmentation de la réactivité (pente plus faible) en favorisant les vitesses de réactions de polycondensation, transposable aux autres échantillons. Ceci n'implique pas pour autant la formation de réseaux de type géopolymère puisqu'il peut y avoir des compétitions entre les différentes réactions de polycondensation. En effet, ceci peut traduire l'effet de la solution alcaline qui induit une attaque supplémentaire et par conséquent qu'il y a plus d'espèces silicates en solutions qui interagissent. Ceci a pour effet de limiter la formation d'un réseau aluminosilicaté au bénéfice de la formation d'un gel plus riche en espèces siliceuses qui enrobera les espèces non réactives.

Par ailleurs, les données relatives aux échantillons (${}_{0,18}^{700}\text{G}^{\text{T125}}_{0,5}$) et (${}_{0,18}^{700}\text{G}^{\text{M125}}_{0,5}$), du même ordre de grandeur sont en parfait accord avec les données précédentes. Ceci démontre que la formation des matériaux consolidés à base de matière première tunisienne est basée sur les mêmes interactions.

La formulation des matériaux reconstituant l'argile de Médenine ou Tabarka confirme que les matériaux à base des argiles tunisiennes sont des matériaux consolidés issus de réactions de polycondensation.

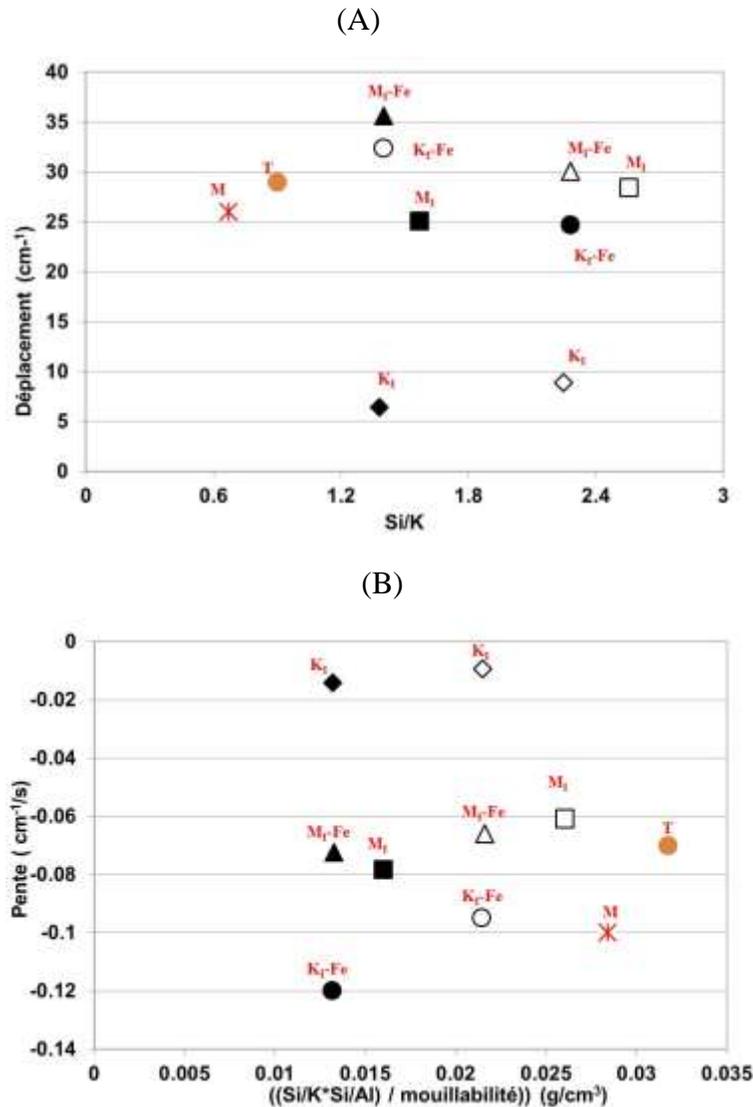


Figure 9. (A) variation du déplacement de la bande Si-O-R⁺ en fonction du rapport Si/K et (B) de la valeur de la pente en fonction du rapport ((Si/K)*Si/Al/mouillabilité)*10) des différentes compositions (■M_i, ● K_i-Fe (Si/K = 0,20), ◆K_i,▲M_i-Fe,□ M_i, ○ K_i-Fe (Si/K = 0,37),◇ K_i,△, M_i-Fe, *A^M,● A^T)

Enfin le déplacement de la bande Si-O-M en fonction de la pente ramenée à la quantité d'eau contenue dans la solution SiK [19] pour tous les échantillons est reporté à la **Figure 10**. A partir de ces données, il est possible de délimiter l'existence de différents types de matériaux en fonction de leur composition chimique et leur taux de silicium par surface réactive.

En effet, pour une solution de silicate donnée, différentes zones ont été mises en évidence :

(i) pour une valeur de pente $> 0,1 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et une valeur de déplacement $< 22 \text{ cm}^{-1}$, les espèces siliceuses en sursaturation forment un gel aluminosilicate riche en silicium. .

(ii) pour une valeur de pente $< 0,1 \text{ cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et une valeur de déplacement $> 22 \text{ cm}^{-1}$, il y a formation de différents réseaux aluminosilicatés.

En effet, pour une valeur de déplacement comprise entre 0 et 22 cm^{-1} , les travaux de Gouny [19] ont souligné qu'il avait préférentiellement des réactions de polycondensation entre les espèces siliceuses conduisant à la formation de gel alors que pour des valeurs supérieures à 22 cm^{-1} , la formation de différents réseaux aluminosilicates est prépondérante.

A partir de ces données, les échantillons (K_I) sont composés au moins d'une phase liante qui maintient une cohésion partielle.

A l'inverse, les autres échantillons (M_I , $M_I\text{-Fe}$, $K_I\text{-Fe}$) sont constitués de différents réseaux qui peuvent être une phase liante de type géopolymère, une phase aluminosilicatée et/ou un collage de plaquettes non altérées par une solution excédentaire [11].

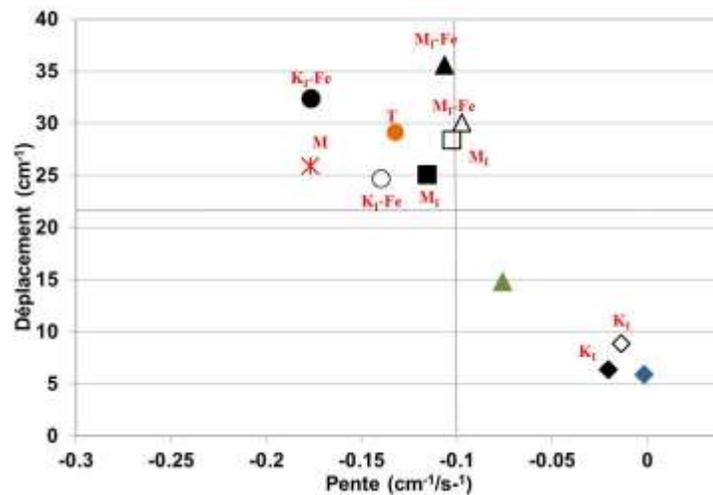


Figure 10. évolution de la valeur du déplacement de la bande Si-O-M (Q^2) en fonction de la valeur de pente des suivis IRTF pour les différentes compositions (■ M_I , ● $K_I\text{-Fe}$ ($\text{Si}/\text{K} = 0,20$))

, ◆ K_I , ▲ $M_I\text{-Fe}$, □ M_I , ○ $K_I\text{-Fe}$ ($\text{Si}/\text{K} = 0,37$), ◇ K_I , △, $M_I\text{-Fe}$, * A^M , ● A^T , ▲ $700G_{0,38}^{M125}$, ◆ $700G_{0,5}^{M125}$, ◆ $700G_{0,75}^{T125}$

Les échantillons à base des argiles Tunisiennes s'insèrent de façon cohérente au sein de l'évolution précédente. La première formulation utilisée (${}_{0,18}^{700}\text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$, ${}_{0,18}^{700}\text{G}_{0,5}^{\text{M125}}$) permet d'obtenir des matériaux constitués de plusieurs réseaux. Comme évoqué précédemment et, l'ajout de KOH entraîne un excès de la solution alcaline les positionnent dans la catégorie des gels (${}_{0,38}^{700}\text{G}_{0,5}^{\text{M125}}$, ${}_{0,75}^{700}\text{G}_{1}^{\text{T125}}$)

Ceci démontre à nouveau le rôle de la solution alcaline quelle que soit la matière première sélectionnée.

2. Corrélation entre les réseaux formés et la densification du matériau

Compte tenu des corrélations précédentes, il semble important de corréler la formation des différents réseaux avec une donnée relative après consolidation du matériau telle que la perte d'eau structurale évaluée entre 200 et 500 °C. Par conséquent, l'évolution du déplacement de la bande Si-O-R⁺ en fonction de la perte de masse des différents échantillons est présentée sur la Figure 11.

Les compositions à base de K_I en présence des différents taux de KOH (${}_{0,18}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{KI-0Fe}}$, ${}_{0,38}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{KI-0Fe}}$) présentent des valeurs faibles de déplacements correspondant à des faibles pertes de masse ce qui justifie leurs caractères friables.

Pour les autres compositions, les valeurs de pertes de masse diminuent avec les valeurs du déplacement. Les compositions sans fer sont celles qui présentent des valeurs de perte plus élevées caractéristiques de l'existence de différents réseaux et surtout d'une phase aluminosilicatée hydratée. Dès qu'il y a ajout d'hématite au sein du milieu réactionnel, la formation de dernier composé est ralentie. Dans ce cas, le composé formé précédemment très excédentaire doit interagir avec les particules d'hématite par collage limitant ainsi sa formation.

La valeur du matériau à base de l'argile Médenine compris entre ces deux familles semble indiquer que celui-ci contient ce composé. Il en est de même pour l'argile de Tabarka mais avec une teneur extrêmement faible.

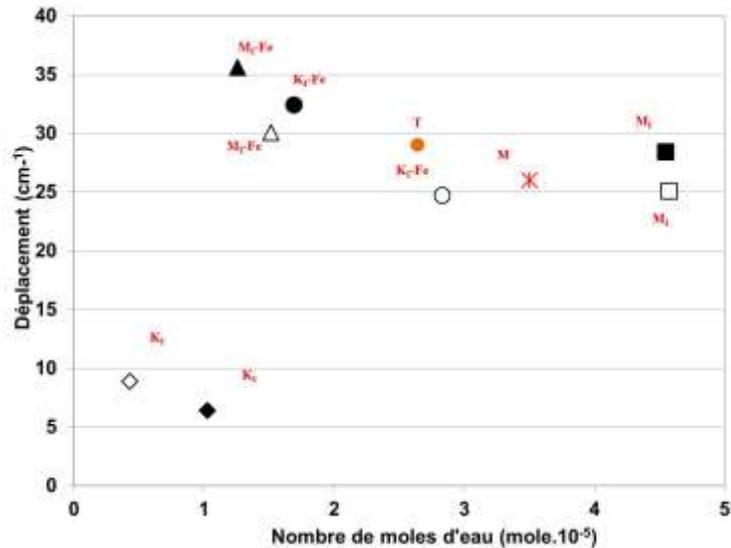


Figure 11. variation du déplacement en fonction du nombre de moles d'eau perdues entre 200 et 500 °C. ((■ M_I, • K_I-Fe (Si/K = 0,20), ◆ K_I, ▲ M_I-Fe, □ M_I, ○ K_I-Fe (Si/K = 0,37), ◇ K_I, △, M_I-Fe, * A^M, • A^T))

3. Modèle proposé

L'ensemble des données obtenues sur la réactivité des matières premières, sur le comportement du mélange réactif, sur la structure finale des matériaux, ont permis d'élaborer un modèle de réactivité lors de synthèse (**Figure 12**).

La solution de silicate de potassium a été mise en présence des différentes sources d'aluminosilicates ce qui entraîne la formation des différents réseaux :

(i) les argiles tunisiennes permettent l'obtention d'un réseau de type géopolymère et / ou une phase où les minéraux associés (illite, oxyde de fer) subissent un enrobage par une solution aluminosilicatée

(ii) le métakaolin (M_I) conduit à la formation d'une phase géopolymère et un gel riche en espèces siliceuses

(iii) le kaolin (K_I) est simplement aggloméré par la solution alcaline et séché

(iv) les mélanges de $(K_I+Fe)_{ca}$ ou (M_I+Fe) conduisent à la formation d'un composé constitué d'une phase géopolymère en interaction forte avec une phase liante enrobant les plaquettes de kaolin non déshydroxylées et/ ou l'oxyde de fer.

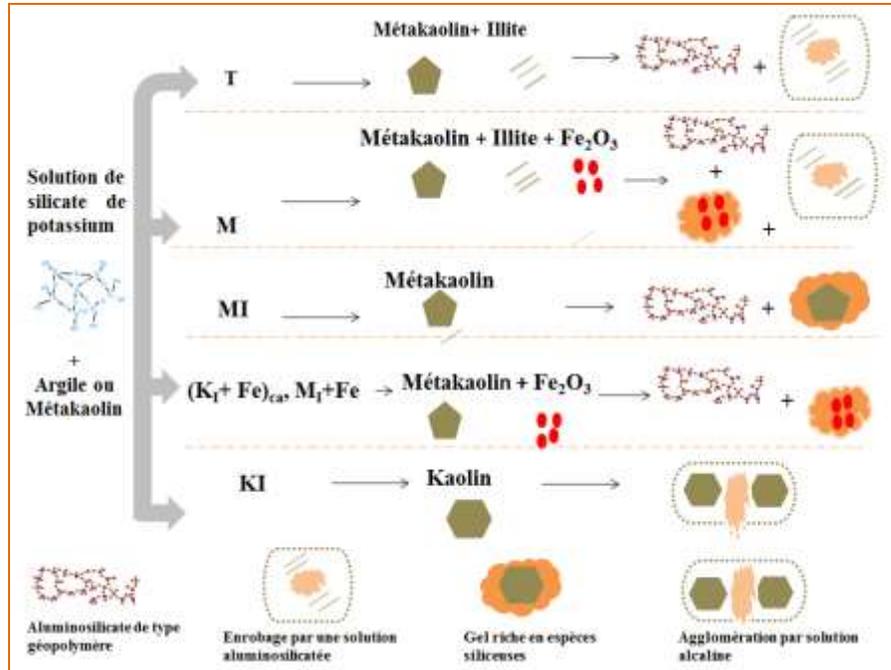


Figure 12. représentation schématique des étapes de formation conduisant aux différents types de matériaux

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] **M. Murat, J. Ambroise, J. Pera**, Investigation on synthetic binders obtained by middle Temperature thermal dissociation of clay minerals. In: 87th Annual meeting of the American ceramic society, Cincinnati, Ohio; May 5-9, 1985.
- [2] **G. Brindley, J. Sharp, J. Patterson, B.N.N. Achar**, Kinetics and mechanism of dehydroxylation processes: I. Temperature and vapor pressure dependence of dehydroxylation of kaolinite, *American Mineral*, 1967, vol. 52, p. 201-211.
- [3] **O. Castellein**, 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.
- [4] **D.C. Golden, J.B. Dixon**, Silicate and phosphate influence on kaolin- iron oxide interactions soil. *Journal of American chemical Society*, 1985, vol. 49, p. 1568-1576b.
- [5] **S.G. Acebal, A. Mijovilovich, E. Rueda, M.E. Aguirre, C. Saragovi**, Iron-oxide mineralogy of a Mollisol from Argentina: A study by selective-dissolution techniques, X-ray diffraction, and Mössbauer spectroscopy. *Clays and Clay Minerals*, 2000, vol.48, p. 322-330.
- [6] **A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquein, G. Gagnier, S. Pronier, S. Rossignol**, Influence of metakaolin purities for the potassium geopolymer formulation: the existence of several networks, *Journal of Colloid and Interface Science*.
- [7] **X.X. Gao, A. Autef, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol**, Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin: existence of domains in the Al-Si-K/O ternary diagram *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2013, vol. 65, p.220–229.
- [8] **C.A. Ress, J.L. Provis, G.C. Luckey, J.S.J, Van Deventer**, Attenuated total reflectance Fourier transform infrared analysis of fly ash geopolymer gel aging, *Langumir*, 2007, vol. 23, p. 8170-9.
- [9] **C.A. Ress, J.L. Provis, G.C. Luckey, J.S.J. Van Deventer**, In situ ATR-FTIR study of the early stages of fly ash geopolymer gel formation. *Langmuir*, 2007, vol. 23, p. 9076-9082.
- [10] **E. Prud'homme, A. Autef, N. Essaidi, P. Michaud, B. Samet, E. Joussein, S. Rossignol**, Defining existence domains in geopolymers through their physicochemical properties, *Applied Clay Science*, 2012, vol. 73, p. 26-34.
- [11] **A. Autef**, Formulation géopolymère: influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein de gels aluminosilicatés. Thèse de l'université de Limoges, 2013.
- [12] **P. Duxson, J. L. Provis, G. C. Lukey, S.W. Mallicoat, W. M. Kriven, J.S.J. van Deventer**, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical. Eng. Aspects*, 2005, vol. 269, p.47–58.
- [13] **D.L.Y. Kong, J.G. Sanjayan, K. Sagoe- Crentsil**, Comparative performance of geopolymers made with metakaolin and fly ash after exposure to elevated temperatures, *Cement and Concrete Research*, 2007, vol. 37, p. 1583-1589.
- [14] **K. Ishikawa, T. Yoshioka, T. Sato, A. Okuwaki**, Solubility of hematite in LiOH, NaOH and KOH solutions, *Hydrometallurgy*, 1997, vol. 45, p. 129-135.

- [15] **P. Duxon, G.C. Lukeyand, J.S.J. Van Deventer.**, Thermal evolution of metakaolin geopolymer. Part 1. Physical evolution. *Journal of Non - Crystal Solids*, 2006, vol. 352, p. 5541-55.
- [16] **H. Rahier, B. Van Mele, J. Wastiels**, Low-temperature synthesized aluminosilicate glasses.2. Rheological transformations during low-temperature cure and high-temperature properties of a model compound. *Journal of Materials Science*, 1996b.vol. 31, p. 80-85.
- [17] **E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol**. Influence of raw materials and potassium and silicon concentrations of the formation of a zeolite phase in a geopolymer network during thermal treatment. *Journal of Non –Crystalline Solids*, 2012, vol. 358, p. 1908-1916.
- [18] **B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi**, Modifications induced by the thermal treatment and determination of reactivity metakaolin. *Applied Clay Science*, 2013, vol. 73, p. 2-10.
- [19] **F. Gouny**, Nouveau système constructif multi matériaux bois/liant géopolymères/brique de terre crue: formulation, caractérisation et transfert d'échelle. Université de Limoges, 2013.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a été initié afin de comprendre les mécanismes de formation à l'origine de la consolidation de matériaux argileux en présence d'un milieu basique. Les matériaux argileux présentent une variabilité dans leur composition ainsi que des caractéristiques liés au traitement thermique. La finalité était d'établir une relation entre la réactivité des matières argileuses naturelles, dépendante de leurs propriétés intrinsèques en relation avec les propriétés des matériaux formés.

La caractérisation des matières premières a révélé des hétérogénéités de composition (pour les argiles une de type kaolinitique et l'autre illite - kaolinitique riche en hématite) mais un comportement similaire vis-à-vis le traitement thermique. De plus, ces caractéristiques intrinsèques des précurseurs peuvent être modifiées par broyage influençant ainsi le comportement de ces argiles en solution alcaline.

Une première étude de la faisabilité, avec des taux variables de KOH, à partir des argiles calcinées ou non ont révélé la possibilité de l'obtention de matériaux consolidés. Une caractérisation plus approfondie de ces matériaux (spectroscopie infrarouge) a montré que pour les compositions à base des argiles brutes, la consolidation avait eu lieu par un enrobage des plaquettes alors que pour celles à base des argiles calcinées, des réactions de polycondensation étaient prépondérantes. Les minéraux associés (illite, hématite) altérés par attaque alcaline et/ou traitement thermique contribuent à cette réaction sans l'inhiber. Ceci est vérifié par les données des différentes analyses (diffraction des rayons X et microscopie à balayage) qui ont mis en évidence que les matériaux consolidés sont constitués d'au moins une phase de type liante aluminosilicatée. Les traitements de broyage et tamisage des matières premières ont permis de modifier la réactivité des espèces en solution qui ont conduit à la formation des différents réseaux.

Par ailleurs, il a été démontré aussi que la faisabilité dépend du rapport molaire entre le silicate de potassium et l'hydroxyde de potassium, du taux d'amorphisation initiale de l'argile de départ et surtout des données physicochimiques des argiles calcinées en interaction avec les solutions d'activation variables.

Afin de compléter l'étude du rôle des minéraux associés dans la réaction de polycondensation, une caractérisation des matériaux consolidés formés à partir de kaolin

mélangé avec de l'oxyde de fer au cours de leur formation et après consolidation a été menée. La caractérisation des mélanges des précurseurs calcinés montrent la présence d'hématite et d'une phase amorphe sans interactions. L'étude des mélanges réactifs a permis d'identifier l'existence de réactions de polycondensation en relation avec le taux d'hydroxyde de potassium. La solution de silicate de potassium mise en présence des différentes sources d'aluminosilicates entraîne la formation des différents réseaux: une phase aluminosilicatée de type géopolymère, un gel riche en espèces siliceuses et un enrobage de l'oxyde de fer par une solution aluminosilicatée.

L'ensemble de ces données relatives à la formulation des matériaux reconstituant l'argile de Médenine ou Tabarka a permis de démontrer que les matériaux à base des argiles tunisiennes sont des matériaux consolidés par des réactions de polycondensation.

Afin d'obtenir des matériaux ayant un réseau purement géopolymérique, il pourrait être envisagé de changer la formulation en jouant sur plusieurs paramètres comme la solution de silicate, le taux d'eau, le type d'hydroxyde alcalin (Na^+). De plus, l'ajout d'autres sources de silicium ou de renforts pourrait améliorer les propriétés mécaniques de ces matériaux.

ANNEXES

ANNEXES

CHAPITRE II

Annexe II-1 : détail des compositions synthétisées

Séries	Echantillon	m A ou MK (g)	m SiK (g)	m KOH (g)	m H ₂ O (g)	m Fe ₂ O ₃ (g)
Argiles tamisées à 125 µm	25 ^T G _{0.5} ^{T125}	12	6	2,25		
	700 ^T G _{0.5} ^{T125}					
	800 ^T G _{0.5} ^{T125}					
	850 ^T G _{0.5} ^{T125}					
	900 ^T G _{0.5} ^{T125}					
	25 ^G M _{0.5} ^{M125}					
Argiles tamisées à 125 µm	700 ^G M _{0.5} ^{M125}	12	6	2,25		
	800 ^G M _{0.5} ^{M125}					
	850 ^G M _{0.5} ^{M125}					
	900 ^G M _{0.5} ^{M125}					
Argiles calcinées et broyées à différentes granulométries (5, 63,250 µm)	700 ^T G _{0.5} ^{T5}	12	6	2,25		
	700 ^G T _{0.5} ^{T63}					
	700 ^G T _{0.5} ^{T250}					
	700 ^G M _{0.5} ^{M5}					
	700 ^G M _{0.5} ^{M63}					
	700 ^G M _{0.5} ^{M250}					
	700 ^G MI-0.12Fe _{0.5}					
700 ^G MI-0.12Fe _{0.5}	4,55					
700 ^G (KI-0.12Fe)ca _{0.5}	2,25					
700 ^G (KI-0.12Fe)ca _{0.5}	4,55					
700 ^G MI-0Fe _{0.5}	12	2,25				
700 ^G MI-0Fe _{0.5}		4,55				

ANNEXES

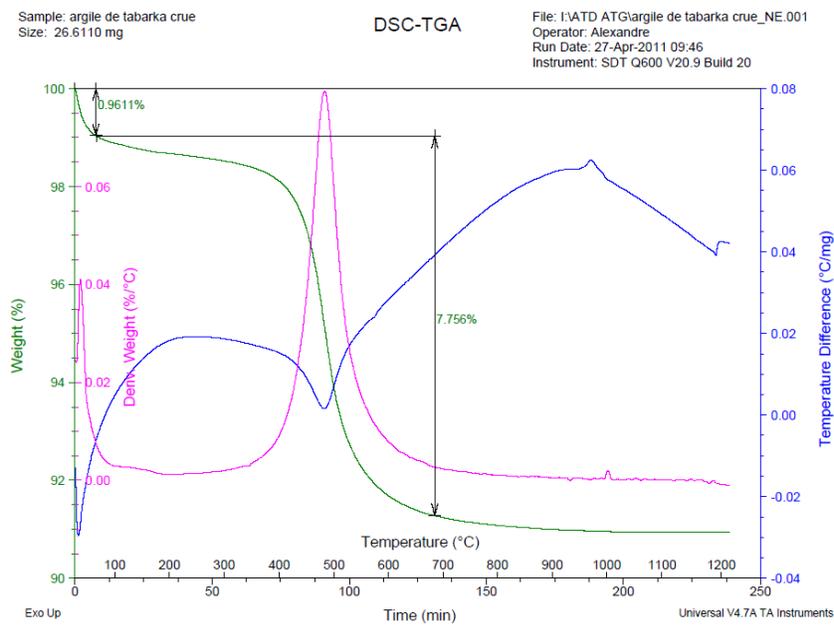
CHAPITRE III

Annexe III-1 : attributions des bandes observées par spectroscopie infrarouge

	Argile de Tabarka	Argile de Médenine	Attributions	Référence
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	3693-3653-3620	3692-3620	ν_1 Al ₂ -OH ν_4 Al ₂ -OH	J.Madejová et al., 2003
	3647	3640	ν_{as} OH	Post and Borer et al., 2002
	1004-1030-1115	1003-10026-1115	ν_{as} Si-O-Si	J.Madejová et al., 2003
	911	911	δ Al ₂ -OH (OH Surface interne)	M.A. Qtaitat, et al., 2005
	933	937	δ Al ₂ -OH (OH Interne libre)	
	796-778	797-776	Doublet de quartz	R.Ravisanka et al., 2010
	830	833	δ Al-O-Si	J.Madejová et al., 2003 T. Jiang et al, 2008
	750	750	δ Si-O-Al ^{IV}	Farmer et al., 1974
	690	693	ν_s Si-O-Si (quartz)	R.Ravisanka et al, 2010
	536	543	δ Si-O-Al ^{VI}	Farmer et al., 1974, Komadolet al., 1996

Annexe III-2 : estimation des pourcentages de la kaolinite, illite, gypse à partir des données d'analyse thermique

- Argile de Tabarka



La première perte liée au départ d'eau de la kaolinite lui correspond une masse de $H_2O = 2,08\text{mg}$

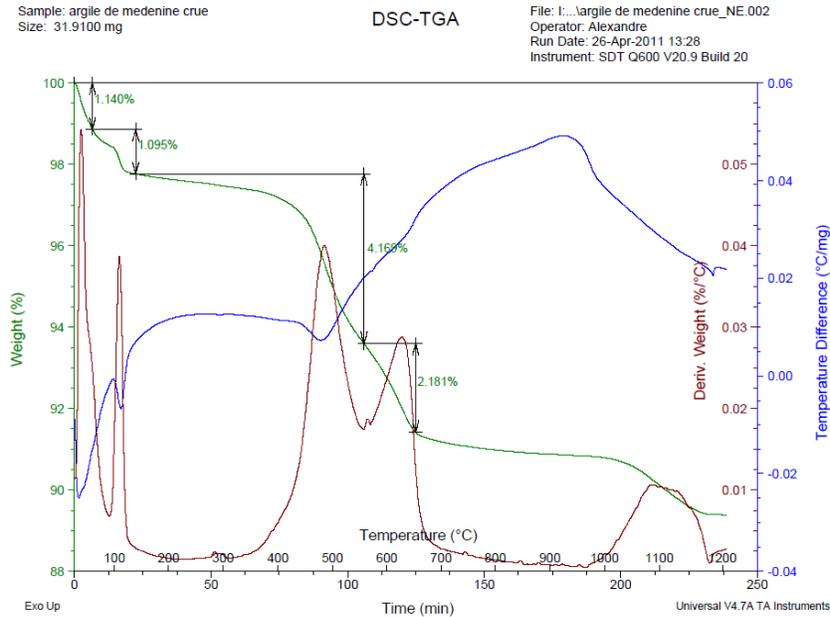
$$n(\text{kaolinite}) = \frac{n(H_2O)}{2} \rightarrow m(\text{kaolinite}) = \frac{m(H_2O) * M(\text{kaolin})}{2 * M(H_2O)} = 14,47 \text{ mg} \rightarrow \% \text{ Kaolinite} = 56$$

Une faible perte due à l'élimination d'eau d'illite de 0,5% qui lui correspond une perte de masse de $H_2O = 0,133\text{mg}$

$$n(\text{illite}) = \frac{n(H_2O)}{2} \rightarrow m(\text{illite}) = \frac{m(H_2O) * M(\text{illite})}{2 * M(H_2O)} = 2,94 \text{ mg} \rightarrow \% \text{ illite} = 11$$

$$\% \text{ quartz} = \% SiO_2 - \% \text{ kaolinite} * \frac{60 * 2}{258} - \% \text{ illite} * \frac{60 * 3}{398} = 31,93\%$$

- Argile de Médenine



La deuxième perte liée au départ d'eau de gypse selon la réaction:

$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ lui correspond une masse = 0,345mg

$$n(\text{gypse}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{2} \rightarrow m(\text{gypse}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{gypse})}{2 \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = 1,38 \text{ mg} \rightarrow \% \text{ gypse} = 4,3$$

Avec masse de gypse = $145 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

La troisième perte liée à la réaction de déshydroxylation lui correspond une masse = 1,31mg

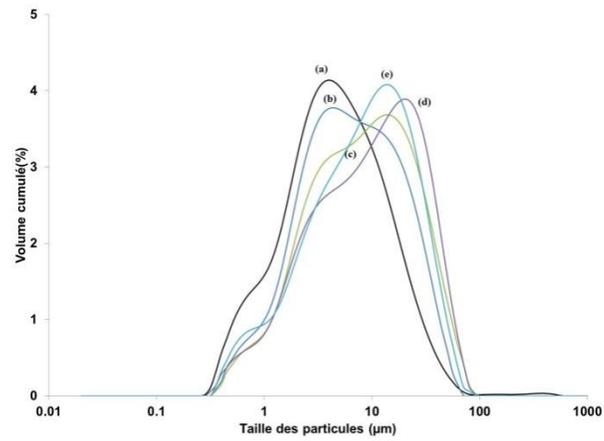
$$n(\text{kaolin}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{2} \rightarrow m(\text{kaolin}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{kaolin})}{2 \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = 9,43 \text{ mg} \rightarrow \% \text{ Kaolinite} = 29,55\%$$

Une quatrième perte due à l'élimination d'eau d'illite qui lui correspond une perte de masse de $\text{H}_2\text{O} = 0,66 \text{ mg}$

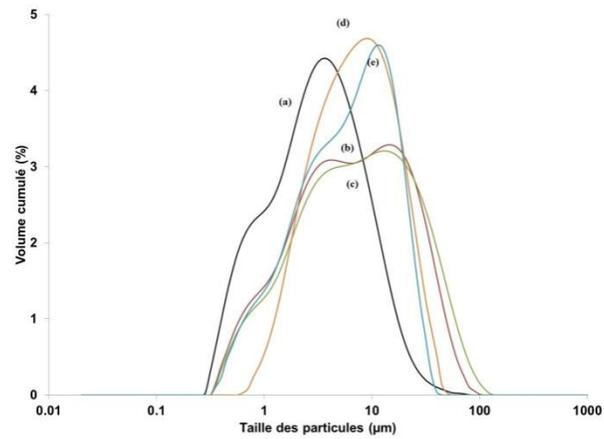
$$n(\text{illite}) = \frac{n(\text{H}_2\text{O})}{2} \rightarrow m(\text{illite}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O}) \cdot M(\text{illite})}{2 \cdot M(\text{H}_2\text{O})} = 7,37 \text{ mg} \rightarrow \% \text{ illite} = 23$$

Annexe III- 3 : variation du volume cumulé en fonction de la taille des particules des argiles (A) de Médenine et (B) de Tabarka (a) $^{25}\text{A}_{125}$, (b) $^{700}\text{A}_{125}$, (c) $^{800}\text{A}_{125}$, (d) $^{850}\text{A}_{125}$, (e) $^{900}\text{A}_{125}$

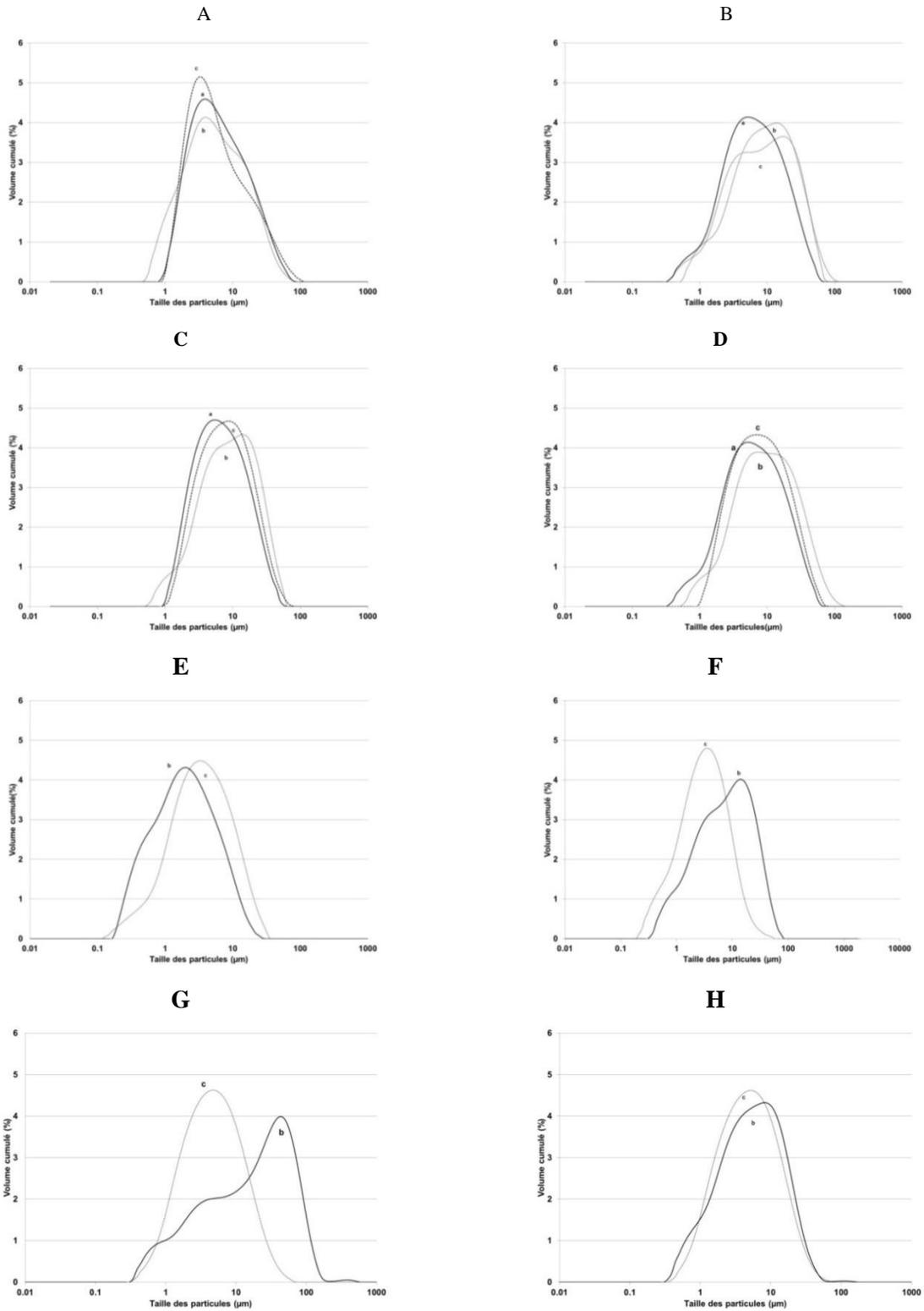
(A)



(B)



Annexe III-4 : courbes d'analyse granulométrique des argiles (A) A_5^M , (B) A_{63}^M , (C) A_{125}^M , (D) A_{250}^M , (E) A_5^T , (F) A_{63}^T , (G) A_{125}^T , et (H) A_{250}^T à différentes températures de calcination (a) 600 °C, (b) 700 °C et (c) 800 °C.

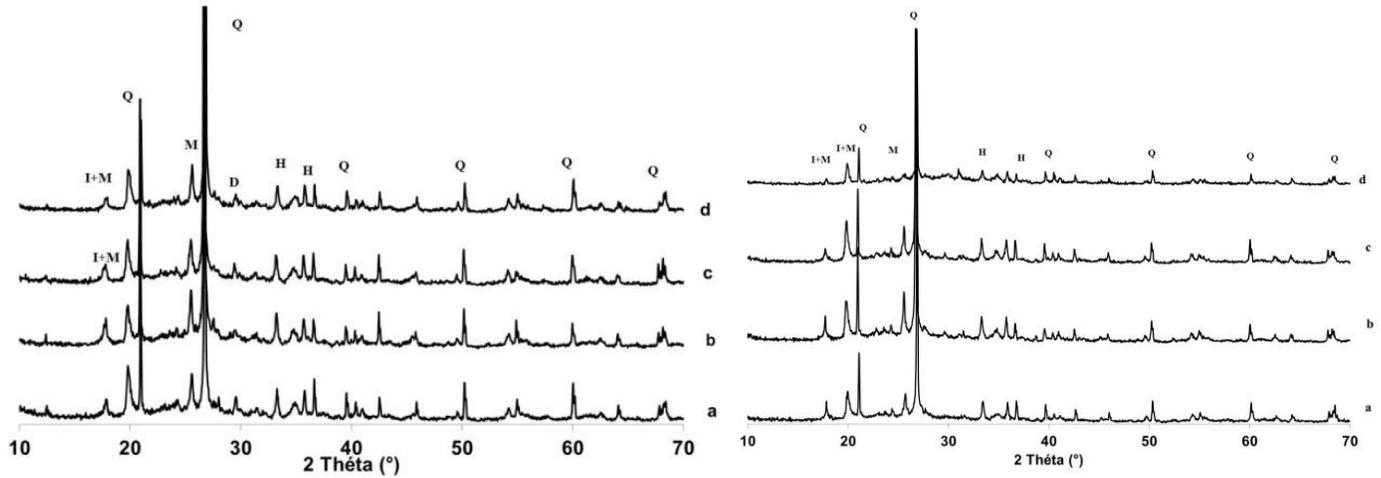


Annexe III- 5 : diffractogrammes des argiles tamisées (A) de Médenine :(a) A_5^M , (b) A_{63}^M
(c) A_{125}^M , (d) A_{250}^M et (B) de Tabarka (a) A_5^T , (b) A_{63}^T , (c) A_{125}^T , (d) A_{250}^T

(A)

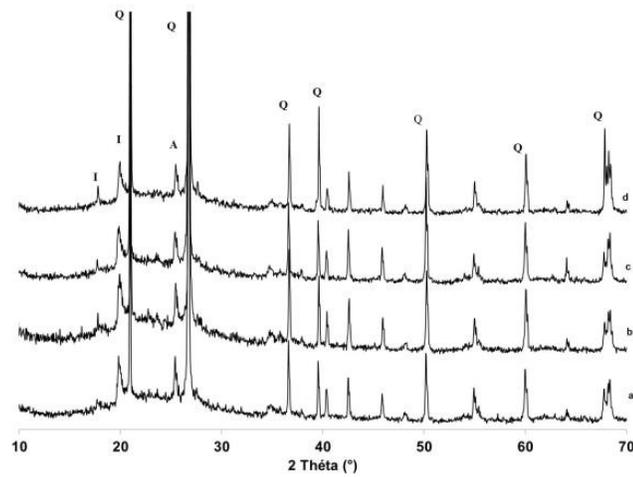
600 °C

800 °C

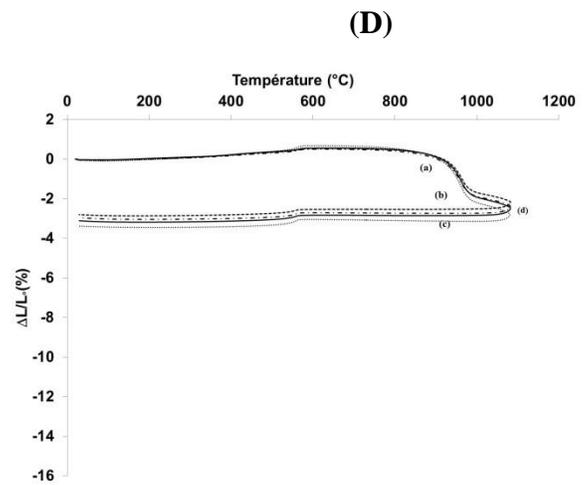
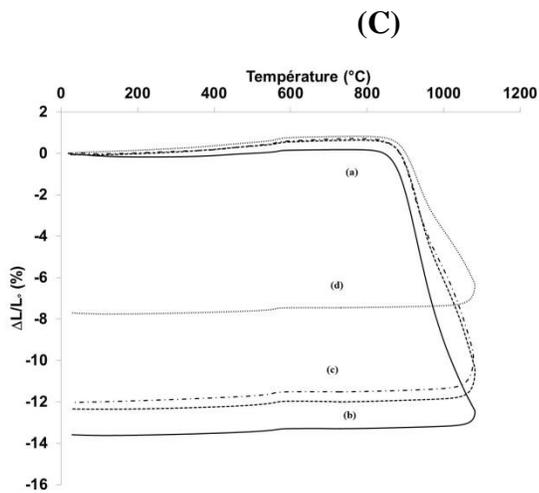
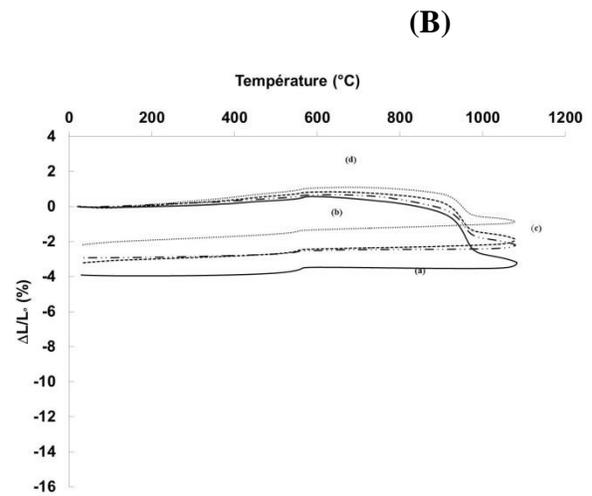
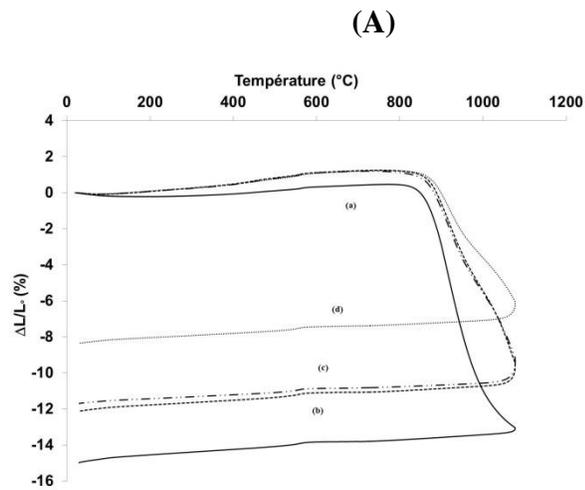


(B)

800 °C



Annexe III- 6 : courbes d'analyses dilatométriques des argiles (A) Médenine ca à 700°C et (B) Tabarka calcinées à 700°C (C) Médenine ca à 800°C, (D) Tabarka ca à 800°C tamisées à différentes granulométries (a) 5 μ m, (b) 63 μ m, (c) 125 μ m et (d) 250 μ m

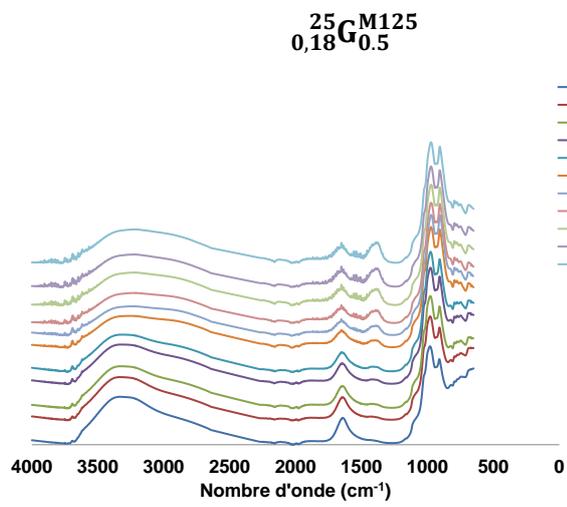


ANNEXES

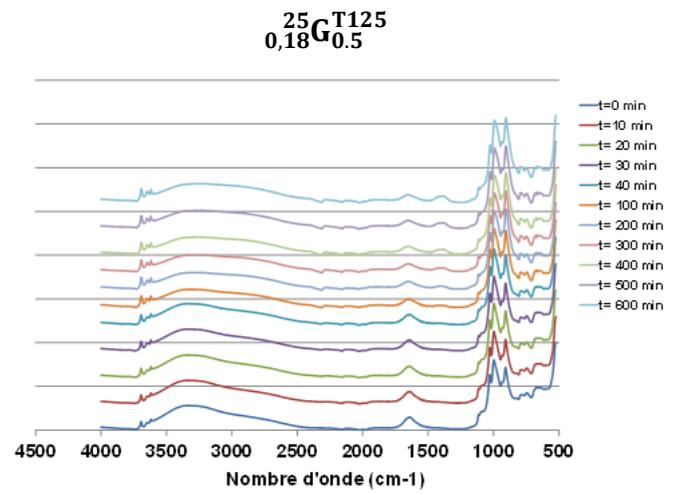
CHAPITRE IV

Annexe IV-1.1 : courbes de suivi obtenu par infrarouge in situ des compositions ${}_{0,18}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$ et

${}_{0,18}^{25}\text{G}_{0,5}^{\text{T125}}$

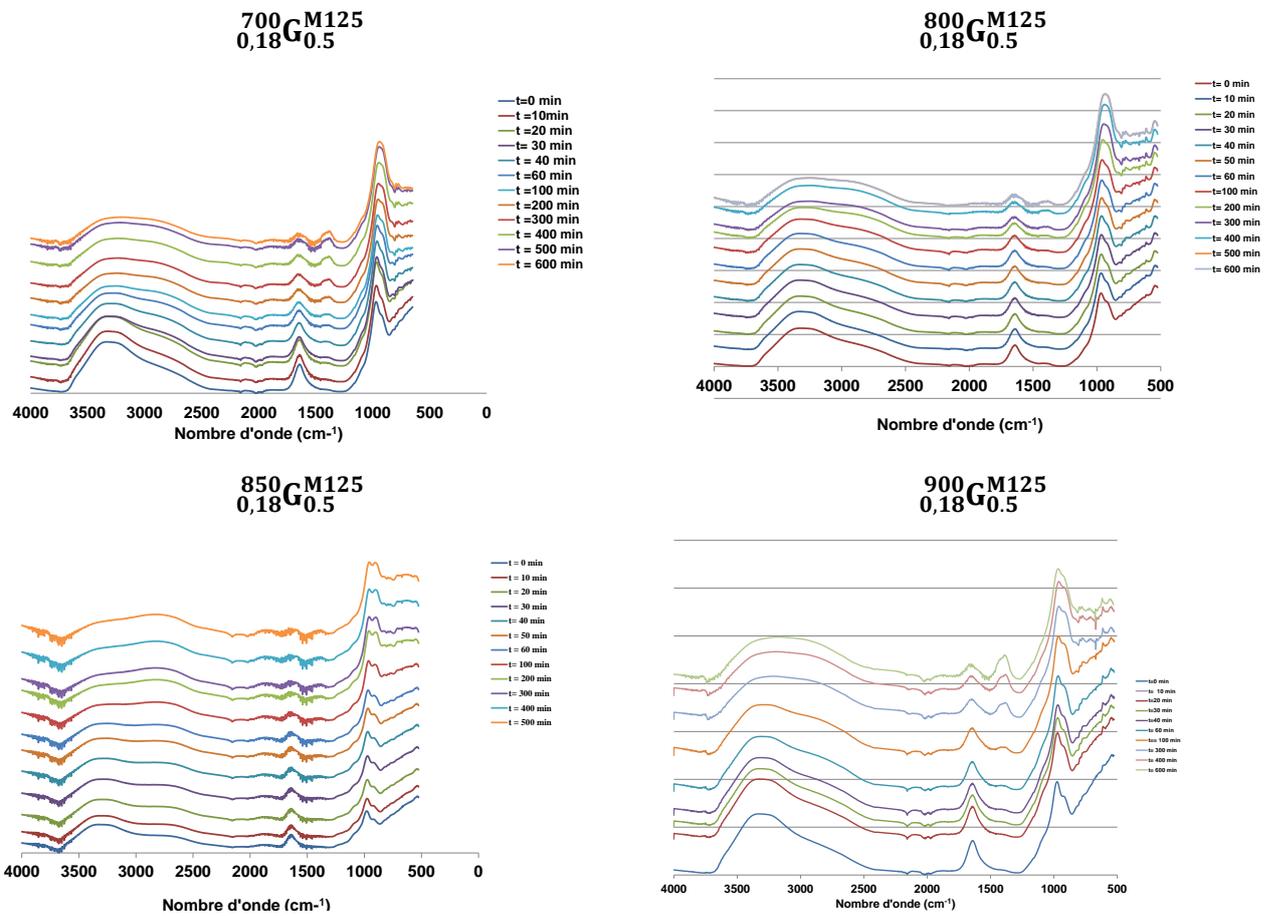


t=0 min
t=10 min
t=20 min
t=30 min
t=40 min
t=100 min
t=200 min
t=300 min
t=400 min
t=500 min
t=600 min

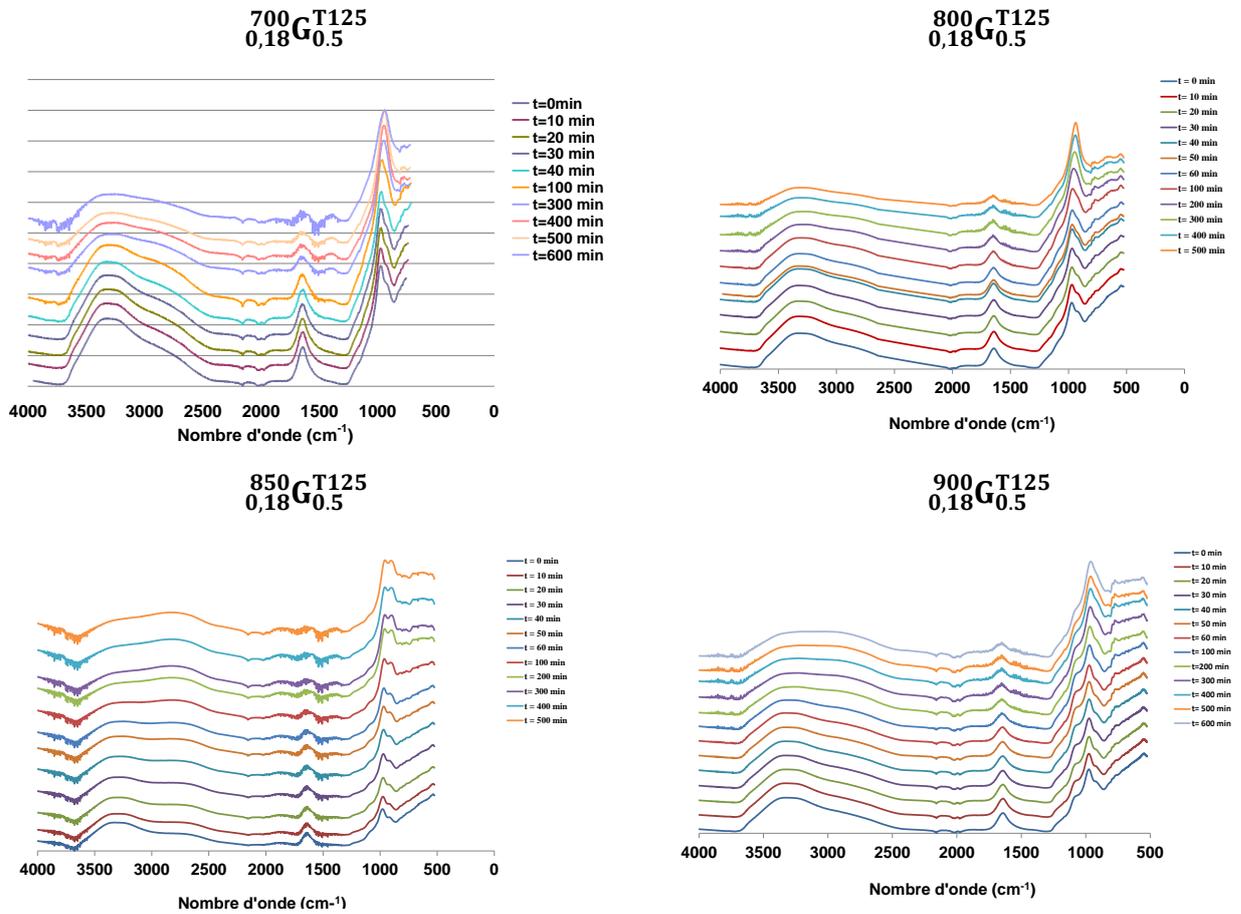


t=0 min
t=10 min
t=20 min
t=30 min
t=40 min
t=100 min
t=200 min
t=300 min
t=400 min
t=500 min
t=600 min

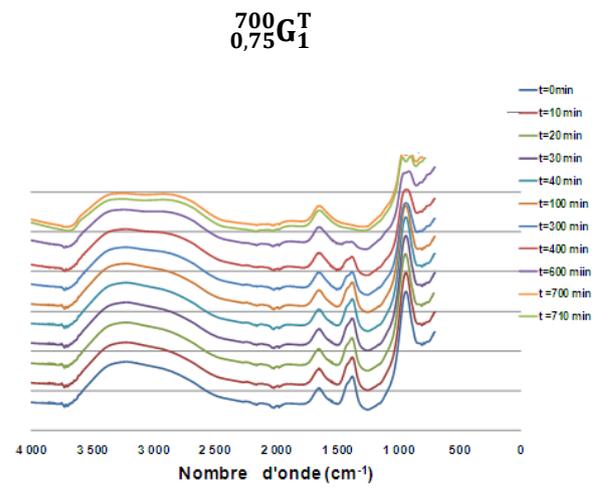
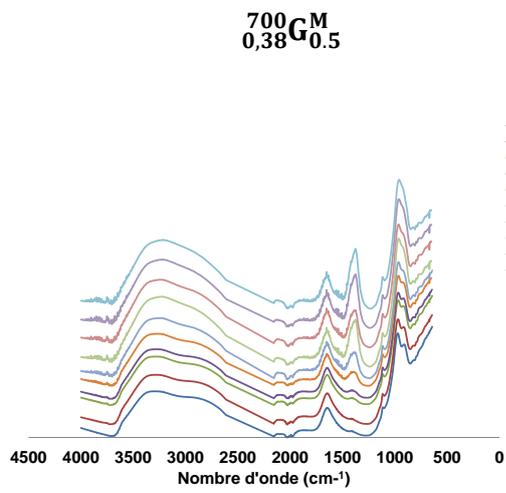
Annexe IV-1.2 : courbes de suivi obtenu par infrarouge in situ des compositions à base de Médenine calcinée à différentes températures



Annexe IV-1. 3 :courbes de suivi obtenu par infrarouge in situ des compositions à base de Tabarka calcinée à différentes températures

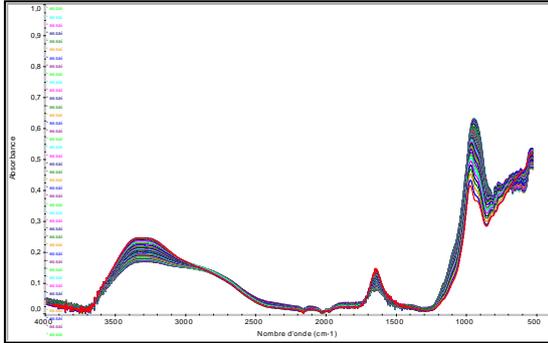


Annexe IV-1.4 : courbes de suivi obtenu par infrarouge in situ des compositions 700G^{M} et 700G^{T}
 $0,38\text{G}^{\text{M}}_{0,5}$ et $0,75\text{G}^{\text{T}}_1$

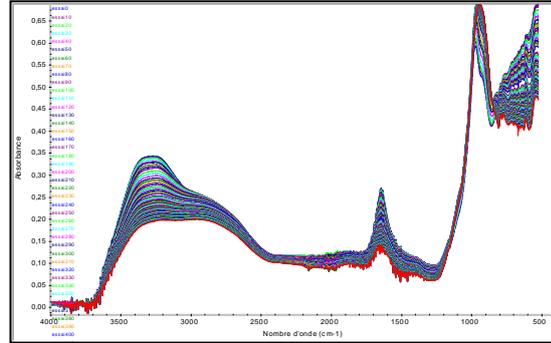


Annexe IV-1.5 : courbes de suivi obtenu par infrarouge in situ des compositions synthétisées à base des argiles calcinées à 700°C et broyées à différentes granulométries

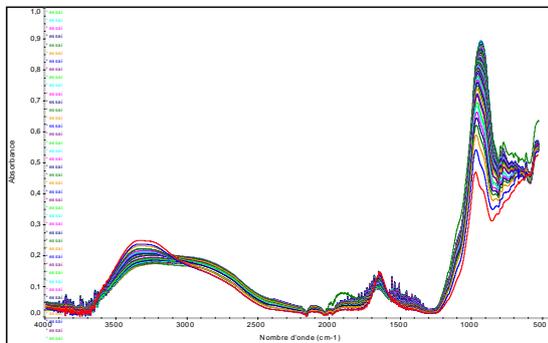
**700G_{M125}
0,18G_{0.5}**



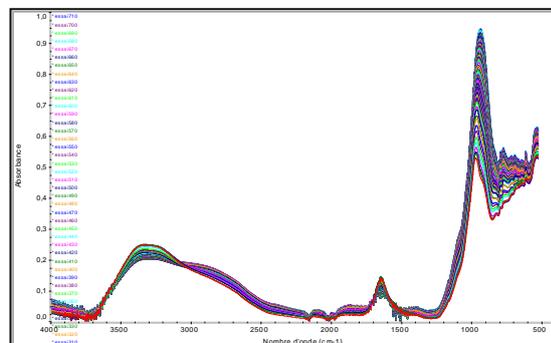
**700G_{M250}
0,18G_{0.5}**



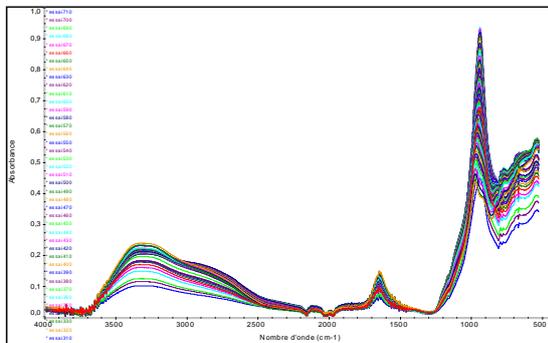
**700G_{M63}
0,18G_{0.5}**



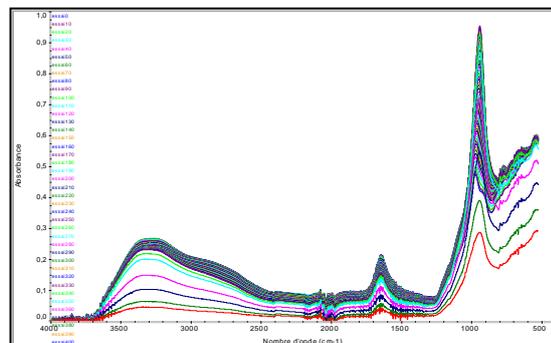
**700G_{M5}
0,18G_{0.5}**



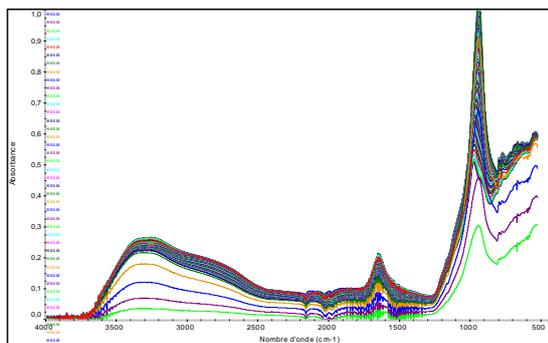
**700G_{T125}
0,18G_{0.5}**



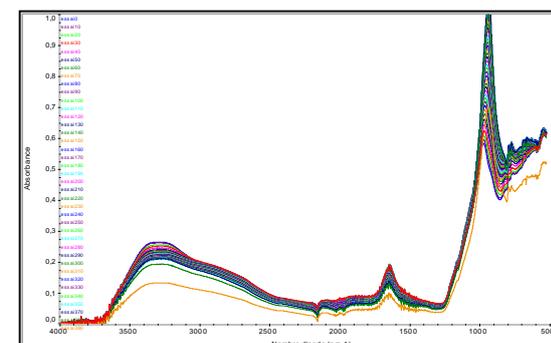
**700G_{T250}
0,18G_{0.5}**



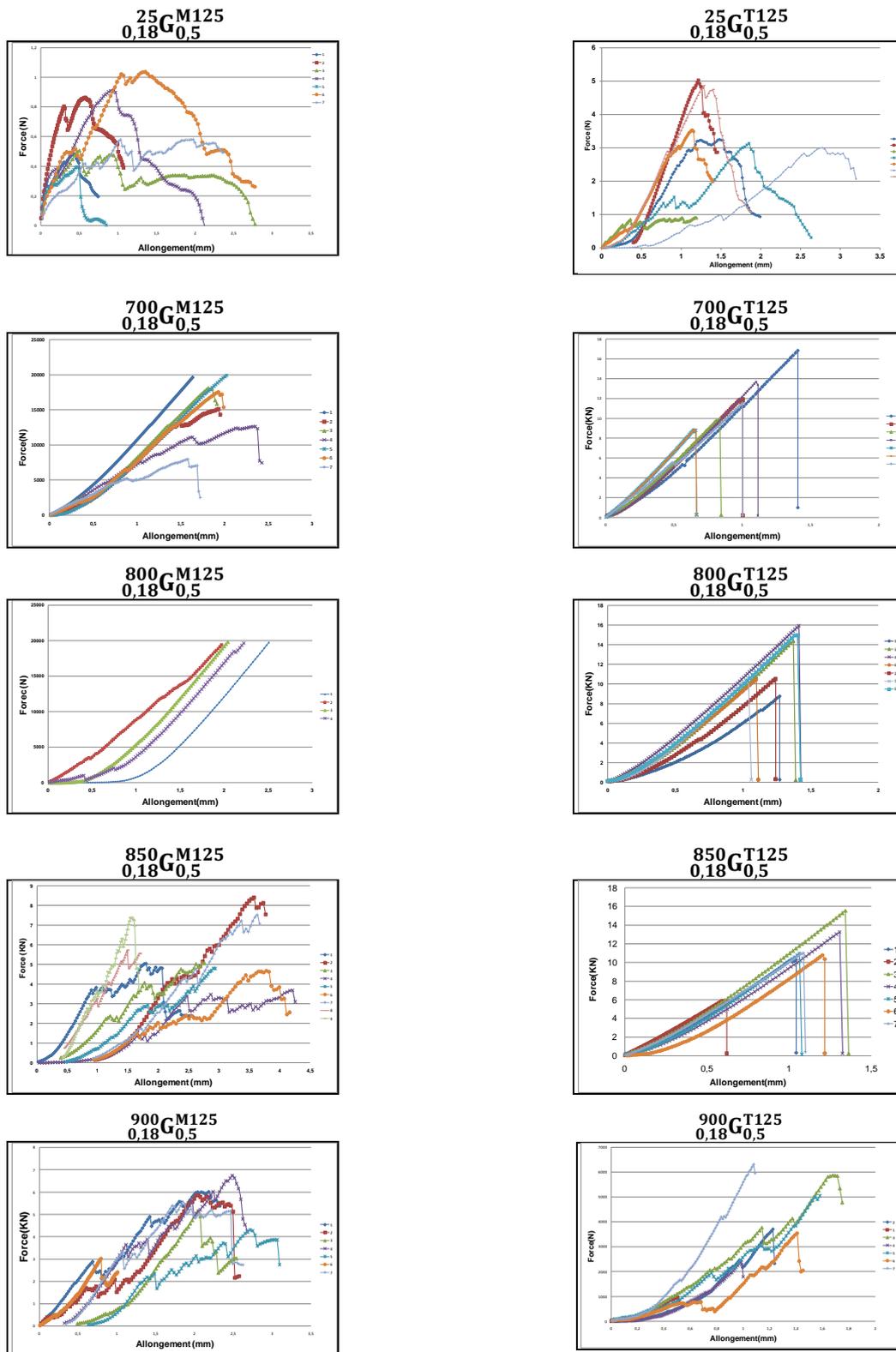
**700G_{T63}
0,18G_{0.5}**



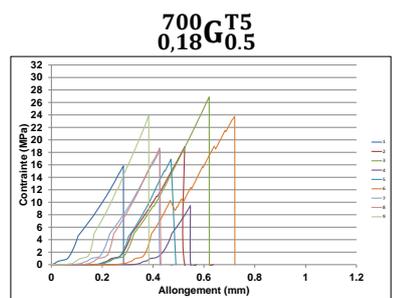
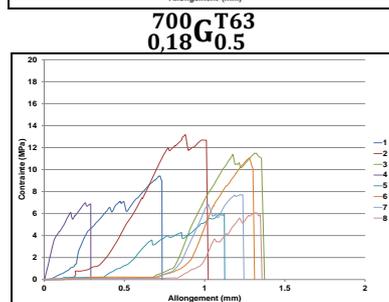
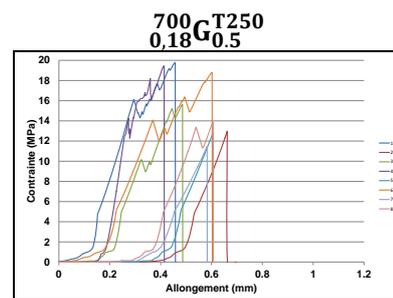
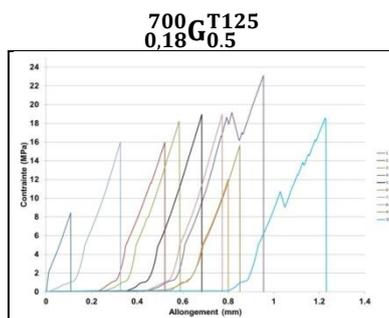
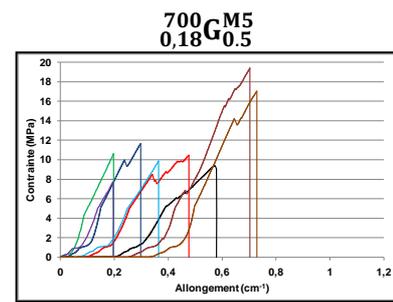
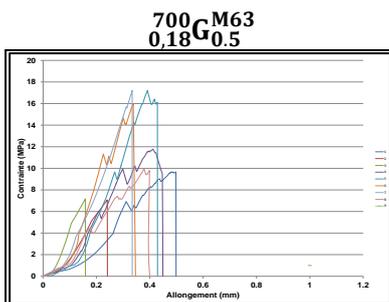
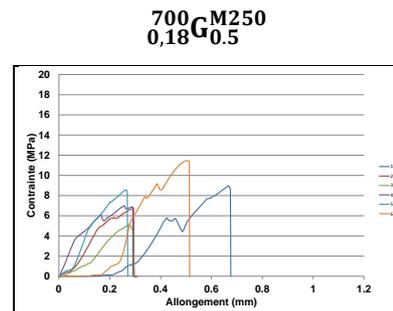
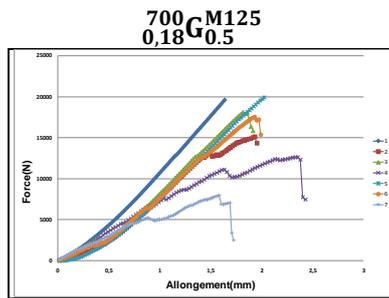
**700G_{M5}
0,18G_{0.5}**



Annexe IV-2. 1 : courbes de compression des différents échantillons

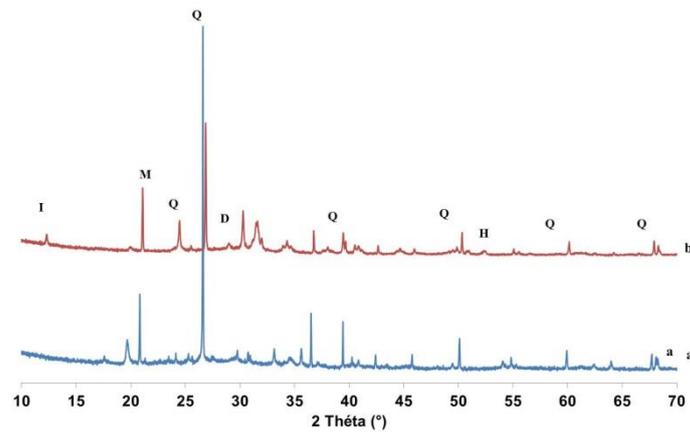


Annexe IV-2.2 : courbes de compression des différents échantillons à base des argiles tamisées

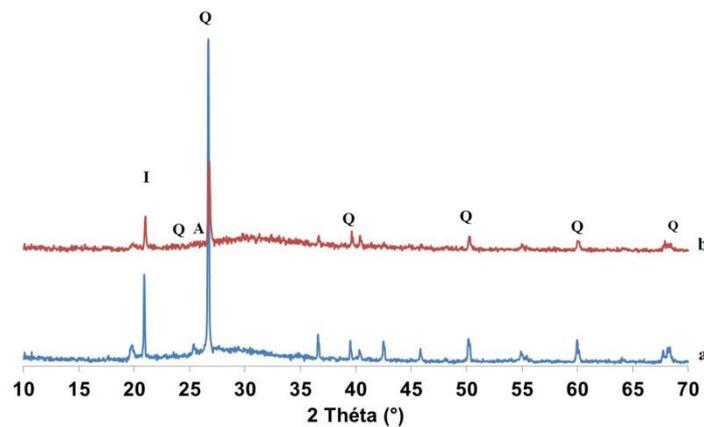


Annexe IV-3.1 : les diffractogrammes des matériaux consolidés pour différentes teneurs en hydroxyde de potassium et silicate (A) Médenine(a) ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{M5}$, (b) ${}_{0,38}^{700}G_{0,5}^{M5}$, (B) Tabarka(a) ${}_{0,18}^{700}G_{0,5}^{T5}$, (b) ${}_{0,75}^{700}G_1^{T5}$

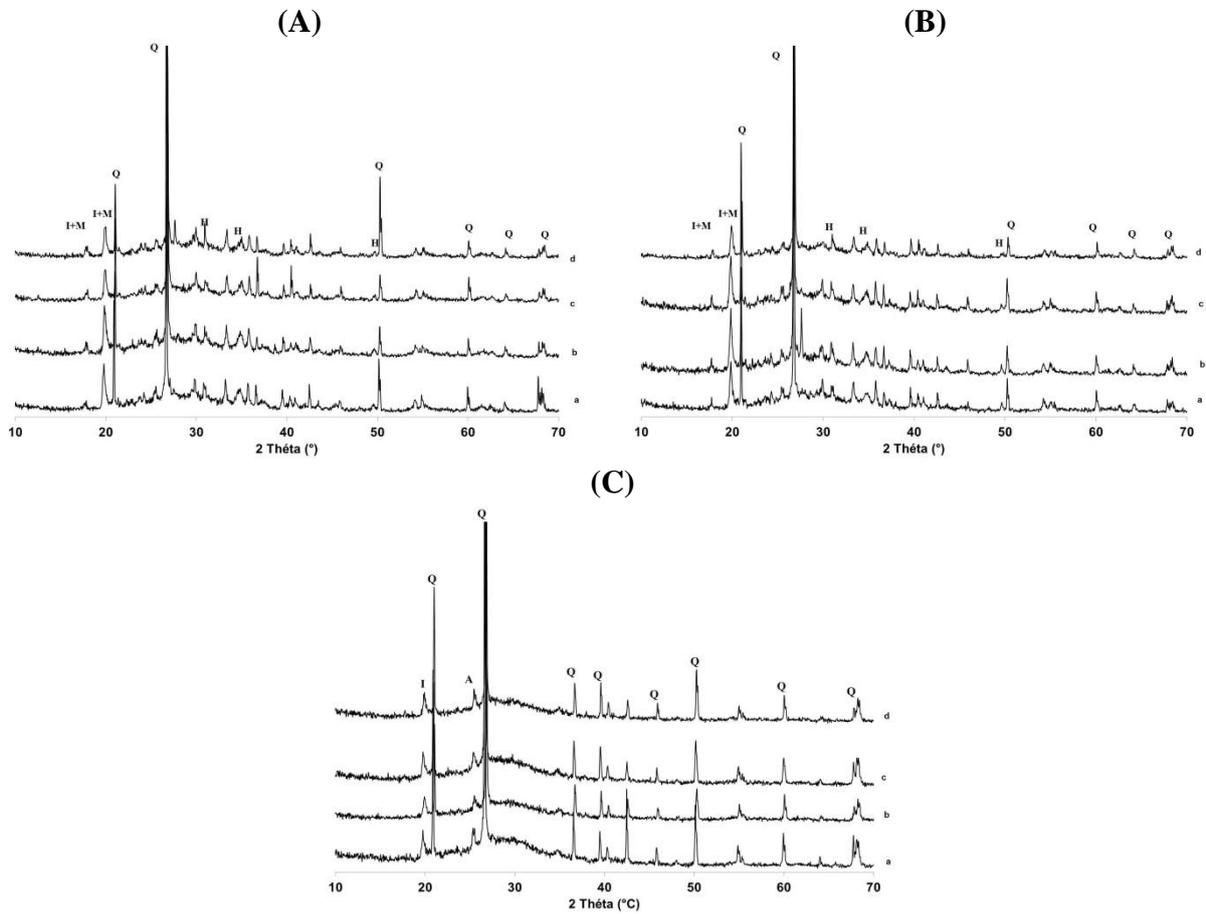
(A)



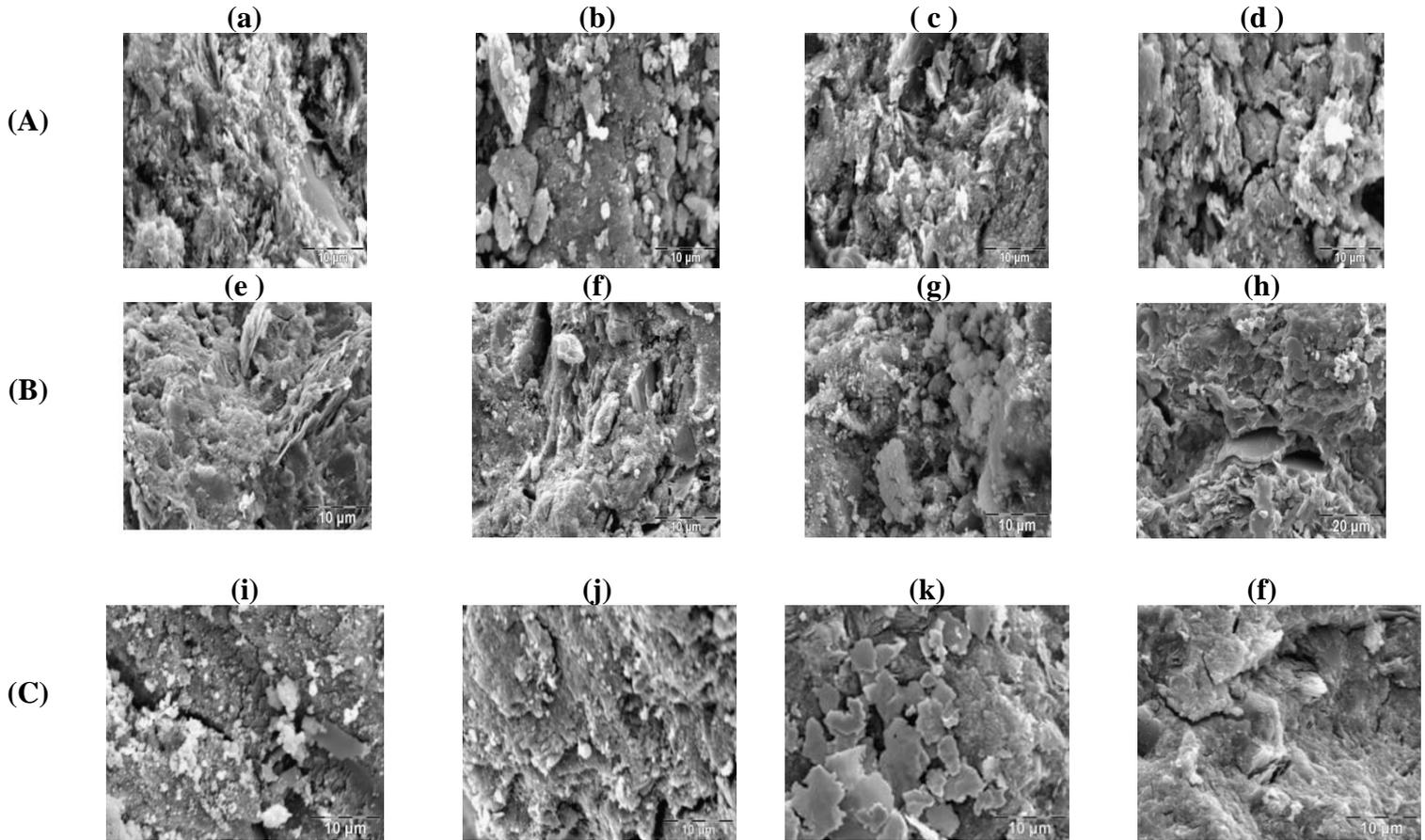
(B)



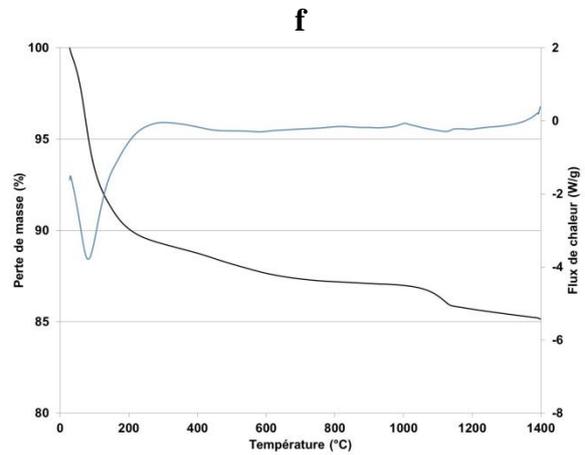
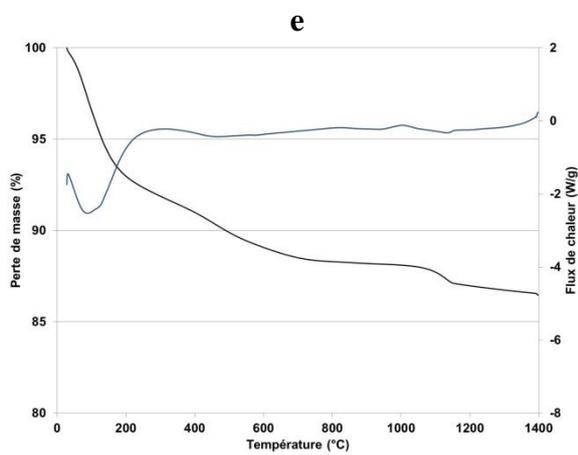
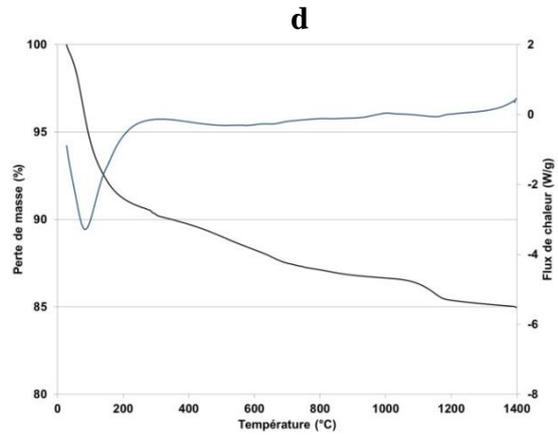
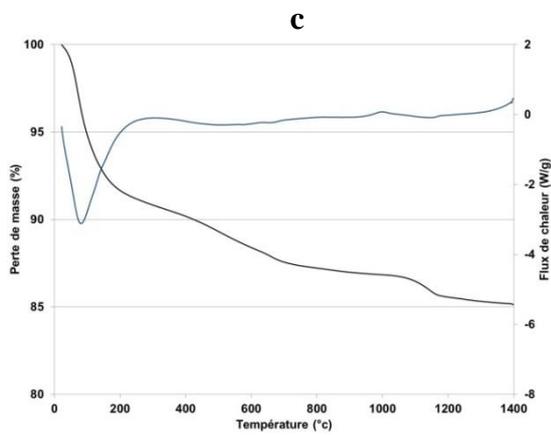
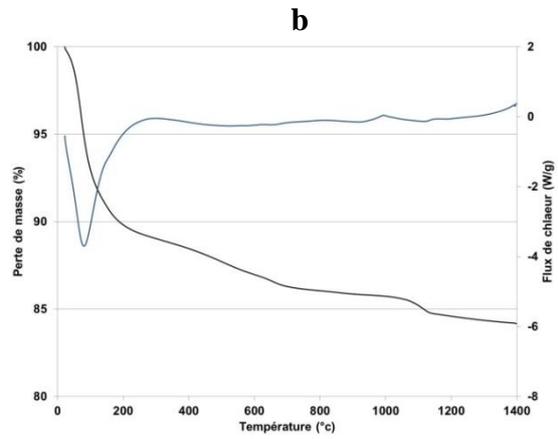
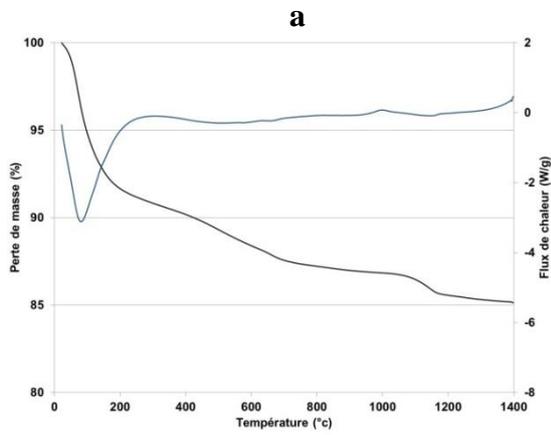
Annexe IV-3.2 : diffractogrammes des matériaux consolidés à base des argiles calcinées à différentes températures (A) $0,18G_{0,5}^{600M}$, (B) $0,18G_{0,5}^{800M}$, (C) $0,18G_{0,5}^{800T}$ pour les différentes granulométries (a) $0,18G_{0,5}^5$, (b) $0,18G_{0,5}^{63}$, (c) $0,18G_{0,5}^{125}$, (d) $0,18G_{0,5}^{250}$



Annexe IV-4.1 : photos MEB des géopolymères à base des argiles calcinées à différentes températures (A) 600 °C, (B) 800 °C et tamisées (a) ${}^{600}G_{0,18}^{M5}$, (b) ${}^{600}G_{0,18}^{M63}$, (c) ${}^{600}G_{0,18}^{M125}$, (d) ${}^{600}G_{0,18}^{M250}$, (e) ${}^{800}G_{0,18}^{M5}$, (f) ${}^{800}G_{0,18}^{M63}$, (g) ${}^{800}G_{0,18}^{M125}$, (h) ${}^{800}G_{0,18}^{M250}$, (i) ${}^{800}G_{0,18}^T$, (j) ${}^{800}G_{0,18}^{T63}$, (k) ${}^{800}G_{0,18}^{T125}$, (l) ${}^{800}G_{0,18}^{T250}$

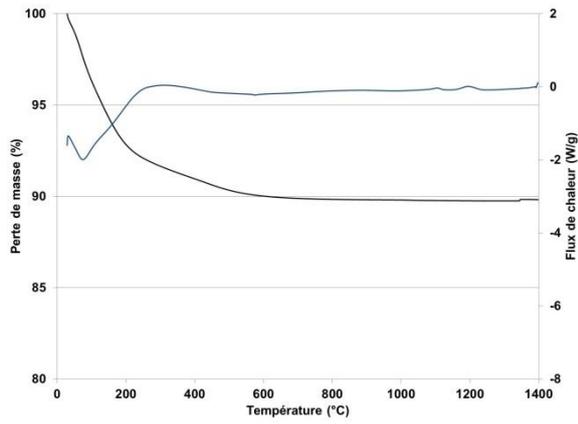
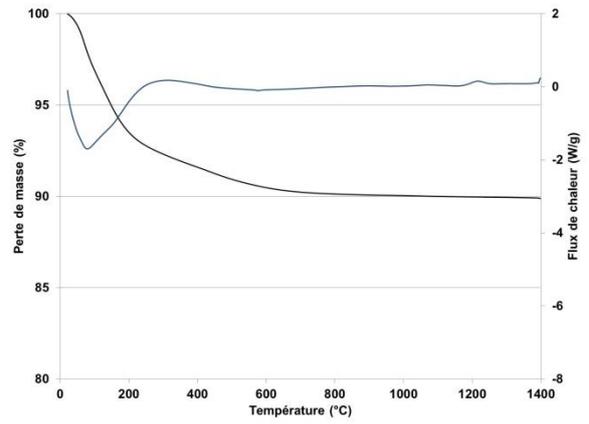
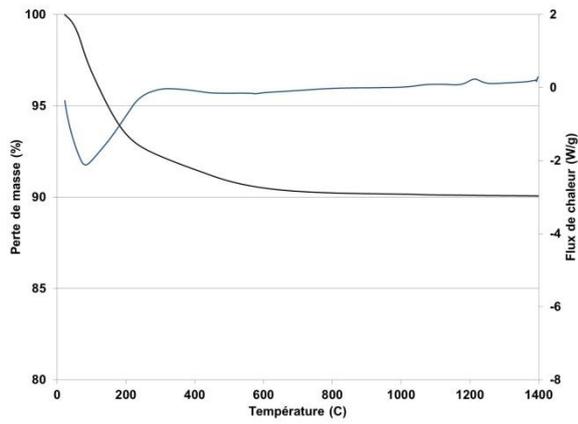
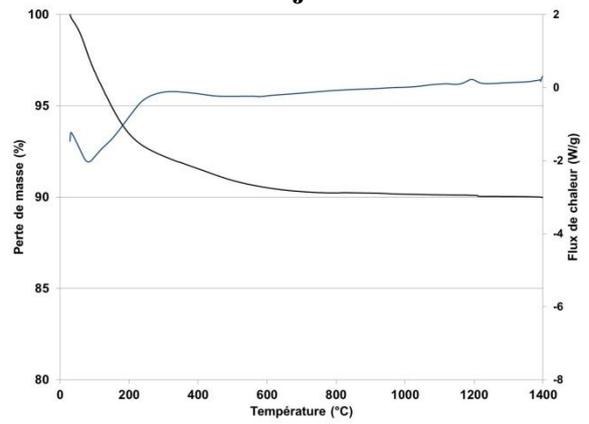
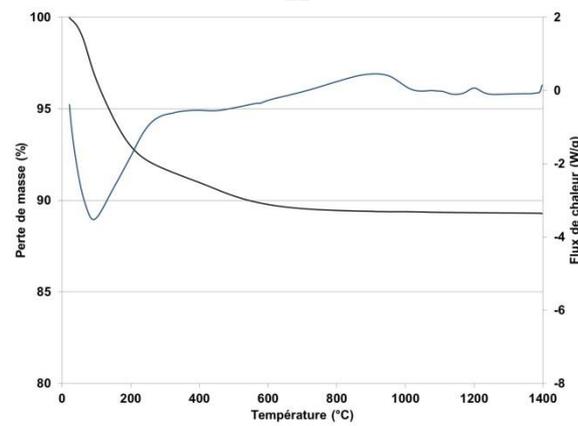
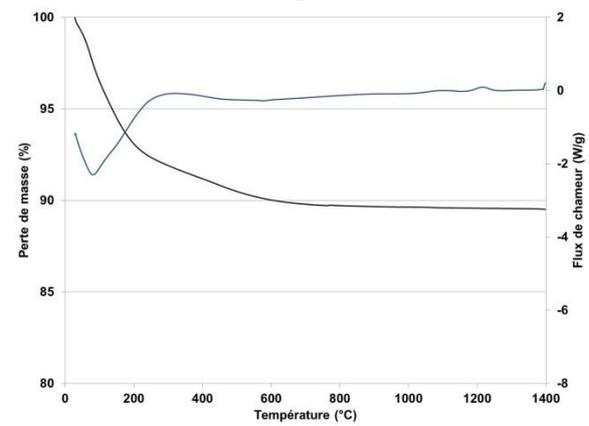


Annexe IV-5.1 : courbes d'analyses thermiques (a) ${}^{600}_{0,18}G_{0,5}^{M5}$, (b) ${}^{600}_{0,18}G_{0,5}^{M63}$, (c) ${}^{600}_{0,18}G_{0,5}^{M125}$, (d) ${}^{600}_{0,18}G_{0,5}^{M250}$, (e) ${}^{800}_{0,18}G_{0,5}^{M5}$, (f) ${}^{800}_{0,18}G_{0,5}^{M63}$, (g) ${}^{800}_{0,18}G_{0,5}^{M125}$, (h) ${}^{800}_{0,18}G_{0,5}^{M250}$, (i) ${}^{800}_{0,18}G_{0,5}^{T5}$, (j) ${}^{800}_{0,18}G_{0,5}^{T63}$, (k) ${}^{800}_{0,18}G_{0,5}^{T125}$, (l) ${}^{800}_{0,18}G_{0,5}^{T250}$



G

h

**I****j****I****I****K****I**

Annexe IV.5.2: différents pertes de masse et pics d'ATD des échantillons

Echantillons	Perte de masse (%)			Pics ATD (°C)		
600 ^{M5} 0.18 ^{G0.5}	8,6	3,11	1,614	987	1149	-
600 ^{M63} 0.18 ^{G0.5}	10,93	3,283	0,05	994	1154	-
600 ^{M125} 0.18 ^{G0.5}	10,12	3,023	1,720	997	1180	-
600 ^{M250} 0.18 ^{G0.5}	9,428	3,883	1,677	-	1002	1155
700 ^{M5} 0.18 ^{G0.5}	10,05	3,227	1,253	-	976	1158
700 ^{M63} 0.18 ^{G0.5}	13,11	3,142	1,25	-	970	1161
700 ^{M125} 0.18 ^{G0.5}	8,382	3,775	1,455	-	955	1161
700 ^{M250} 0.18 ^{G0.5}	7,202	4,258	1,723	-	1002	1142
800 ^{M5} 0.18 ^{G0.5}	8,846	2,952	1,541	815	1004	-
800 ^{M63} 0.18 ^{G0.5}	11,33	1,694	1,714	-	1004	1157
800 ^{M125} 0.18 ^{G0.5}	8,285	3,631	1,770	-	994	1142
800 ^{M250} 0.18 ^{G0.5}	8,049	2,816	1,656	-	1000	1151
700 ^{T5} 0.18 ^{G0.5}	9.213	1.384	-	-	1103.24	1197.87
700 ^{T63} 0.18 ^{G0.5}	8.922	1.592	-	-	1099	1204.93
700 ^{T125} 0.18 ^{G0.5}	8.689	2.035	-	-	1087.7	1202.11
700 ^{T250} 0.18 ^{G0.5}	8.957	1.525	-	573	1093.35	1214.82
800 ^{T5} 0.18 ^{G0.5}	10.13	-	-	-	1104	1195
800 ^{T63} 0.18 ^{G0.5}	10.11	-	-	-	1076	1216
800 ^{T125} 0.18 ^{G0.5}	9.93	-	-	-	1099	1214
800 ^{T250} 0.18 ^{G0.5}	10.01	-	-	-	1121	1195

ANNEXES

CHAPITRE V

Annexe V.1 : calcul du pourcentage de la kaolinite à partir des données de l'analyse thermique

Le mélange est de masse totale (10,504 g de la kaolinite+1,45 g du Fe_2O_3) =11,954g

$$\% \text{ kaolinite} = (10,504 \cdot 100) / 11,954 = 87$$

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = (1,45 \cdot 100) / (11,954) = 12$$

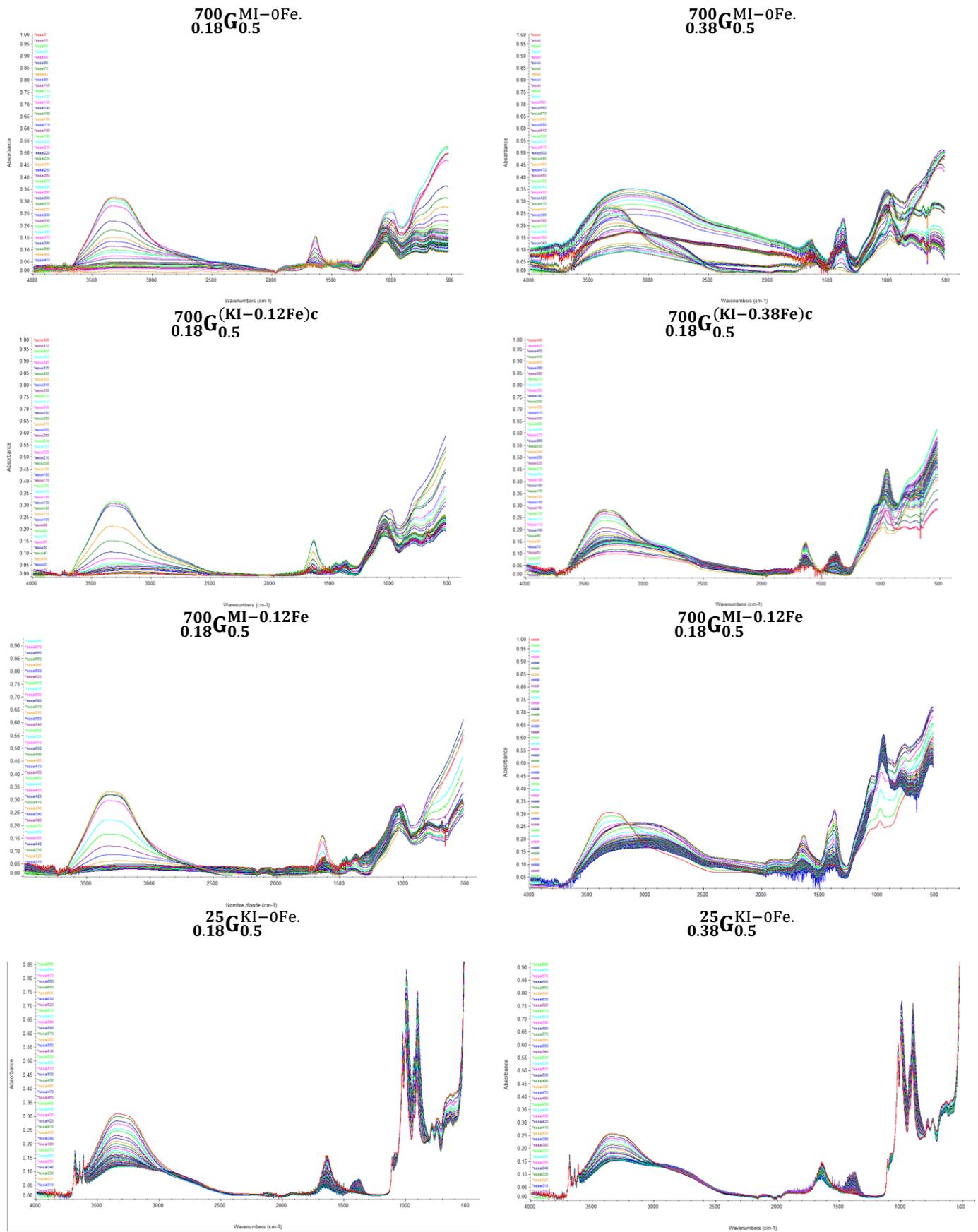
La perte de masse calculée correspondante = $1,279 \cdot 26,910 / 100 = 0,344\text{mg}$

Masse totale après calcination = $11,954 - 0,000344 = 11,9536\text{g}$

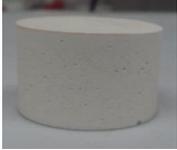
$$\% \text{ kaolinite} = (87 \cdot 11,9536) / 100 = 10,399$$

$$\% \text{ Fe}_2\text{O}_3 = (12 \cdot 11,9536) / 100 = 1,434$$

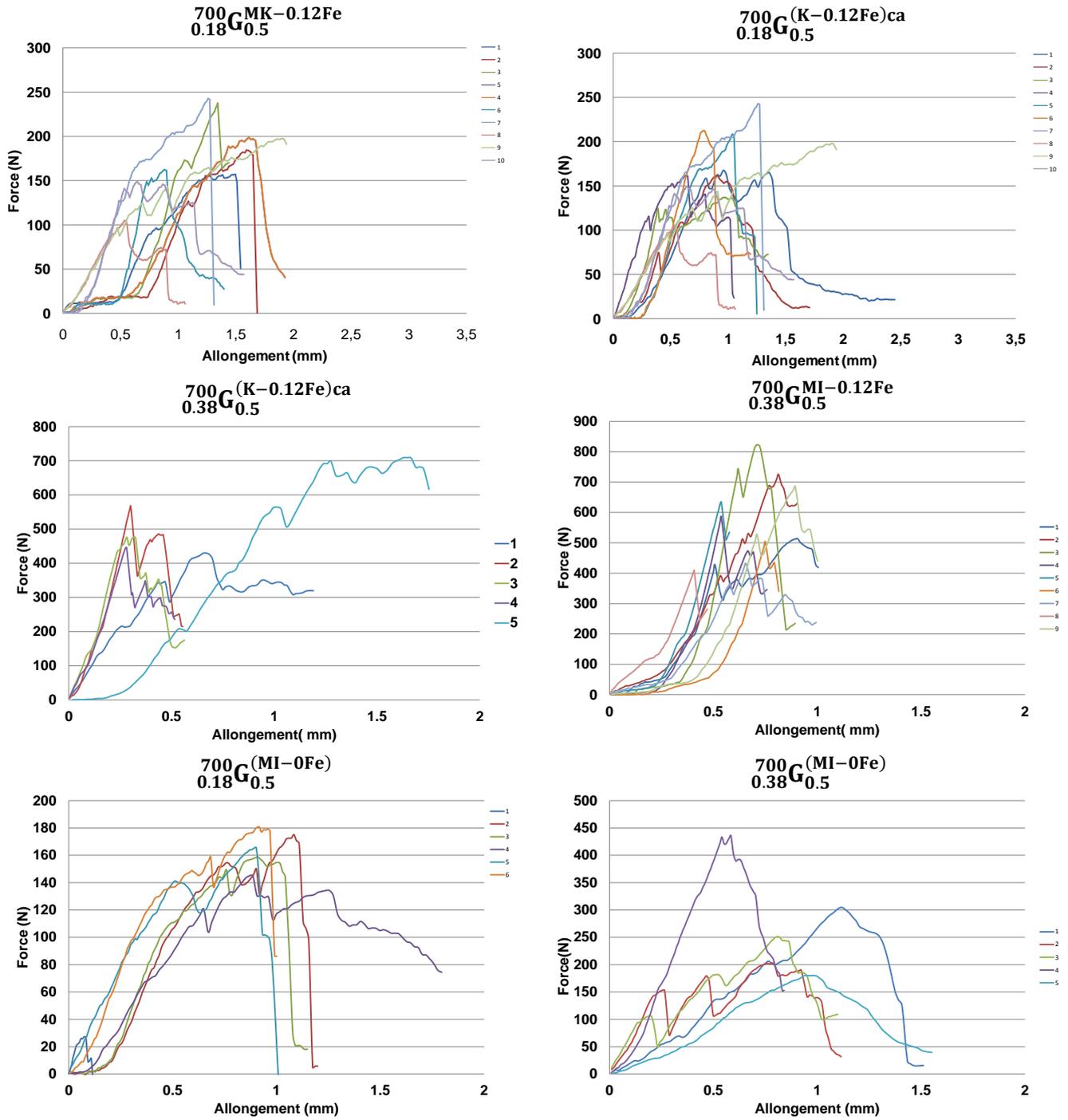
Annexe V.2 : courbes de suivi obtenu par infrarouge in situ des compositions



Annexe V.3 : Aspects des différents matériaux consolidés

Kaolin calciné + Oxyde de fer	Mélange kaolin et oxyde de fer calciné à T=700°C
$\begin{matrix} 700 \text{ G}^{\text{MK-Fe}} \\ 0,12 \text{ Fe}^{\text{G}}_{0,18} \end{matrix}$ 	$\begin{matrix} 700 \text{ G}^{(\text{kF})\text{ca}} \\ 0,12 \text{ Fe}^{\text{G}}_{0,18} \end{matrix}$ 
$\begin{matrix} 700 \text{ G}^{\text{MK-Fe}} \\ 0,12 \text{ Fe}^{\text{G}}_{0,38} \end{matrix}$ 	$\begin{matrix} 700 \text{ G}^{(\text{kF})\text{ca}} \\ 0,12 \text{ Fe}^{\text{G}}_{0,38} \end{matrix}$ 
$\begin{matrix} 700 \text{ G}^{\text{MK}} \\ 0 \text{ Fe}^{\text{G}}_{0,18} \end{matrix}$ 	$\begin{matrix} 25 \text{ G}^{\text{KI}} \\ 0 \text{ Fe}^{\text{G}}_{0,18} \end{matrix}$ 
$\begin{matrix} 700 \text{ G}^{\text{MK}} \\ 0 \text{ Fe}^{\text{G}}_{0,38} \end{matrix}$ 	$\begin{matrix} 25 \text{ G}^{\text{KI}} \\ 0 \text{ Fe}^{\text{G}}_{0,38} \end{matrix}$ 

Annexe V.4 : propriétés mécaniques des matériaux consolidés



Annexe V.5 : les pics d'ATD et les pertes de masses des différents échantillons

Echantillons	Pics d'ATD (°C)				Nombre de moles (10^{-5})		
$700_{0.18}G_{0.5}^{MI-0.12Fe}$			1031		4,19	1,51	1,35
$700_{0.18}G_{0.5}^{MI-0.12Fe}$	867		1040	1107-1146	9,22	1,26	2,44
$700_{0.18}G_{0.5}^{(KI-0.12Fe)ca}$	843	1018	1000	1101	6,35	2,83	1,03
$700_{0.38}G_{0.5}^{(KI-0.12Fe)ca}$	841	1013		1155	10,15	1,69	2,07
$700_{0.18}G_{0.5}^{MI-0Fe}$	888	1018	1040	1135	13,02	4,55	3,01
$700_{0.38}G_{0.5}^{MI-0Fe}$	887	1018	1049	1106	9,14	4,57	0,15
$25_{0.18}G_{0.5}^{KI-0Fe}$					6,55	0,428	
$25_{0.38}G_{0.5}^{KI-0Fe}$					5,70	1,026	

Résumé

Ce travail est basé sur la formulation d'un liant aluminosilicaté de type géopolymère à partir de différentes argiles tunisiennes. Afin de comprendre les mécanismes de formation à l'origine de la consolidation des matériaux. Une première étape a concerné la caractérisation des matières argileuses par différentes méthodes d'analyses ainsi que leur comportement vis-à-vis de la température. La faisabilité des matériaux consolidés a été étudiée, dans un second temps, afin de mettre en exergue le rôle des minéraux associés et le taux d'amorphisation sur les propriétés des produits obtenus. L'élaboration d'un matériau modèle à base du kaolin d'Imerys et l'oxyde de fer a permis d'appréhender le rôle des minéraux associés (oxyde de fer) sur les réactions de polycondensation.

Plusieurs techniques ont été utilisées pour caractériser les matériaux au cours de leur formation par spectroscopie infrarouge et après consolidation par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, résonance magnétique nucléaire et analyse thermique. Leurs propriétés mécaniques ont été testées par compression.

Mots clés : liant aluminosilicaté, argile, traitement thermique, oxyde de fer, réaction de polycondensation, spectroscopie infrarouge

Abstract

This study is based on the formulation of an aluminosilicate geopolymer type from different Tunisian clays. To understand the formation mechanisms behind the consolidation of materials. A first step has involved the characterization of clay materials by different methods of analysis and their behavior versus temperature. In parallel, The feasibility of consolidated materials was studied in order to highlight the role of associated minerals and the rate of amorphous compound on the properties of materials. The mixture of kaolin Imerys and iron oxide has been investigated to propose a model of these materials.

Several techniques have been used to characterize materials in situ by infrared spectroscopy and after consolidation by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, nuclear magnetic resonance and thermal analysis. Their mechanical properties were evaluated by compression.

Keywords : aluminosilicate, clay, heat treatment, iron oxide, polycondensation reaction, infrared spectroscopy