

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

جامعة فرحات عباس – سطيف

UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS – SÉTIF 1

THESE

Présentée à la faculté des sciences de l'ingénieur
Département d'optique et de mécanique de précision
Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCE

En optique et mécanique de Précision

Par

SENOUSSI Hamza

THÈME :

***EFFET DU FRITTAGESOUS PRESSION SUR LA MICROSTRUCTURE ET
LES PROPRIETES PHYSICO-MECANIQUES DU MELANGE KAOLIN
DOLOMIE ET CALCITE***

Soutenu le : .

Devant le jury

BOUSBAE Chaabane	Prof.	UFAS	Président
OSMANI Hocine	Prof.	UFAS	Rapporteur
KOLLI Mostafa	Prof.	UFAS	Examineur
BELHOUCHE Hocine	Prof.	U. MSILA	Examineur
BENARIOUA Younes	Prof.	U. MSILA	Examineur
SAHNOUNE Foudil	Prof.	U. MSILA	Examineur



DEDICACE

Je dédie ce travail à ma défunte Mère qui a tant voulue que ce jour arrive; à mon père, à mes trois sœur,à ma femme et mes deux enfants. à toute ma grande famille: la famille Senoussi, la famille Youcefi,la famille Stamboul,lafamille benziane,la famille Belghechoua et la famille Zaabta.



REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier, tout d'abord mon encadreur, pour m'avoir guidé dans mon travail et de m'avoir supporté tout au long de ce travail. Comme je remercie, de façon particulière, monsieur Alain Bataille de l'université de Lille pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et de m'avoir aidé à m'installer à Lille et de m'avoir aidé dans mon travail .Je remercie également monsieur Christian courtois, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et d'avoir mis à ma disposition le matériel nécessaire au travail que je devais effectuer au sein de ce laboratoire.

Je remercie beaucoup les techniciens des laboratoires, de mécanique, de chimie, de biologie, de génie civil pour m'avoir aidé dans mes réalisations pratiques .je remercie tous les enseignants qui aidé ne serait ce que par leur encouragements.

Enfin je remercie tous les membres de jury qui ont bien voulu diriger ma soutenance.

Introduction générale	1
Partie I	3
I. Caractérisation de la poudre de kaolin	4
I.1. Introduction	4
I.2. Propriétés physiques et cristallographiques de la kaolinite	5
I.2.1. Propriétés Physiques :	5
I.2.2. Surface spécifique	9
II.1 méthode de diffraction des rayons X (XRD)	11
II.1.1 Loi de Bragg :	11
II.1.2. Diffractomètre :	12
II.1.3. Monochromateur et détecteur	13
II.1.3. 1 Monochromateur	13
II.1.3.2 Détecteur.	13
II.1.4. Diffractogramme et analyse des données	14
II.1.4.1. Diffractogramme	14
II.1.4.2. Préparation de l'échantillon	14
II.1.4.3. Analyse des données	15
II.1.5. Paramètres influençant la mesure par DRX :	15
II.1.5.1 Cristallinité et ordre désordre des kaolins	15
II.1.5.1.1. Origine du désordre dans les kaolins	15
II.1.6. Identification des minéraux dans les kaolins par XRD	19
II.2.1. Introduction	23
II.2.2. Microscopie électronique à balayage	23
II.2.3. Détermination de la composition chimique du kaolin fritte à 1400°C	25
II.2.4. Calcul des concentrations	25
II.2.5 Microscopie de la poudre de kaolin	25
III. Formation de la mullite à partir du kaolin	35
III.1. Métakaolinite	35
III.2. Cristallisation à partir de la méta kaolinite	36
III.3. Etude de la microstructure	38
III.4. Effet des atmosphères sur la transformation thermique de la kaolinite	45
III.5. Effet de l'atmosphère sur la formation de la mullite	
III.6. Influence de la vitesse de chauffe sur la formation de la mullite	47
IV. Mélanges kaolin calcite, kaolin dolomie et oxyde de magnésium	49

Sommaire

IV.1. Mélange kaolin-calcite	49
IV.2. Mélange kaolin-calcite fluorite	49
IV.3. Mélange kaolin- gypsum	49
IV.4. Mélange kaolin-calcite	49
IV.5. Mélange Halloysite fluorite	49
IV.6. Mélange Halloysite Gypsum	50
IV.7. Mélange halloysite calcite	50
IV.8. Effet des additifs sur le mélange kaolin-calcite	51
IV.9. Mélange kaolin-dolomie	53
IV.10. Mélange kaolin- hydroxyde de magnésium	57
V. Techniques et moyens expérimentaux	59
V.1. Méthodes et moyens d'investigation	59
V.1.1 Caractérisation physique	59
V.1.1.1 Distribution de la taille de grains	59
V.1.1.2 Détermination de la densité	59
V.1.2. Caractérisation chimique et minéralogique du kaolin DD3	61
V.1.2.1. Matériau	61
V.1.2.2. Traitement physico chimique	61
V.1.2.3. Analyse par microscopie	62
V.1.2.4. Analyse par infrarouge	62
V.1.2.5. Identification des éléments chimiques par EDS	62
V.1.2.6. Analyse par PH-métrie et par U-V visible	62
V.2.3. Résultats et discussion	64
V.2.3.1. Analyse granulométrique	64
V.2.3.2. Surface spécifique	64
V.2.3.3 Densité	64
V.2.3.4 Eléments chimiques et oxyde dans le kaolin DD3	65
A- Caractérisation par EDS	65
B- Proportion massique d'Al par PH-métrie	66
5.2.3.5. Détermination du taux de fer soluble par U-V visible	.67
V.2.3.6. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier	68
V.3. Caractérisation par MEB et DRX	71
V.3.1. Caractérisation par MEB	71
V.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X	71
V.4. Conclusion	76

Sommaire

VI. Formation et évolution des phases du kaolin DD3 en fonction de la température	
VI.1. Introduction	79
VI.2. Matériel et mode opératoire	80
VI.3. Résultats et discussion	80
VI.3.1. Température de mullitisation du kaolin DD3	80
VI.3.2. Evolution des phases avec la température	83
A- Etude par diffraction des rayons X	83
B-. Etude par microscopie électronique	84
VII. Etude de la calcite et de la dolomie	91
VII.1. Densité	91
VII.2. Granulométrie	91
VII.3. Propriétés cristallographiques	91
VII.4. Préparation des mélanges	93
VII.5. Propriétés physiques et cristallographiques des mélanges	93
VII.5.1. Propriétés physiques	93
VII.5.2. Propriétés cristallographiques	93
VII.6. Etude des mélanges par diffraction des rayons X:	94
VII.6.1. Effet du taux de calcite et de dolomie	95
VII.6.1.1. Mélange kaolin dolomie	95
VI.6.1.2 Mélange kaolin calcite	95
VII.6.2 Evolution des phases du mélange kaolin dolomie avec la température	96
VII.7 Etude par dilatométrie	99
VII.7.1. Mélange kaolin dolomie	99
VII.8.3. Observation par microscopie	100
VII.8.4. Etude du mélange kaolin calcite par ATD	101
VIII. Conclusion générale	103
Références bibliographiques	105

Introduction générale

L'essentiel de ce travail est de caractériser le kaolin DD3 de Djebel Debbagh du point de vue physique, chimique, cristallographique et microstructural. Les moyens matériels utilisés sont le diffractomètre (RDX), le microscope électronique à balayage (MEB), le microscope électronique à transmission (MET), le spectromètre à infrarouge (FTIR), le spectromètre à rayons ultraviolet visible (U-V visible), le granulomètre (Master sizer 2000 de Malvern) et le densimètre à bille. Différentes méthodes sont également utilisées : la méthode thermique utilisée en in situ avec la DRX pour clarifier la nature douteuse de certains pics. La méthode EDS par MEB pour déterminer les éléments chimiques présents dans le kaolin et la détermination de leurs concentrations. La méthode de dissolution alternée (acide chlorhydrique puis la soude NaOH) de Segalen est aussi utilisée pour la détermination de la concentration de l'alumine dans le kaolin.

Ce travail se subdivise en deux grandes parties : la première est la partie est consacrée à l'étude théorique. Par contre ; la seconde partie rassemble les techniques expérimentales et les résultats obtenus ainsi que leurs discussion. Chaque partie se subdivise en trois chapitres.

Dans la première partie, le premier chapitre traite l'importance du kaolin dans l'industrie, la nature des propriétés qu'il doit satisfaire pour son utilisation dans un tel ou tel secteur industriel. Ces secteurs vont du papier aux céramiques, aux réfractaires et à l'électronique. Ce chapitre traite également la structure des argiles et les groupes auxquels ils appartiennent. Dans le deuxième chapitre, on a exposé les méthodes et moyens d'investigation en présentant le principe de fonctionnement des appareils les plus utilisés (le diffractomètre et le MEB). La préparation des échantillons, et le principe de la méthode EDS par MEB sont aussi présentés. En dernier lieu, une étude des différents travaux bibliographiques sur la caractérisation de la poudre de kaolin par DRX et par MEB est présentée.

Le troisième chapitre traite les travaux de recherches effectués sur la formation de la mullite par frittage ou par calcination du kaolin. On a résumé les différents résultats obtenus, sur la formation des phases le développement et la croissance des grains et de la microstructure en fonction de la température. Il traite également l'effet de différents facteurs susceptible d'influencer la formation de la mullite ou du spinelle comme l'ajout de différents minéraux et l'effet de la vitesse de chauffe etc.

Le Quatrième chapitre est réservé à l'étude des différents mélanges du kaolin avec la calcite, la dolomie et l'oxyde de magnésium. Ces mélanges sont élaborés dans le but d'améliorer les

caractéristiques mécaniques du produit final. Le kaolin fritté à des températures au-dessus de 1400°C voit ses propriétés mécaniques se détériorer à cause de la transformation de la cristobalite en phase amorphe. Le mélange permet la formation, aux températures élevées, de nouvelles phases cristallines essentiellement de l'anorthite de la géhlénite et de la cordiérite. Ces dernières possèdent de très bonnes caractéristiques.

La seconde grande partie est également subdivisée en trois chapitres.

Dans le cinquième chapitre, on a déterminé les propriétés physicochimiques et cristallographiques du kaolin DD3. On a mesuré, la densité par pycnomètre, la granulométrie et la surface spécifique. Les différents oxydes métalliques sont déterminés par EDS. La proportions de fer structural est confirmée par la méthode U-V visible, par contre, celle de l'alumine par la méthode de dissolution de Segalen. On a également identifié les phases présentes par DRX, FTIR et MEB.

Le sixième chapitre traite la transformation de la kaolinite en mullite, spinelle et cristobalite avec l'évolution de la température et l'effet produit par l'acide chlorhydrique sur ces phases.

L'évolution des phases des différents mélanges kaolin dolomie et kaolin calcite avec la température font l'objet du septième chapitre . En premier lieu, on a étudié l'effet de la concentration des ajouts (dolomie et calcite) sur la formation des différentes phases à 1400 C ainsi que leur évolution avec la température. En second lieu, on a étudié l'effet de la proportion des différents ajouts sur la formation des phases.

PARTIE. 1

I. Caractérisation de la poudre de kaolin

I.1. Introduction

Le mot kaolin dérive du nom de la montagne Kaoliang [1] de Chine où il a été découvert. C'est le produit de l'altération des silicates d'aluminium par la décomposition de roches riches en feldspath comme le granite, le gneiss ou l'arkose et des micas. Cette décomposition est produite par l'effet des processus climatiques induits par des paramètres tels que la température, la pression, et leurs variations, les eaux de ruissellement qui ont un caractère acide ou basique etc. Il est constitué minéralogiquement, en grande proportion, de kaolinite ou /et d'un de ses poly types : Dickite et Nacrite. Ces deux derniers ont la même formule chimique ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) et de structure différente : l'halloysite hydratée ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) diffère de la kaolinite par la présence d'une couche d'eau entre deux feuillets successifs. Elle perd facilement une partie de son eau et demeure dans un état intermédiaire de déshydratation. Le kaolin, l'un ou les deux poly types ainsi que l'halloysite, peuvent également coexister dans un même échantillon. Le kaolin peut également être composé en minorité d'autres argiles telles que les smectites, les chlorites etc. Il peut également contenir des produits alumineux tels que l'oxyde d'aluminium, la gibbsite, la bohémite, etc. Sous forme amorphe : (Allophane, Imogolite) ou cristallisée.

L'halloysite complètement hydratée prend de plus en plus d'importance. Sa structure tubulaire le rend très sollicité dans les applications en nanotechnologie [2].

Le kaolin est très utilisé dans l'industrie céramique, pour la fabrication de papier, en cosmétique, en pharmacie, en électronique et en électrotechnique etc. Il est utilisé comme isolant thermique du fait de sa haute température de fusion

Sa structure cristalline complexe permet d'améliorer la résistance mécanique des produits auxquels il est ajouté comme les plastiques et les revêtements de câble [3]. Dans le secteur pharmaceutique, il est utilisé comme charge inerte ou comme support des ingrédients actifs. Du fait de sa blancheur, et sa haute résistivité, il se trouve utilisé pour la fabrication de la porcelaine et des carreaux de revêtement des sols de salles de chirurgie pour l'élimination de l'électricité statique. L'usage du kaolin dans l'industrie céramique, exige certaines spécificités [4] telles que :

- A) La plasticité nécessaire pour la mise en forme.
- B) pouvoir sécher sans présenter des fissurations ou de grandes déformations
- C) avoir un domaine de vitrification tendu mais faible

D) une faible proportion de carbonates.

E) une large distribution granulométrique qui confère au produit fini une forte structure.

F) contenir des minéraux non argileux tels que la silice pour éviter une éventuelle orientation préférentielle des grains lors de la mise en forme.

Il est sélectionné selon les critères suivants :

La teneur minimale en kaolinite doit être supérieure à 20%. Pour l'élaboration des céramiques : les oxydes de Fe_2O_3 et de TiO_2 doivent être $< 3\%$, pour les faïences et les matériaux vitreux $< 1\%$ pour la porcelaine [5].

- La blancheur doit être supérieure à 80 % pour les produits cuits.

- Pour la fabrication de papier (charge), la blancheur sur cru doit être supérieure à 80 %.

Il est également utilisé, comme base dans la réalisation de matériaux nanométrique soit dans l'industrie soit dans la protection de l'environnement [6].

Au minimum, la moitié des grains doivent avoir une taille inférieure à deux microns. Les grains dont la taille est supérieure à 44 μm ne peuvent dépasser les 0.1%.

Le kaolin est préparé selon deux processus distincts: par voie sèche ou par voie humide [7].

Le premier donne un produit fini peu coûteux alors que le second est employé pour l'obtention du kaolin hautement raffiné avec des propriétés contrôlées.

Durant la dernière décennie, la production mondiale de kaolin a évolué de 14 à 25 millions de tonnes .En 1998 elle a été estimée entre 245 et 25 millions de tonnes [8]. Selon la pureté et le degré de finesse, le prix de la tonne varie entre 60 et 500 dollars US.

I.2. Propriétés physiques et cristallographiques de la kaolinite

I.2.1. Propriétés Physiques :

A l'état pur, le kaolin est de couleur blanche. Selon le type d'impuretés qu'il contient, il prend de diverse couleurs : blanc brunâtre, blanc grisâtre, blanc jaunâtre ou vert grisâtre [9].

Sa densité est de 2.6 g / cm^3 , et sa dureté 2 à 2.5 dans l'échelle Mohs. Sa transparence va du translucide à l'opaque.

Le kaolin a une luminescence à sec de 78 % à 92 %, une température de fusion de 1850 ° C. Sa viscosité est relativement élevée telle que dans une solution de 70 % de poudre, est analogue à celle d'un lait frais.

La kaolinite et ses polytypes appartiennent au groupe des phyllosilicates ou silicates à feuillets. La structure élémentaire est basée sur la connexion de tétraèdres de SiO_4 (-4). Ces

derniers s'agencent entre eux en partageant trois des quatre oxygènes de manière à former une chaîne de maille hexagonale. Ces chaînes s'étendent à l'infini dans les deux directions de l'espace [10]. La plupart des phyllosilicates ont un ion hydroxyle localisé au centre de l'hexagone (Fig. I. 1). L'unité structurale est constituée de $\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})^{-3}$. La liaison d'autres cations aux feuillets de tétraèdres SiO_4 , de manière octaédrique utilise les atomes d'oxygène et les hydroxydes des tétraèdres. Ainsi; les triangles des tétraèdres deviennent les faces des octaèdres (Fig. I.2). Selon la valence des cations engagés dans la liaison octaédrique, on peut avoir soit une structure trioctaédrale ou dioctaédrique. Dans le cas de la Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, les trois sites octaédriques sont occupés par Mg^{2+} ou Fe^{2+} . Pour la structure dioctaédrique seulement deux des trois sites sont occupés et le troisième est vacant. Pour la Gibbsite, le cation engagé dans la liaison est Al^{3+} . Les phyllosilicates Dioctaédraux sont basés sur la structure de la Gibbsite, alors que les phyllosilicates trioctaédraux sont basés sur la structure de la Brucite.

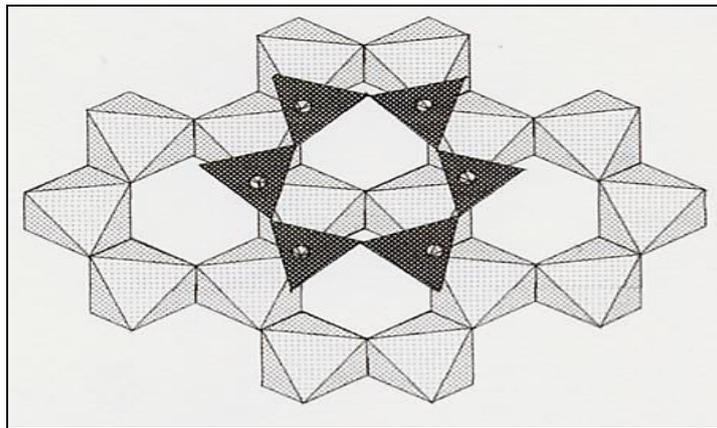


Fig. I.1: Mode de liaison entre couche tétraédrique et octaédrique

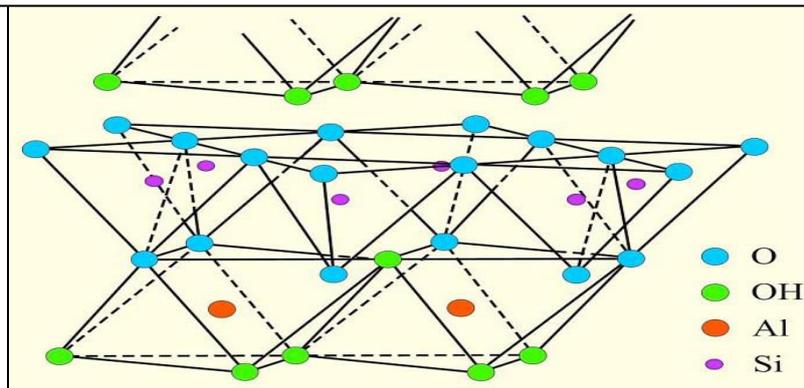


Fig. I.2 : Structure 1-1 (T O) de la kaolinite

Les feuillets octaédriques sont dans tous les cas liés par des liaisons hydrogène. Il suffit de remplacer deux des ions OH^- par un atome d'oxygène pour obtenir la structure de la kaolinite à partir de la structure de Gibbsite. Cet atome d'oxygène est non engagé dans la

liaison tétraédrique. Ceci conduit à une répétition de couches chacune formée d'un feuillet tétraédrique et d'un autre octaédrique (T O). Si deux autres ions OH⁻ sont substitués par des atomes d'oxygène non engagés dans les liaisons d'une autre couche tétraédrique conduit à un phyllosilicate trioctaédral tel que le talc ou de la pyrophyllite dioctaédral.

La succession de couches devient de type (T O T) si elles sont reliées par des liaisons d'hydrogène. La Dickite ayant la même formule chimique que la kaolinite, diffère de celle-ci uniquement par le fait que le site vacant varie de position d'une couche octaédrique à la suivante. La périodicité est de deux couches (T O T O).

Le tableau I. 1 rassemble une classification de la majorité des argiles (TO) 1 :1 [11].

- Te : est le nombre de cations Si dans le tétraèdre.
- Oc : est la charge électrique de l'octaèdre.

Dans le cas où la structure est composée de deux couches tétraédrique (T) et une couche octaédrique (O); elle est de type TOT. Notons que la deuxième couche (T) est renversée par rapport à la première. Les différents minéraux de Type (TOT) sont cités dans les tableaux I. 2 et I.3.

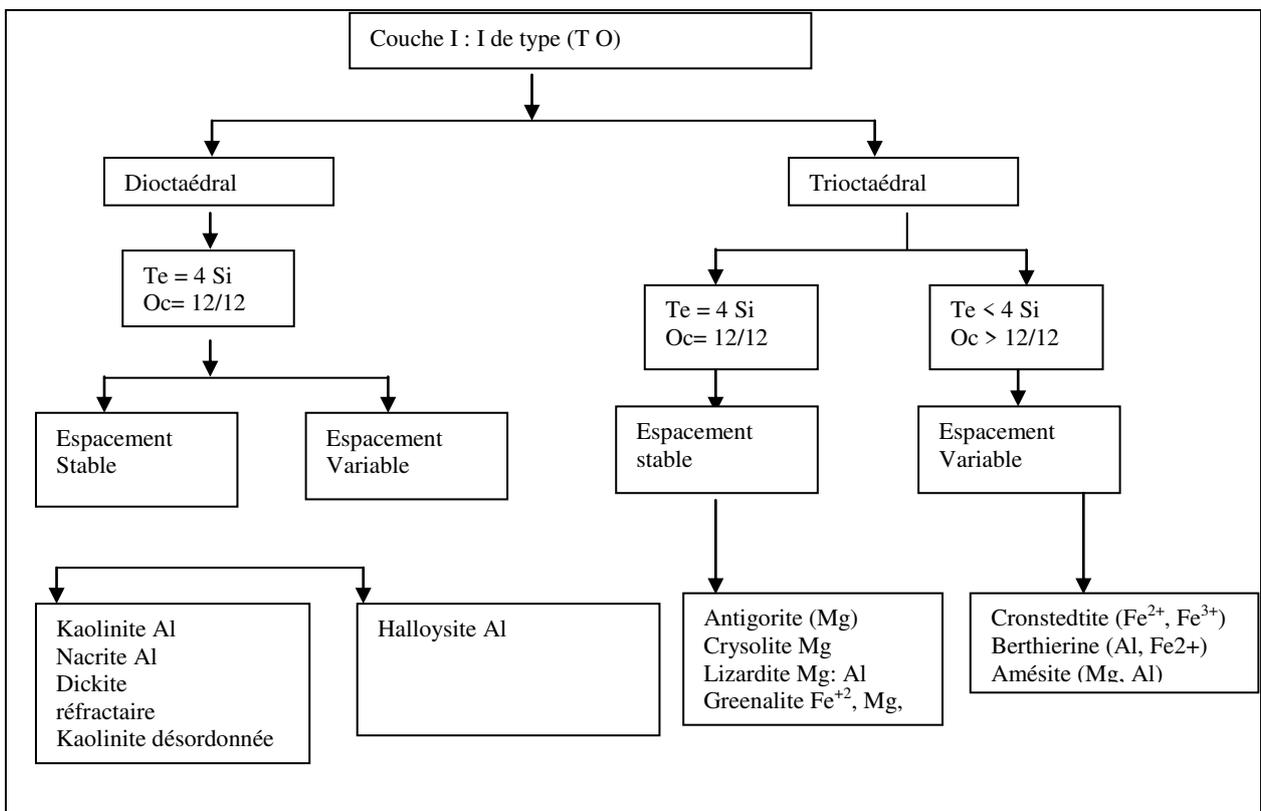
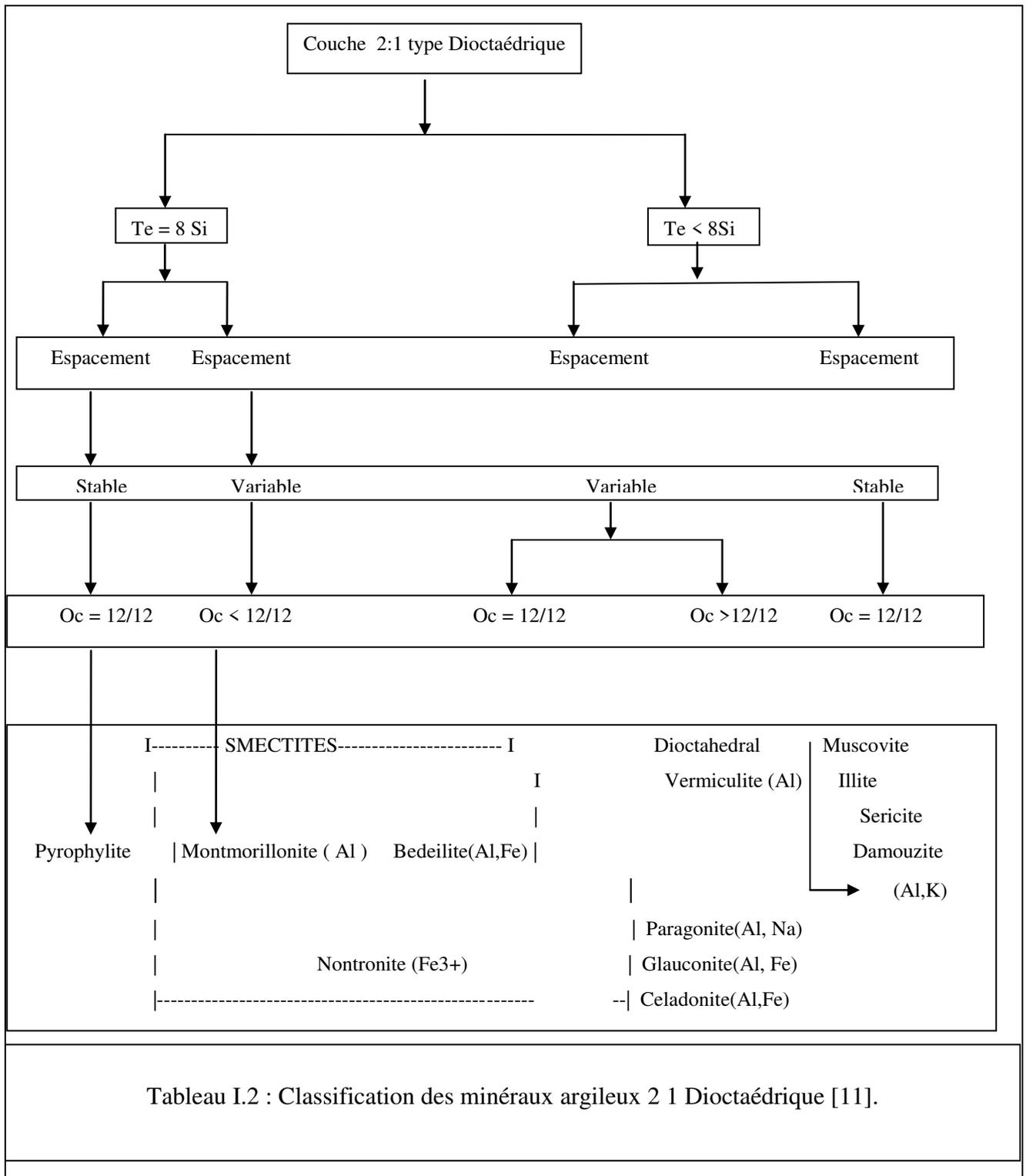


Tableau 1.1: Classification des minéraux argileux. [1.1]



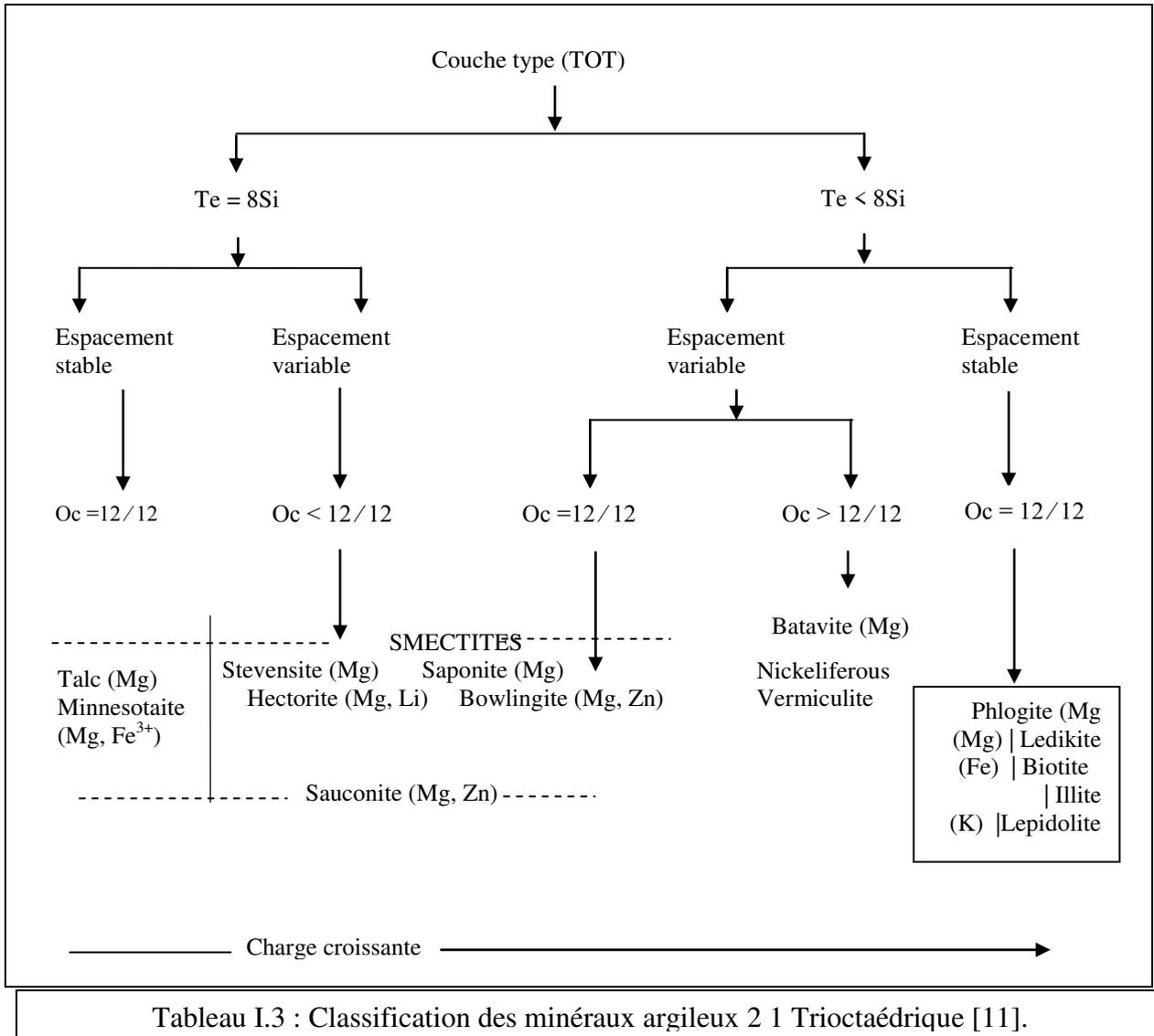


Tableau I.3 : Classification des minéraux argileux 2 1 Trioctaédrique [11].

I.2.2. Surface spécifique

La surface spécifique est une caractéristique des grains solides. C'est l'aire de la surface totale du matériau par unité de masse (m²/g). Elle est intimement liée à la taille des particules de la poudre (Fig. I.3). Elle augmente avec la diminution de la taille de grains et elle est mesurée par différentes méthodes [12]. Elle est obtenue à partir de la distribution de la taille des grains d'une poudre.

- Méthode d'absorption
- Méthode de perméabilité au gaz :

La figure I. 4 présente l'évolution de la taille des grains en relation avec la surface spécifique. Le tableau I. 4 rassemble certaines valeurs des surfaces spécifiques de quelques Kaolins et Halloysites.

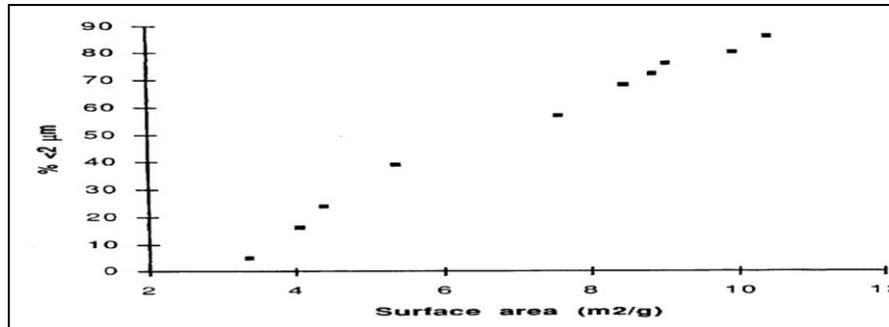


Fig.: I.3 : évolution de la taille des grains en relation avec la surface

Surface area (m ² /g)	
SPS (paper coating clay)*	13
Superclay F (paper coating clay)*	10
Filler M (paper coating clay)*	8
Pugu 'soft' (Kaolin) : Tanzania	10
Pugu 'hard' (Kaolin) : Tanzania	22
MUR 9 (halloysite) : Kenya	17
ELD 2 (halloysite) : Kenya	28

*Kaolin produced by ECC International Ltd

II. Méthodes et moyens d'investigation

II.1 méthode de diffraction des rayons X (XRD)

Les rayons X furent découverts par Roentgen [13] en 1885. Le physicien Van-Laue prouva expérimentalement leur nature ondulatoire. La méthode utilisée pour produire ces rayonnements est la décélération brusque d'un faisceau d'électrons. Ce rayonnement de nature électromagnétique peut être diffracté par le réseau cristallin lorsque les distances réticulaires de ses plans sont du même ordre de grandeur que la longueur d'onde de ces rayonnements. La méthode utilisée pour produire ces rayonnements consiste à décélérer brusquement un faisceau produit par effet Joule, d'un filament de du tungstène, qui constitue la cathode. Ce faisceau ainsi produit est dirigé vers une anticathode en métal. Du fait de cette décélération brusque du faisceau, on obtient : un fond continu. Si la différence de potentiel entre cathode et anticathode est suffisamment élevée; l'onde émise ne contient que des longueurs d'ondes spécifiques formant un spectre de raies indépendant de la nature de l'anticathode.

II.1.1 Loi de Bragg :

Le cristal est formé d'une squelette appelée réseau de Bravais constitué d'un ensemble de nœuds distribués de manière périodique dans les trois directions de l'espace. Ces nœuds forment un ensemble de familles de plans réticulaires. Chaque famille est constituée d'un ensemble de plans parallèles ayant comme caractéristiques une équidistance (d) et une orientation (θ) bien définies. Le faisceau de rayon X monochromatique de longueur d'onde λ tombe sur un ensemble de plans réticulaires ayant une équidistance (d) avec une incidence (θ). Les rayons du faisceau supposés parallèles entre eux (Fig. II. 1).

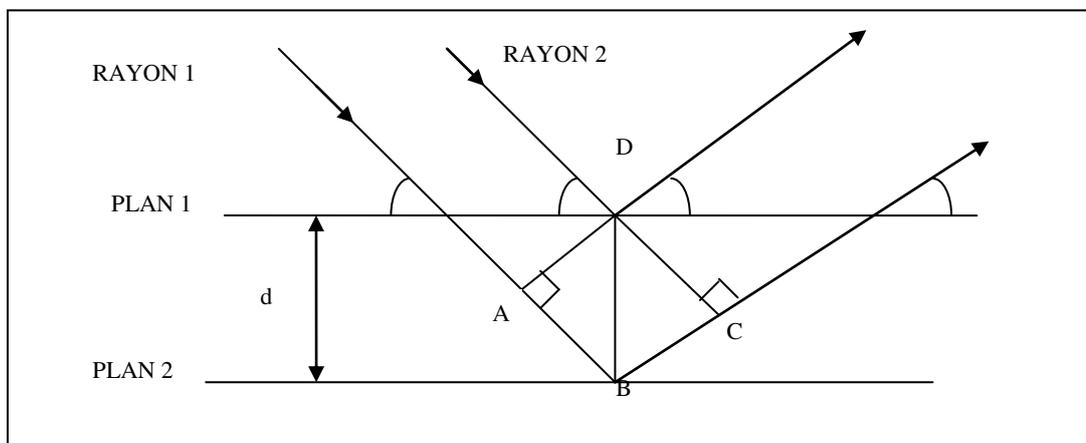


Fig. II.1 : de diffraction de deux faisceaux de rayon X sur deux plans parallèles

Les ondes diffractées interfèrent entre elles soit de manière constructive et l'intensité des rayons diffractés est maximale soit de manière destructive avec une intensité diffractée nulle. Si la différence de marche ΔX est un nombre entier de longueurs d'ondes l'interférence est constructive :

$$\Delta X = 2 d \sin(\theta) = n \lambda \text{ avec } n : \text{ordre de diffraction.}$$

Tout cristal a un ensemble de distances inter réticulaires propre. Donc, il n'apparaît qu'un nombre distinct de pics de diffraction dans le diffractogramme. Ce dernier reconstitue les empreintes digitales du cristal et permet donc son identification.

II.1.2. Diffractomètre :

Le diffractomètre est composé de quatre éléments essentiels : la source des rayons X , le goniomètre; le monochromateur et le détecteur. La mesure d'un plus grand nombre de réflexions pour déterminer les structures cristallines (Fig. II. 2).

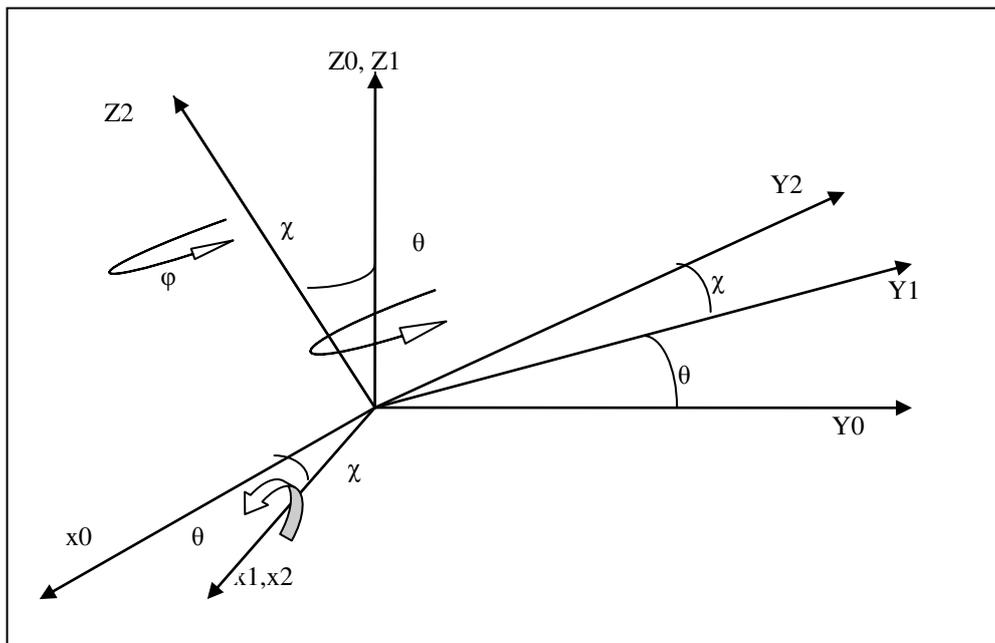


Fig. II. 2 : Différentes rotations du goniomètre selon les trois angles d'Euler

L'échantillon est placé au centre du goniomètre. Le balayage le plus souvent utilisé est le balayage $(\theta - 2\theta)$: Lorsque l'échantillon tourne de (θ) avec une certaine vitesse (v) , le détecteur tournera de (2θ) avec une vitesse deux fois plus grande (Fig. II. 3).

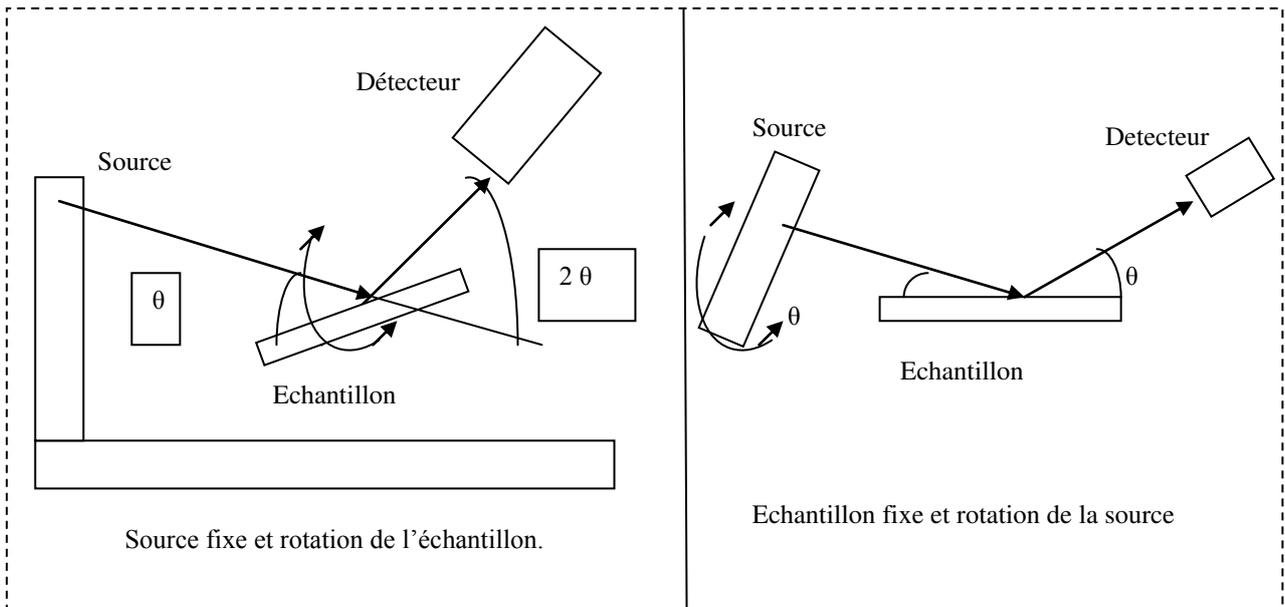


Fig. II. 3 : Variation de la position du détecteur avec l'angle d'incidence

II.1.3.

Monochromateur et détecteur :

II131 : Monochromateur

Le faisceau de rayons X est produit par une source poly chromatique. Le monochromateur est un monocristal irradié par un faisceau de rayons X suivant une incidence (θ) correspondant à une réflexion de Bragg sélective ayant un facteur de structure élevé.

Le monochromateur est choisit de manière à ce qu'il présente :

- Une capacité de sélection des longueurs d'onde variable.
- Une largeur de la bande passante $\Delta\theta/\theta$ qui correspond au FWHM.
- Géométrie du faisceau monochromatique focalisé ou large avec des rayons parallèles.

II.1.3.2 Détecteur

Le principe du détecteur est basé sur l'effet produit par le rayonnement de rayons X sur le milieu de mesure. La mesure se fait généralement sur la perte d'énergie du rayonnement par absorption, par effet photoélectrique ou par effet Compton. La sensibilité à l'un de ces effets ou à un autre, détermine le type de détecteur. Le détecteur est limité par un taux maximal de comptage des photons. Il détecte tous les photons à l'exception des photons ayant un niveau d'énergie inférieur à un certain seuil.

Il existe plusieurs types de détecteurs :

- Détecteurs à émulsion photographique : Ce sont des films ou des plaques sensibilisés par l'impact des rayons X.

- Détecteurs à ionisation de gaz.

L'agent de détection est un gaz (Argon) contenu dans une enceinte peu absorbante permettant le passage des photons.

Il existe d'autres détecteurs comme les détecteur à scintillation, à semi-conducteur dont le principe est basé sur l'effet photoélectrique et les détecteurs sensibles à la position qui permettent la mesure simultanée des intensités prises à différents points de l'espace.

II.1.4. Diffractogramme et analyse des données

II.1.4.1. Diffractogramme

Le diffractogramme est le tracé de la courbe de l'intensité de courant en coup en fonction de l'angle de rotation. A titre d'exemple, la figure II.4 présente un diffractogramme de la kaolinite de Georgia.

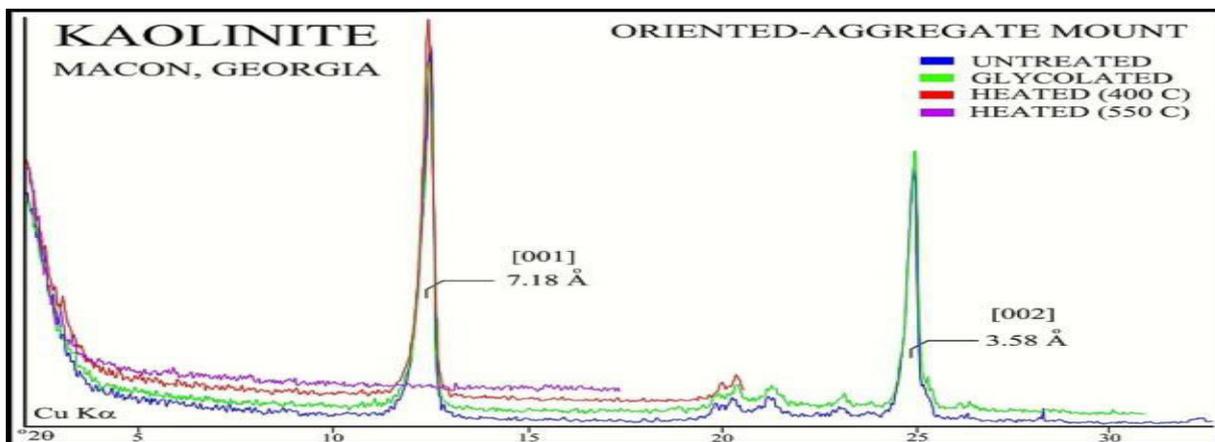


Fig. II.4 : Diagramme de diffraction du kaolin de Georgia [14].

II.1.4.2. Préparation de l'échantillon

Généralement, les échantillons à caractériser par diffraction des rayons X (DRX) sont sous forme de poudre. La préparation des échantillons nécessite la prise en compte de certains paramètres importants [15] :

- Taille des grains de la poudre

La poudre doit être très fine pour que les très petits cristaux soient orientés dans toutes les directions. Notant qu'un broyage à sec très fin et de longue durée peut détruire la cristallinité de l'échantillon [16].

- Conditions de mesure :

Lors de la mesure, la surface extérieure de l'échantillon doit être dans le plan de diffraction. Si ce n'est pas le cas on va avoir des erreurs sur les positions de réflexion.

- Il faut vérifier le montage du diffractomètre, le zéro et le couplage ($\theta - 2\theta$).

II.1.4.3. Analyse des données

Une fois la courbe $f(\theta)$ est acquise, certaines corrections doivent être apportés à cette dernière par :

- élimination du pic $K\alpha_2$ du doublet $K\alpha_1, K\alpha_2$
- suppression du fond continu (background).
- lissage de la courbe.

La courbe ainsi corrigée est comparée par logiciel à des courbes de références entreposées dans une base de données telle que la base PF2.

On peut également utiliser la méthode traditionnelle de Hanawalt [17]. Elle consiste à identifier les trois premières raies les plus intenses d'une phase donnée puis ensuite terminer l'identification des pics restants en utilisant les cartes JCPDJ –I CDD.

II.1.5. Paramètres influençant la mesure par DRX :

II.1.51 Cristallinité et ordre désordre des kaolins

II.1.5.1.1. Origine du désordre dans les kaolins

La diffraction de la kaolinite ou de l'un de ses poly types ne se présente pas de la même manière. Pour les kaolins ordonnés, les pics sont nombreux et étroits. Ils ont des intensités relativement élevées. Les kaolins désordonnés ont des pics moins nombreux, plus larges avec de faibles intensités. L'ordre et le désordre dans les kaolins sont liés aux défauts de structure. Le désordre structural dans les argiles a de diverses origines :

Désordre dû aux effets mécaniques où la structure des kaolins résiste faiblement aux agressions mécaniques.

Désordre dû aux effets thermiques, où la température provoque le mouvement des atomes du cristal.

Désordre de la distribution des cations

Désordre dû aux défauts d'empilement des couches.

Notons que ce dernier, est le plus commun dans les kaolins [18]. D'autres types de désordres apparaissent du fait de la présence d'impuretés souvent sont les métaux (Fe_3^{++} , Mg_2^+ , Ca_2^+) qui s'intercalent entre les couches ou se substituent aux cations (Al_3^+ , Si_4^+).

Des études par simulation des défauts de structure sont faites et comparés aux diffractogrammes réels du kaolin [19, 20]. D'après A. S. Bookin, les couches successives d'une kaolinite idéale sont

décalées l'une de l'autre par une translation de $\pm a/3$ donnant une cellule monoclinique. Pour l'obtention de la Dickite idéale, les couches successives subissent une rotation de $\pm 120^\circ$ l'une par rapport à l'autre de manière à ce que le site vacant supposé en B alterne de cette position à la position C d'une façon régulière d'une couche à l'autre. La périodicité à deux couches de la Nacrite provient d'une rotation de $\pm 60^\circ$ entre deux couches successives. Un modèle à quatre couches est proposé par G. Artioli [21]. Les couches 1 :1 et leurs énantiomorphes sont stockés de manière aléatoire selon la direction de l'axe (C). Ce modèle donne une énergie minimale (état stable) pour la kaolinite à cellule triclinique.

Pour évaluer l'indice de cristallinité à partir de l'enregistrement des courbes de diffraction des différentes kaolinites, on utilise le plus souvent la formule semi-empirique de Bates et Hinckley [22].

La cristallinité est sensible à trois paramètres essentiels :

Le broyage à sec.

L'existence d'impuretés métalliques qui se substituent aux cations Al ou Si

Les traitements thermiques que subissent les kaolins.

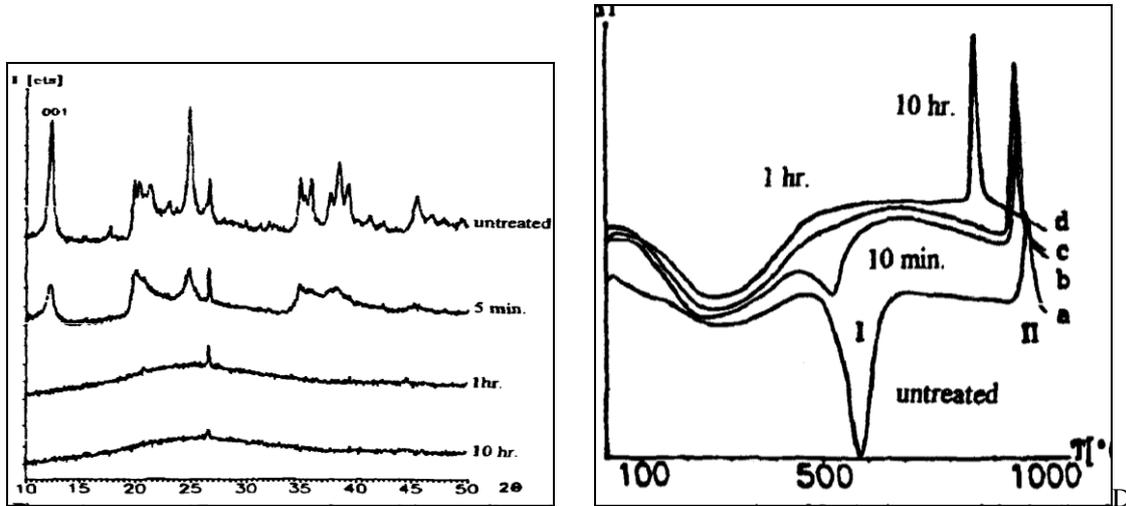
A) Broyage à sec.

L'étude de l'influence du broyage à sec sur la cristallinité des kaolins est faite par H. Kodama et all. [23]. Elle montre la variation de la cristallinité avec le temps de broyage. C'est une étude réalisée par DRX sur des échantillons ayant subi plusieurs durées de broyage. Elle montre la diminution progressive de la cristallinité avec la durée de broyage. Après un traitement de 96H, les réflexions de base disparaissent complètement (Fig. II. 5).. E. Kristof et all. [24] ont abouti au même résultat sur le kaolin de Tchécoslovaquie pour des temps de broyage de 5 et 70 min Ormby et all. [25] montrent que la cristallinité augmente avec la diminution de la taille des grains du même échantillon. Les résultats de W. M. Bundy et all. confirment aussi cette tendance [26].

B) Effet des impuretés métalliques :

La plupart des propriétés thermiques, chimiques ou physiques des argiles sont influencés par la présence et la nature d'impuretés métalliques. Le fer est l'impureté la plus répandue dans les kaolinites. Il peut se être partie intégrante de la structure donc, il occupe un site octaédrique par substitution à un atome d'aluminium ou tétraédrique à un atome de silicium (Si). Il peut être également non structural dans des phases de structures séparées. Parmi les techniques d'extraction du fer des argiles, on cite : séparation magnétique [27], dissolution chimique par des acides ou des bases, et la spectroscopie EPR. P. Sengupta et all. [28], montre que les ions Fe^{3+} font partie intégrante de la structure du kaolin d'inde. Ils occupent des sites de symétrie orthorhombique

complète et des sites de symétrie orthorhombique partielle. Ils ont conclu que le fer présent dans les kaolins est beaucoup plus structural que non structural.



DRX du kaolin original et de la durée de broyage Indiquée dans la figure. (Radiation Cu)

Evolution des diagrammes d' ATD après broyage: a) Kaolin non traité, b) à 10 min., c) 1h. d) 10h. I) Pic endothermique majeur, II) Pic exothermique majeur.

Fig. II. 5 : variation de la cristallinité avec la durée de broyage [23].

Désordre cristallin

a- Le désordre cristallin est classé en deux types. Le premier est dû aux déformations induites par les défauts à longue distance dans le cristal : défauts d'empilement ou de structure à l'intérieur des couches de la kaolinite. De tels défauts conduisent à une modification des courbes EPR et sont également décelables par XRD.

Le second type de désordre provient du fait que dans la structure des kaolinites, il peut y avoir des ions de substitution hétéro valent, des ions interstitiels, des lacunes ou autres défauts électroniques. Les défauts qui influencent les champs cristallins au niveau des positions Fe^{3+} ne sont pas toujours décelables par DRX.

b- La kaolinite est diamagnétique est l'interaction 'spin spin' entre dipôles magnétiques influence peu sur l'élargissement des lignes EPR lorsque la concentration des impuretés paramagnétiques est faible. Dans le cas contraire il y a renforcement de l'élargissement.

D'après J. M. Gaite et all. [29] la présence de défauts tels que Fe^{3+} modifie le champ cristallin à leur niveau. Il définit un indice sans dimension et indépendant de l'orientation préférentielle des

particules. Il permet la détermination des désordres à longue distance : les défauts d'empilement et les défauts locaux ayant un rapport avec les défauts ponctuels.

A. J. Herbillon et all. [30] a utilisé deux méthodes pour la détermination de la présence et la nature du fer contenu dans les kaolins. Ce sont la méthode EPR et la méthode de dissolution au moyen des acides. La première méthode montre que l'intégration des bandes de résonance, obtenues par EPR : $g \sim 4$, permet l'estimation semi quantitative du fer structural. L'étude des sols tropicaux à kaolinite, conclue que ces sols ont une faible cristallinité et un spectre EPR ayant des bandes de résonance $g \sim 4$ fortes avec un faible et étroit doublet $g \sim 2$. La seconde méthode montre l'existence du fer structural dans les différentes kaolinites. Ce dernier se dissout par attaque acide, à la même vitesse que l'aluminium (Al) et du fer résistant qui reste dans le résidu (Fig. II.6)

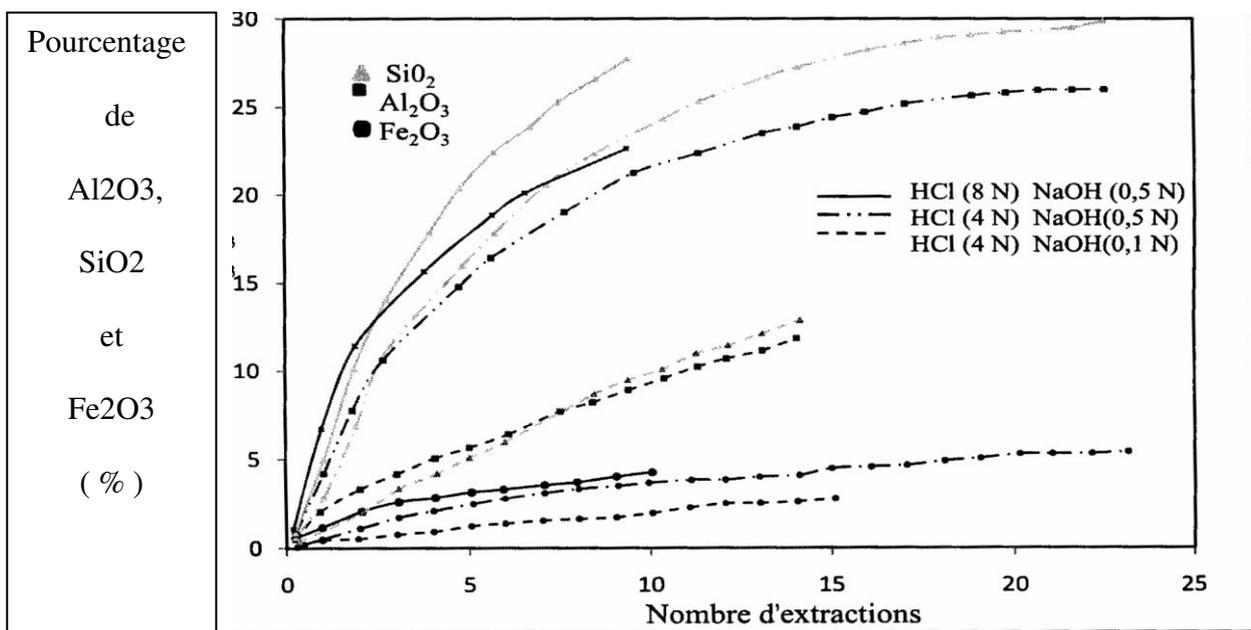


Fig. II. 6 : dissolution de Fe₂O₃, Al₂O₃ et SiO₂ selon la méthode SEGALLEN [31].

II.2 Identification des minéraux dans les kaolins par XRD

II.2.1 Introduction:

La diffraction des rayons X est un moyen puissant d'identification des minéraux argileux. C'est le moyen d'investigation le plus utilisé.

La structure hexagonale confère aux argiles une structure en couches orientée (90°/axe C). Les argiles sont caractérisées par la distance séparant deux couches successives. A titre d'exemple, la kaolinite a une distance de base de 7Å°.

Le tableau II.4 rassemble les distances de base de certains groupes d'argiles. Cette distance caractéristique permet l'identification des minéraux argileux présents dans l'échantillon. Cependant, la complexité vient du fait de la multiplicité des ordres de réflexions. On a souvent des interférences entre les pics du premier ordre d'un élément donné et les pics correspondant aux réflexions d'ordre inférieurs d'autres éléments. Lorsque la kaolinite est présente simultanément avec le chlorite, le pic de la réflexion du premier ordre de la kaolinite (7 A°) avec celui du deuxième ordre du chlorite.

Minerals	Major d-spacings (Å)	Minerals	Major d-spacings (Å)
Kaolinite	7.15, 3.57, 2.38	Aragonite	3.40, 1.98, 3.27
Halloysite (hydrated)	10.7–10	Anatase	3.51, 1.89, 2.38
Métahalloysite	7.6, 4.4, 3.4	Rutile	3.26, 1.69, 2.49
Muscovite	10.0, 5.0, 3.33	Gypsum	7.56, 3.06, 4.27
Biotite	10.4, 3.32	Feldspar	3.18 – 3.24
Vermiculite†	14.4, 7.18, 4.79, 3.60	Amphiboles	8.40 – 8.48
Chlorite	14.3, 7.18, 4.79, 3.59, 2.87, 2.39	Gibbsite	4.85, 4.37, 2.39
Montmorillonite†	18.0, 9.0, 4.49	Goethite	4.18, 2.45, 2.70
Quartz	3.34, 4.26, 1.82	Hématite	2.69, 2.59, 1.69
Dolomite	2.88, 2.19, 1.80	Ilménite	2.74, 1.72, 2.54
Calcite	3.04, 2.29, 2.10		

Tableau II.1 : les principaux pics de diffraction de certaines argiles [32].

Le tableau II.1 présente les différents ordres de réflexion de certaines argiles. Les pics de réflexion de base des argiles correspondent à : $d = 7\text{A}^\circ$, $d = 10\text{A}^\circ$ et $d = 14\text{A}^\circ$. Ils caractérisent des types de couches particuliers. Il y a une ambiguïté pour leur interprétation.

On peut dissiper les ambiguïtés dans leur interprétation par :

A- La connaissance de la séquence des intensités des réflexions de base.

B- l'utilisation des techniques auxiliaires telles que les propriétés thermiques et chimiques caractéristiques de ces minéraux argileux en conjonction avec les observations par XRD.

Les techniques couramment utilisées sont :

* l'intercalation des minéraux argileux par des molécules organiques formant avec le minéral hôte un complexe. Celui-ci entraîne une expansion de la distance de base inter couche de ce dernier. Par conséquent, le pic de la réflexion du premier ordre se déplace vers les petits angles. Les produits organiques généralement utilisés sont: l'éthylène glycol ou la glycérine, le N - méthylformamides, l'hydrazine, et le DMSO.

A. Benhaj Amara et all. [33] ont étudié l'intercalation de la Nacrite par du diméthylsulfoxyde (DMSO) et du N-méthyl-acétamide (NMA). Cette étude montre que l'intercalation de ces

molécules entre les couches de la Nacrite augmente la distance inter-couches. Il y a une translation inter-feuillets : $t_{12} = -0.385 \mathbf{a} + 0.335 \mathbf{b}$ pour le DMSO. La translation a pour conséquence de ramener le site octaédrique d'une couche au-dessus du site tétraédrique à la couche suivante pour occuper l'espace entre ces deux sites. Cela provoque la diminution du domaine de cohérence des réflexions aussi bien dans les couches elles-mêmes, que dans la direction perpendiculaire ($d_{002} = 11.19 \text{ \AA}$) qui correspond à un clivage des particules au cours de l'intercalation.

Un résultat similaire est établi, par Bookin et al. [19]. Pour la Dickite, et un schéma d'intercalation de la kaolinite, par Thompson et Bookin et al. Pour la molécule NMA en plus de la translation t_y il apparaît une variation de la translation t_x suivant la direction (OX). Le résultat est similaire en utilisant de l'hydrazine, du Formamide et du N méthylformamides comme agents complexant. G. J. Churchman et al. [34] ont étudié l'intercalation de l'halloysite et /ou riches en kaolinite par des Formamides, de l'acétate de potassium et de l'hydrazine. Un traitement par les deux premiers agents intercalant suivi d'un lavage à l'eau ou à l'eau additionnée de glycérine pour l'hydrazine permet l'expansion complète de l'halloysite contenue dans l'échantillon de manière à ce que son pic situé à 7.2 \AA se déplace complètement vers la position (10.1 \AA) ou il maintient cet état. Alors que le kaolin ne subit aucun déplacement. Chacune de ces méthodes ne permet de donner une estimation acceptable de la proportion de l'halloysite contenu dans le mélange kaolin-halloysite. L'auteur mentionne que les deux premières méthodes sous-estiment la proportion de l'halloysite relativement à la méthode utilisant l'hydrazine. Il explique ce fait par la présence de kaolinite désordonnée qui, comme l'halloysite, maintiennent leur état hydraté après lavage de l'hydrazine à l'eau.

Lorsque la kaolinite est intercalée par l'hydrazine, son pic de base situé à (7.14 \AA) se déplace vers (10.4 \AA) [35]. Ceci est confirmé par Weiss [36] et al., Wada et al. [37], Johnston et al. [38] et Gabor et al. [39]. L'intercalation à l'hydrazine est complète après 1h de traitement, indépendamment de la méthode utilisée lors de la préparation. Les complexes obtenus montrent un pic (001) intense et de faibles pics pour les ordres inférieurs avec $l = 2n+1$. L'auteur remarque l'absence d'une orientation complète indiquée par la présence de pics qui ne sont pas des pics de base avec $l = 0$ (020,130, et 060). Ceci laisse à penser que les paramètres de maille a et b des complexes sont similaires à ceux de la kaolinite non intercalée. L'excès d'hydrazine probablement cause une large bande centrée à $2\theta = 26^\circ$.

La désintercalation thermique après chauffage à 40°C , montre que la bande centrée à $2\theta = 26^\circ$ devient moins intense avec la persistance de deux bandes à $2\theta = 22^\circ$ et 25° . Elles sont attribuées aux oxyhydroxides pauvres en Si et riches en Al. Les résultats, obtenus par DRX HT, montrent que la

perte totale des molécules hôtes s'effectue entre 200°C et 300°C. Churchman et al. [40] ont utilisé l'intercalation par les Formamides pour différencier entre la kaolinite et l'halloysite présentes dans l'argile. L'immersion de l'échantillon dans une solution de Formamides pendant une durée inférieure à une heure permet l'expansion complète de la halloysite alors que la kaolinite nécessite une durée supérieure à 4H. Notons ce test n'est valable que pour l'halloysite n'ayant pas subi de traitement thermique à 110°C.

M. L. Jackson et F. H. Abdelkader [41] ont obtenu une expansion complète des kaolinites fines de type IV. Ces dernières ne subissent pas d'expansion ou uniquement une expansion incomplète lors du broyage avec du cscl puis intercalées mélange par l'hydrazine à 65°C pendant un jour, au DMSO à 90°C pendant toute la nuit. Ce traitement donne un déplacement du pic 7.2 A° vers la position 11.2A° et un rapport $[(I(11.2) + I(7.2)) / I(7.2)]$ très proche de l'unité. I est l'intensité du pic après traitement.

S. Hillier et P. C. Ryan [42] ont étudié l'intercalation de l'halloysite bien cristallisée avec de l'éthylène glycol. Ils confirment l'observation de Mac Ewan spécifique à l'halloysite [43]. Elle consiste à ce que l'intensité du pic (7.2A°) diminue et du pic (3.58 A°) augmente, après traitement d'où la diminution du rapport $[I(7.2 A°) / I(3.58 A°)]$.

L'éthylène glycol déplace le pic (7.2 A°) à la position (10.9 A°) donnant une réflexion du 3^e ordre proche ou coïncide avec le pic (3.58 A°). Le tableau II. 5 montre la variation du déplacement de la position (7.2) correspondant à la réflexion de base du premier ordre de la kaolinite avec différents agents intercalant.

L'intercalation du N-méthylformamides et du DMSO à la kaolinite occasionne un grand désordre structural. Cependant, Octavian et Rouxhet [44] affirment que le DMSO ne détériore pas la configuration initiale. Pour lever cette contradiction. L. Hillier et al. [45] ont étudié par DRX, FTIR et MEB trois kaolinites : La kaolinite GB3 de Saint Austell Cornwall., la kaolinite de Macon count, Georgia et la kaolinite PK bien cristallisée de Tanganyika. Ces kaolinites ne retiennent pas le DMSO de la même manière. Dans le spectre FTIR, après le retrait du DMSO, une bande d'absorption apparaît à 3643 cm⁻¹, alors qu'aucune n'est observée pour les échantillons originaux. Cette absorption est très différente dans les spectres des échantillons PK pour lesquels le retrait du DMSO est dû au lavage ou même le chauffage à 100°C. Après retrait du DMSO par chauffage à 250 °C, le spectre est similaire à celui de la kaolinite originale. Pour les échantillons GB3 et G1. Le changement apporté par le lavage ou le chauffage à 100°C est très petit, alors qu'après chauffage à 250°C, les deux kaolinites reprennent leur structure originale.

Molécules organiques: les nombres sont des moments dipolaires (en Debye).	Complexe avec la kaolinite	Complexe avec la kaolinite hydratée (8.4A°)	Distance "d" du pic (001) de l'hydrate: complexe organique.
Diméthylsulfoxyde 4.3° 3.96°	Oui	Oui	11.6 A°
Formamide 3.71°	Oui	Oui	10.3 A°
N-méthylformamides 3.83°	Oui	Oui	10.9 A°
Hydrazine-hydrate 1.19° 1.75°	Oui	Oui	9.4 A°
Ethylène glycol	Non	Oui	11.0 A°
Glycérol	Non	Oui	10.8 A°
1.1-Diméthylhydrazine	Non	Oui	10.8-11 A°
Pyridine 2.19°	Non	Oui	11.8 A°
Water 1.84°	Non	Non	-
Formaldéhyde (37 aqueous soln.) 2.33°	Non	Non	- 10.1 A°
Acétaldéhyde 2.69°	Non	Oui	
Propanaldéhyde 2.52	Non	Non	
Benzaldéhyde	Non	Non	
Formic Acid 1.41	Non	Non	
Acetic acid 1.74	Non	Non	

If an intercalate was formed with the 8.4 A: an hydrated kaolinite, d (001) is listed.
 Ordered complex
 Results from ir data only
 Will enter only by replacement as is done for halloysite
 Olejrak et all. (1970)
 Lange (1967)
 Weast (1986) (values of molecules in gas phase)

Tableau II.2 : Effet des différents agents intercalant sur la kaolinite [119]

II.2.2 Microscopie électronique :

II.2.1 Introduction

Le microscope est un puissant instrument utilisé pour étudier la microstructure des matériaux et des poudres. La microscopie à haute résolution permet l'observation des détails riches de renseignements [46].

La microscopie électronique est utilisée pour l'identification des différentes phases dans les argiles. Les Halloysites peuvent avoir une forme tubulaire, arrondie, ou sous forme de sphérules. La kaolinite a souvent une forme plate ou hexagonale. Elle donne également, un aperçu sur le relief et la rugosité de la surface de l'échantillon, la taille des grains, leur orientation et leur distribution. L'utilisation de l'imagerie par électrons rétrodiffusés permet de discriminer les éléments selon leur nombre atomique Z.

La microscopie électronique est également être utilisée pour la détermination quantitative des éléments chimiques et les oxydes. Par conséquent, deux méthodes sont utilisées : La spectrométrie à dispersion de longueurs d'onde (WDS) et à dispersion d'énergie (EDS). Les deux méthodes utilisent les photons libérés par l'échantillon bombardé par le faisceau d'électron de grande énergie. Ce dernier est capable d'exciter les électrons des couches profondes de l'atome et de libérer par la suite des photons X par désexcitation de l'atome. L'énergie de transition de l'électron des couches profondes communiquée au photon est une caractéristique de l'atome bombardé. Le spectre obtenu: $I = f(\lambda)$ ou $I = f(E)$, I est l'intensité ou le nombre de photons détectés, λ est la longueur d'onde et E est l'énergie. Ces deux derniers sont reliés par la relation $E = hc/\lambda$. Le pourcentage massique de chaque élément présent est déterminé quantitativement par des logiciels appropriés.

II.2.2. Microscopie électronique à balayage

Le principe du microscope électronique à balayage est basé sur balayage de la surface du substrat par un faisceau d'électrons focalisé. L'acquisition de l'image passe par trois étapes fondamentales : La formation du faisceau, la focalisation de ce faisceau sur la surface de l'échantillon et enfin le processus de balayage et de visualisation de l'image.

A- Formation du faisceau

La production des électrons est obtenue de deux manières différentes :

- Le filament de tungstène est chauffé par effet joule sous une haute tension. Les électrons émis sont dirigés vers une grille métallique portée à un potentiel positif. Les électrons sont accélérés par une source à effet de champ.

B- Focalisation du faisceau sur l'échantillon

Le faisceau d'électrons est focalisé par des lentilles magnétiques convergentes. Ces lentilles sont appelées Welhnelt. Elles sont mises avec le filament source sous haute tension par rapport à l'anode accélératrice. Cette tension constitue l'énergie primaire du faisceau. Un système de stigmatiseurs et de déflectrices corrige la symétrie de révolution du faisceau. Ce dernier passe ensuite à travers un système de balayage.

C- Processus de balayage et de visualisation de l'image

Il y a un large domaine de variation de la fréquence de balayage. Le nombre de lignes de balayage peut être ajusté de 100 à 2500. Le faisceau d'électrons passe par un diaphragme permettant la sélection d'une partie de l'image à agrandir. Une lentille appelée objectif donne l'image du 'cross over' sur la surface de l'échantillon (Fig II.1). La réponse de l'échantillon à l'attaque du faisceau se caractérise par la production d'un grand nombre de faisceaux (Fig. II. 2). Le faisceau d'électrons rétrodiffusés et le faisceau d'électrons secondaires, le faisceau d'électrons Auger, les photons d'énergie correspondant aux rayons X et les photons d'énergie correspondant à l'UV visible. Chacun de ces faisceaux peut être utilisé pour l'acquisition d'une image porteuse d'informations spécifiques. Dans le microscope électronique à balayage on utilise les faisceaux à électrons rétrodiffusés et secondaires en proportions variables. Les faisceaux utilisés sont captés par un détecteur. Il y aura autant de détecteurs que de faisceaux utilisés. Le détecteur fournit un signal, éventuellement amplifié puis appliqué à un oscilloscope.

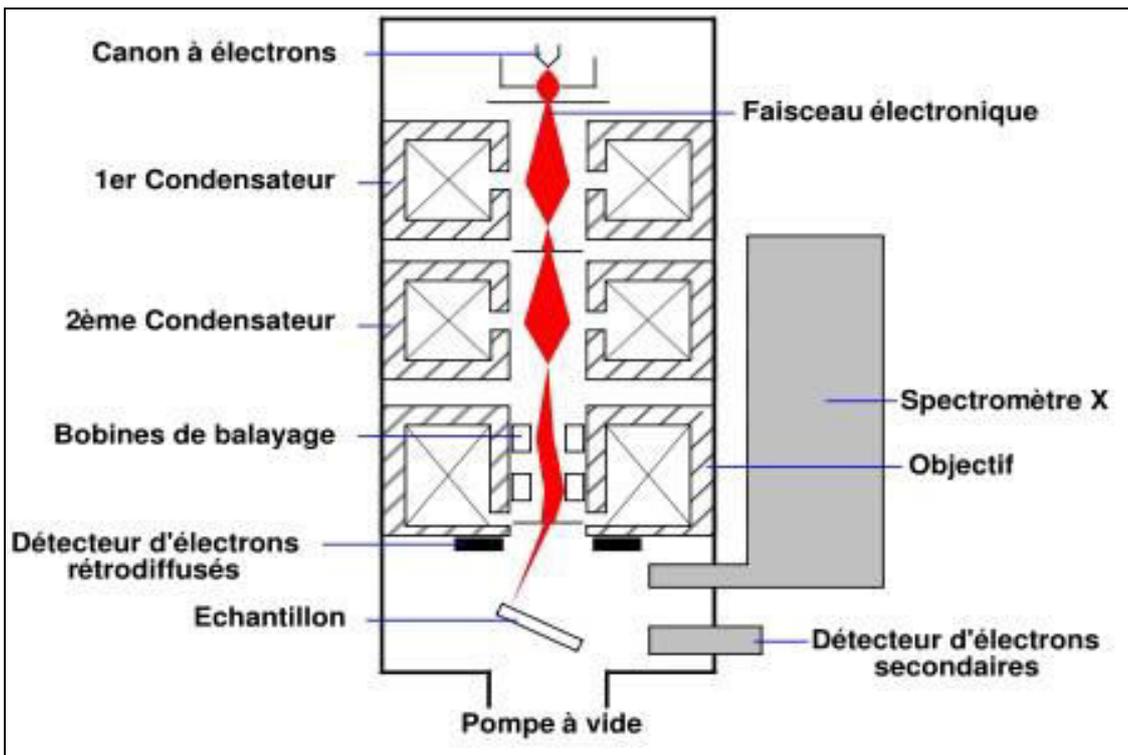


Fig. II.1 : Schéma de principe du fonctionnement du microscope électronique. [47]

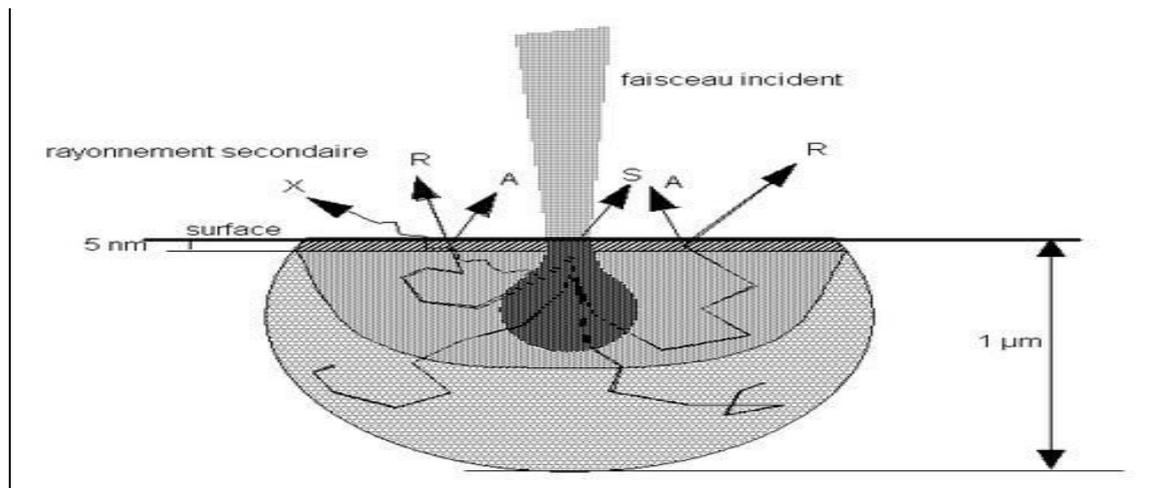


Fig. II.2 : Schéma de la pénétration du faisceau primaire d'électrons dans l'échantillon, X : Rayons X ; R : électrons rétrodiffusés ; A : Rayonnement Auger ; S : électrons secondaires

II.2.3. Détermination de la composition chimique du kaolin fritte à 1400°C

Le MEB, muni de l'EDS, permet une analyse qualitative très rapide et une analyse quantitative. Cette dernière aussi bonne lorsqu'il n'y a pas de superposition des pics de réflexion du premier ordre avec des pics d'ordre inférieur des autres éléments. Le matériau doit obéir à un certain nombre d'exigences :

- Il doit être conducteur pour faciliter l'écoulement des charges.
- La raie caractéristique du dépôt ne doit pas gêner l'observation de la raie de l'échantillon et la couche fine déposée ne doit pas absorber les photons X de faible énergie.
- Il doit être bien poli pour éviter les effets de reliefs.

Identification des éléments chimiques

L'identification des éléments chimiques s'effectue par un logiciel de base de données. La réflexion de l'opérateur est toujours nécessaire.

II.2.4. Calcul des concentrations

Une fois les éléments présents dans l'échantillon sont identifiés, tous les paramètres nécessaires au calcul des concentrations sont introduits dans le logiciel. L'omission d'un élément non détecté en mode auto du MEB, entraîne son élimination dans le calcul de la concentration.

- Il est préférable de soustraire les pics dus aux instruments avant de procéder à l'identification des éléments. Il faut également enlever le fond continu (Bremsstrahlung). Le calcul des concentrations nécessite la connaissance des intensités des raies des éléments analysés. Dans le cas où la raie

appartient à deux ou plusieurs éléments, on a recours à la méthode de déconvolution par des courbes de GAUSS ou par le diffractogramme d'éléments standard. Cette méthode consiste à reconstruire la courbe expérimentale à partir de courbes de Gauss tout en essayant de minimiser la différence entre les deux. Le résultat est donné par le "Rapport K" : est le rapport entre l'intensité d'un élément inconnu à l'intensité de l'élément de référence.

En général, le rayonnement mesuré n'est pas égal au rayonnement émis, donc le calcul de la proportion massique est entachée d'erreurs. La méthode ZAF est l'une des méthodes les plus anciennes qui corrige les effets dus au nombre atomique Z, les effets de l'absorption et les effets de fluorescence entre différents éléments.

Exemple de calcul

1) Identification automatique des éléments :

Les éléments identifiés par l'analyse du spectre des rayons X sont : C(6) , O(8), Mg(2), Al(3), Si(4) , Fe (26), Cu (29).(Tableaux II.3 et II.4):

Energie (Kev)	Intensité (Counts)	Elément présent
0.270	213	C K α
0.521	1799	O K α
0.934	3868	Cu L α
1.258	1164	Mg K α
1.402	1619	Al K α
1.745	2686	Si K α
6.393	140	Fe K α
8.025	2631	Cu K α 1
8.890	349	Cu K β 1

Tableau II.3 : Eléments chimique identifiés par analyse du spectre de rayons X :

La méthode de déconvolution donne :

Refit Fe -K', Fe-K'' Refit C-K', Mg-K'' Filter fit Méthod Chi-Sqt=1.60 Standarless Analysis				
Elément	Relative	Error	Net	Error
	K-ratio	(1-sigma)	Counts	(1-Sigma)
C -K	-	-	821	+/- 26
O-K	-	-	6209	+/-85
Cu- L	-	-	16282	+/-149
Mg-K	0.05086	+/- 0.00085	4078	+/-68
Al-K	0.07128	+/- 0.00167	6004	+/-141
Si-K	0.12726	+/- 0.00186	10127	+/-148
Fe-K	0.02285	+/- 0.00241	512	+/-54
Cu-K	0.72775	+/- 0.01422	10086	+/-197

Tableau II.4 : Résultats obtenus après déconvolution

Il y a des éléments pris en compte lors de l'identification par déconvolution mais ne figurent pas dans le calcul des concentrations. C'est le cas du C qui provient de la métallisation par du graphite et de l'O dont la concentration est obtenue par différence entre la somme des concentrations et 100 %.

II.2.5 Microscopie de la poudre de kaolin

M. D. R. Cruz montre les morphologies variées des kaolins et leurs polymorphes [48]. En général, les halloysites se présentent sous forme tubulaire et sphérique. La kaolinite a de diverses morphologies : grains plats pseudo hexagonaux et empilement en feuillets ou vermiculaire. Les grains de la Dickite ou ses empilements se présentent sous forme de blocs plus grands. La Nacrite présente des particules fines de forme hexagonale (Fig II.3A)

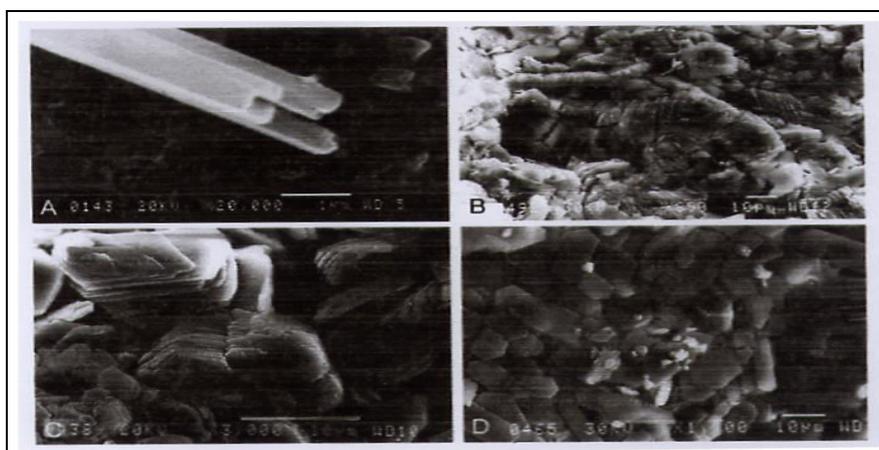


Fig II.3 A : Tubes de halloysite et grains de kaolinite et de ses polymorphes ayant diverses formes.[48]

A) Halloysite tubulaire dans les (roches sableuses de Gibraltar), B) kaolinite vermiculaire. C) Dickite en forme de blocs. D) particules plates et fines de Nacrite.

Fig II. 3B: Différence entre la structure à une couche de la kaolinite d'une part, et la structure à deux couches de la Dickite et de la Nacrite.

Frost et all. [49], montre également une variété de formes de grains et d'empilements de la kaolinite Birdwood (bien cristallisée). La Figure II.4 montre des empilements de grains de kaolinite avec des bords brisés des couches de kaolinite arrondis et des grains plats de forme pseudo hexagonale. La dernière image montre les bords brisés d'un grain plat et la distribution aléatoire de tailles de grain

M. C. Powers [50] a étudié par MEB des suspensions portées par les eaux de rivières de la Caroline du nord qui se composent essentiellement d'illite, de kaolin et de chlorite. Il a observé les différentes formes de grains: des grains plats de forme hexagonale, des tubes et des grains de forme

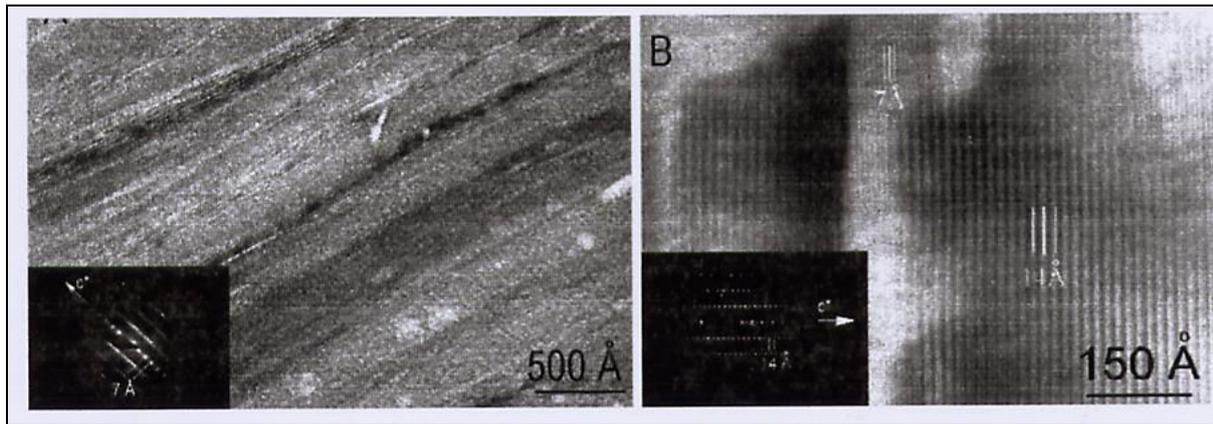


Fig II.3B: Structure à une couche de la kaolinite et à 2 couches de la Dickite et de la Nacrite [48]

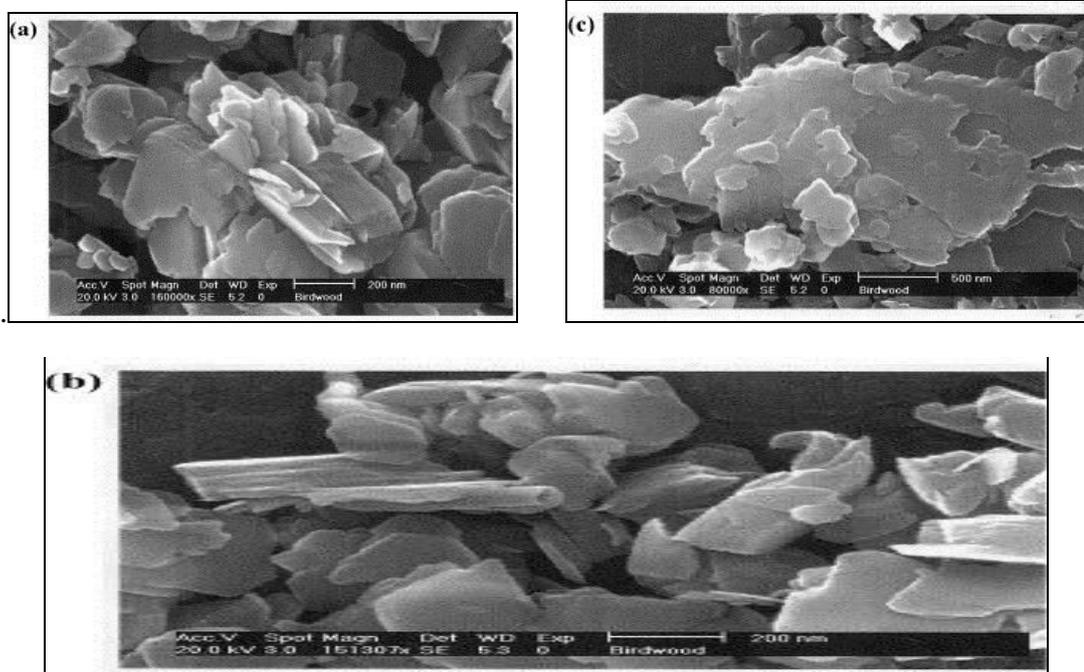


Fig .II 4 : Différentes formes des grains de kaolinite [49].

rectangulaire et irrégulière. L'auteur attribue les grains plats hexagonaux aux kaolins, les tubes à la halloysite et les argiles à base de magnésium et les grains de formes rectangulaires ou irrégulières à l'illite et aux chlorites .

R. L. Sloane [51] a étudié l'effet de l'interaction entre les hydroxydes de sodium et de calcium et la kaolinite. Il mentionne une dissolution extensive des bords des grains de la kaolinite.

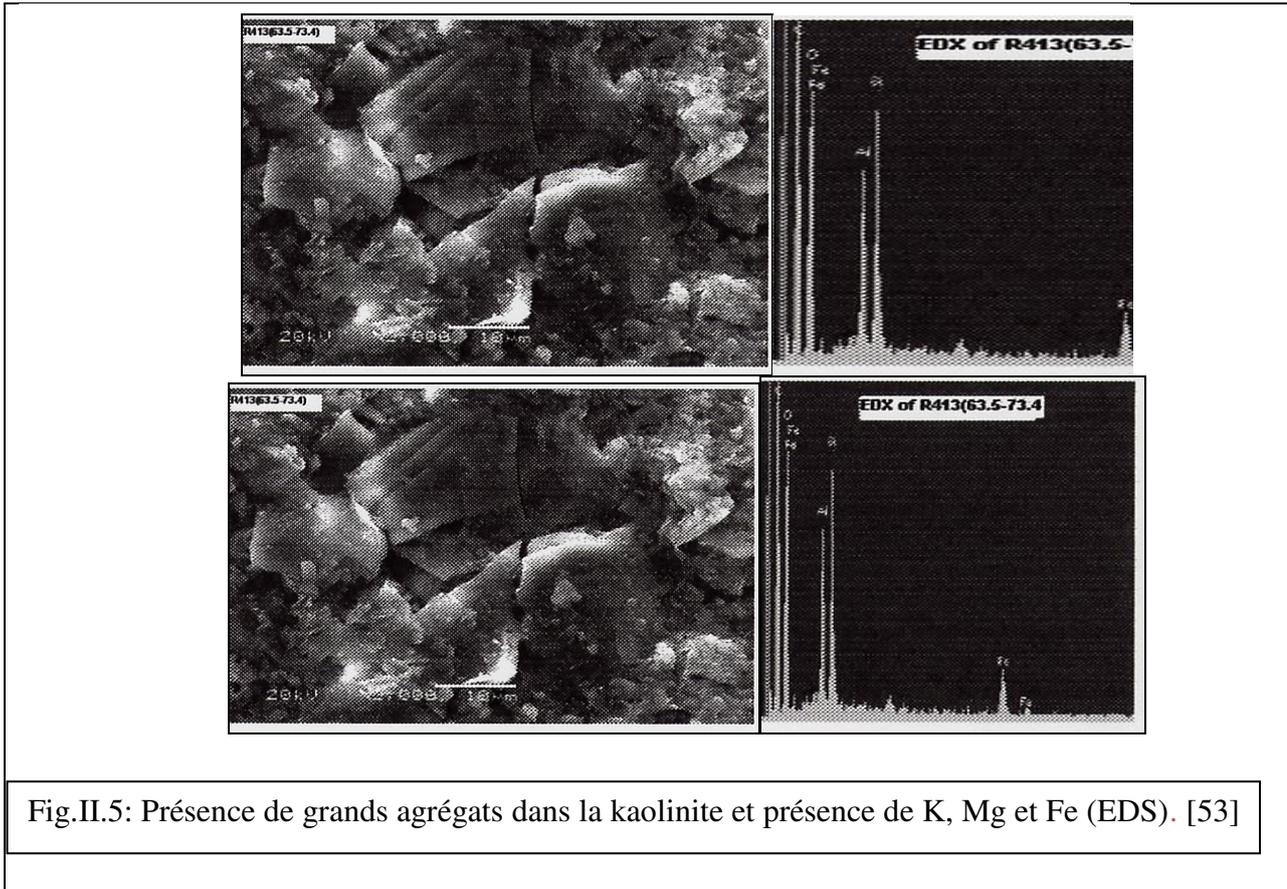
T. Sudo et H. Takahashi [52] ont étudié la morphologie particules de l'halloysite de différentes argiles Japonaises. Parmi les neufs échantillons de halloysite issus de différentes régions du Japon, ils ont noté la similarité de formes. Selon les propriétés communes, ils ont groupés ces argiles en trois catégories :

- Le premier groupe constitué de huit échantillons sur les neufs a des grains de forme arrondie et des grains de forme allongée dont les tailles mesurées par la longueur ou le diamètre selon le cas sont du même ordre de grandeur. De plus dans chaque échantillon les principales longueurs des grains allongés ont le même ordre de grandeurs que les principaux diamètres des grains arrondis.

- Le deuxième groupe est constitué d'halloysites hydratées à grains allongés dont le diffractogramme par XRD est celui de matériaux bien cristallisés qui font apparaître des grains à bords étroits ou celui de matériaux relativement peu cristallisés qui font apparaître des fibres très fines en forme de spirale ou de cheveu bouclé. L'auteur note que de telles différences de forme entre les matériaux à grains allongés reflètent la différence de degré de cristallinité des minéraux de halloysite.

- Le troisième groupe est constitué de grains arrondis associés à des grains allongés à bords étroits. Ce qui les fait apparaître sous des formes intermédiaires entre les deux. Ceci laisse à penser que le matériau est entièrement composé de grains allongés de halloysite. D'un autre côté les grains allongés associés aux grains en forme de fibre sont en général bien définis et ont des formes arrondies bien définies à contours polygonaux ou une texture concentrique. L'étude de kaolins Finlandais montre l'existence d'une gamme de morphologies de minéraux argileux [53]. Les auteurs ont classés les argiles étudiés selon les variations en forme et en tailles en :- Kaolinites à gros grains (~10 μm) : elles sont des kaolinites à grains bien développés. Le spectre EDS montre la présence des éléments chimiques Al, Si et O avec de faibles concentrations de K et de Fe. Ils ont également observé des particules plates au contour semi hexagonal, constituées des éléments chimiques Al, Si et O.- Des kaolinites à grains fins : elles se présentent sous forme d'agrégats de particules fines et plates.- Halloysite de forme tubulaire : les dimensions sont de 0.1 μm de diamètre et de 1 à 1.5 μm de longueur. Dans la fraction de taille moyenne (Silt), la kaolinite se présente sous forme de grands agrégats comme des pseudo morphologies de mica. La présence de telles pseudo morphologies, suggère que la kaolinite pourrait dériver de l'altération de la biotite. Le spectre EDS montre la présence des éléments Al, Si et O avec de faibles concentrations de K, de Mg et de Fe. Dans la fraction moyenne (Silt) de la kaolinite, la concentration de K est importante. Vu cette grande concentration de K et de Mg, la morphologie des grains et l'analyse par EDS de la kaolinite, il semble qu'il y'a des couches résiduelles de mica intercalées entre les couches de kaolinite (Fig. II.5). Les dimensions des grains de kaolinite varient aussi bien dans un même

échantillon que d'un échantillon à l'autre. Les kaolins se présentent sous formes de réseaux ouverts de particules plates de kaolinite (2 - 10 μm). Ils apparaissent comme des empilements aléatoires de couches de kaolinite de longueur et d'épaisseur respectivement supérieure à 8 μm et 2.5 μm . La kaolinite apparaît également comme des empilements ou des paquets. L'épaisseur du paquet individuel est de l'ordre de 0.5 à 2.5 μm , ou de l'ordre de 100 couches cristallines.



L'Halloysite tubulaire est présente dans les creux qui entre les empilements de la kaolinite. Les kaolins sont aussi constitués de particules ultra fines et d'agrégats de fines particules plates inférieurs à 1 μm (Fig. II. 6).

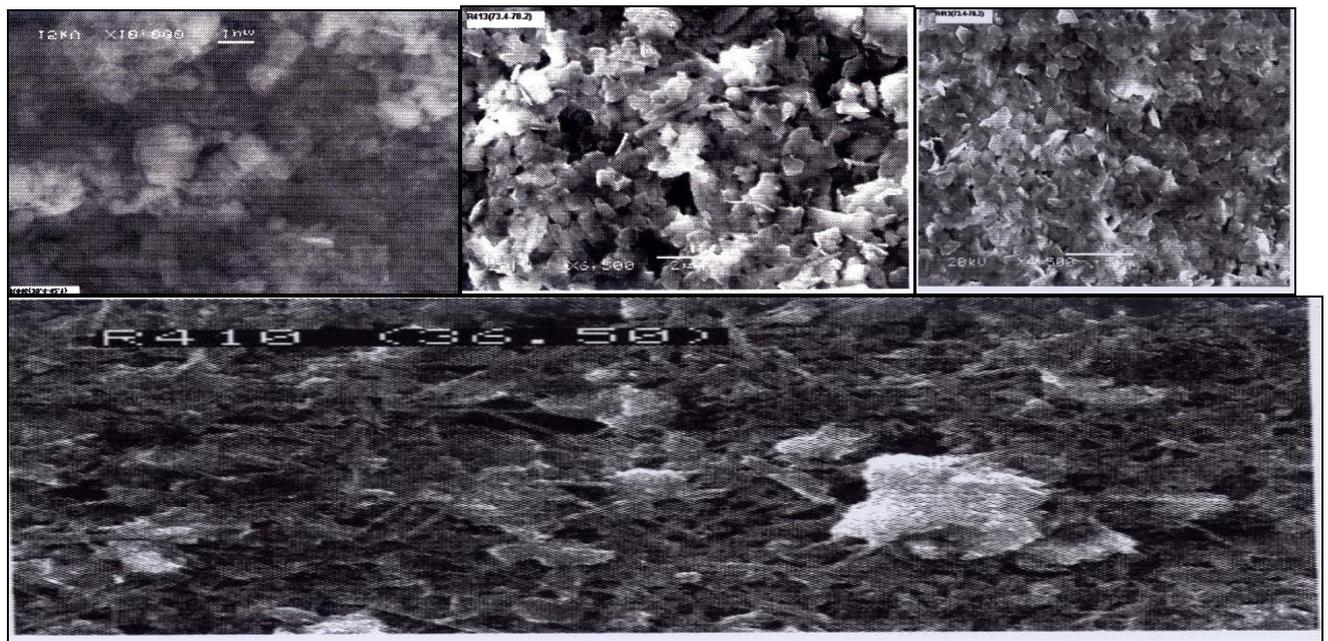


Fig. II. 6: présence de fins agrégats, de fines particules plates inférieur à 1 μm [53].

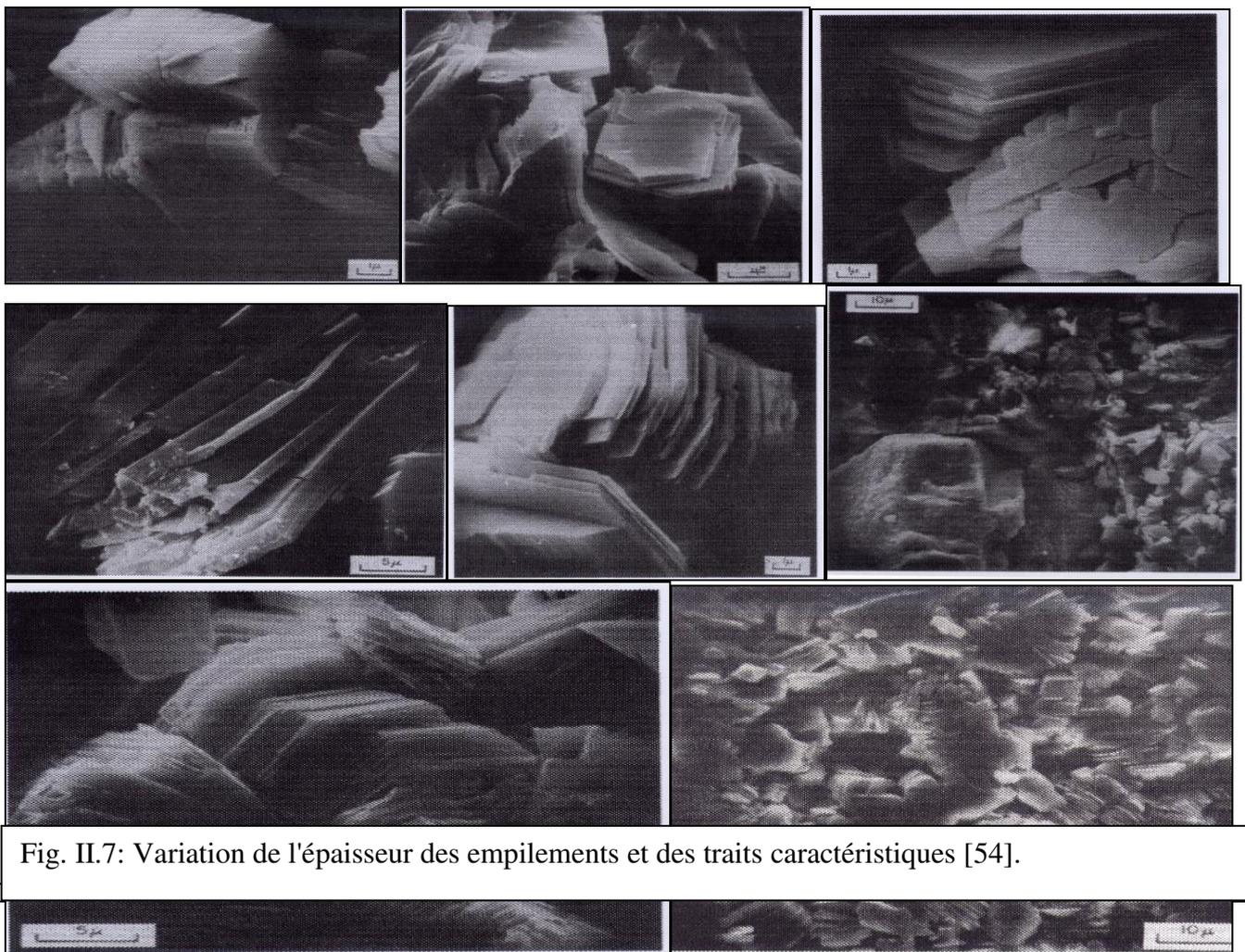


Fig. II.7: Variation de l'épaisseur des empilements et des traits caractéristiques [54].

C. E .Weaver [55] a étudié la présence d'impuretés dans le kaolin à grains fins. Il a procédé à la dispersion du kaolin dans de l'eau distillée. Il a laissé sédimenter sur des porte échantillons en verre. L'étude montre que les impuretés de fer sont également distribués dans la kaolinite et occupent des nœuds appartenant à la structure de la kaolinite. Ils se présentent comme de petites particules adsorbées à la surface. En plus de Ti les impuretés d'anatase contiennent du fer et du magnésium. Il a décelé la présence des impuretés de fer, de magnésium de manganèse, de vanadium et de potassium dans la biotite (Fig. II.8).

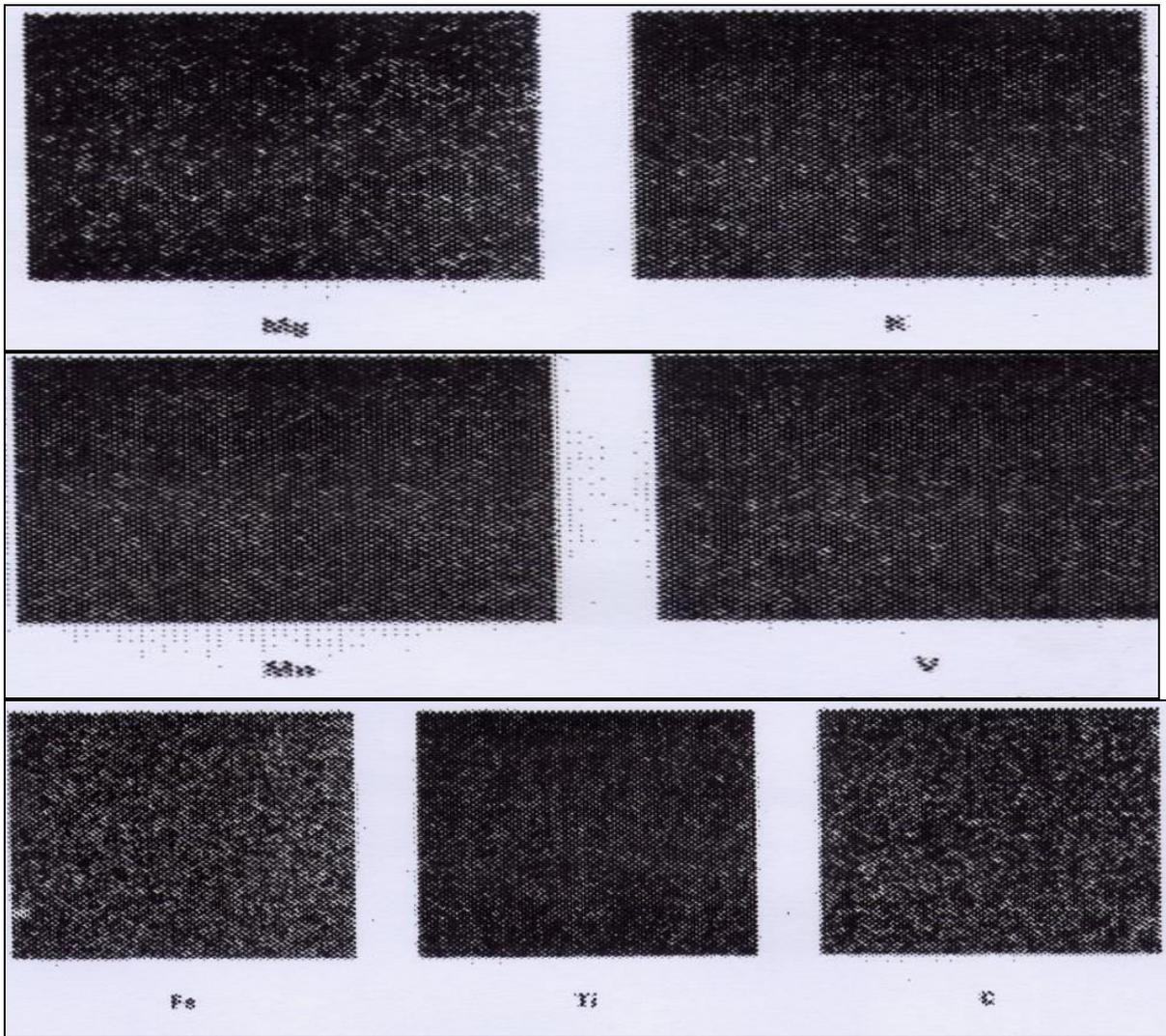


Fig. II.8: Distribution homogène des impuretés dans la kaolinite [55].

FORMATION DE LA MULLITE A PARTIR DU KAOLIN

III. Formation de la mullite à partir du kaolin

D'après Brindley et Nakahira [56, 57], lors de son frittage, le kaolin subit un certain nombre de transformations en relation avec la température de frittage. Les étapes suivantes résument l'essentiel de ces transformations :

1) La formation de la métakaolinite d'après la réaction :



2) La formation du spinelle d'après la réaction :



3) $3\text{Si}_3\text{Al}_4\text{O}_{12} \text{ -----} \rightarrow 2 \text{ (3Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2) \text{ (mullite)} + 5 \text{ SiO}_2 \text{ (amorphe)} \text{ à } 1050^\circ\text{C}$

III.1. Métakaolinite:

Lors de la déshydratation de la kaolinite, un degré d'ordre considérable est observé dans le méta kaolin [58]. L'étude par rayons X, obtenus avec des radiations fortement mono chromatisées, de la poudre montre plusieurs lignes de type kaolinite à la température supérieure à 800°C. A cette température, le métakaolin est dans son état de dispersion le plus fin. Eittel et all. [59] montrent que la morphologie des particules de kaolinite demeure la même au-delà de la température de déshydratation. L'étude, par diffraction des électrons transmis de la kaolinite de Langley fractionnée et séchée à 110°C, montre que les échantillons, calcinés à 800°C, ne montrent que des lignes qu'on ne peut distinguer de celles de la kaolinite [60]. La déstructuration de la kaolinite ayant des grains de taille 1µm à 4µm apparaît dès que la température atteint 825°C. Ce point de transformation varie en relation du genre et la quantité des impuretés. Sur d'autres échantillons de nouvelles lignes apparaissent dès 855°C.

Sanz et all. [61] ont fait une caractérisation dilatométrique d'une kaolinite naturelle. Ils ont appliqué la ^{27}Al et ^{29}Si MAS NMR lors de la transformation kaolinite-mullite. L'aluminium se présente sous les deux coordinations Al IV et Al V dans la métakaolinite. Les couches tétraédriques se rompent et l'aluminium prend la coordination octaédrique. C'est la forme la plus stable. Après transformation, les spectres montrent que les cristaux sont pauvres en spinelle (Al, Si) et en mullite.

III.2. Cristallisation à partir de la métakaolinite

La formation du pic obtenu, par ATD entre 950°C et 980°C est attribuée à la cristallisation de la métakaolinite. Cependant, la nature du cristal formé a fait l'objet de plusieurs suggestions :

Selon Bulens et all. [62], la transformation exothermique que subit le métakaolinite apparaît aux environs de 950°C. L'origine de celle-ci est très controversée et a entraîné beaucoup de discussions dans la bibliographie. Plusieurs interprétations sont proposées :

Une première explication est que le pic exothermique à 950°C est dû à la soudaine cristallisation de l'alumine γ . C'est la première phase cristalline détectée dans la métakaolin [63, 64, 65].

Une seconde explication est suggérée par de nombreux chercheurs tels que Roy et all. [66]; Comeforo et all. [67]. Ils ont remarqué que le phénomène exothermique persiste même si la kaolinite est traitée à 850°C, température à laquelle apparaissent les pics de l'alumine γ . Ils concluent que le pic à 950°C a pour origine la nucléation de la mullite.

Brindley et all. [68] affirment que ce pic a pour origine la cristallisation du spinelle alumineux à partir de la métakaolinite.

En utilisant la calorimétrie thermique différentielle, Nicholson et all. [69] indiquent que l'énergie dégagée lors de la réaction correspond à celle nécessaire à la cristallisation de la silice amorphe en quartz. Notons que le pic exothermique est sensible aux impuretés présentes dans le kaolin en faible proportion [70]. La cristallinité du matériau de départ a également une grande influence aux températures élevées. En particulier l'apparition de la mullite aux premières étapes de la réaction.

A. K. Chakraborty [71] réexamine la transformation de la kaolinite à la température de 980°C. Il montre que la phase intermédiaire est du spinelle alumineux qui se transforme en mullite. Il constate que dans le cas où la kaolinite est frittée à 900°C, avec huit heures de temps de maintien, des pics de spinelle et de mullite apparaissent en même temps. L'intensité de ces pics augmente avec le temps de maintien 8H-12H puis 12H-24H.

Au delà de 980°C, la métakaolinite libère de la silice amorphe accompagnée de la diminution du pic exothermique à 900°C avec la prorogation du temps de maintien. Il s'annule après 24 H. De maintien. Pour un chauffage dynamique, la formation de mullite et de spinelle débute à 980°C. La formation de silice amorphe ne se produit qu'à partir de cette température. La nature et la quantité des phases formées lors du chauffage statique diffèrent à celles formées lors du chauffage dynamique.

- Transformation de la métakaolinite en mullite ou en spinelle

La phase spinelle apparaît à 980°C et disparaît brusquement à 1250°C par sa transformation en mullite. A cette température, la mullite se forme sans libération de silice amorphe.

A. Douy [72] a étudié l'effet du rapport Al_2O_3/SiO_2 sur la cristallisation de la mullite, du spinelle. Il utilise un spray séché comme précurseur. La figure III.1 illustre la variation de la température de cristallisation avec la composition, à une température légèrement supérieure à 1000°C :

* l'augmentation du taux d'alumine à 70% et plus, seule la phase mullite cristalline est décelée.

* Pour les échantillons riches en silice, à $2\theta = 20-25^\circ$ le diagramme de la DRX est marqué par la présence d'une phase amorphe probablement de la silice.

* Pour des taux d'alumine de 80% et plus, seuls les larges pics de spinelle sont présents.

* Pour les compositions intermédiaires, les deux phases mullite et spinelle cristallisent (Fig. III. 2). La présence des deux phases, dans l'intervalle 70-80% en Al_2O_3 , traduit l'hétérogénéité chimique des précurseurs. Pour des précurseurs idéalement homogènes, la composition limite conduit à la formation de la mullite seule, pour les échantillons riches en silice. Par contre, pour les échantillons riches en alumine, elle conduit à la formation du spinelle. Un taux de 75% Al_2O_3 conduit à la formation des deux phases. Vu la différence des cinétiques de cristallisation, la vitesse de chauffe peut favoriser la formation de la mullite ou de spinelle.

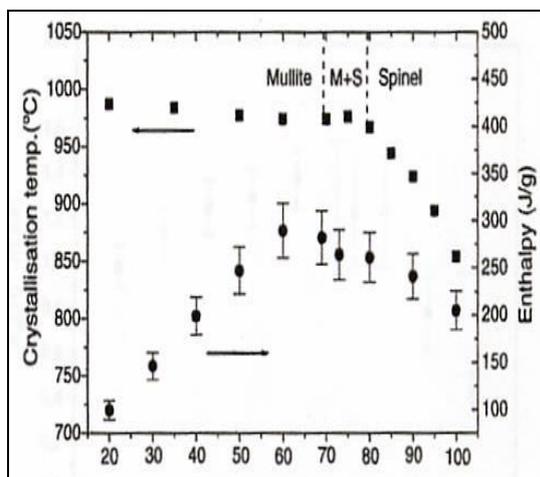


Fig. III.1 Température de cristallisation à 5°C/min. domaine de composition où mullite, mullite et spinelle ou spinelle cristallisent avec l'enthalpie de cristallisation

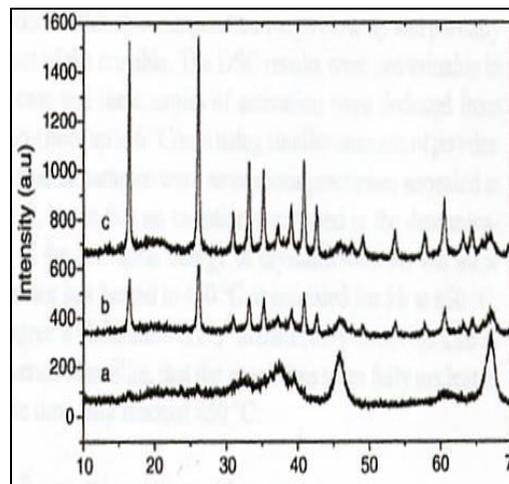


Fig. III.2 : DRX de l'échantillon à 75 mol % après cristallisation à différentes vitesses de a): mise directe à 1100°C, b): 5° C/min c):0.1°C/min à 950°C pendant 10H [72].

III.3. Etude de la microstructure

Lors du frittage du kaolin, la microstructure évolue avec la température de frittage. Il y'a d'abord, la formation de la métakaolinite, suivie de la formation des phases cristallines. L'évolution des phases et de leurs tailles de grains (dimensions et formes), la densification du matériau fritté ont fait l'objet de nombreuses études.

Y. F. Chen [73] a étudié, au niveau microstructural la transformation de la phase mullite et sa croissance dans les céramiques à base de kaolin.

L'étude par MET, du kaolin fritté à 1300°C, montre une large distribution de la taille des grains : (20-200 μm de longueur et 20-70 μm de largeur). Les cristaux de mullite sont inclus dans une phase vitreuse. L'étude par EDS des cristaux (20 à 70 μm de dimensions), montre que le taux d' Al_2O_3 croit avec la taille des grains. Pour une des dimensions de 50 μm , la composition chimique tend vers une structure de mullite 3/2 stable ($3\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2$ avec un pourcentage en masse de 71,79 % Al_2O_3). La figure III.3 montre que les cristaux ont de différentes orientations cristallographiques. Ceci montre que la nucléation et la croissance de la mullite se fait à partir de la kaolinite. Les cristaux sont de structure orthorhombique avec des paramètres de maille différents. Pour les cristaux de différentes tailles, les paramètres de mailles a, b, c diminuent de la plus petite taille à la plus grande (Fig. III.3). Ceci montre la libération de silice SiO_2 lors de la transformation kaolinite-mullite.

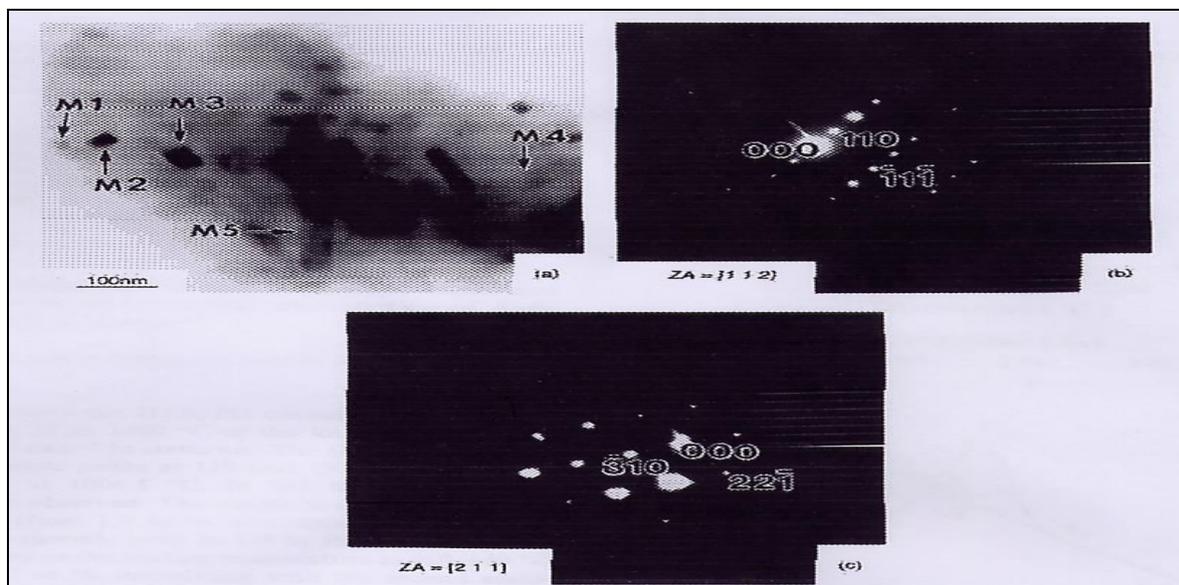


Fig. III. 3 : Microstructure d'une céramique à base de kaolin fritté à 1300°C, 30 min, (MET et SAED) a):échantillon d'un SAED à champs clair à : b): MI, (c) : MII [73].

M. Schmucker et all. [74] a étudié la formation de la mullite par réaction du quartz avec α - Al_2O_3 . Le frittage à 1450°C de ces derniers donne une phase amorphe riche en silice aux bords des grains de quartz. C'est la formation d'un mélange métastable en périphérie du quartz. L'observation microscopique montre que le mélange pénètre dans les agglomérations de quartz. A cette température, ni la mullite ni la cristobalite sont présentes. A 1500°C , la plupart des grains de quartz sont entourés de silice amorphe. Dans certains cas, une couche d'environ 300 nm de mullite se forme dans la zone de contact avec le liquide silice alumine. De petits cristaux de mullite de 15 à 50 nm sont décelés dans la phase liquide riche en silice et la quantité de silice transformée en cristobalite est minime.

A 1600°C la transformation du quartz en cristobalite est entière avec formation d'une couche de 0.8 μm d'épaisseur aux interfaces cristobalite / α - Al_2O_3 .

La formation de la mullite à partir du mélange alumine silice est fortement influencée par l'existence d'une phase liquide métastable. En présence de l' α - Al_2O_3 , les particules de quartz se trouvent ramollies en périphérie. Dans plusieurs cas, de petites quantités de titane, de fer, de potassium et de sodium, issues du quartz migrent dans la phase amorphe. Ces impuretés localisées aux joints de grains forment, avec la silice, une phase vitreuse. Cette dernière se transforme en cristobalite et permet la dissolution du corundum. Lorsque sa concentration atteint les 4% en moles la mullite se produit aux interfaces α - Al_2O_3 /liquide.

Les observations expérimentales suggèrent que l'incorporation de l'alumine dans la phase vitreuse, se fait par dissolution du corundum. A un certain seuil d'ajout, la formation de la mullite s'amorce.

D'après M. A. Sainz et all. [61], la mullite se forme en deux étapes :

1) Pendant le frittage à 1300°C et en dessous de cette température, il se forme uniquement des cristaux de mullite primaire à partir de sa décomposition en métakaolinite. L'alumine à restant pratiquement inerte: La réaction entre l'alumine et la kaolinite étant limitée.

2) A des températures de 1400°C et plus, des cristaux de mullite secondaire se forment par dissolution de l'alumine- á dans la phase liquide transitoire et la formation de cristaux de mullite bimodale dans la phase liquide.

1a) À 1150°C (4h) (Fig.III 4), les cristaux de mullite primaire se forment à partir de la kaolinite à travers sa transformation en métakaolinite et sont de l'ordre de $200\text{-}300\text{Å}$.

1b) A 1300°C (4h), les cristaux ont une taille un peu plus grande $300\text{-}500\text{Å}$ avec une distribution de tailles étroite, agglomérés à la base du métakaolin. La réaction entre kaolinite et

alumine est limitée(Fig III 6) et la mullite primaire est formée uniquement à partir de la kaolinite.

2a) à 1400°C (4h), la mullite secondaire se forme par dissolution de l'alumine dans la phase liquide transitoire. Pour un seuil d'alumine donné, la mullite se cristallise, Les cristaux de mullite primaire sont plus grands (1000Å) alors que ceux de la mullite secondaire sont de 500Å environ. (Fig. III.5).

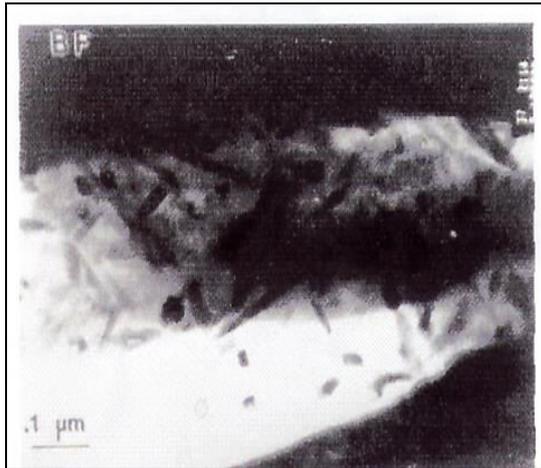


Fig. III.4 : Mullite primaire à grains d'aiguilles primaire formées dans le cristal (MET Fritté à 1150 C [61])

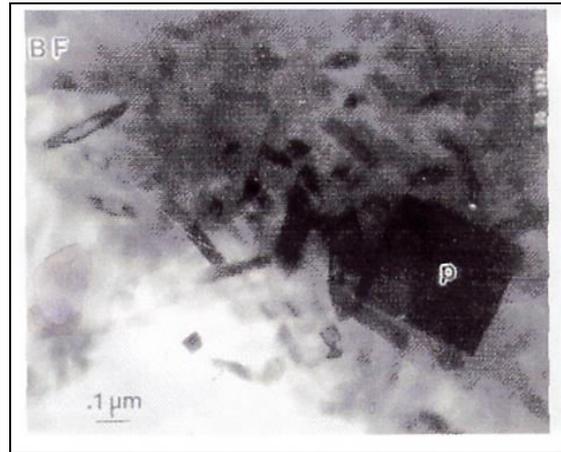


Fig. III.5 : Mullite secondaire à petits grains et la mullite primaire à grains plus grands (MET Fritté à 1400 C [61])

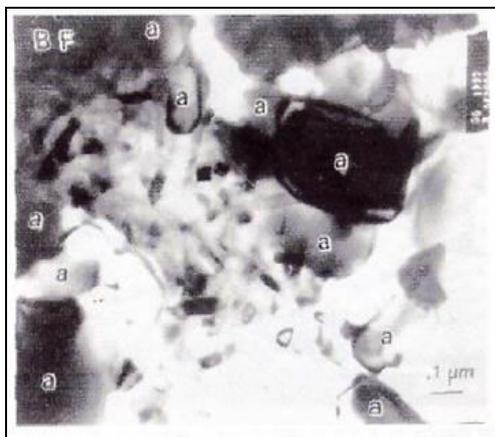


Fig. III.6 : Croissance de cristallites de mullite et des grains d'alumine α (MEB, 1300 C)

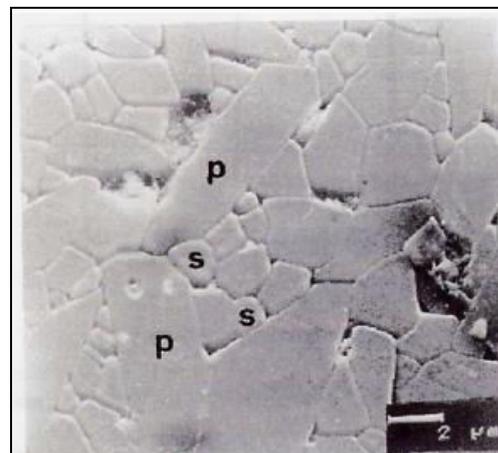


Fig. III.7 : Croissance de la mullite primaire et secondaire (MEB, 1700 C)

(a: alumine α , p: mullite primaire, s, mullite secondaire) [61]

- 2b) A 1500°C (4H), la morphologie bimodale des grains se présente sous deux formes (Fig.III. 8).

-2c) A 1650°C, la morphologie bimodale (MS, MP) est encore présente et plus claire. Les cristaux de mullite sont bien définis : MS : $2.4 \pm 0.5 \mu\text{m}$ de long et $0.7 \pm 0.2 \mu\text{m}$ de largeur. M.P : $0.9 \pm 0.2 \mu\text{m}$: La taille des cristaux est légèrement supérieure par rapport à 1600°C.

2d): A 1700°C (Fig. III 7), la taille des plus petits grains est de $1.2 \pm 0.2 \mu\text{m}$ pour la mullite secondaire et de très large grains de mullite primaire.

Liu et al [75] ont observé la formation de la mullite secondaire aussi bien que la mullite primaire dans les échantillons frittés à 1400°C. Pour des températures < 1555°C, la vitesse de formation de la mullite secondaire est lente. Elle augmente très rapidement dès que la température dépasse le cap de 1595°C en présence d'une phase liquide.

D'après F. J. Klug et all. [76], dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, la dissolution de la mullite dans la phase liquide permanente débute à des températures supérieures à 1600°C. Dans ce cas, on s'attend à une augmentation de la taille des cristaux de mullite.

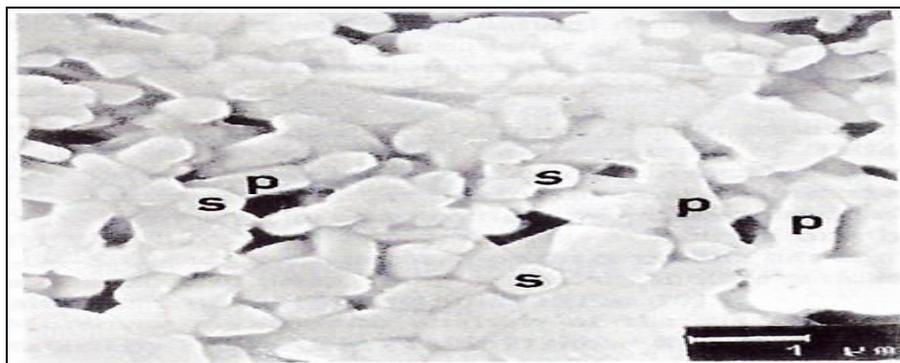


Fig. III 8 : Kaolinite-alumine fritté à 1500°C, montrant deux morphologies des grains de mullite (p: Mullite primaire et s : mullite secondaire) [61].

O. Castelin et all. [77] ont obtenu des images par MET du kaolin Bio chauffé à 1100°C à $3^\circ\text{C} / \text{min}$ et à 1150°C à $20^\circ\text{C} \text{min}^{-1}$ (Fig. III.9a et 9b) respectivement.

Les différentes grandeurs augmentent avec la température et de vitesse de chauffe. Cependant l'augmentation de la température conduit à une croissance de la taille de grains. A une montée de $20^\circ\text{C}/\text{min}$, le taux de cristallinité de la mullite croit. A 1100°C, la quantité de mullite augmente de 4.2 % à 10%, si la vitesse de chauffe passe de 3 à $20^\circ\text{C} \text{min}^{-1}$. La taille des grains change rapidement. Ceci suggère que l'augmentation de la température jusqu'à 1100°C a un plus grand effet sur la taille des grains plutôt que sur la quantité de cristallites. La mullite en forme d'aiguilles provient uniquement de la transformation kaolinite-mullite. Le fer est détecté dans de très petites zones localisées dans la phase amorphe sans lien apparent avec les

cristaux de mullite. Une petite partie de fer est trouvée initialement comme élément structural dans la kaolinite. Ceci explique sa présence dans la phase amorphe.

Lors du frittage, le changement de phase dans les minéraux d'argile conduit à la formation de petites agglomérations qui ne contiennent principalement que du fer sous forme d'hématite. La distribution de ces dernières n'a aucun rapport avec celle des cristaux de mullite. Cela suggère que le fer n'a pas un grand rôle dans le mécanisme de croissance.

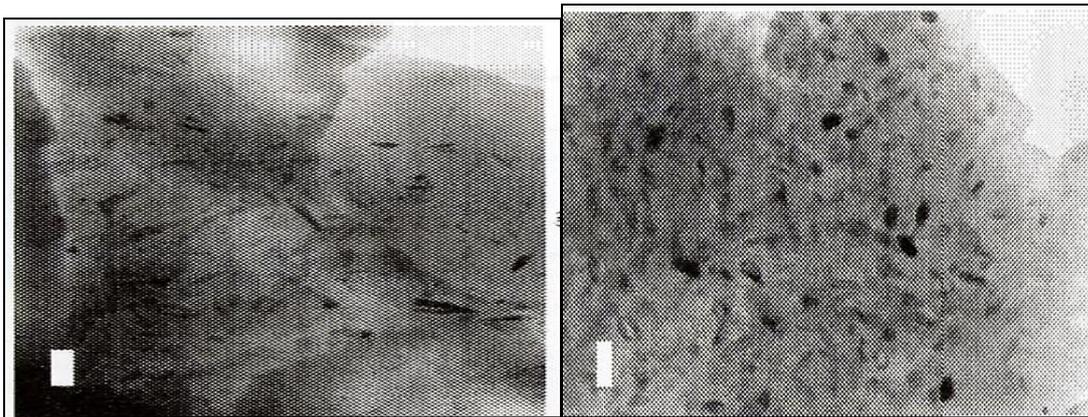


Fig. III. 9 : Cristaux de mullite dans le kaolin Bio (amorphe fritté à :
a)1100°C b) 1150°C. (3°C/min)

N. E. Lee [78] et all. Ont étudié la formation de la mullite dans la kaolinite, l'illite, et la Montmorillonite. Les moyens d'investigation sont : le MEB, le MET et l'EDS..

La dissolution du quartz en verre de silice de grande pureté ou les grains d'alumine sont présents, se forme la mullite primaire et la mullite secondaire. La mullite primaire a une forme cubique ou en plaquettes. La mullite secondaire due à la réaction du feldspath avec l'argile a une morphologie aciculaire. Iqbal et all. [79] classe la mullite en : mullite de type 1 (MI), type 2 (MII) et type 3 (MIII). La mullite primaire (MI) est de forme cubique et dérive de ce qui reste de l'argile. L'argile ou pénètrent des feldspaths contient de la mullite MII. Cette dernière possède des cristaux dont la longueur est inférieure à 1µm. Elle contient également de la mullite MIII dont les cristaux sont de formes aciculaires et allongées dont la taille dépasse les 20µm. La mullite primaire a une structure tétragonale de type 2 :1, alors que la mullite secondaire est proche de la mullite 3 :2.

- Effet des impuretés, de la cristallinité et des défauts aléatoires et des minéraux additifs

Les impuretés jouent un rôle important, aussi bien, sur la cristallisation de la mullite, sa nucléation et sa croissance par dissolution de l'alumine dans la phase liquide. La cristallinité et les défauts ont aussi un effet sur la formation de la mullite. L'ajout des minéraux tels que la

gibbsite, l' Al_2O_3 , la boehmite, le MgO ou le CaO à la kaolinite favorise la densification du matériau final.

Lemaitre et all. [80] ont utilisé une kaolinite de cristallinité moyenne et une série d'oxydes métalliques : oxydes métalliques alcalins et alcalinoterreux. Selon le résultat du frittage à 900°C , ils classent les additifs en trois catégories.

1) Additifs sans sélectivité définie : l'oxyde de lithium (Li_2O), l'oxyde de sodium (Na_2O) et l'oxyde de potassium (K_2O).

2) Additifs favorisant la formation du spinelle : l'oxyde de magnésium (MgO) et l'oxyde de zinc (ZnO).

3) Additifs favorisant la formation la mullite : l'oxyde de calcium (CaO) et l'oxyde de cuivre (CuO). (Tableau III.1).

Mineralizer M	Al.prop. R	Pic. Max. ($^\circ\text{C}$)	Peak area [($^\circ\text{C}$) ² /g kal.]	Peak width ($^\circ\text{C}$)
Mg	0.0	970	676	13.4
	0.013	965	673	12.9
	0.028	979	944	21.2
	0.063	981	1340	30.0
Ca	0.0			
	0.013			
	0.28			
	0.63			

Tableau III.1 : Effet des impuretés sur les caractéristiques de la DTA de la proportion en Al.: $r = \text{M}/(\text{Al}+\text{Si})$ Kaolinite 'Kolloid (c.i.=0.56) [80].

Il conclue que le pic exothermique est du à la formation des deux phases : La phase de l'alumine α et la phase de mullite.

Le kaolin de Butanaga contient le K_2O , le Na_2O , le CaO) et le MgO [80]. Le frittage de ce kaolin à 1200°C pendant 8 H., révèle la présence de mullite primaire et secondaire. La mullite primaire est sous forme "écailleuse" par contre la mullite secondaire prend la forme d'aiguille. La composition chimique de la primaire est différente de celle de la secondaire. La mullite primaire est riche en (Al) et pauvre en (K). Par contre la secondaire, au contraire, elle est riche en (K) et pauvre en (Al). Donc, la forme des grains dans la mullite primaire par le fait qu'elle se trouve dans une zone riche en argile. Dans la mullite secondaire, par le fait qu'elle se trouve dans une zone riche en impuretés comme la muscovite et le K-Feldspar. Ces derniers sont riches en potassium et peuvent par conséquent, former une phase liquide qui, favorise la formation de grains allongés.

Le frittage de mélanges de kaolinite avec différentes formes d'alumine (tableau III.2), avec ou sans ajout de 1% de topaze, conduit à la formation de la mullite [81]. Les tailles de cristaux sont : pour la mullite ($d = 0.450$ nm et $d = 0.338$ nm), pour la cristobalite ($d = 0.405$ nm, $d = 0.334$) et pour le corindon ($d = 0.348$). La meilleure activité dispensée dans la formation de la mullite est donnée par $Al(OH)_3$ et $Al_2SiO_5 \cdot 18H_2O$.

L'introduction de faible quantité de topaze produit un effet minéralisant sur la formation de la mullite secondaire. Les fluorures dégagées par le topaze jouent un rôle double :

-d'une part le gaz fluoré est un précurseur pour la formation de la mullite secondaire. Il entre en réaction et entraîne la dégradation thermique de la kaolinite. Il augmente les imperfections structurales. La réactivité augmente en conséquence et conduit à la formation de la mullite secondaire.

-d'autre part, il diminue la viscosité de la phase vitreuse et favorise la dissolution et la cristallisation de la mullite primaire. De plus, il augmente les imperfections de l'alumine, donc, la production de la mullite secondaire [81].

Compo- sition No	Kaolinite concentration (fraction finer than 5 μ m) %	Alumina component		
		Species	Dispersity d _{av} μ m	Concentration %
1	100	-	-	-
2	75.6	Al ₂ O ₃ (Analytical grade)	5.3	24.4
3	75.6	Al ₂ O ₃ (commercial)	17	24.4
4	75.6	Al ₂ O ₃ (Al ₂ O ₃ (for chromatography)	32	24.4
5	67.0	Al(OH) ₃ (Analytical grade)	31	33.0
6	32.2	Al ₂ (SiO ₄) ₃ · 18 H ₂ O (Analytical grade)	-	67.8

Tableau III. 2 : Hétérogénéité des tailles de grains (dispersity) et concentration des composants dans la composition stœchiométrique (wt %) :72 Al₂O₃ et 28 SiO₂ [81].

La comparaison entre le mélange de kaolinite et de 5% de boehmite et le mélange de kaolinite avec 3% d'oxyde magnésium montre que [82] :

- La densité du mélange kaolinite- boehmite (3.05 g/cm³) est plus élevée que celle du mélange kaolinite oxyde de magnésium (2.91 g/cm³).
- Le MgO augmente la croissance de la taille des grains alors que la boehmite élargit la distribution des grains.

- Bien que la densité des matériaux à oxyde de magnésium soit faible, leur résistance est élevée

- La constante diélectrique des deux matériaux est identique. Par contre, le coefficient d'expansion thermique est plus élevé pour les matériaux à base de MgO.

La densité de défauts aléatoires dans les kaolins a un effet important sur la microstructure et la composition chimique de la mullite obtenue par frittage [83].

L'étude de quatre kaolins frittés entre 950°C et 1400°C de différente densité de défauts aléatoires l'influence de la densité de défauts aléatoire sur la microstructure et la stabilité du produit final.

III.4. Effet des atmosphères sur la transformation thermique de la kaolinite

Effet de la pression de vapeur d'eau

J. Temuujin et all. [84] ont étudié l'effet de la pression de vapeur d'eau sur la kaolinite de Prosyranov de l'Ukraine. L'étude porte sur les variations dans le diagramme de diffraction des rayons X des échantillons chauffés à 500°C sous différentes pressions de vapeur d'eau : La kaolinite soumise à une pression croissante, montre une décroissance progressive de l'intensité des pics (Fig. III. 10). Pour les échantillons chauffés à 500°C, sous pression de vapeur d'eau, le diagramme (FTIR) montre la présence d'atomes d'aluminium en coordination 4 (Al IV) à (802 cm⁻¹) résultant de la déshydroxylation de la kaolinite et la disparition des bandes Al-OH à 3622,3651 et 3697.cm⁻¹ (Fig. III. 11). Les échantillons chauffés à 600°C ont la même tendance.

* Entre 700 et 800°C, les échantillons chauffés sous air, ne montrent aucune évolution dans la formation des phases cristallines. A partir de 800°C apparaissent de très petits pics de spinelle.

* A 1000°C apparaît une quantité considérable de pics de spinelle avec l'absence de la mullite.

* Par opposition au chauffage sous air, l'échantillon chauffé à 700°C sous une pression de 0.8 atm. Contient une assez grande quantité de pics de spinelle.

* En augmentant la température à 800°C sous une pression de 0.4 ou 0.8, il y a formation de la mullite en plus de la phase spinelle. L'intensité des pics décroît avec la pression de vapeur d'eau.

Les résultats obtenus par FTIR sont en parfait accord avec ceux obtenus par DRX l'augmentation de la température de 700°C à 800°C augmente la bande d'absorption due à Al IV. Les échantillons frittés à 1000°C montrent des bandes d'absorption à 730 cm⁻¹ et 860 cm⁻¹ provenant des coordinations 4 et 6 de l'aluminium Al de la phase spinelle. Le spectre FTIR de l'échantillon fritté à 1000°C sous air est parfaitement similaire à celui fritté à 700°C avec une

pression de vapeur d'eau de 0.8 atm. Le chauffage à 800°C sous vapeur d'eau augmente les bandes d'absorption à 730 et 560 cm^{-1} . Les intensités de ces bandes sont en corrélation avec les intensités des pics de mullite (DRX), puisque la mullite possède les coordinations tétraédriques pour Si et octaédriques pour Al.

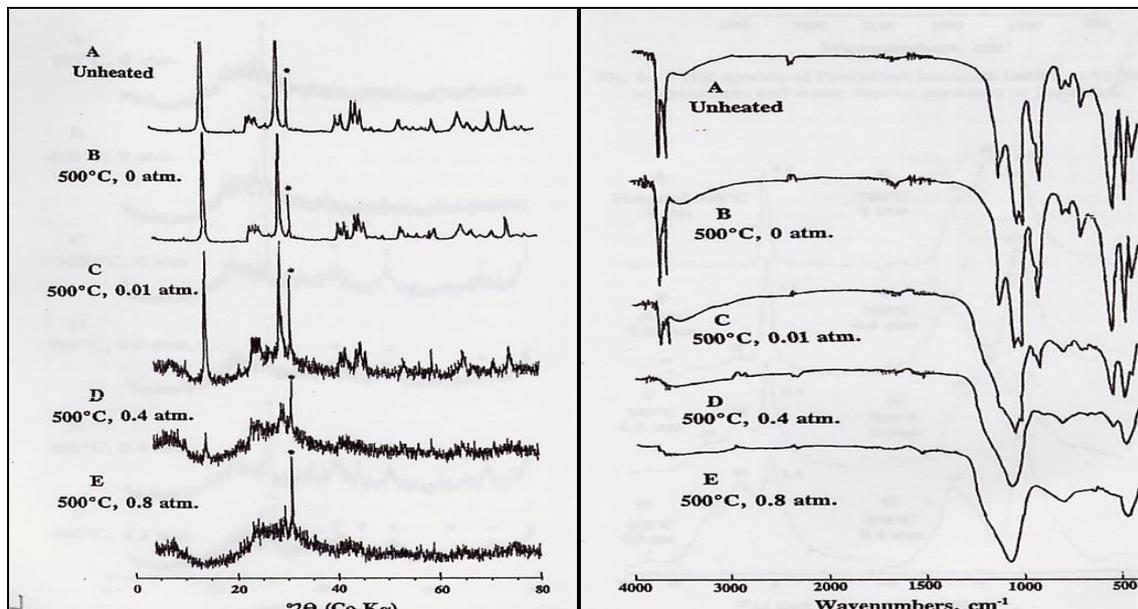


Fig. III. 10 : DRX de la kaolinite Prosyantov non traitée, chauffée à 500°C sous \neq atm. de vapeur d'eau

Fig. III. 11 : Spectre FTIR de la kaolinite Prosyantov, non chauffée et chauffée à 500°C, de vapeur d'eau

(*), (°) Al-spinelle, (Δ) Mullite [84].

III.5. Effet de l'atmosphère sur la formation de la mullite

K. J. D. Mackenzie a étudié l'effet de huit différents atmosphères sur la formation de la mullite à partir de la kaolinite avec ou sans la présence de carbone [85]. Il a étudié la quantité de mullite formée après chauffage de la kaolinite à 1200°C (2H de maintien). Il montre que la quantité de mullite produite sous atmosphère oxydante est la plus basse. Sous d'autres atmosphères y compris les atmosphères d'ammoniac et de dioxyde de carbone, le taux de formation de la mullite est le plus élevé. Les milieux oxydants produisent le moins de mullite du fait que le carbone brûle en présence d'oxygène. La production sous gaz inertes est intermédiaire.

La présence de carbone change toute cette classification : les gaz inertes produisent le plus de mullite. Les atmosphères oxydantes produisent le moins de mullite. Le pourcentage d'alumine est estimé par la formule de Cameron [86]. En présence du carbone, le taux d'alumine est plus élevé pour une atmosphère oxydante et sous argon. En atmosphère réductrice, la composition est intermédiaire entre la mullite 3/2 et la mullite 2/1.

En présence de carbone l'atmosphère d'hydrogène produit de la mullite ayant le plus grand taux en alumine.

III.6. Influence de la vitesse de chauffe sur la formation de la mullite

La perte de masse ,lors du chauffage du kaolin Bio avec des vitesses de chauffe 5, 10 et 15°C/min., montre que l'augmentation de la vitesse de chauffe entraîne la perte de masse vers les hautes températures, (Fig. III. 12) [87].

La transformation du kaolin en métakaolinite se limite entre 450 et 700°C. Notons que la perte de masse est indépendante de la vitesse de chauffe.

Le diagramme de DTA montre que l'énergie échangée lors de la déshydroxilation de la kaolinite augmente avec la vitesse de chauffe (Fig. III. 13). La figure III. 14 montre la variation de la quantité de mullite formée pour des vitesses de chauffe comprises entre 4 et 20°C/min (temps de maintien 3min). La quantité de mullite de référence est à 1400°C avec un temps de maintien de 2H.

*Pour les grandes vitesses de chauffe, à 1150°C, le taux de mullite formée est le plus élevée.

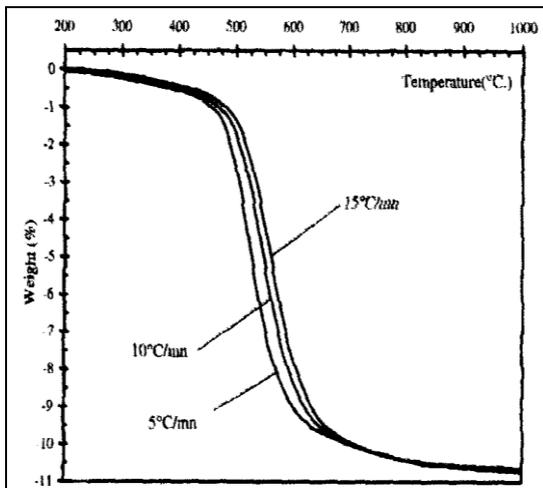


Fig. III. 12. : Influence de la vitesse de chauffe Sur la perte de masse de la poudre du kaolin Bio. [87]

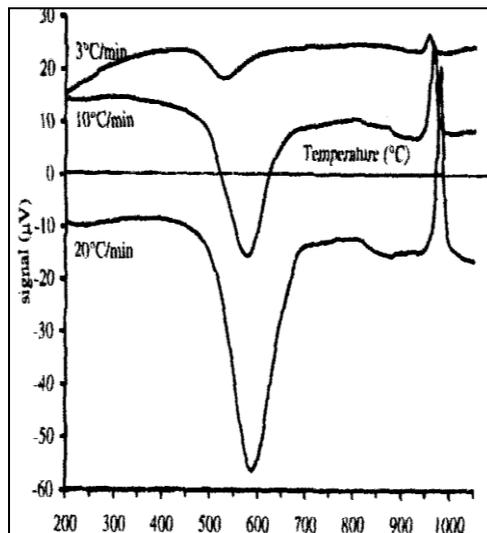


Fig. III. 13 : ATD du kaolin Bio enregistré à des vitesses de chauffe de 3, 10 et [61] 20°C/min [87].

Pour la kaolinite de Géorgie, J. A. Pask [88] mentionne que le début d'apparition du pic endothermique à 425°C est le même pour les trois vitesses de chauffe utilisées (1,10 et 25°C/min). Le résultat est similaire pour les pics exothermiques à 920°C et 1250°C. (Fig. III. 15). Avant et après 950°C, les diagrammes de DRX obtenus, sont pratiquement les mêmes

(Fig. III. 28). Il y a apparition des petits pics d'anatase avant 950°C . Au delà; c'est l'apparition des petits pics de spinelles et des pics encore plus petits de mullite.

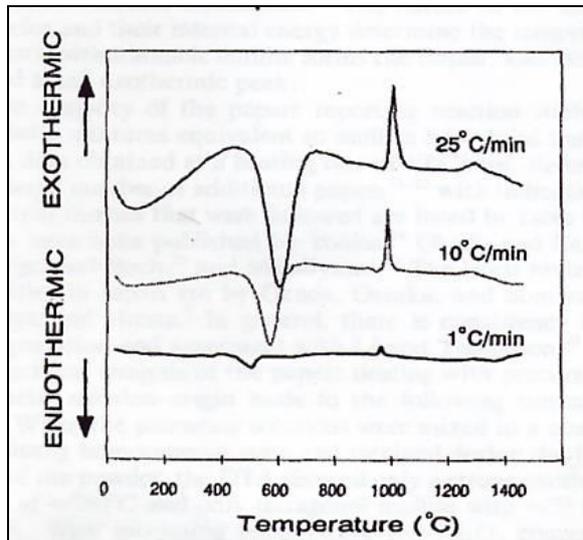


Fig. III. 14 : Courbe ATD de la kaolinite: 1,10 et 25°C/min sous air, en dessous de 900°C 1400°C, vit. de chauffe normale en DTA: 10°C/min [88].

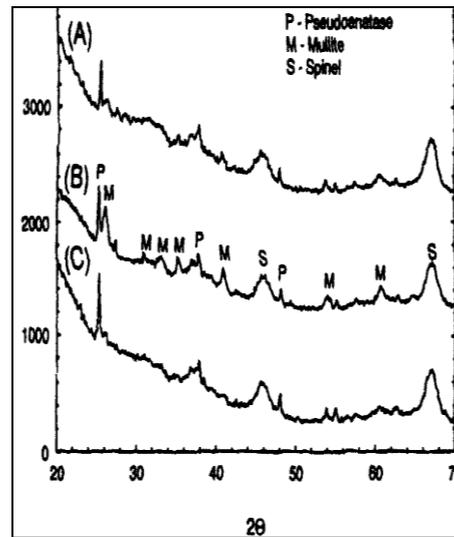


Fig. III.15 : DRX de la kaolinite calcinée à 600°C et avec chauffage statique à: (A) 900°C(8j), (B) 1050°C (36h), (C) 900°C (8j) et 1050°C (36 h) [88].

IV. Mélanges kaolin calcite, kaolin dolomie et oxyde de magnésium

IV.1. Mélange kaolin-calcite

A. P. Rutsala [89]a étudié l'effet de la température sur le mélange de trois additifs : la calcite, la fluorite, et le Gypsum avec l'alumine γ , la kaolinite et l'halloysite. Il a constaté que le pic de l'alumine γ décroît graduellement jusqu'à 500°C. Au dessus de cette température, il se transforme en alumine amorphe. A 400°C, la calcite (CaCO_3) commence à se former et atteint son maximum à 500°C et disparaît à 600°C. Par contre, le CaO se forme à partir de 400°C. Il croît rapidement à partir de 650°C. Il commence à disparaître à 1200°C. L'anorthite apparaît dès 650°C et ne se développe substantiellement qu'à partir de 1150°C. Au-delà de cette température; le pic (040) de l'anorthite croît rapidement.

IV.2. Mélange kaolin-calcite fluorite

Le métakaolin se forme à 550°C et la fluorite semble n'avoir aucun effet. A 900°C, l'intensité du pic (111) de la fluorite diminue. Cette diminution reflète la réaction de la fluorite avec le métakaolin avec la formation de l'anorthite. Un léger accroissement de l'intensité du pic de l'anorthite (040) aura lieu à 1150°C. Au delà de cette température, l'intensité croît rapidement.

IV.3. Mélange kaolin- gypsum

Le Gypsum avec le métakaolin forme l'anorthite à 1000°C. Dès le début de la réaction, l'intensité du pic de l'anorthite (040) croît rapidement.

IV.4. Mélange kaolin-calcite

Le CaO commence à se former à partir de 600°C. L'anorthite voit son apparition à 1050°C. Le pic de l'anorthite (040) croît rapidement dès le début de la réaction.

IV.5. Mélange Halloysite fluorite

Le métakaolin et la fluorite commencent à réagir dès 900°C. On assiste à un accroissement graduel du pic de l'anorthite (040) entre 1000°C et 1200°C. Au delà, ce dernier croît rapidement.

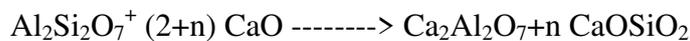
IV.6. Mélange Halloysite Gypsum

A 1040°C, l'anorthite est le résultat de la réaction de l'anhydrite avec le métakaolin et le pic de l'anorthite (040) croit rapidement dès le début de la réaction.

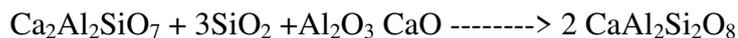
IV.7. Mélange halloysite calcite

Le CaO se produit de la décomposition de la calcite vers 650°C. La réaction entre le métakaolin et le CaO débute à 1065°C. Dès le début de la réaction, l'accroissement du pic de l'anorthite (040) s'accélère. Notons que dans tous les cas précédents, dès le début, l'anorthite se forme directement sans passer par la phase intermédiaire (la gehlénite).

La première phase qui apparaît, par réaction du CaO, est de la gehlénite selon l'équation suivante [90, 91] :



A part la gehlénite aucune autre phase n'apparaît. La seconde étape est la formation de l'anorthite à partir de la gehlénite:



S. Kurama et all. [92] ont utilisé quatre sources de production de l'oxyde de calcium (CaO). L'hydroxyde de calcium (Ca(OH)₂) la calcite (CaCO₃), la poudre de marbre et le Gypsum pour l'obtention d'obtenir de l'anorthite. Pour cela, les mélanges sont fait selon la composition stœchiométrique de l'anorthite (CaAl₂Si₂O₈). Ces mélanges sont mis dans un broyeur à bille d'alumine, avec de l'eau stérilisée, pendant une durée de quatre heures. Une fois séchés, ces quatre échantillons nommés ACH, ACC, AMM et AGW sont compressés à 196 MPa, sous forme de disque, puis analysés par DRX et par ATD.

Analyse par DRX

- Aux basses températures

- A 1000°C et 1100°C, apparaît la gehlénite et les alumino- silicates à couches (LAS) (CaAl₂Si₂O₈).

-A 1200°C : pour l'échantillon AGW, la phase (LAS) disparaît en se transformant en anorthite
La phase (LAS) ne dépend pas de la source de production de l'oxyde de calcium.

-Aux températures élevées, les pics de gehlénite diminuent en intensité ou disparaissent complètement selon la composition de départ. L'anorthite commence à avoir une meilleure cristallisation à partir de 1200°C en se fusionnant avec la phase (LAS).

Analyse par ATD

Les courbes de dilatométrie de tous les mélanges, montrent l'apparition du pic de l'anorthite bien qu'il existe quelques différences liés à la source de production du CaO (Fig. IV. 1).

- Pour ACH : Il y'a trois pics endothermiques à 300°C, 450°C et 700°C. Ils résultent de la déshydratation de $\text{Ca}(\text{OH})_2$, et un pic exothermique à 980°C dû à la cristallisation de la gehlénite et du LAS. Les échantillons ACC et AMM montrent un comportement autre que celui de ACH. Pour ces deux échantillons, il apparaît un pic endothermique à 790°C correspondant à la décomposition de CaCO_3 et trois exothermiques à 950°C, 980°C et 1200°C. Ces derniers représentent respectivement : la formation de gehlénite $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ à partir de l'anorthite. Pour l'échantillon AGW, il apparaît un pic endothermique à 160°C correspondant à la décomposition du gypse. Entre 1000°C et 1170°C se produit la décomposition de CaSO_4 en CaO et SO_2 . Bien que le pic de gehlénite n'apparaisse pas, celui de l'anorthite est bien évident à 1185°C

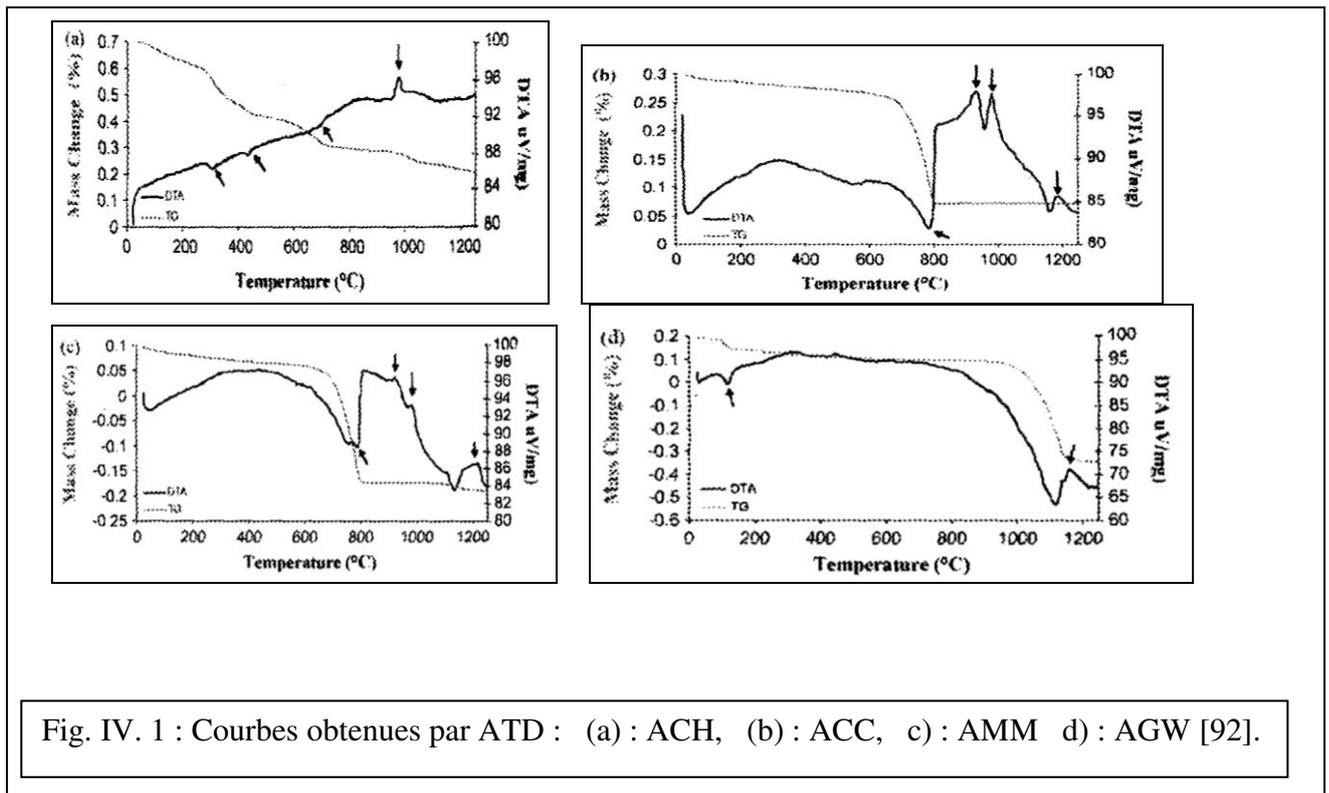


Fig. IV. 1 : Courbes obtenues par ATD : (a) : ACH, (b) : ACC, (c) : AMM (d) : AGW [92].

IV.8. Effet des additifs sur le mélange kaolin-calcite

A. Mergen et al. [93] ont utilisé la kaolinite de Groleg (Chine), du Quartz et de la calcite (99.5%). Les minéraux sont mélangés dans les proportions de l'anorthite ($\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) avec ajout de l'acide borique H_3BO_3 . Ils sont mélangés avec de l'eau distillée dans un broyeur

à billes d'alumine pendant 4H. La même méthode est utilisée pour les échantillon sans ajout de H_3BO_3 . Tous les échantillons sont séchés à $80^\circ C$ pendant 24 H, puis, comprimés sous forme de disque de 10mm de diamètre, à 70 MPa. Ils sont frittés entre $950^\circ C$ et $1100^\circ C$ avec un temps de maintien (1H). La figure IV. 2 illustre les diffractogrammes des différents mélanges.

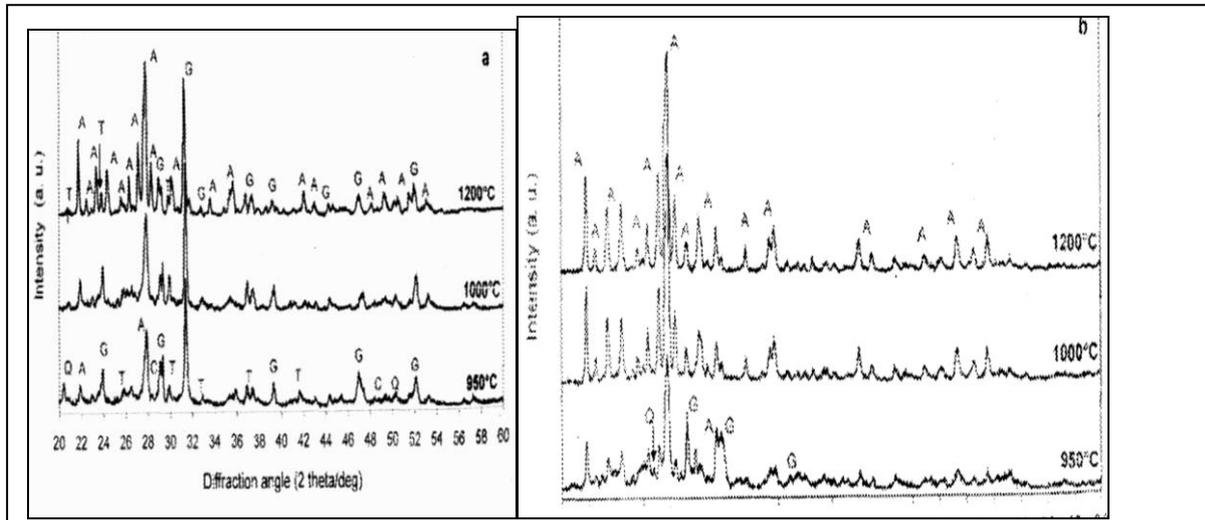


Fig. IV. 2 : Diagrammes DRX des différents mélanges frittés (différentes températures, 1H°) [93]. a) : échantillons sans B_2O_3 et b) : avec % B_2O_3 . (A : Anorthite, G : Gehlénite, T : trydimite, Q : Quartz, C : Cristobalite).

Analyse par DRX :

- Echantillons sans B_2O_3 , il y a plusieurs phases:

A $900^\circ C$ (1H)::

- les phases majeures : Gehlénite et anorthite.
- les phases mineures : Le quartz, la trydimite et la cristobalite.

A $1000^\circ C$ (1H.) : le quartz et la trydimite disparaissent.

-A $1100^\circ C$ (1H.) : Les pics d'anorthite augmentent fortement en intensité, mais il reste toujours les deux phases :La Gehlénite et l'anorthite. Avec la trydimite comme phase mineure.

- Echantillons avec B_2O_3 : -

- A $950^\circ C$ (1H.) : l'anorthite est la phase majeure avec le quartz et la Gehlénite comme phase mineure.

- A $1000^\circ C$ (1H.) Et $1100^\circ C$ (1H.): seule la phase anorthite persiste..

IV.9. Mélange kaolin-dolomie

H. Bounib et all. [94] ont utilisé le mélange de la chamotte de kaolin DD3 calciné à 1350°C (1H) avec de la dolomie calcinée à 950°C (1H). Cette dernière est composée essentiellement de CaO (57%) et de MgO (39%). L'objectif est de réduire la phase vitreuse en excès aux températures élevées lors du frittage du kaolin. La phase amorphe dégrade les propriétés thermomécaniques du produit final. Cette phase vitreuse apparaît après le passage de la cristobalite de l'état cristallin à l'état amorphe. Ils ont élaboré quatre mélanges : 5, 10, 15 et 20 % de dolomite sous pression uni axiale de 285 MPa. Les températures de frittage sont comprises entre 1200°C et 1550°C. Les spectres de diffraction ont permis l'identification des différentes phases formées.

- A 1200°C, les phases présentes sont : l'indialite (á-cordiérite), la mullite, l'anorthite et spinelle.
- Aux températures inférieures à 1350°C, les échantillons ayant 5 et 10% de dolomite sont constitués des phases: mullite, cristobalite et anorthite.
- A des températures supérieures ou égales à 1250°C, les échantillons 15 et 20% sont composés de mullite, d'anorthite et de spinelle.
- A 1400 °C, l'échantillon 15% tend à disparaître au profit de l'intensification de la mullite.

Pour un taux de dolomie supérieur ou égal à 20%, les pics de mullite ont tendance à décroître en intensité au profit de l'intensification des pics d'anorthite et de spinelle.

M. R. Boutchicha et all. [95] ont étudié le comportement du mélange, kaolin DD3 de Djebel Debbagh avec la dolomie de Batna. La dolomie est calcinée à 900°C (3H). Elle est éteinte dans de l'eau bouillante, puis séchée. Les proportions des mélanges sont 90/10 pour K10D, 86/14 pour K14D et 82/18 pour K18D. Tous les mélanges sont comprimés en disques de 25mm de diamètre et d'une épaisseur de 10mm. Les températures de frittage sont comprises entre 800°C et 1000°C, avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

Analyse par ATD :

La figure IV. 3 montre la variation de masse en relation avec la température. L'essentiel des transformations sont :

- Entre 40 et 300°C : les petits pics endothermiques correspondent à la déshydratation de la kaolinite, de l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de magnésium.

- Entre 300°C et 440°C : le deuxième pic endothermique correspond à la déshydroxylation de $Mg(OH)_2$. L'intensité du pic augmente avec le taux de dolomie.
- Entre 440°C et 600°C : il y a un pic endothermique pour les trois compositions. Il est plus prononcé pour K10D et correspond à la déshydroxylation simultanée de la kaolinite et de $Ca(OH)_2$. Il y'a un décalage vers les faibles températures lorsque la proportion de dolomie augmente.
- A 720°C : un faible pic endothermique, pour les trois compositions, correspond à la décomposition du $Ca(OH)_2$ résiduel.
- Entre 830°C et 1080°C : un pic exothermique apparaît pour les trois compositions. Il correspond à la réorganisation du métakaolin et la dolomie avec la création de nouvelles phases.
- Entre 1037°C et 1020°C:, il apparaît deux pics exothermiques pour le K10D.
- A 1160°C apparition d'un pic endothermique marquant la formation d'une première phase liquide avec un maximum à 1194°C.
- A 1237°C : formation d'une seconde phase liquide.

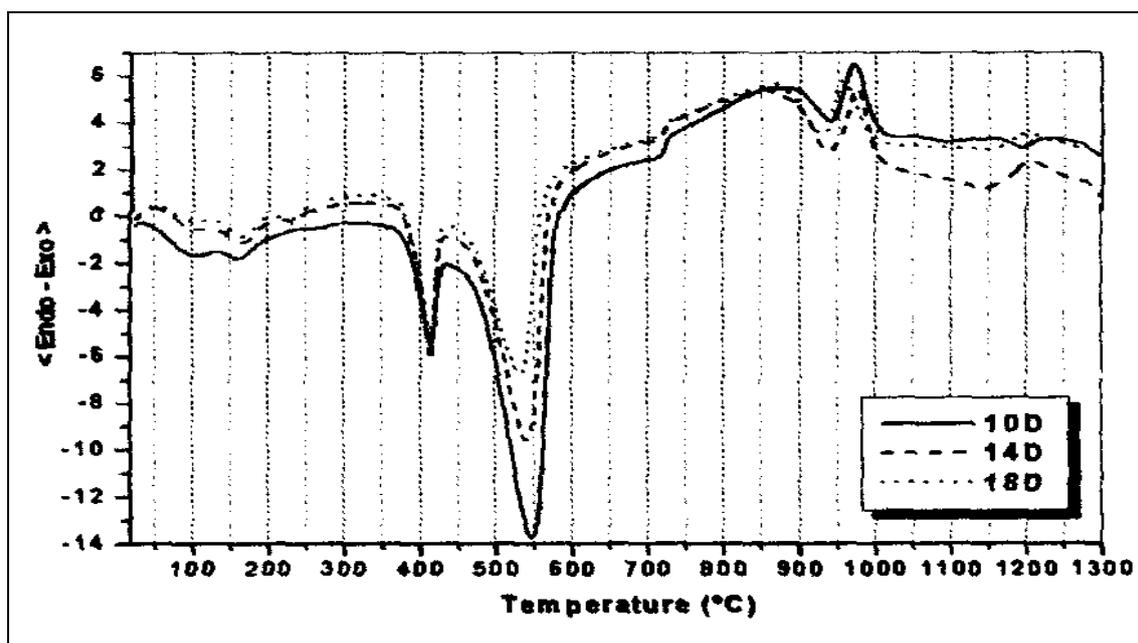


Fig. IV. 3: Courbes ATD du mélange kaolin dolomie hydratée pour les trois proportions K10D, K14D et K18D, vitesse de montée est 10°C/min [95].

Analyse par DRX :

Les trois échantillons sont frittés à différentes températures (Fig. IV. 4,IV.5) A 800°C : Aucun pic n'apparaît pour les trois compositions. Il y'a formation de la métakaolinite puis la diffusion de Mg^{2+} et Ca^{2+} dans celle-ci. Notons la présence d'une phase amorphe $2\theta = 25^\circ$.

Dès 900°C, il y a apparition des pics de l'anorthite mal cristallisée et une phase amorphe entre $2\theta = 14^\circ$ et $2\theta = 25^\circ$ (centré à $2\theta = 18^\circ$).

- Au dessus de 900°C, l'anorthite bien que mal cristallisée augmente en intensité.
- Dès 1150°C, dans le cas de K18D, l'anorthite est de meilleure cristallisation et l'apparition de la de la μ -cordiérite qui évolue, avec la température vers la α -cordiérite plus stable. La concentration en dolomie favorise la formation de α -cordiérite au dépend de la μ -cordiérite. A partir de 1250°C: l'intensité du pic de la α -cordiérite augmente pour les trois compositions et atteint un maximum à 1300°C. Pour le K10D, les pics de α -cordiérite diminuent en intensité au profit de l'augmentation des pics d'anorthite et la formation du spinelle.
- A 1350°C, absence de la α -cordiérite à cause de la fusion incongruente et apparition de la mullite et un liquide. La formation du spinelle et de α -cordiérite dépend du taux de dolomie

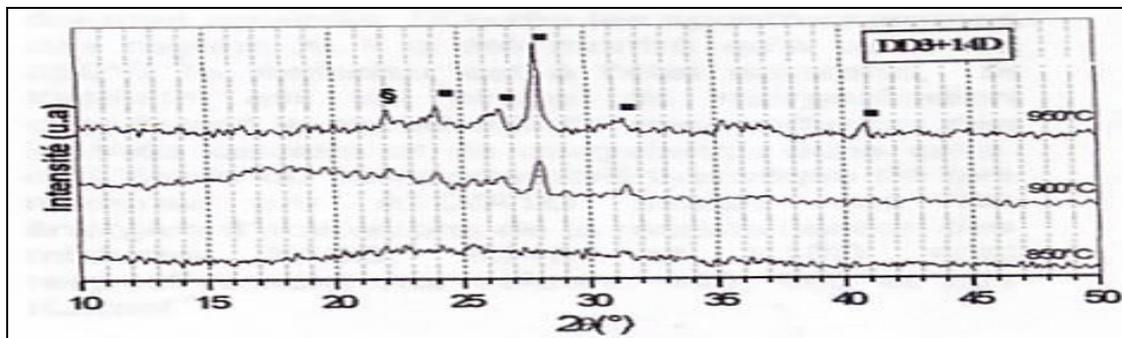


Fig. IV. 4 : Spectre de diffraction de l'échantillon kaolin DD3 + 14 % dolomie traité à différentes températures [95]. (μ -cordiérite § anorthite ■)

Une étude [96] faite sur le mélanges kaolin DD3 avec 15% de dolomie de Batna calcinée à 900°C conclue que:

- La perte en masse du kaolin dûe à la déshydratation est de 21%.

Pour le mélange, la perte en masse dûe à la déshydratation de la dolomie s'ajoute. La perte dans le mélange est de l'ordre de 30%. Il y a apparition de deux pics à 440°C et 625°C pour MgO et CaO respectivement.

Les phases observées lors du frittage du mélange sont : La mullite, l'anorthite ($\text{Ca Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8$), la cordiérite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) et le spinelle ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$).

- A la température de 1300°C, les pics de mullite disparaissent.

On note que la porosité du compact peut être contrôlée par la quantité d'ajout de dolomie, par la température de frittage.



Fig. IV. 5 : Spectre de diffraction de l'échantillon 14D traité à différentes températures [95].

IV.10. Mélange kaolin- hydroxyde de magnésium

Le kaolin G.B (green Bush) d'Australie [97].a une distribution granulométrique de 0.15 à 10 μm (valeur moyenne = 0.8 μm) avec un rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ de 2.02. Il contient de faibles impuretés : Na_2O et K_2O et du quartz. L'hydroxyde de magnésium ajouté est obtenu par précipitation

Les échantillons sont portés à la température de 800, 900 , 920, 940, 1000 et 1350°C : mélange magnésium calcium carbonate basique (BMC), mélange kaolin magnésium réactif et mélange kaolin magnésium hydroxyde synthétisé (MHS).

Jusqu'à la température de 920°C, tous les échantillons ont formé la même phase (MgO). Par contre le (MHS) devient amorphe A 940°C A 1000°C (MHR) et (BMC) présentent deux phases cristallines: le MgO et la μ -cordiérite. Alors que Le (MHS) ne contient qu'une seule phase : la μ -cordiérite. Il est à noter que le pic de (MHS) décroît de 800°C à 920°C, puis ,disparaît à 940°C l'auteur attribue l'extinction du pic de l'oxyde de magnésium à la diffusion des ions Mg^+ et O^{2-} dans le métakaolin. Les échantillons frittés à 1350°C, montrent la

présence de deux phases : la α -cordiérite et une petite quantité de spinelle. Les quantités estimées sont 89% de cordiérite et 11% de spinelle.

TECHNIQUES ET MOYENS EXPERIMENTAUX

V. Techniques et moyens expérimentaux

Dans ce chapitre on va caractériser les paramètres physicochimiques du kaolin DD3, tels que: la granulométrie et la surface spécifique par Mastersiser 2000, la densité par pycnomètre. On va également déterminer le pourcentage des éléments chimiques contenu dans celui-ci. Par la méthode EDS. Les méthodes de PH-métrie et d'uv sont utilisées pour déterminer respectivement le pourcentage en alumine afin de confirmer celui obtenu par EDS et le pourcentage en fer soluble. On va procéder à l'identification des phases en utilisant la DRX avec le traitement thermique, l'intercalation des molécules organiques, la microscopie électronique à balayage et enfin, la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.

V.1. Méthodes et moyens d'investigation

V.1.1 Caractérisation physique

V.1.1.1 Distribution de la taille de grains

Après broyage du mélange de la poudre de kaolin avec de l'alcool éthylique dans un planétaire pendant 1h. Le séchage est étuvé à 120°C durant une nuit. Nous avons analysé la distribution de la taille des grains avec un mastersiser 2000 par voie humide (Fig. V.1). Nous avons pris la moyenne de six mesures.



Fig. V.1 : granulomètre mastersiser 2000

V.1.1.2 Détermination de la densité

La densité de la poudre de kaolin est déterminée à l'aide d'un pycnomètre à gaz d'argon. Ce dernier est d'un pycnomètre de type Quanta chrome. Il est pourvu de trois bille en acier : une grande, une moyenne et une petite. Ces billes servent à l'étalonnage de l'appareil. On a utilisé la petite bille. Le mode d'emploi fourni par le constructeur est suivi pour l'étalonnage de l'appareil. Pour la mesure de densité proprement dite, on enlève la bille, on pèse l'échantillon et la cellule à

l'aide d'une balance de précision. On remplit celle-ci avec la poudre de kaolin, puis on les place dans le pycnomètre



Fig. V.2 : pycnomètre à gaz d'argon

Celui-ci est muni d'une cellule on se place l'échantillon. Elle est reliée à une deuxième cellule dite cellule d'expansion du gaz (Fig. V.2).

Au début, la liaison entre les deux cellules est bloquée. On purge la poudre on mettant le vide. Une fois la purge est terminée, on ouvre la bouteille de gaz pour appliquer une pression P_1 dans la première cellule. Après on ouvre la vanne qui relie les deux cellules : le gaz se détend et a pour pression P_2 . La pression de départ des deux cellules est la pression atmosphérique P_a . La mesure proprement dite, on met en marche le panneau de commande du pycnomètre.

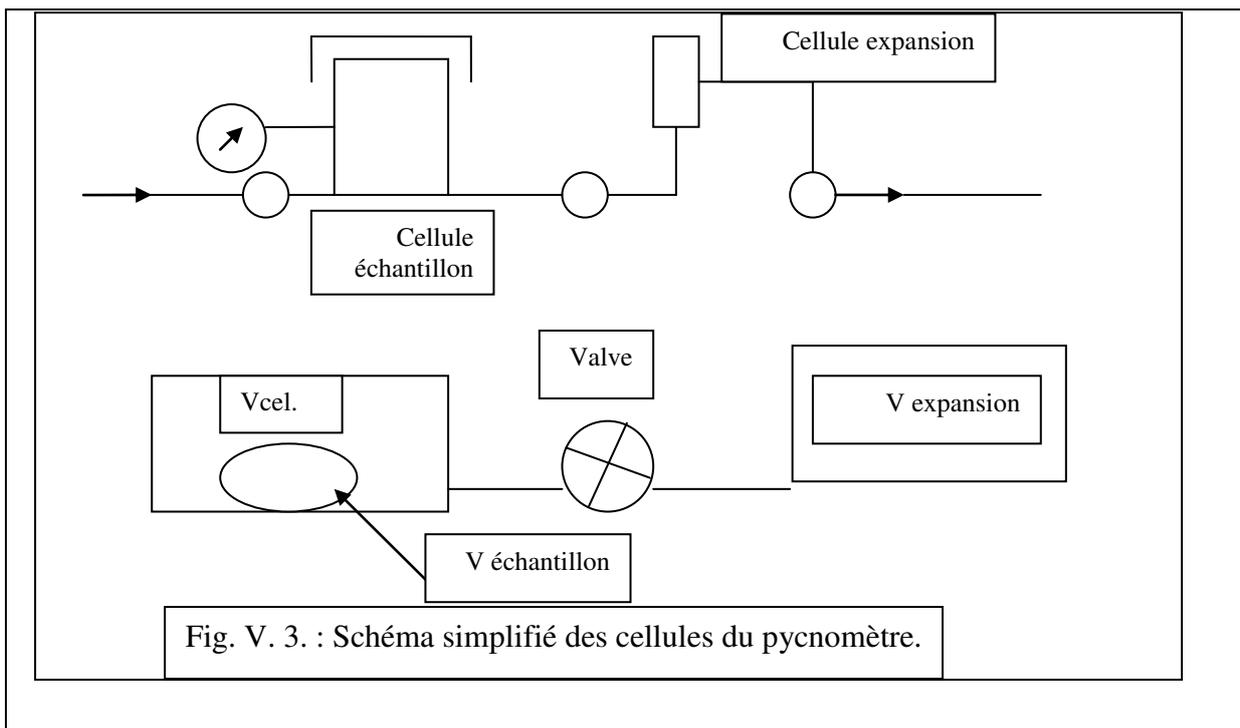


Fig. V. 3. : Schéma simplifié des cellules du pycnomètre.

On entre l'ensemble des données dans la console d'acquisition des données du pycnomètre :

-la taille de la cellule 3, poids de la cellule et de l'échantillon :

Le schéma technique de la figure V.3 illustre les différents composants du pycnomètre

V_e : est la masse de l'échantillon = 4.5g

V_{cel} : est la masse de la cellule = 20.4270g

Les mesures effectuées =15.

Avant les mesures, on vérifie l'arrivée d'eau, et la température (autour de 27°C).

V.1.2. Caractérisation chimique et minéralogique du kaolin DD3

La caractérisation minéralogique du kaolin DD3 est effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). On a utilisé l'effet thermique et l'intercalation de molécules organiques pour préciser la nature des pics obtenus. La méthode infra rouge à transformée de fourrier est utilisée pour clarifier les résultats présentant une certaine ambiguïté.

V.1.2.1. Matériau

Le matériau étudié est une argile kaolinitique de couleur grise. Elle est prélevée d'une montagne située à l'est de l'Algérie, désignée par DD3.

V.1.2.2. Traitement physico chimique

L'identification des différentes phases présentes dans le kaolin DD3 et la levée de l'ambiguïté des pics superposés nécessitent l'opération des différents traitements suivants :

Le premier est la déshydratation thermique à 120°C. Le second est la déshydratation à température ambiante et la dissolution de l'échantillon dans de l'acide chlorhydrique HCl (4N) pendant une demi-heure à 20 °C. Le troisième est l'intercalation de molécules organiques dans l'argile. Cela consiste à pulvériser un mélange constitué d'un additif d'intercalation + eau entre les inter couches de l'échantillon. Pour cela, quatre molécules organiques sont utilisées dans cette étude.

On a aspergé le premier échantillon avec un mélange de Glycérine + (10% d'eau). Le second est traité avec du diméthyle-Formamide (DMF) [40] et le troisième avec du diméthyle-sulfoxyde (DMSO) [44]. Le dernier consiste à intercaler du diméthyle-sulfoxyde (DMSO) sous forme de vapeur dans le kaolin [120].

Un gramme de kaolin avec 20 ml de DMSO est placé dans une enceinte en pyrex hermétique. La solution homogène obtenue par agitation est étuvée à 60°C pendant une quinzaine de jours. Après un broyage manuel (granulométrie < 70µm), la poudre est tassée et aplatie entre deux

lames en verre pour augmenter l'orientation préférentielle des grains. Les échantillons sont ensuite analysés à l'aide d'un diffractomètre de marque Phillips PW3050/60. Ce dernier est muni d'une anticathode en cuivre ($\lambda=0,1540598$). Après séchage, les échantillons sont balayés de $2\theta = 4^\circ$ à $2\theta = 90^\circ$) avec un pas de 0.02° .

Le logiciel Match avec la base de données COD Inorganics.20130415 sont utilisés pour le dépouillement des diffractogrammes obtenus.

V.1.2.3. Analyse par microscopie

L'observation de la morphologie des différents minéraux présents dans le kaolin DD3 est faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage MEB. Il s'agit d'un Hitachi S4700 avec un canon à émission de champ équipé d'une microanalyse EDX.

La poudre dispersée dans l'acétone est soumise aux vibrations à ultrason. Une fois dispersée et séchée, elle est collée sur un papier en paraffine, lui-même collé au porte échantillon. La métallisation de l'ensemble est effectuée par un dépôt de chrome sous vide.

V.1.2.4. Analyse par infrarouge

Le matériel utilisé est un spectromètre à transformé de fourrier modèle WQF520, de résolution 4, et de nombre de scan : 32.

Les échantillons à caractériser sont préparés de la manière suivante : la poudre à grains fins obtenus par sédimentation, est étuvée à 170°C pendant 16H. On prélève 1mg qu'on broie avec 200 mg de KBR dans un mortier en agate de manière à avoir un produit homogène. Ce produit est compressé en forme de disque.

V.1.2.5. Identification des éléments chimiques par EDS

La détermination de la proportion massique des éléments chimiques des échantillons est faite par la méthode Des Énergies Dispersive X-ray (EDX). Après frittage les échantillons sont scannés par un MEB de type Hitachi S4700 utilisé en mode EDX. Les pics d'absorption d'énergie, sont exploités pour déterminer la proportion massique des éléments chimiques de l'échantillon. Plusieurs points de différentes zones de l'échantillon sont ciblés afin de calculer, par la suite, une valeur moyenne pour chaque élément.

V.1.2.6. Analyse par PH-métrie et par U-V visible

*** Méthode PH métrique**

On a déterminé la proportion massique de l'aluminium contenu dans le kaolin par EDS. La confirmation de ce résultat nécessite une deuxième méthode : la méthode PH métrique. Les autres éléments n'ont été déterminés que par EDS

Cette méthode consiste à dissoudre un gramme de kaolin DD3 selon la méthode Segalen [31] de manière alternée par 10 ml HCl (6N) et par 10 ml de solution NaOH (0.5N). Chaque solution est chauffée pendant un quart d'heure puis filtrée. On fait le mélange des deux filtrats puis, on détermine par la suite son contenu en aluminium. En dosant celle-ci par une solution 0.01 N de NaOH. Les atomes d'aluminium passent du kaolin au filtrat acide sous forme d'ions Al^{3+} . On répète cette opération sur les différents résidus de kaolin jusqu'à la dissolution quasi totale de la poudre et l'épuisement total des atomes d'aluminium dans la solution acide sous forme d'ions Al^{3+} . On trace le graphe du PH en fonction du volume NaOH ajoutée (Fig. IV. 3) pour chaque procédure de dissolution ou prélèvement. On obtient ainsi cinq courbes. Pour chaque courbe, on détermine le point d'inflexion en traçant un cercle qui se confond avec la concavité de la courbe à gauche et à droite du palier et en reliant les centres de ces deux cercles par une droite qui coupe la courbe au point d'inflexion. Par projection de ce point sur l'axe des volumes, on obtient le volume de NaOH qui a permis de neutraliser les ions Al^{3+} présents dans chaque prélèvement.

On peut donc calculer le pourcentage en masse d'alumine sur chaque prélèvement. La somme des pourcentages en masse de tous les prélèvements est le pourcentage en masse d'alumine dans le kaolin.

* Méthode U-V visible

La méthode U-V visible est utilisée pour déterminer la proportion de fer extrait du kaolin DD3 par la dissolution de celui-ci par de l'acide chlorhydrique (HCl).

On dissout 1g de kaolin dans 10 ml d'acide HCl (4N) dilué trois fois de manière à donner trente millilitres de solution et on utilise le trichlorure de fer hydraté ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) et le thiocyanate de potassium pour établir la courbe d'étalonnage : On a pris 0.1 g de trichlorure de fer hydraté dans 10 ml d'eau distillée puis, on effectue les différentes dilutions : 1/1, 1/2, 1/3 et 1/9 afin d'avoir les différentes concentrations de fer. On ajoute aux différentes solutions deux volumes de réactif (thiocyanate de potassium) pour un volume de tri chlorure de fer. On obtient des solutions de couleur orange claire à orange plus ou moins foncé selon la concentration. La dilution est faite de manière à satisfaire la loi de BEER-LAMBERT.

V.2.3. Résultats et discussion

V.2.3.1. Analyse granulométrique

De nombreux essais de granulométrie sont faits. La distribution granulométrique obtenue est représentée par la figure IV.4. Cette dernière montre une large distribution. La taille des grains varie de 0.3µm à 1mm avec un maximum à 75 µm pour cinq essais sur les six réalisés et un fort maximum à 550 µm. Ce pic est probablement dû à une agglomération de grains du fait d'une mauvaise dispersion.

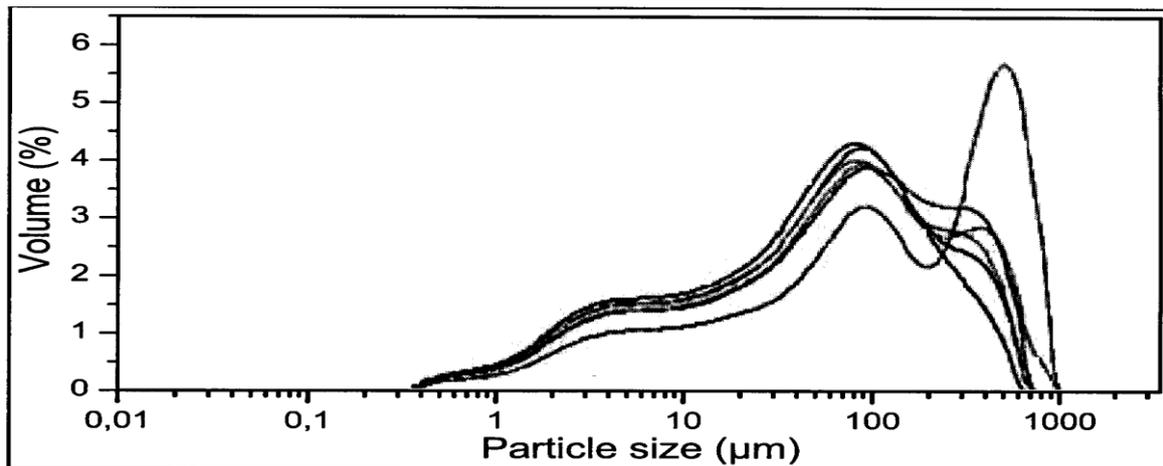


Fig. V.4 : Distribution en volume de la taille des grains du kaolin DD3.

V.2.3.2. Surface spécifique

La mesure de la surface spécifique est effectuée à l'aide du Mastersizer2000. Elle est de l'ordre de 0.56 m²/g.

V.2.3.3 Densité

La densité est calculée selon la loi de Mariotte suivante :

$$\frac{V_{cel} - V_{exp}}{V_e} = \frac{P1 - Pa}{P2 - Pa}$$

Elle est mesurée à l'aide d'un pycnomètre à argon.. La densité moyenne obtenue est de l'ordre de 2.10 g/cc.

V.2.3.4 Eléments chimiques et oxyde dans le kaolin DD3

A- Caractérisation par EDS

Les différents éléments chimiques et oxydes contenus dans le kaolin DD3 sont déterminés par EDS. Pour explorer une grande partie de l'échantillon, on a ciblé plusieurs points de différentes zones de l'échantillon. Par la suite, on a, calculé la valeur moyenne pour chaque élément. La

figure V. 5 montre les six zones ciblées par la diffusion des énergies de rayon X. Elle illustre aussi une courbe typique des intensités détectées en fonction des énergies des photons X.

Le tableau V. 1 présente les résultats des éléments chimiques et les oxydes présents dans le kaolin DD3. Les constituants prédominants sont : la silice et l'alumine. On note que le rapport molaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ est de 2,14. Ce rapport est très proche de celui d'une halloysite pure.

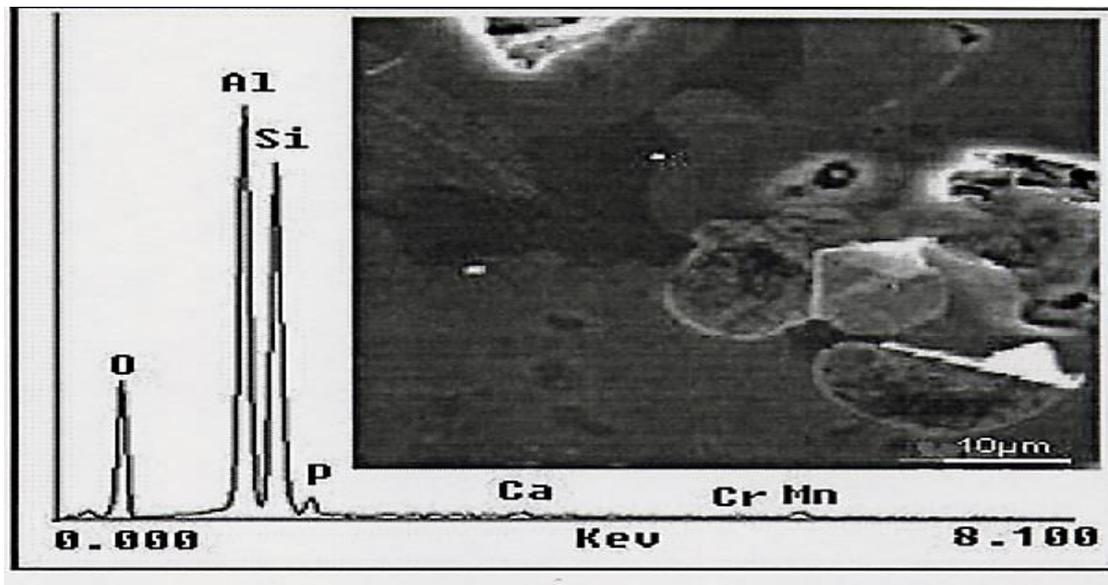


Fig. V. 5 : Courbe typique de l'intensité détectée par la diffusion d'énergie des photons X: zone ciblée 1 et image des zone ciblés sur le kaolin DD3.

La dispersion des valeurs observée pour ces deux oxydes montre que les zones ciblées n'ont pas la même structure. La présence des oxydes fondants (Fe_2O_3 , Mg_2O , Na_2O , K_2O et Mn_2O) demeure dans une proportion acceptable. Leur présence va jouer un rôle important dans la formation et l'évolution des phases cristallines durant le traitement thermique du kaolin. On note aussi que la présence de ces fondants est un signe de l'existence de chlorite. La concentration de l'impureté hématite est relativement importante.

Elément Oxyde	Endroit d'évaluation de la composition chimique						Moyenne (%)	Ecart Type
	1	2	3	4	5	6		
SiO ₂	46.56	47.88	47.32	48.59	48.08	47.49	47.65	0,69
Al ₂ O ₃	23.26	21.93	22.44	22.22	21.63	26.94	23.08	1,97
Fe ₂ O ₃	23.79	23.82	21.42	21.64	20.23	14.15	20.84	3.56
MgO	2.77	2.77	2.98	2.86	4.35	2.98	3.12	0,61
Na ₂ O	1.25	1.25	2.22	1.2	1.29	3.46	1.78	0,91
CaO	1.5	1.24	1.90	1.80	2.31	1.67	1.74	0,36
MnO	0.09	0.09	1.14	1.24	1.44	2.88	1.15	1,03
K ₂ O	0.66	0.66	0.43	0.26	0.50	0.43	0.49	0,15

Tableau V.1 : Pourcentage en Masse des différents éléments chimiques et oxydes du kaolin DD3.

B- Proportion massique d'Al par PH-métrie

La figure V.6 montre la variation du pourcentage en masse de l'alumine dissoute cumulé en fonction des différents prélèvements : La partie de la courbe correspondant à la première et la deuxième dissolution est quasi linéaire. Elle représente la dissolution de l'alumine amorphe, alors que la deuxième est totalement non linéaire. Elle représente l'aluminium à l'intérieur de structures cristallisées telles que la kaolinite et ses polymorphes, la gibbsite etc. Le dernier point de la courbe représente le pourcentage en masse d'alumine dans le kaolin.

. V.2.3.5. Détermination du taux fer soluble par UV visible

Le spectrophotomètre à UV visible est utilisé pour la détermination de l'absorbance des quatre solutions et celle du filtrat du kaolin dissout. La figure V. 8 présente la courbe d'étalonnage. La concentration en ions de Fe₃⁺ est de 0.147. Par conséquent le pourcentage de l'oxyde de fer (Fe₂O₃) est de 1.3%. .

I

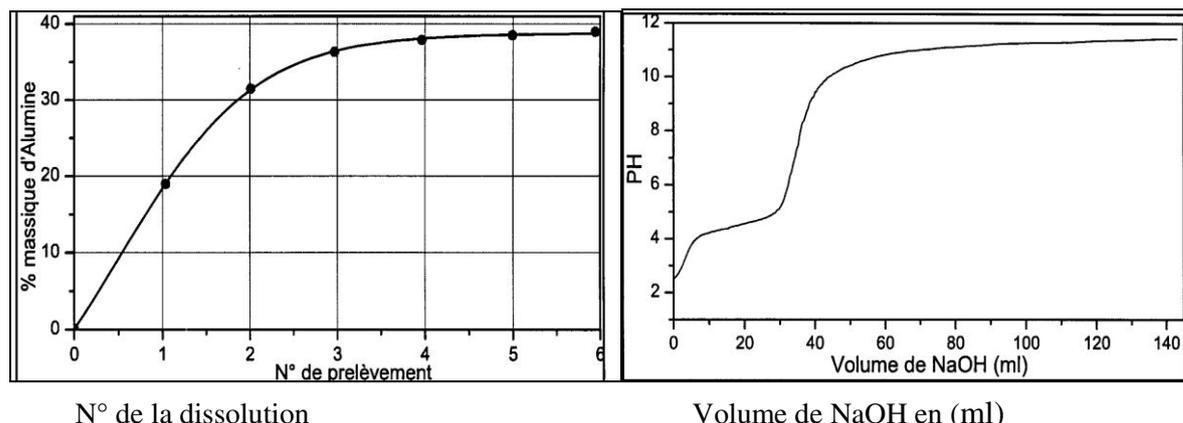


Fig.V.6 Variation de la proportion massique cumulée de l'alumine en fonction des différentes dissolutions

Fig.V7 : Courbe de la première dissolution de titrage du filtrat.

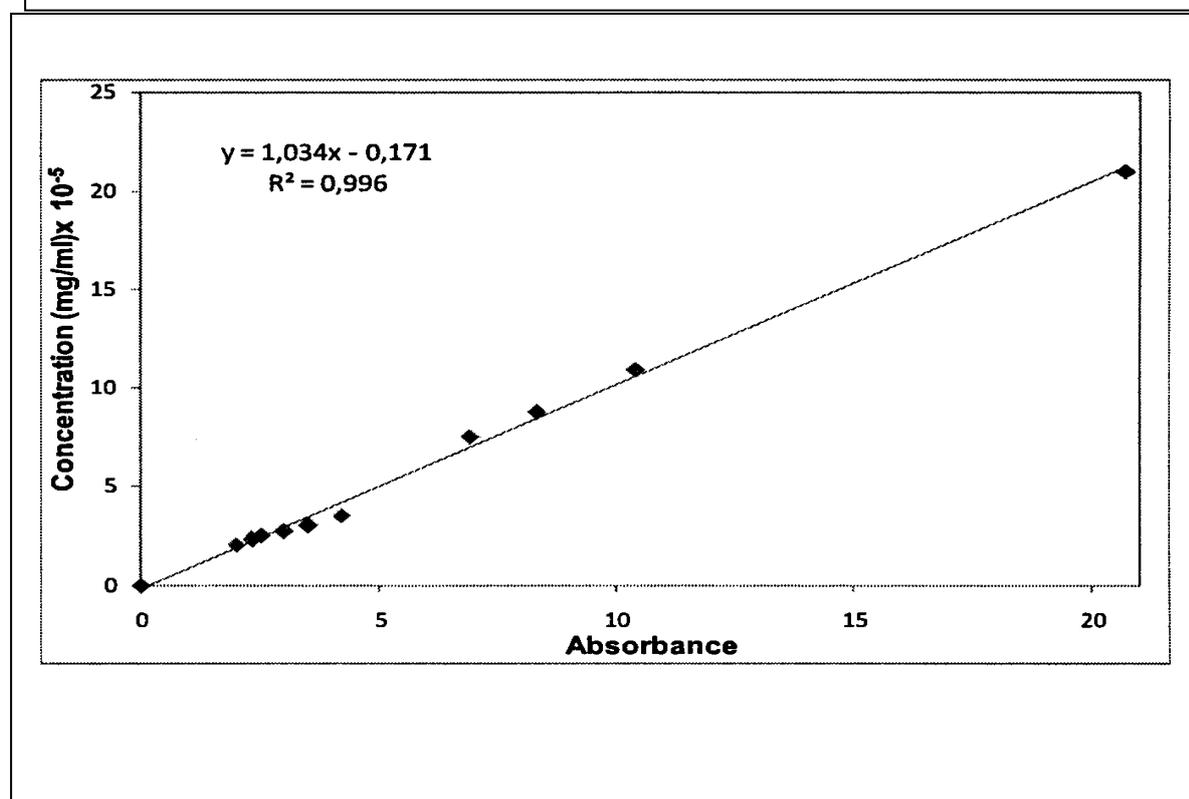


Fig. V.8: courbe d'étalonnage: titrage du trichlorure de fer hydraté par du thiocyanate de potassium.

V.2.3.6. Caractérisation par spectroscopie infra rouge à transformée de fourrier

La spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier est un puissant moyen pour la détection des minéraux. Elle est basée sur les vibrations des molécules. Les plus utilisées sont : la vibration le long de l'axe de la molécule. Celle ci se fait de deux manières : en mode

symétrique et en mode antisymétrique. Elles sont désignées par le terme "stretching mode". La vibration par flexion de l'axe de la molécule est désignée par le terme : " Bending mode"

Pour les aluminosilicates, on s'intéresse à la vibration des hydroxyles "OH" des couches internes et externes du matériau à caractériser. La figure V.9 montre les vibrations en mode stretching des hydroxyles OH. On a sélectionné le domaine compris entre 3598 cm^{-1} et 3718 cm^{-1} qui représente le domaine de vibration des hydroxyles OH internes et externes de la kaolinite et ses polymorphes et de la halloysite.

Cette dernière montre clairement les pics à 3710 cm^{-1} et 3701 cm^{-1} . C'est respectivement les pics dus aux vibrations des liaisons hydroxyles OH externes de la Dickite et celles de la Nacrite. Le pic à 3697 cm^{-1} et 3693 cm^{-1} est le pic du aux vibrations des OH externes de la kaolinite et de l'Halloysite. Le pic à 3653 cm^{-1} est commun à l'Halloysite et à la Dickite. Le pic à 3651 cm^{-1} est commun à la kaolinite et à la Nacrite. Ces pics résultent également des vibrations des OH externes. Les pics à $3629\text{--}3631\text{ cm}^{-1}$, 3626 cm^{-1} et 3620 cm^{-1} sont les pics dus, respectivement aux vibrations internes des OH de la Nacrite, de l'Halloysite, de la Dickite et la kaolinite.

Les valeurs des pics diffèrent suivant la nature du matériau utilisé (tableau V. 2).

En conclusion on peut dire que bien que la DRX, avec le traitement thermique et avec l'intercalation de molécules organiques, a permis de reconnaître, la Halloysite et l'existence de minéraux plus difficilement intercalable que celle-ci, comme la kaolinite et ses polymorphes : la Dickite et la Nacrite, elle n'a pas pu les séparer. Le FTIR a bien détecté la présence de chacun d'eux. Leur présence est probablement due au désordre structural du

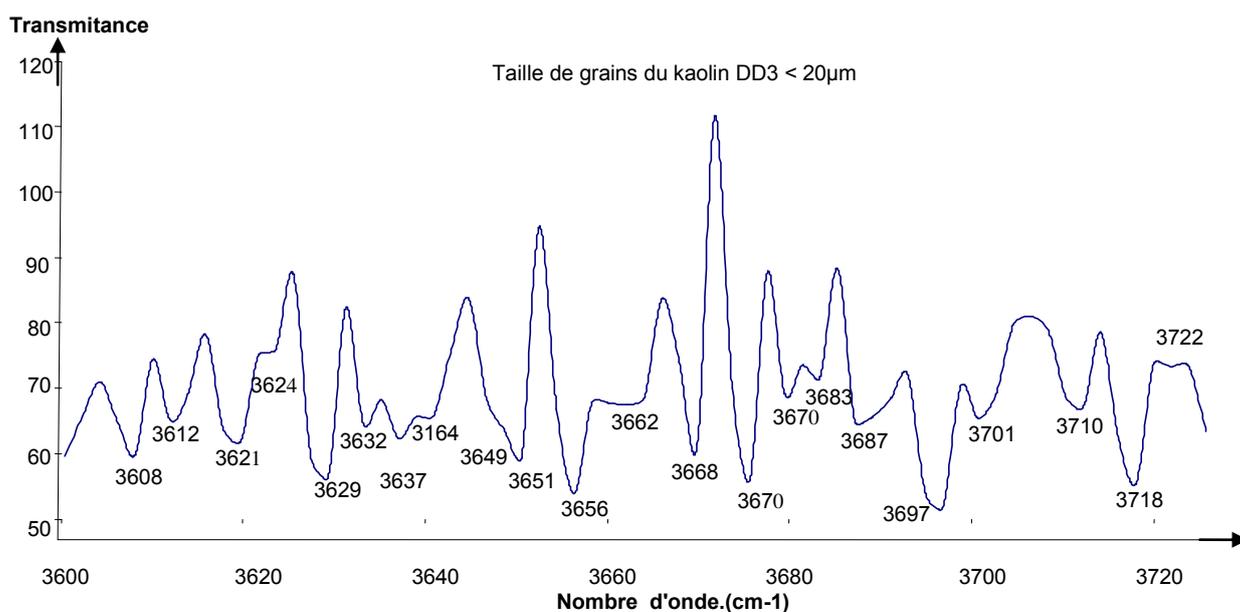


Fig. V. 9 : Spectre de vibration par "stretching" des hydroxyles OH

fait de la nature hydrothermale du kaolin et de la présence de fer dans le réseau cristallin de la kaolinite qui peut provoquer une instabilité structurale.

On a comparé nos résultats avec ceux trouvés par d'autres auteurs dans le tableau suivant. Les résultats trouvés dans ce travail

Minéral	Position des pics	Auteur	N° référence
Kaolinite	3695, 3669, 3622, 3620	Etienne Balan	[98]
	3695, 3670, 3650, 3620.	Robert. L .Ledoux.	[99]
	3696, 3669, 3652, 3619.	Maila Castellano	[100]
	3694, 3668, 3652, 3620.	Iuliu Bobos	[101]
	3697, 3667, 3652, 3620	Tamer.A	[102]
	3694, 3670, 3651, 3620.	Hangliang.X.U.	[103]
	3695, 3670, 3655, 3621	Ray.I. Frost	[104]
Dickite	3704, 3654, 3622.	V. C. farmer	[106]
	3710, 3655, 3622.	C.T.Johnson	[107]
	3707, 3655, 3621	G. W. Brindley	[108]
	3707, 3683, 3654, 3621	Claire Fialips	[109]
	3707, 3649, 3641, 3623	Ray. L. Frost	[110]
	3703, 3647, 3620	S.Madejova	[111]
	3708, 3652, 3620	Pravlei. Premovic	[112]
Nacrite	3703, 3647, 3629.	V. C. Farmer	[106]
	3705, 3652, 3629	Claire Isabelle Fialips	[109]
	3702, 3649, 3630.	Ben Hadj Amara	[113]
Halloysite	3695, 3687, 3660, 3630.	Hongfei cheng.	[114]
	3696, 3620	Iuliu Bobos	[101]
	3695, 3625	B. M. Wilke	[115]

Tableau V. 2 : Positions des pics de kaolinite, de Dickite et de l'Halloysite

Minéral	Auteur	Position des pics
kaolinite	Ray.I.Frost	3695,3670,3655,3621. 3697,3670,3651,3621
Halloysite	Hong fei chung	3695,3687,3660,3630 3697,3687,3662,3629
Dickite	C.T.Johnson	3710,3655,3622 3710,3656,3624
Nacrite	Ben Haj Amara	3702,3649,3630 3701,3649,3633

Tableau V.3 : comparant les bandes de vibration, obtenues par IRTF, par quelques auteurs et les résultats trouvés dans ce travail.

V.3. Caractérisation par MEB et DRX

V.3.1. Caractérisation par MEB

L'observation des particules de la poudre de kaolin DD3 par microscopie à balayage montre la distribution irrégulière de la taille et la forme des grains (Fig. V. 10). Cette structure est imparfaite. Elle est liée à des perturbations dans la couche octaédrique ou le fer peut remplacer l'aluminium [116]. Les grains ont des formes tubulaires irrégulières, parfois allongés (feuillet enroulés) et dans certain cas sphériques. Ces formes sont typiques à l'halloysite. La forme tubulaire est prédominante. Elle permet de stocker l'eau à l'intérieur des tubules susceptible de conférer aux argiles le caractère plastique. De plus les tubes ont une disposition enchevêtrée (Fig. V. 9a). Cet enchevêtrement confère au matériau une bonne résistance au déchirement. Les formes quasi – hexagonales et les plaquettes aplaties observées indiquent la présence de la Nacrite, la Dickite et les alumines hydratées. Elles caractérisent aussi la kaolinite dont les faces basales sont perpendiculaires à la direction (001) et les faces latérales sont perpendiculaires aux directions (110) et (010). Il apparaît que les grains de formes tubulaires sont prédominants par rapport aux autres. Cela signifie que la l'halloysite est la proportion la plus importante dans l'argile.

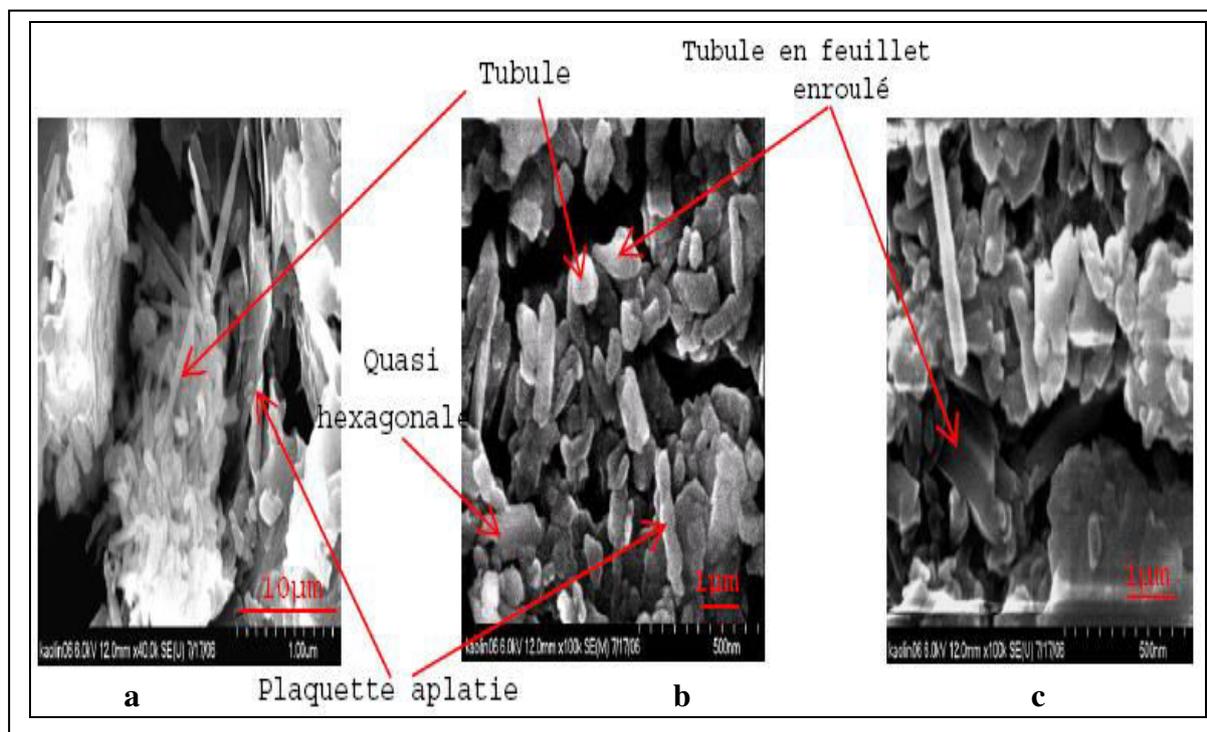


Fig. V.10 : Morphologie des grains de la poudre du kaolin DD3

V.2.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

Le dépouillement des spectres de DRX est très délicat, car le kaolin DD3 brut contient des phases minérales, des matières organiques et des impuretés. De plus la superposition des pics des phases constituantes du kaolin ne permet pas de d'identifier exactement les phases correspondantes [87]. L'utilisation des techniques de calcination à basse température, de traitement par HCl et l'intercalation de molécules organiques dans les inter-couches de l'argile permet la distinction entre les pics des différentes phases présentes. Les diffractogrammes de la poudre de kaolin DD3 ($\phi < 50\mu\text{m}$) sont reportés dans la figure V. 11. Aux faibles angles de diffraction, on constate un fond continu assez important. Il est dû aux phénomènes de polarisation, de Lorentz [117] et de la présence des phases amorphes. On constate également la présence de deux bandes de diffraction : la première est située entre 19° et 33° (2θ) et la seconde se situe entre 34° et 43° . De plus, on remarque des faibles intensités et la dissymétrie est plus ou moins prononcée des pics vers les faibles angles. Ceci est dû probablement au désordre de la structure du kaolin.

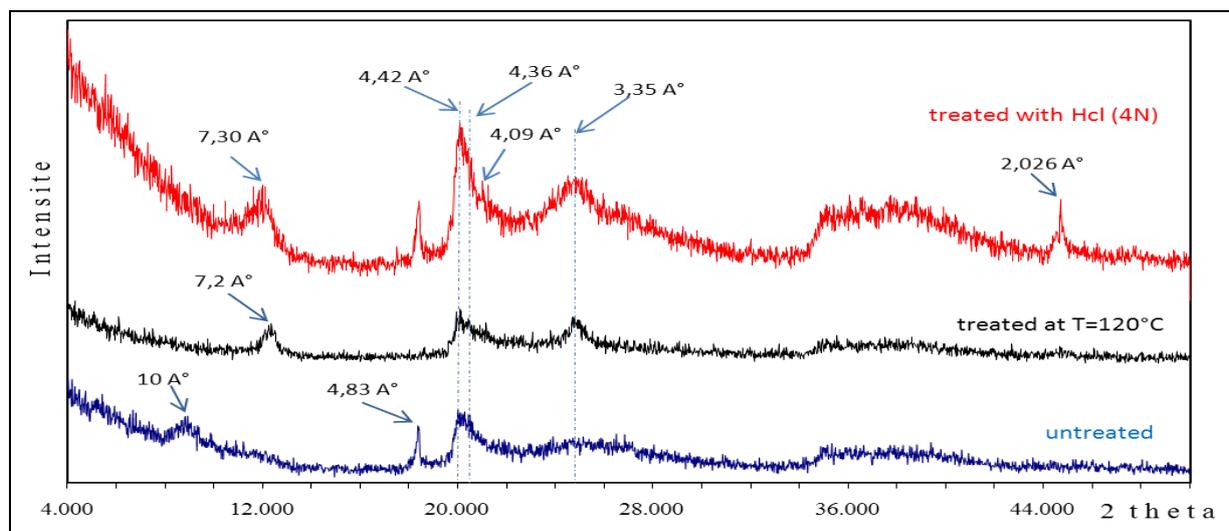


Fig. V.11 : Effet des traitements par HCl et thermique sur les spectres DRX du kaolin DD3.

Les pics de diffraction aux angles inférieurs à 10A° indique la présence probable de smectites et d'inter-stratifiés. Le pic à 10A° peut appartenir aussi bien à l'halloysite hydratée type (10A°) qu'à l'illite, la muscovite, ou la phlogopite. Pour lever cette ambiguïté, on a utilisé des traitements thermique, acide HCl et par intercalation de molécules organiques.

Le traitement thermique de l'échantillon à 450°C provoque le déplacement du pic de 10A° vers environ $7,2\text{A}^\circ$ avec une amélioration de la symétrie du pic à cette position. Ce retrait de

2.96 A° est du à l'évaporation de l'eau contenu dans les tubules de l'halloysite. Celle-ci est le seul minéral qui se déshydrate à la température de 120°C [39]. Ce qui nous conduit à confirmer que le pic à 10A° appartient à l'Halloysite hydratée (001) fiche PDF Number: 29-1489. Après déshydratation, elle s'est transformée en métahalloysite fiche PDF Number: 29-1487. Ce diagramme montre également la disparition du pic de la gibbsite à 4.83 A°. Celui-ci s'est probablement transformé en alumine amorphe [118]. Les pics des autres phases conservent leur position initiale. Le même effet de déshydratation est obtenu en dissolvant à froid l'échantillon dans de l'acide chlorhydrique HCl (4N) pendant une demi heure. Ce résultat concorde avec celui de Saruhen et all. [119] sur de l'halloysite traitée par de l'acide chlorhydrique. Dans ce cas, le pic est moins symétrique et sa nouvelle position est à 7.30 A°. On note que le retrait causé par le traitement thermique à 450° C est légèrement supérieur à celui obtenu par traitement HCl (4N). Cependant, une amélioration de l'intensité des pics est observée. Cette amélioration est due probablement à la dissolution des impuretés et au réarrangement des phases désordonnées. Un deuxième pic à 4.36 A° correspondant au pic de l'halloysite (100) a subit, lui aussi, un décalage vers la position 4.09A°. Un nouveau pic à 2.026 A° apparaît. Ce dernier correspond au pic de l'alumine "éta". Il est probablement dû à la déshydroxylation partielle de la gibbsite, ou de la cristallisation partielle de l'alumine amorphe sous l'effet de l'acide HCl.

Les résultats obtenus par l'insertion de DMSO dans les galeries de kaolin DD3 pendant 1 heure, montre que, l'expansion est faible (Fig. V. 12). Ceci peut être attribué à la présence de minéraux plus résistants à l'intercalation tel que la kaolinite et/ou ses polymorphes [48]. En effet, le pic de la position 7.17A°, correspondant à la position de la kaolinite, a subit un léger déplacement vers 7.2 A°. Par contre, l'introduction des molécules de glycérine avec 10% d'eau dans le kaolin n'affiche aucun effet sur les pics de diffractions.

L'intercalation des molécules de DMSO en phase vapeur et de DMF dans le DD3 ont pour conséquence le déplacement intégral du pic de base, de 10A° vers 11.02A°. Soit une différence de 1.02 Å. On constate aussi le déplacement partiel du pic de 3.35A° vers 3.65A°. Dans le cas du DMSO, l'expansion est un peu plus prononcée dont les molécules sont bien moins volumineuses. On note que les deux pics décalés : (001) et (003) appartiennent à l'halloysite. Ceci est en concordance avec la bibliographie [39]. L'auteur a conclu que les formamides ont le pouvoir de déplacer les pics de l'halloysite même pendant une durée d'exposition inférieure à une heure. Cependant, le pic correspondant à la position de la kaolinite ne subit aucun changement.

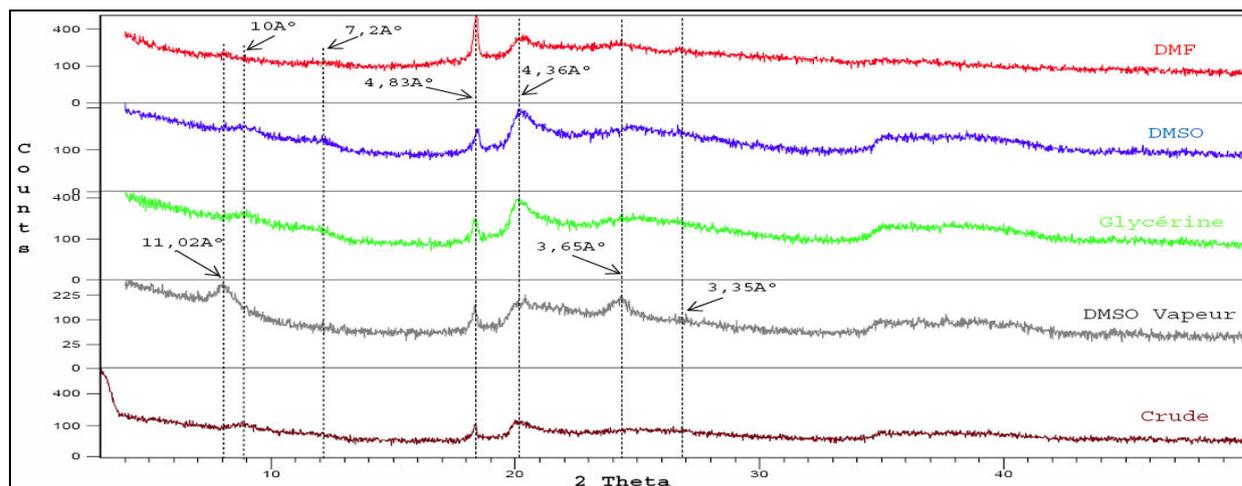


Fig. V.12 : Effet de l'intercalation de molécules organiques sur les diffractogrammes du spectres DRX.

P. M. Costanzo et all. [120] rapporte que la kaolinite subit une expansion totale lorsqu'elle est soumise à une intercalation avec le DMSO vapeur à 60°C pendant une durée d'une dizaine de jours. Cette expansion s'explique par l'absence de la kaolinite ou sa présence en faible proportion. Il est à signaler que le pic résiduel induit par le déplacement du pic 3.35Å° vers 3.65Å° est probablement celui de la Nacrite : polymorphe de la kaolinite.

Le dépouillement des spectres de rayons X à l'aide du logiciel match (base de données COD. Inorganics.20130415) a permis d'obtenir la composition des phases argileuses du kaolin DD3. Un lissage polynomial passe bas d'un intervalle de convolution de onze points est effectué pour diminuer l'effet du bruit de fond. Le spectre reproduit est représenté par la figure V.13. Il illustre les raies principales de l'argile brute comparée avec les trois plus vraisemblables, ou les plus prétendus (indexé en lettre). Sur ce spectre, les raies de distance 10Å°, 4.36 Å° et 3.35 Å° sont caractéristiques de l'halloysite hydratée. Par contre, le pic à 4.83 Å° correspond à la gibbsite. Toutefois, le spectre montre aussi la présence de faibles réflexions qui ne peuvent être attribuées à ces deux phases.

Le tableau V.13 regroupe toutes les phases identifiées du kaolin DD3. On constate que l'halloysite constitue la phase principale de l'argile. Elle atteint un taux massique moyen d'environ

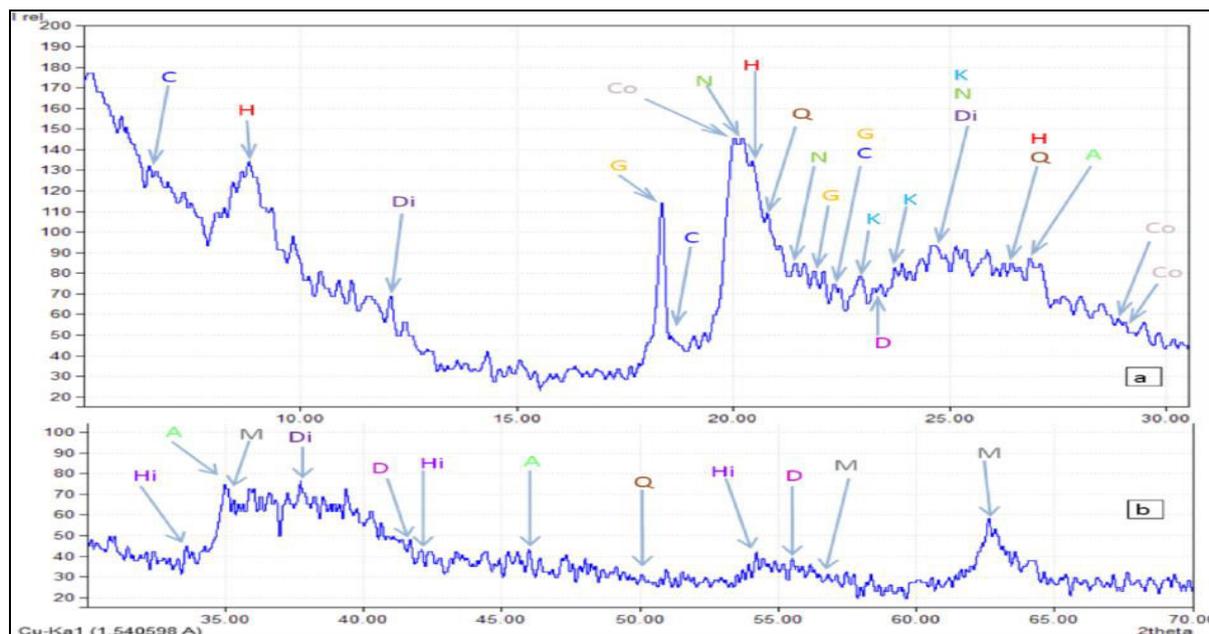


Fig. V.13. Phases identifiées du kaolin DD3, a-(20 de 3° à 30°), b (20 de 30° à 70°).

Phases minéralogiques (DD3)		D (A°)	Taux %	Entrée " n° "
Aluminosilicates	Halloysite (H) (Al ₂ H ₈ O ₁₁ Si ₂)	10, 4.36, 3.35	57.8 -65.2	96-101-1247
	Kaolinite (K) (Al ₂ H ₄ O ₉ Si ₂)	4.18, 3.84, 3.74	1.9-2.2	96-101-1046
	Nacrite (N) (Al ₂ H ₄ O ₉ Si ₂)	4.38 ,4.13, 3.58	7.1-9.7	96-101-1063
	Dickite (Di) Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄	3.58, 7.15, 2.33	1.4 -1.8	96-900-0123
	Chlorite (C) (Al 0.865 Fe _{0.255} H ₄ Mg _{2.292} O ₉ Si _{1.588})	14.13, 4.71, 3.98	5.4 -7.3	96-901-0170
Silice	Cœsite (Co) (sio ₂)	3.4, 3.08, 3.07	4.3 - 6	96-900-3083
	Quartz (Q) (sio ₂)	4.26, 3.35, 1.82.	1.2 – 1.9	96-900-0776
Produits alumineux	Gibbsite (G) (alh ₃ o ₃)	4.83, 4.037, 3.92	8.1-10.1	96-101-1082
	Diaspore (D) (Al H O ₂)	3.98, 2.13, 1.63	0.9-1.4	96-900-5759
	Alumine (A) (Al ₂ O ₃)	2.52, 1.94, 1.58	1.5- 2.1	96-100-0018
Autres	Hématite (Hi) (Fe ₂ O ₃) α	2.6, 1.6, 2.5	2.9 - 3.4	96-101-1241
	Magnétite (M) (Fe ₂ O ₃) γ	2.53, 1.61, 1.48	1.2-1.9	96-101-1033

Tableau. V.4 : Minéraux contenus dans le kaolin DD3 déterminés par DRX:

Conclusion

La caractérisation chimique et minéralogique détaillée de l'argile DD3 est réalisée par différentes techniques :

L'analyse chimique par EDS de l'argile DD3 a montré la présence de métaux tels que : Fer Mg, Na, Ca en proportion relativement importante. Notant que la proportion soluble est déterminée par la méthode UV visible. Ceci confirme la présence de minéraux tri- octaédriques tels que la pyrophyllite, la montmorillonite et le chlorite. Cette analyse indique aussi la présence d'une forte teneur en alumine (Al_2O_3). Cette dernière est confirmée par la méthode PH métrique. L'alumine (Al_2O_3) constitue avec la silice un rapport molaire ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) de 2,14 proche de celui d'une halloysite pure.

L'observation de la microstructure par MEB des grains de DD3 a montré que la structure tubulaire est celle de l'halloysite. Cette dernière est prédominante et imparfaite. Cette imperfection est due aux perturbations dans la couche octaédrique ou au fer qui peut remplacer l'aluminium. Les autres formes quasi – hexagonale et plaquettes aplaties observées caractérisent la présence de la kaolinite et ses polymorphes (Nacrite et la Dickite) ainsi que les aluminés hydratés.

L'analyse des diffractogrammes obtenues par DRX révèle que le DD3 présente plusieurs phases. La levée de l'ambiguïté de certains pics de diffraction ont nécessité l'utilisation de plusieurs traitements.

Le traitement par chauffage à 450°C provoque un déplacement du pic de $10,06 \text{ \AA}^\circ$ vers la position $7,32 \text{ \AA}^\circ$ en présence de l'halloysite hydraté. Le même effet de déshydratation est obtenu par traitement à l'acide chlorhydrique HCl (4N) pendant une demi-heure. Le résultat est en bon accord avec celui de Saruhan et all. [119]. Dans ce cas, le pic est moins symétrique et sa nouvelle position se situe à $7,30 \text{ \AA}^\circ$. Il y a apparition d'un pic à $2,026 \text{ \AA}^\circ$ correspondant au pic de l'alumine " η ". Ce dernier apparaît suite à la déshydroxylation partielle de la gibbsite ou à la cristallisation partielle de l'alumine amorphe.

Les résultats obtenus par l'insertion du DMSO et de la glycérine auquel on a additionné 10 % d'eau dans les galeries de kaolin DD3 pendant 1 heure, montrent que pour le premier l'expansion de la distance inter réticulaire reste faible, par contre le deuxième n'affiche aucun changement, l'intercalation des molécules de DMSO vapeur et DMF dans le DD3 ont pour conséquences le déplacement intégral du pic de base, de 10 \AA° vers $11,02 \text{ \AA}^\circ$ et le déplacement partiel du pic de $3,35 \text{ \AA}^\circ$ vers $3,65 \text{ \AA}^\circ$. Les deux pics décalés appartiennent respectivement à

l'halloysite (001) et (003). Le pic résidu laissé par le décalage du pic 3.35\AA est probablement le polymorphe de la kaolinite (Nacrite).

Enfin, l'analyse des spectres DRX par le logiciel MATCH montre que l'argile DD3 est constituée principalement de l'halloysite. Le traitement thermique et l'intercalation de molécules organiques, lors de l'analyse par diffraction des rayons X, permettent l'identification de l'halloysite et l'identification des minéraux les plus difficilement intercalable que celle-ci, comme la kaolinite. Les polymorphes de la kaolinite : la Dickite et la Nacrite, sont plus difficiles à déceler. Ces dernières sont décelables par FTIR. Leur présence est probablement due au désordre structural provenant de la nature hydrothermale du kaolin et de la présence du fer dans le réseau cristallin de la kaolinite pouvant provoquer une instabilité structurale.

**FORMATION ET
EVOLUTION DES PHASES
DU KAOLIN D.D.3.**

VI. Formation et évolution des phases du kaolin DD3 en fonction de la température

VI.1. Introduction

Il existe plusieurs façons de préparer la mullite : par frittage, par fusion et par dépôt en phase vapeur. Ce dernier procédé donne une mullite de grande pureté. Les différentes méthodes utilisées pour chaque type de préparation se distinguent par les précurseurs utilisés pour la préparation. Ces derniers se présentent sous la forme : de mélanges de sels et de sels, de mélanges d'hydroxydes de sels et d'argiles, de mélange d'alkoxyde d'aluminium et d'alkoxyde de silicium et enfin de mélange d'autres minéraux.

L'apparition des premiers pics de diffraction, après la formation de la métakaolinite, à une température donnée dépend du processus de fabrication et des précurseurs utilisés. Ce sont des pics de mullite, de spinelle, ou les deux en même temps. Lorsque le mélange des différents précurseurs se fait à l'échelle atomique, la valeur de seuil de la température d'apparition des premières phases devient plus basse. En général, elle est de 980°C ou proche. La formation de la mullite ou du spinelle dépend aussi de la présence de la coordination pentavalente des atomes d'aluminium à 900°C. D'après Sanz et al. [121], la calcination du kaolin au-dessus de 400°C réduit le nombre de coordination de l'aluminium (Al). Il passe de la forme octaédrique aux formes tétraédrique et pentaédrique. Dans le cas de l'utilisation des argiles, la présence d'impuretés tels que les oxydes métalliques, le CaO et le MgO, ont une grande influence sur la formation de la mullite ou le spinelle. Le CaO favorise la formation de la mullite, alors que le MgO, favorise la formation du spinelle [61]. Lorsque la température atteint la valeur de 1200°C et plus, la phase spinelle disparaît. Seules la mullite et la cristobalite persistent. A la température de 1400°C, le compact obtenu par voie sèche ou humide possède de bonnes propriétés physiques et mécaniques.

Au delà de cette températures, la cristobalite se transforme en phase amorphe complexe. Cette dernière dégrade les propriétés mécaniques du produit final. Pour éviter cette détérioration, on ajoute des agents mouillants tels que le CaO, le MgO, le CuO, le ZnO etc. Ces derniers réagissent avec la silice amorphe pour former des phases cristallines. La présence des oxydes de fer a des conséquences néfastes sur les propriétés thermomécaniques du produit final. Suite à la réaction de transformation de Fe_2O_3 en Fe_3O_4 , le dégagement de l'oxygène provoque une augmentation du taux de porosité.

Donc, les propriétés mécaniques du produit final dépendent de la poudre utilisée, de son homogénéité, de la taille des grains et du taux de cristallinité de ses constituants. Notons aussi que la vitesse de chauffe et la température de frittage sont des paramètres essentiels.

Dans le début de la partie expérimentale; nous nous sommes penchés sur la détermination de la température de première cristallisation et l'évolution de ces phases en fonction de la température. Pour notre investigation, on a utilisé la DRX et la dissolution des phases amorphes pour faire apparaître les pics des cristallites noyées dans les phases amorphes. Egalement, on a déterminé le pourcentage d'alumine dans la structure de la mullite, en relation avec la température de frittage. Cette étape nous a permis d'identifier la nature de la mullite et l'évolution des différentes phases pour les échantillons de kaolin obtenus par frittage naturel, sous vide, sous charge et en atmosphère réductrice. Ces deux techniques utilisées sont complétées par la microscopie électronique et en particulier pour les phases présentes à la température de 1400°C.

VI.2. Matériel et mode opératoire

Le spectre de variation de la taille des grains de la poudre du kaolin DD3 utilisé est présenté par la figure V.4. La poudre de kaolin DD3 est calcinée à différentes températures, avec une vitesse de chauffe de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$. Pour le frittage, on met 20 g de poudre dans un moule cylindrique. La poudre est compactée par un piston uni axial sous une pression de 80 MPa. L'échantillon obtenu est un disque de dimensions : $\square\phi= 3\text{cm}$ et d'une hauteur de 1cm. Le compactage est effectué à l'aide d'une machine de traction compression de marque 'Instron' équipé d'un four en graphite. Le vide primaire et secondaire sont assurés par une pompe. Un microordinateur pilote la machine et consigne les différents paramètres d'essai. Il permet de suivre en même temps l'évolution de la température et l'enregistrement de la courbe charge déplacement. La figure VI.1 présente l'évolution de la force de compression en fonction du temps.

VI.3. Résultats et discussion

VI.3.1. Température de mullitisation du kaolin DD3

La figure VI. 2 montre l'apparition des pics caractéristiques de la mullite aux positions (en 2θ): $16,40^{\circ}$; $26,14^{\circ}$; $26,44^{\circ}$; $31,18^{\circ}$; $33,08^{\circ}$; $35,10^{\circ}$; $37,60^{\circ}$; $39,36^{\circ}$; $40,90^{\circ}$; $42,60^{\circ}$ etc. Ainsi que les deux pics assez larges et diffus caractéristiques du spinelle aux position : $46,10^{\circ}$ et $67,12^{\circ}$. On remarque également un pic assez large qui s'étend entre 20° et 25° qui monte la formation de la silice amorphe ou mal cristallisé.

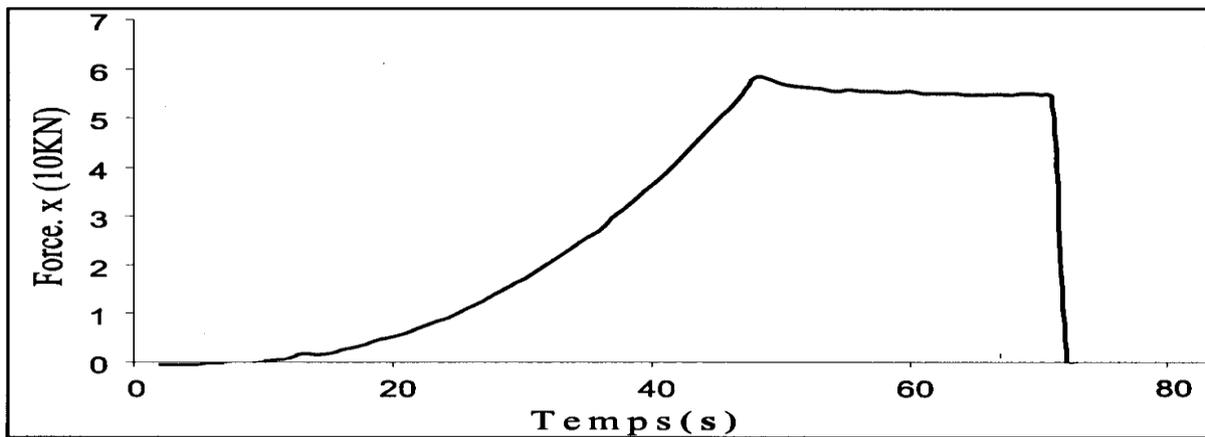


Fig. VI 1 : Compression à froid de la poudre de kaolin

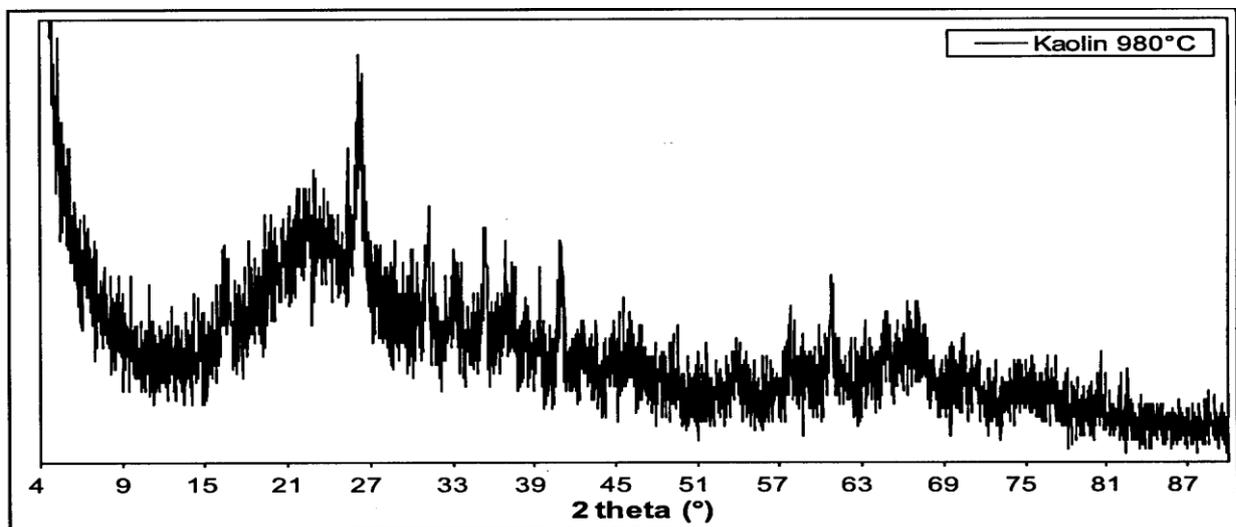


Fig.:VI.2 : Diffractogramme du kaolin DD3 calciné à 980°C

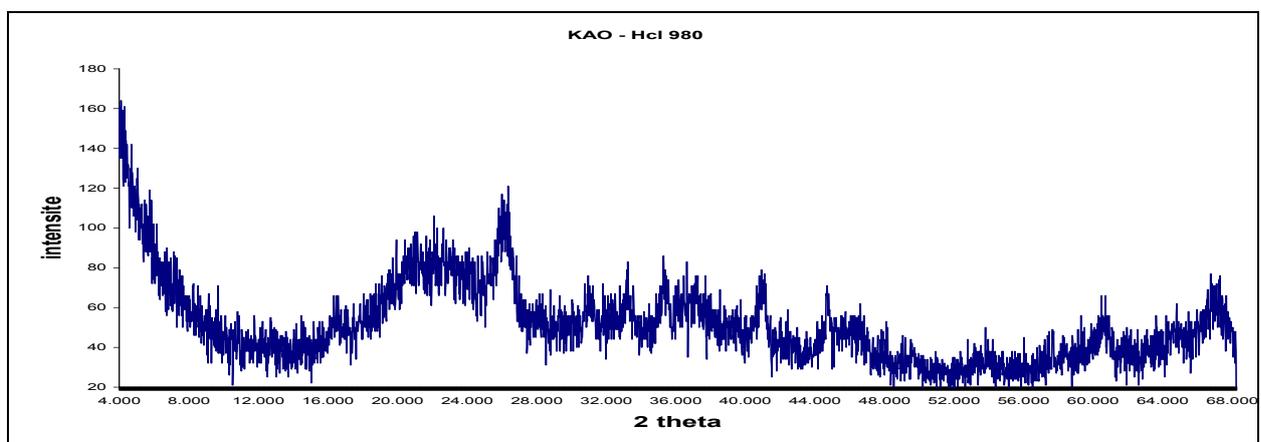


Fig. VI. 3: Diffractogramme du kaolin DD3 traité par HCl (4N) puis calciné à 980°C.

Nous avons traité le même échantillon à l'acide HCl (4N) puis, nous l'avons calciné à la température de 980°C. Après lavage et séchage du résidu, le diagramme des rayons X montre l'apparition des pics de mullite et des pics de spinelle qui sont plus clairs (Fig. VI.3). On notera également l'augmentation de la surface de la zone amorphe en dessous des pics.

Pour déterminer la température minimale à laquelle apparaissent les pics de mullite et les pics de spinelle, on a combiné le temps de maintien de la poudre de kaolin sous acide et la durée de maintien à la température de calcination. Pour cela, on a conçu quatre échantillons de poudre de kaolin de 0.5 g et, on a versé chaque échantillon dans un récipient contenant 10 ml de HCl (4N). On a filtré puis lavé et séché le premier échantillon après un quart d'heure de maintien à l'acide, le deuxième après une demi-heure, le troisième après une heure et le quatrième après deux heures. Les échantillons sont calcinés à 900°C avec une durée de maintien de deux heures, puis les quatre échantillons sont passés à la DRX. Les structures des échantillons maintenus dans l'acide pendant un quart d'heure, une demi-heure et une heure demeurent amorphes et n'ont montré aucun pic à la DRX. Par contre, celui qui est maintenu pendant deux heures, a fait apparaître des pics de mullite et de spinelle (Fig. VI. 4). On a réalisé un cinquième échantillon avec les mêmes conditions citées auparavant mais, celui-ci n'a été maintenu que pendant une demi-heure à l'acide et calciné à 900°C avec une durée de maintien de quatre heures. On observe sur les spectres de DRX des pics de spinelle bien apparents et de même importance pour les deux cas de figure. Les pics de mullite augmentent en intensité avec la durée de calcination alors que la phase amorphe diminue légèrement avec la durée de calcination.

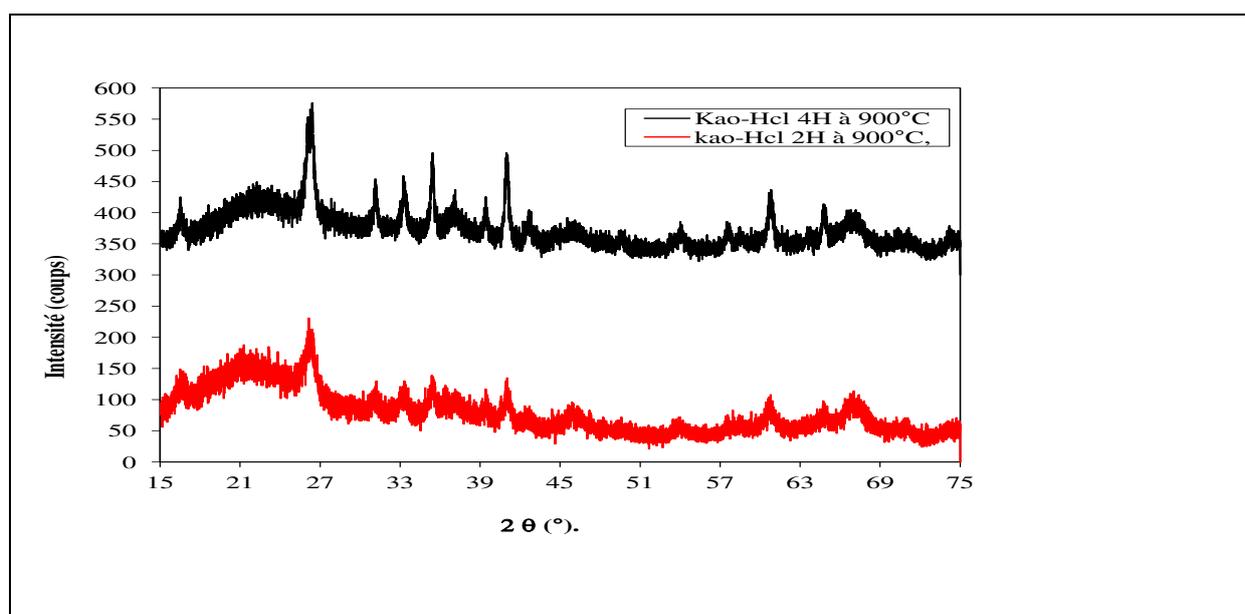


Fig. V1 4 : Diffractogramme du kaolin DD3 maintenu dans HCl (4N) pendant 2H 15 min et calciné respectivement avec des durées de maintien de 2 et 4H

VI.3.2. Evolution des phases avec la température

A- Etude par diffraction des rayons X

Afin de voir l'évolution des phases avec la température de calcination, on a calciné Trois échantillons de poudre de kaolin DD3 de 0.5 grammes et trois autres identiques mais traités avec 10 ml de HCl (4N), pendant une demi-heure, aux températures 900°C , 980°C et 1100°C. Puis on passe l'ensemble des échantillons à la DRX. Le résultat apparaît à la figure VI. 5. On remarque, sur Le diffractogramme de la Figure. VI. 5 que :

* Echantillons brut

- Les pics de mullite seuls apparaissent à partir de 980 °C, alors qu'à la température de 1100°C, apparaissent des pics bien développés d'une phase ayant la structure de la cristobalite.

* Echantillons traités à l'acide

- Les pics mullite et ceux du spinelle apparaissent en même temps à partir de 980°C.
 - A 1100°C apparaît un petit pic de cristallobalite au milieu d'une phase de silice mal cristallisée ou amorphe
 - A la température de 900°C, et avec le traitement à l'acide pendant une demi-heure et une durée de calcination d'une heure, aucune des deux phases cristallines n'apparaît.

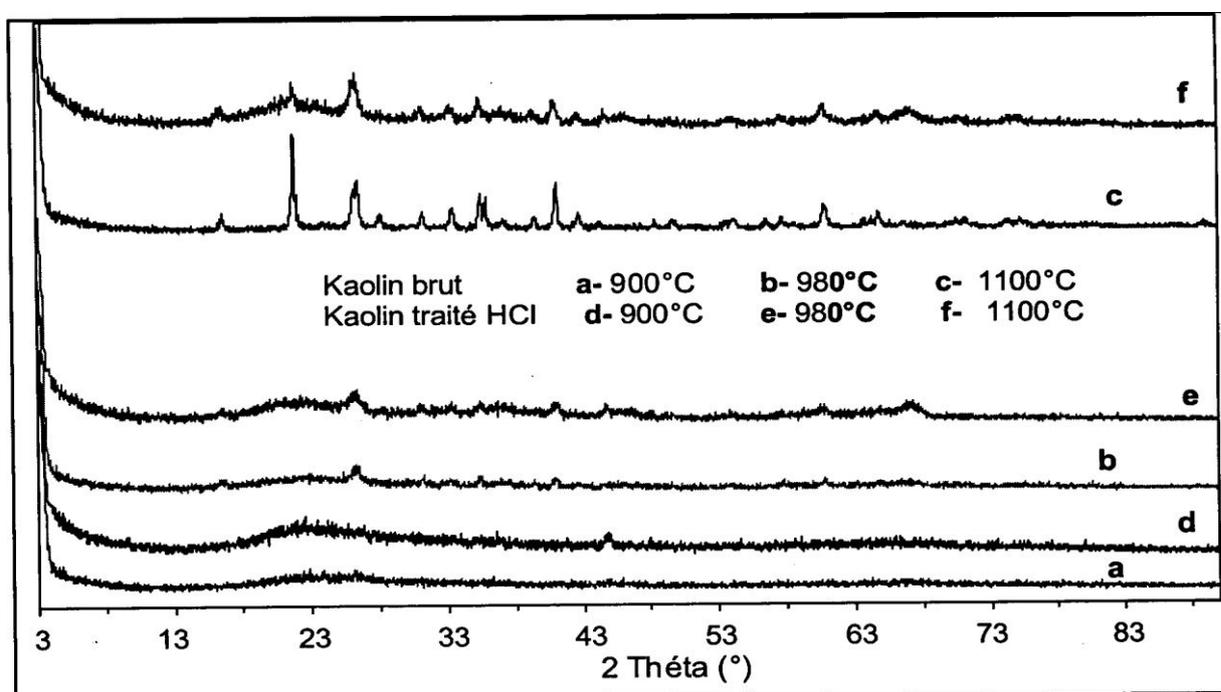


Fig. VI.5 : Evolution des phases du kaolin DD3 avec la température de calcination.

On remarque également, pour l'échantillon calciné à 1100°C et traité à l'acide, qu'il est fortement altéré par ce traitement : le pic a diminué en intensité et il s'est formé tout autour de lui une zone

qui indique la présence de silice amorphe ou mal cristallisée. La cristobalite n'étant stable qu'à des températures au-dessus de 1400°C.

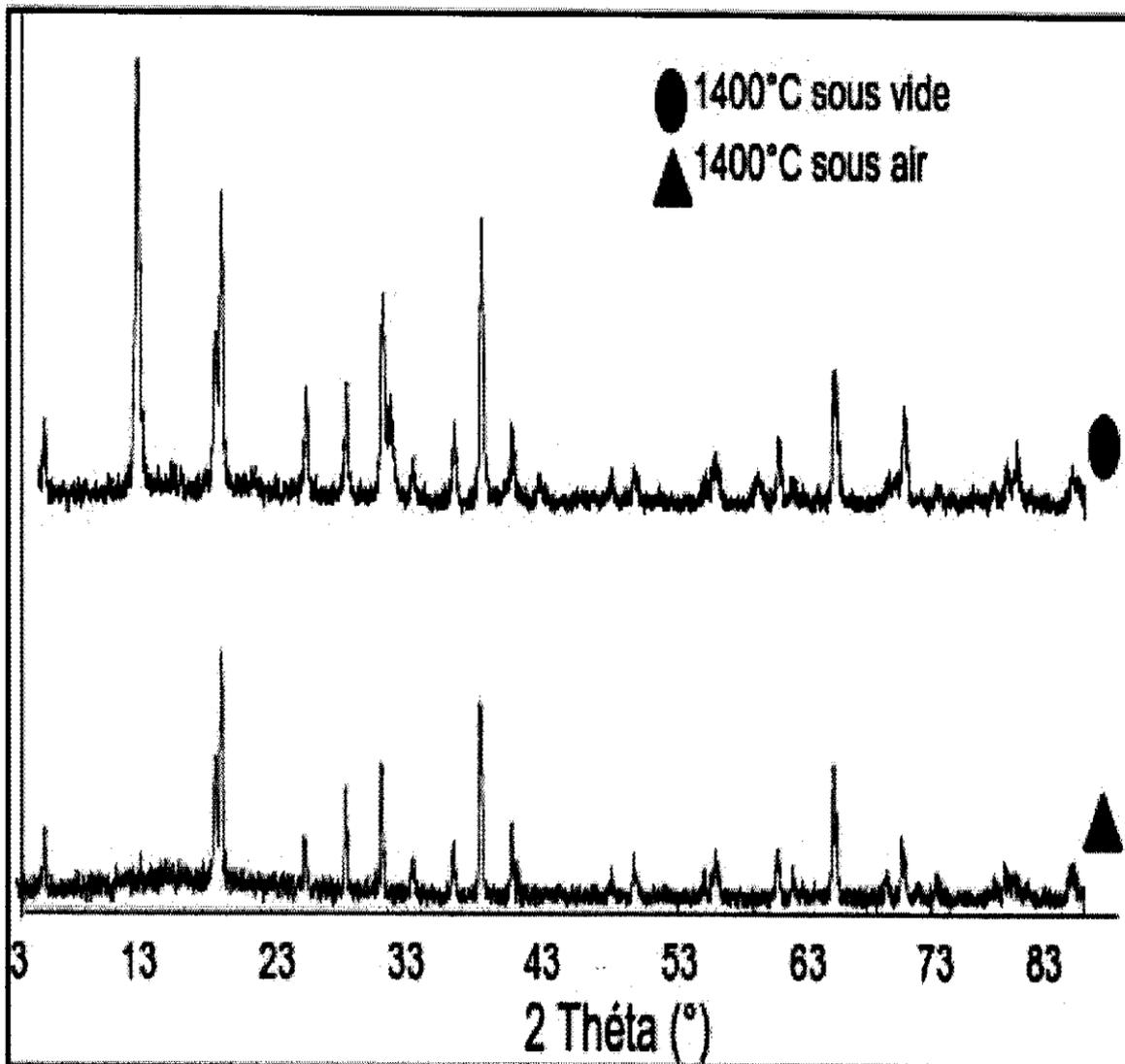


Fig. VI.6 : Kaolin fritté à 1400°C sous air et sous vide (sous charge).

On a fritté deux échantillons de kaolin DD3 à la température de 1400°C. Le premier est fritté sous air et le second sous vide et sous charge. La figure VI.6 montre les diffractogrammes des deux échantillons. On constate pour le premier échantillon que le pic de cristobalite situé à $2\theta = 21.74$ est pratiquement disparu, alors que pour le second il a fortement évolué. Il apparaît que le frittage sous vide, et sous charge, favorise la formation de la cristobalite au détriment de la formation de mullite.

B-. Etude par microscopie électronique

Le microscope électronique à balayage (MEB) est utilisé pour visualiser la forme des différents grains présents au sein du matériau à analyser. Il permet aussi de déterminer le rapport microscope à transmission (MET) permet la visualisation du phénomène de formation des $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ en plusieurs points du kaolin fritté à 1400°C (Fig. VI 7). De même, l'utilisation du microscope à transmission (MET) permet la visualisation du phénomène de formation des aolins est beaucoup plus structural que non structural grains de mullite au sein de la phase vitreuse. La figure VI. 7 montre la formation de grains de mullite de forme allongée et orientés de manière aléatoire. Ces orientations aléatoires confèrent au produit fritté de bonnes propriétés mécaniques. L'analyse par EDS montre que les différents endroits sélectionnés sont de la mullite.

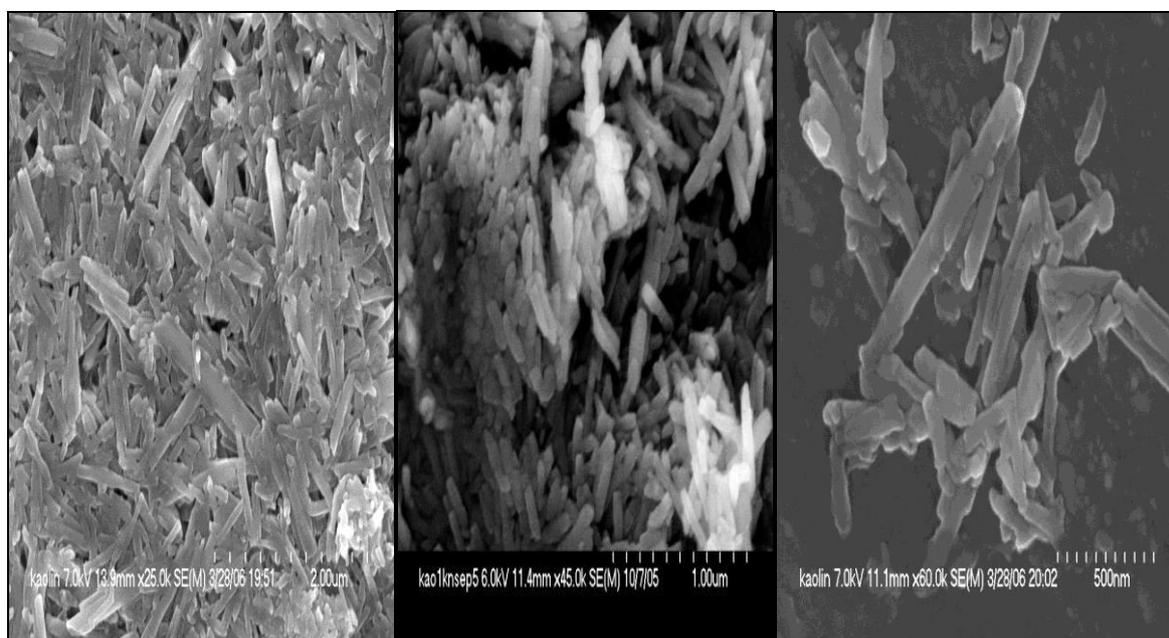


Fig. VI. 7 : Vues par MEB, à différents grossissement du kaolin DD3.

. La figure VI. 8 l'échantillon fritté à 1400°C , sous vide et sous charge. Dans ce matériau, on a ciblé quatre endroits désignés, sur la figure, par des pointes numérotées par 1, 2, 3 et 4. On a analysé chacun de ces endroits par EDS et le résultat est donné par les graphiques énergie-intensité. On remarque que le rapport Al/Si est à peu près du même ordre de grandeur. Mais, ce n'est pas le cas pour tous les endroits du matériau.

Dans l'endroit du matériau ciblé par la pointe 1, il y a un excès de silice alors que dans l'endroit du matériau ciblé par la pointe 2, il y a un excès d'alumine. Ceci montre que la composition chimique n'est pas homogène sur tout le matériau, du fait de l'existence dans celui-ci de la mullite, de la cristobalite, de l'alumine, de la silice amorphe, ainsi que d'autres impuretés.

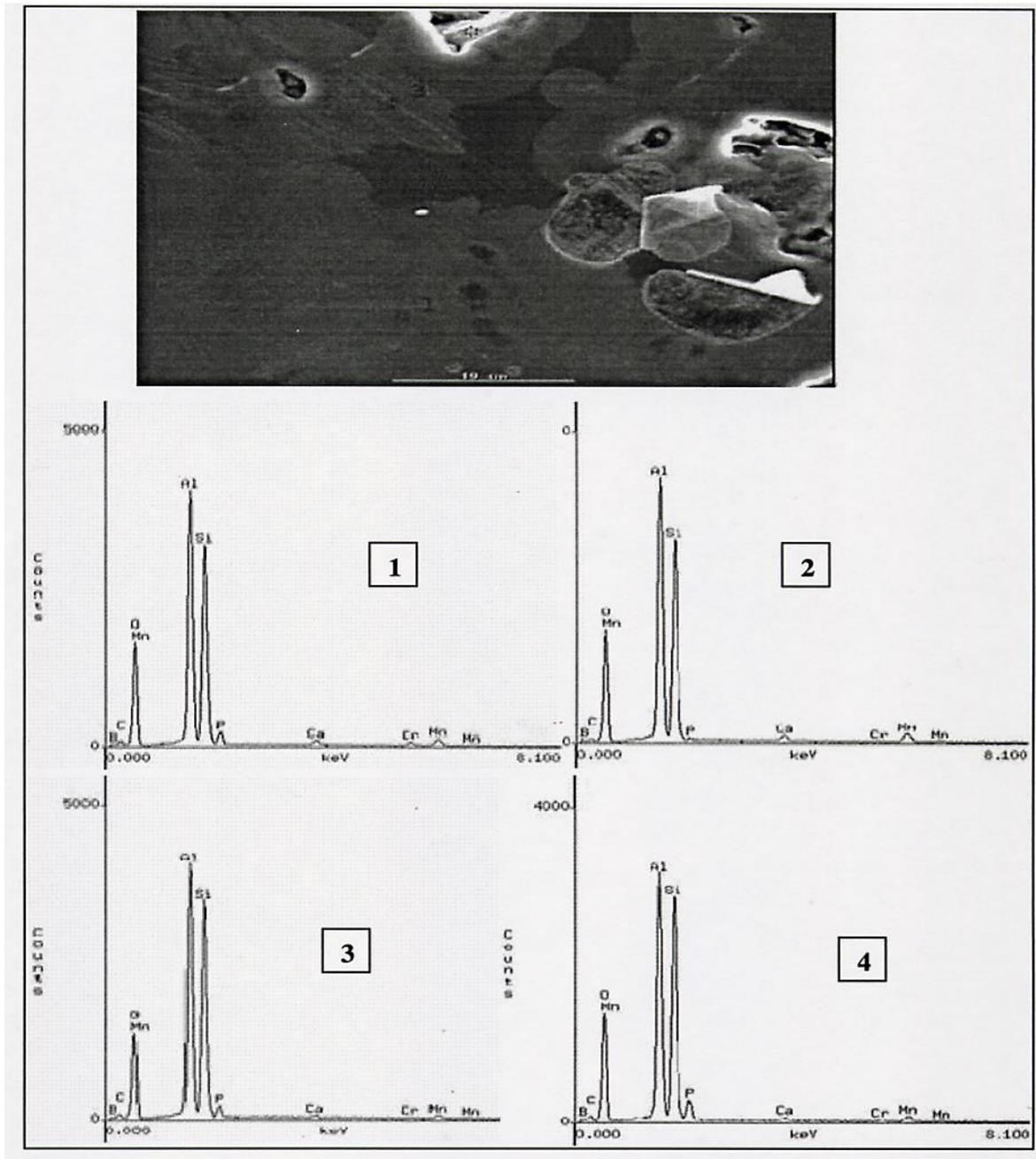


Fig. VI. 8 : Image par MEB du kaolin fritté sous vide et sous charge et courbes EDS prises aux endroits numérotés de 1 à 4 sur l'image MEB.

La transformation du méta kaolin qui entraîne la formation du spinelle et de la mullite est très précoce. Cette transformation s'opère à la température de 900 °C ou moins que cela. La présence des impuretés favorise l'évolution de cette réaction. A la température de 1100°C, le spinelle est encore présent et la cristobalite se forme. Bien que à cette température, cette dernière est encore instable. A la température de 1400°C, le diffractogramme de l'échantillon montre la disparition totale des pics correspondant au spinelle. Le spinelle a réagi pour former de la mullite. La cristobalite se transforme, dans les conditions normales, en phase amorphe. Elle évolue d'une

manière très rapide sous charge et sous vide. A ce point de température, commence la formation de la mullite à partir de la dissolution de l'alumine α qui est fortement présente. Cette alumine provient de la gibbsite et de l'alumine, qui, aux températures élevées, se transforment en alumine (α). La figure VI.9 montre la formation de mullite au sein de la phase vitreuse. L'alumine se dissout dans la phase amorphe. Lorsque sa concentration atteint un seuil donné, elle se transforme en mullite comme le confirme la détection par rayons X. La mullite formée par la dissolution de l'alumine α dans la phase vitreuse est dite mullite secondaire. Les cristaux de la mullite secondaire ont de faible taille, comparativement à la mullite primaire qui se forme à partir de la kaolinite aux faibles températures. On remarque dans ces photos la présence des deux formes de mullite.

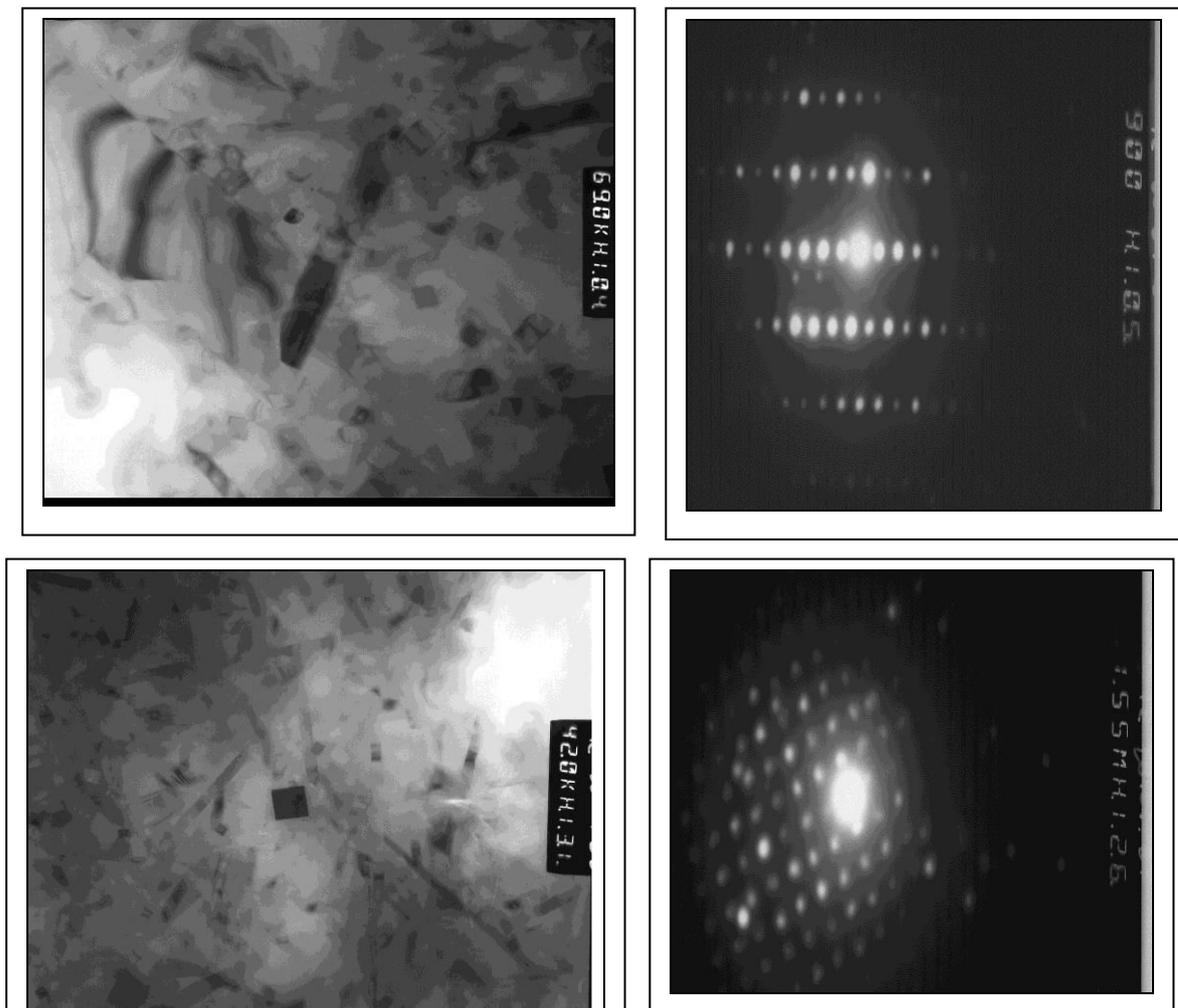


Fig. VI. 9 : Formation de la mullite et de la cristobalite au sein de la phase vitreuse.

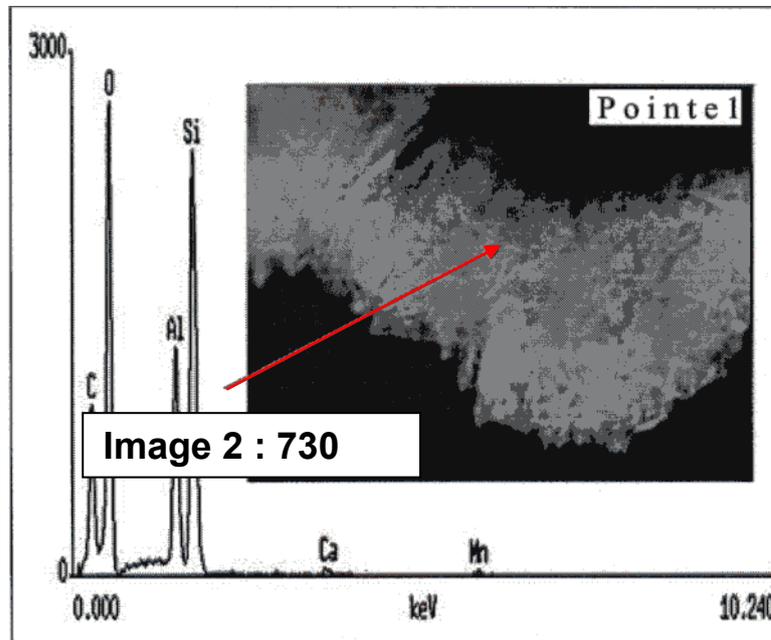


Fig. VI. 10 : composition chimique par EDS du matériau (pointe 1).

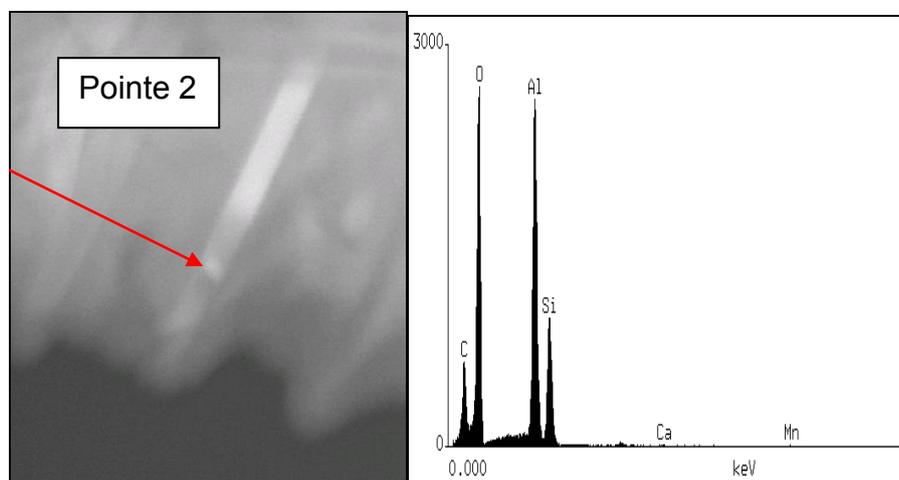
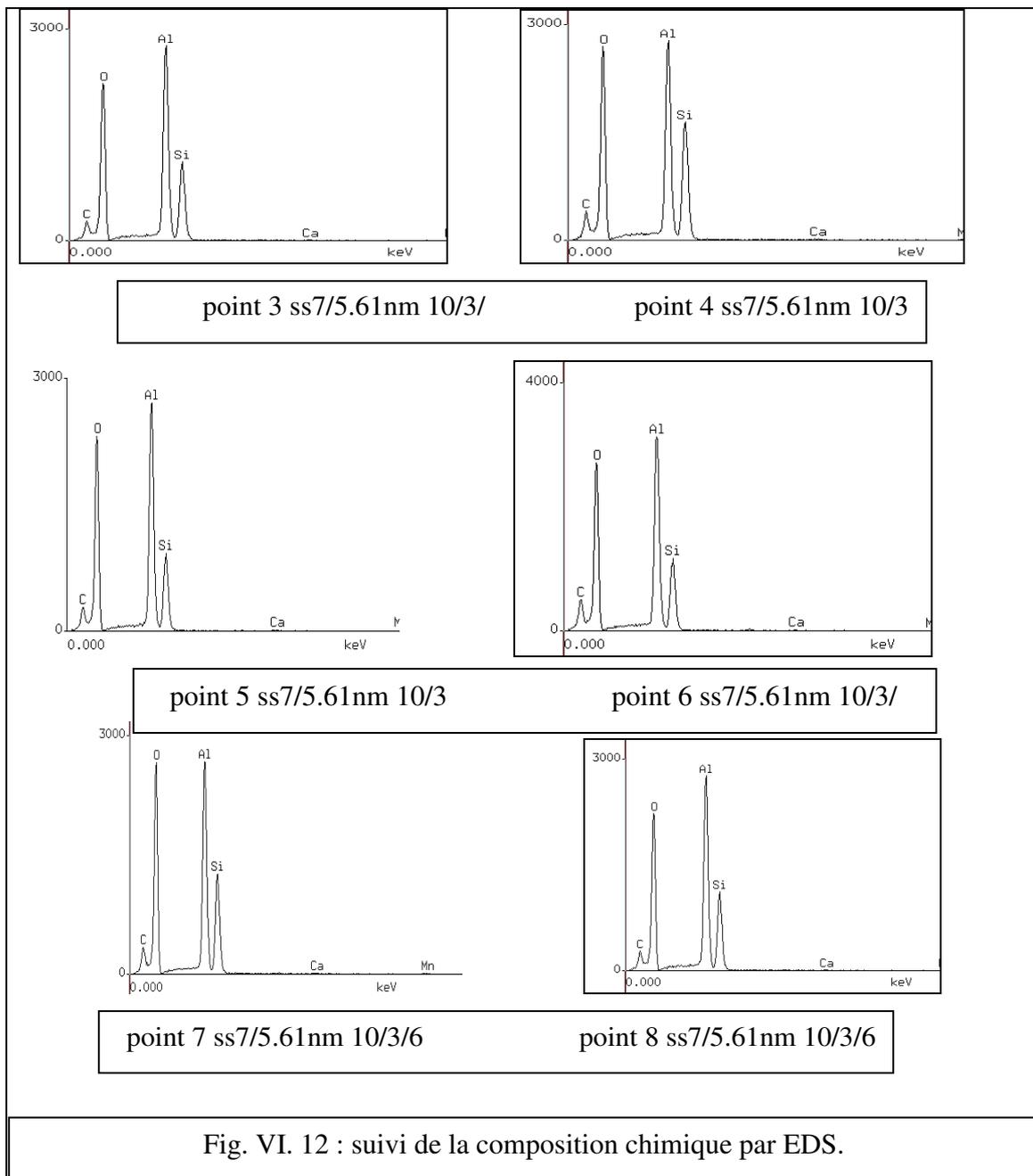
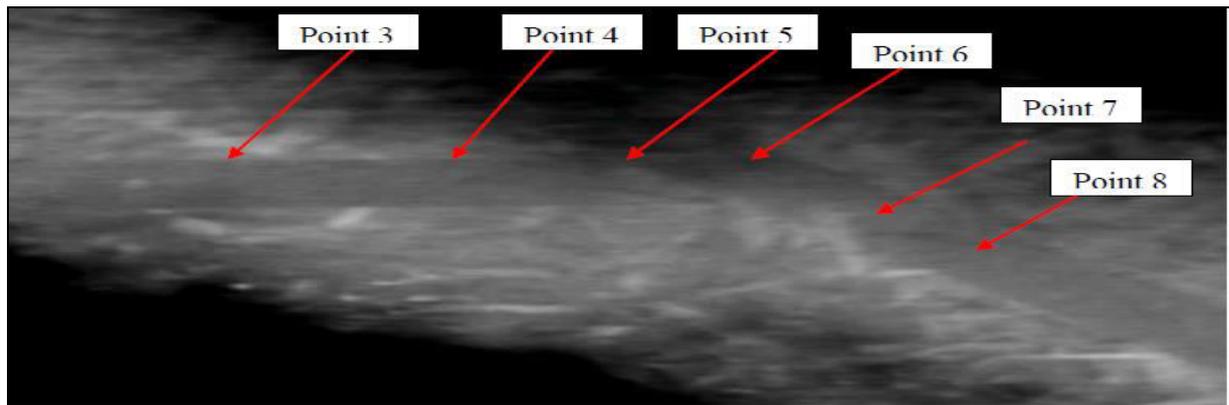


Fig. VI.11: composition chimique du matériau (pointe 2)

On constate la présence de macles dans le matériau. Cette présence est probablement due à la force exercée par le piston de la presse lors du frittage sous charge et sous vide. Le suivi par EDS de la composition chimique le long des rangées formant cette macle est représenté par la figure VI.12).



ETUDE DE LA CALCITE ET DE LA DOLOMIE

VII. Etude de la calcite et de la dolomie

VII.1. Densité

La densité de la poudre de dolomie et celle de la calcite sont plus élevées que celle du kaolin. La surface spécifique de la calcite est plus grande que celle du kaolin alors que celle de la dolomie est plus petite (tableau VII. I).

Désignation	Densité (g/cc)	Surface spécifique (m ² /g)
kaolin	2.1021	0.56
calcite	2.5492	1.51
dolomie	2.7031	0.00853

Tableau VII. I : Densités et surfaces spécifiques: kaolin, dolomie et calcite.

VII.2. Granulométrie

Contrairement au kaolin DD3, la distribution de la taille des grains de la calcite et de la dolomie sont très restreintes. Dans le cas du kaolin DD3, elle varie entre 0.3µm à 1mm avec un maximum à 75 µm. La taille des grains de la dolomie varie entre 100 µm et 3000 µm, le maximum se situe à 650 µm (Fig.VII. 1). La calcite a un domaine de variation un peu plus étalé. Il se situe entre 0.4 µm et 25 µm. Le maximum de la distribution est à 6.5 µm.

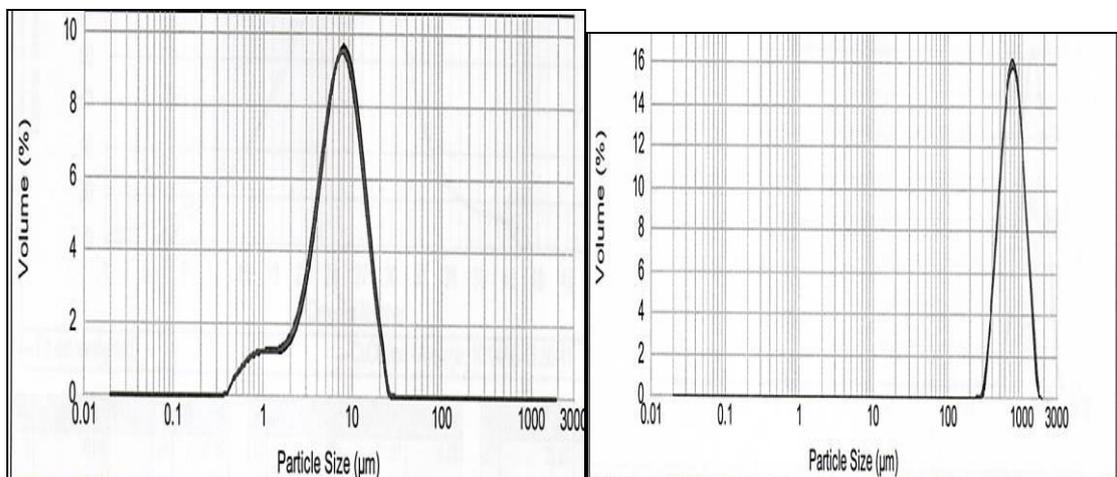


Fig. VII.1: granulométrie de la calcite et de la dolomie.

VII.3. Propriétés cristallographiques

Les figures VII.2 et 3, montrent les morphologies de la poudre de dolomie et de calcite obtenues par MEB. La figure VII. 4 présente les diagrammes EDS montrant les différents éléments présents dans la calcite et la dolomie. Les proportions de différents minéraux sont déterminées à partir de ces diagrammes EDS

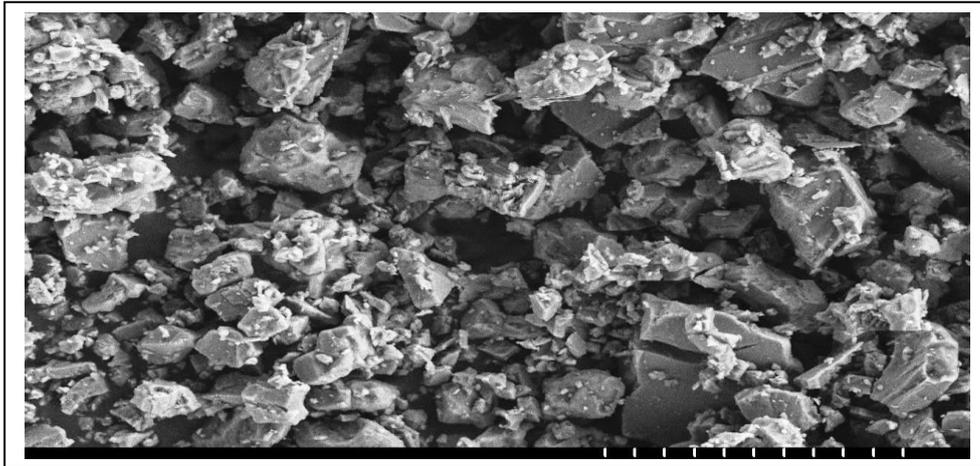


Fig.VII.2: Morphologie de la poudre de calcite

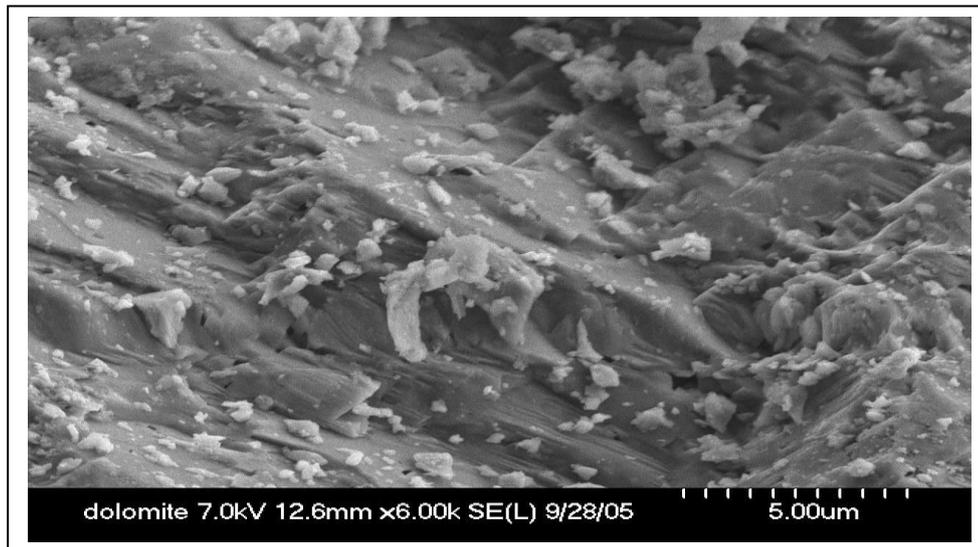


Fig.VII. 3 : Morphologie de la poudre de dolomie

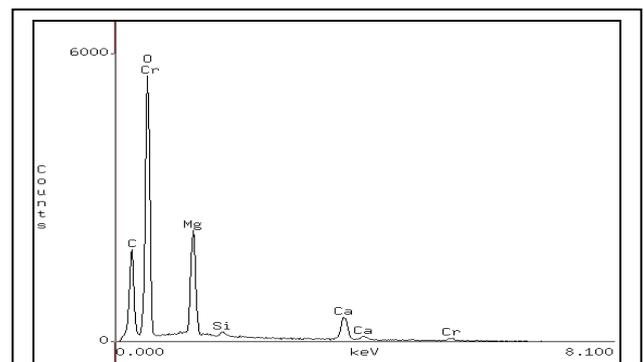
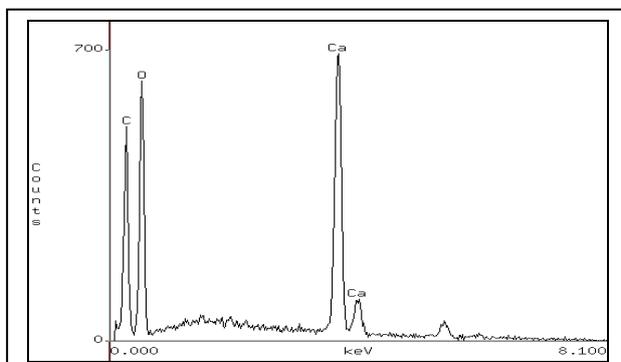


Fig. VII. 4 : Spectre par EDS de la calcite (à gauche) et de la dolomie (à droite)

Préparation des mélanges

On a préparé des mélanges kaolin-dolomie et kaolin-calcite. Après le broyage du kaolin DD3; on a mélangé le kaolin avec la dolomie et le kaolin avec la calcite. Pour les deux mélanges, les pourcentages en dolomie et en calcite sont de 5%, 10% et 20%. Pour le broyage, les mélanges kaolin-dolomie et le kaolin calcite sans mis dans deux enceintes séparées et fermé hermétiquement avec de l'eau distillée. La durée de broyage est de 12 H. Ce traitement a pour but d'homogénéiser les mélanges. Ensuite, les mélanges sont étuvés à 120°C pendant 24 H.

Une fois les mélanges sont séchés, des échantillons son prélevés pour effectuer les différentes analyse.

VII.5. Propriétés physiques et cristalochimiques des mélanges

VII.5.1. Propriétés physiques

La densité est déterminée en utilisant un pycnomètre à billes. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VII. 2. On constate que l'ajout de la dolomie ou de la calcite au kaolin augmente la densité. Celle ci est aussi plus élevée dans le cas de l'ajout de calcite.

Concernant la masse spécifique, on constate que l'augmentation des taux d'ajout n'a pas un effet notable. La différence entre les valeurs ne peut être distinguée des incertitudes de mesure.

Désignation	Densité (g / cc)	Surface spécifique (m ² /g)
Kaolin-Dol 5%	2,1674	1.03
Kaolin -Dol 10%	2.1732	0.959
Kaolin -Dol 20%	2.3462	1.28
Kaolin -CaO 5%	2.2206	1.01
Kaolin -CaO 10%	2.2850	1.00
Kaolin -CaO 20%	2.4444	0.935

Tableau VII 2 : Densités et surfaces spécifiques des différents mélanges élaborés

VII.5.2. Propriétés cristallographiques

La distribution en volume des deux types de mélanges varie de 0.5 à 100 µm. et que le volume est croissant avec la taille de grain de 0.4 µm jusqu'à la valeur maximale qui se situe entre 20 et 35 µm pour tous les échantillons sauf pour Kaolin-Dol 20 où il est de 15µm (Fig.VII 5). Cette distribution explique l'augmentation de la densité du kaolin avec l'ajout de calcite ou de la dolomie.

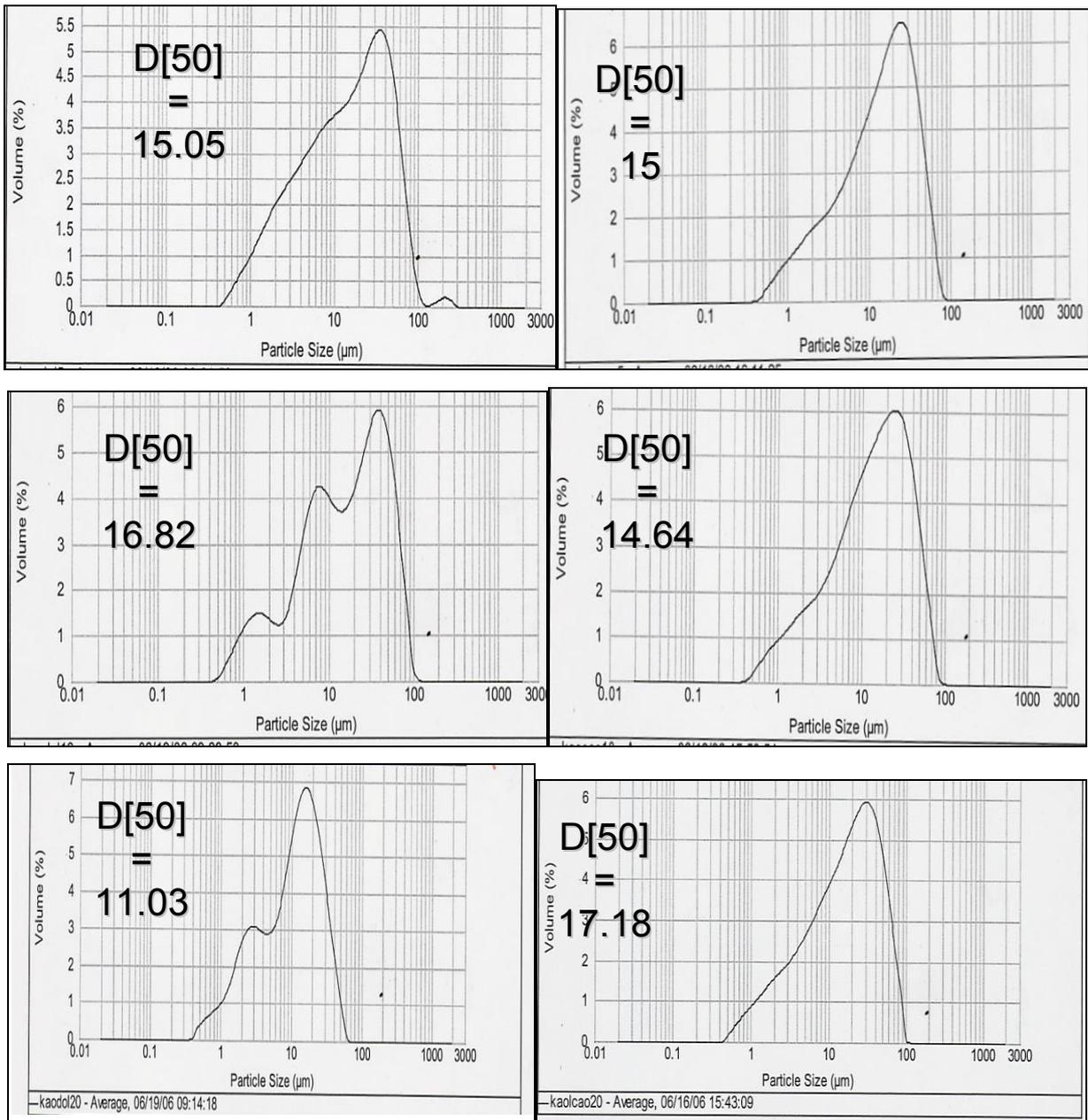


Fig. VII. 5 : Distribution en volume de la taille de grains : Mélanges kaolin-dolomie (à gauche) et kaolin-calcite (à droite).

VII.6. Etude des mélanges par diffraction des rayons X:

Le but essentiel de l'utilisation des ajouts est l'obtention d'un matériau ayant de bonnes caractéristiques mécaniques par l'élimination la phase cristobalite grâce aux ajouts de calcite et de dolomie. Celle-ci devient amorphe à des températures supérieures ou égales à 1400°C. La réaction de la cristobalite avec la dolomie ou la calcite conduit à la formation de phases ayant de bonnes propriétés mécaniques.

On a réalisé des mélanges kaolin calcite et kaolin dolomie avec les proportions 5, 10 et 20 %. Les mélanges sont ensuite comprimés sous une pression uniaxiale de 160 Mpa dans un moule cylindrique de diamètre 10 mm. Les échantillons sont frittés à différentes températures.

VII.6.1. Effet du taux de calcite et de dolomie

VII.6.1.1. Mélange kaolin dolomie

Pour les mélanges frittés à 1400°C, la figure VII.6 montre l'évolution du diffractogrammes des différents taux de dolomie 5, 10 et 20%.

- Avec 5% de dolomie : On observe des pics de cordiérite, d'anorthite.
- Avec 10% de dolomie, on observe, en plus des pics de cordiérite et d'anorthite des pics de mullite.
- Avec 20% de dolomie, on n'observe pratiquement que des pics de spinelle.

--Kao-Dol 5% --KaO-Dol 10%--KaO-Dol 20% C, M (mullite), A (Anorthite), Co (Corderite), S (spinelle)

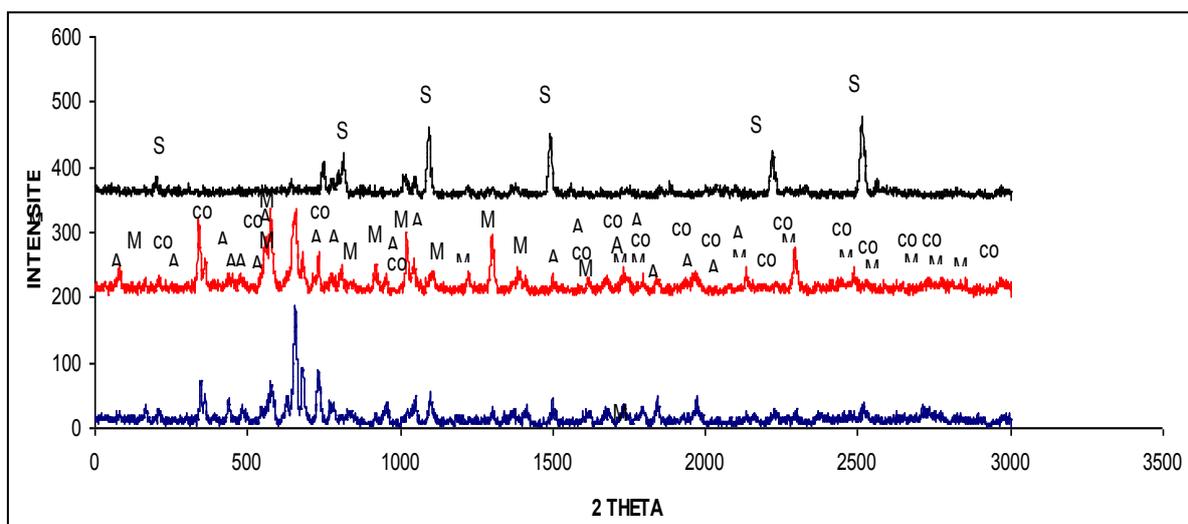
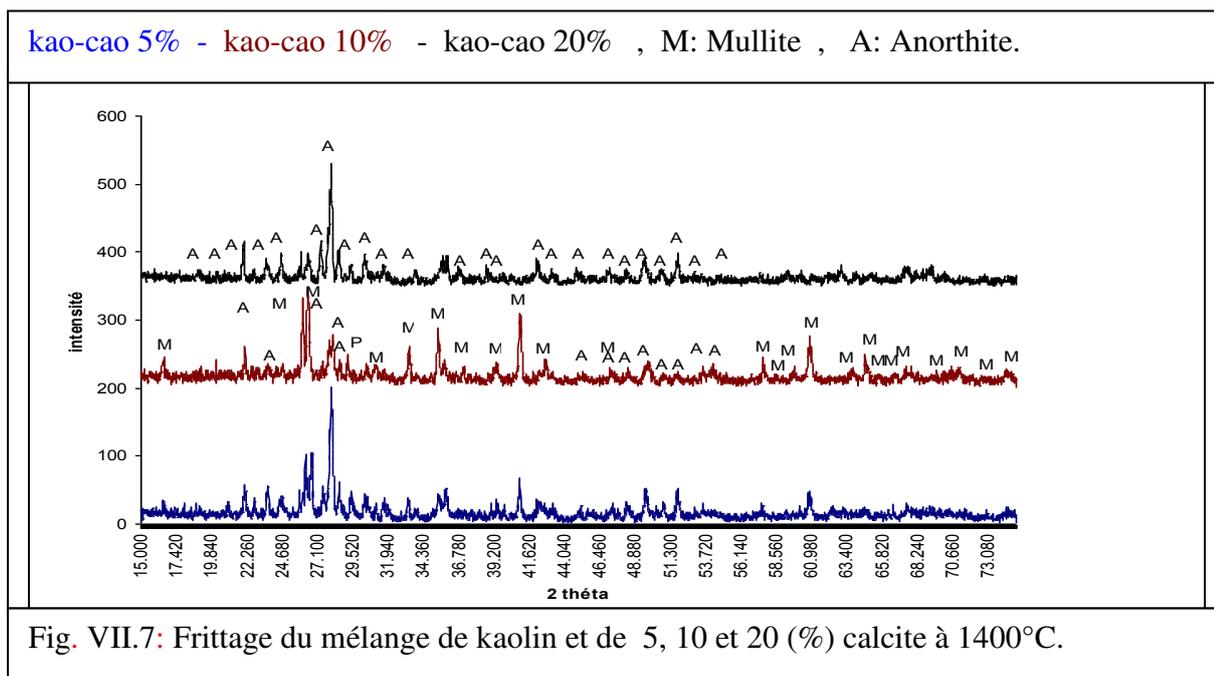


Fig. VII.6 Effet du taux de dolomie (5, 10 et 20%).sur la microstructure du mélange kao-dol. fritté à 1400°C .

VI.6.1.2 Mélange kaolin calcite

Pour le mélange kaolin- calcite (5, 10 et 20%), la figure VII.7 montre que :

- Avec 5% de calcite, on a des pics d'anorthite qui forment la phase principale et des pics de mullite
- Avec 10% de calcite, on observe les pics d'anorthite et les pics de mullite qui sont plus développés que dans le cas du mélange à 5%.



-Avec 20% de calcite, c'est uniquement la phase anorthite qui apparaît

VII.6.2 Evolution des phases du mélange kaolin dolomie avec la température

A la température de 850°C, plusieurs phases apparaissent. Ceci est probablement dû à ce que le mélange n'est pas parfaitement homogène. On a remarqué, en utilisant l'EDS, que dans le matériau fritté sans mélange le rapport (Al/Si) n'est pas constant. Par conséquent, il existe des zones riches en silice et pauvres en alumine et vice-versa. La distribution de la dolomie pendant le mélange n'est pas également homogène. Il se crée au sein du matériau des zones avec différentes concentrations en Ca, Mg, Al et Si. Ceci nous amène à supposer qu'on a plusieurs points dans le diagramme de phase : oxyde de calcium (CaO)-oxyde de magnésium (MgO) – alumine (Al₂O₃) – silice (SiO₂) : CMAS.

L'analyse par EDS de la dolomie a donné un rapport Ca/Mg =0.8 ce qui signifie que la concentration en MgO est un peu plus élevée que celle du CaO. De plus, le MgO se libère à une

température plus basse que le CaO. S. Gunasekara and G. Anbalagan [122] ont trouvé, par ATD, que l'endotherme qui débute à 687°C et atteint son pic à 773°C, correspond à la formation de l'oxyde de magnésium (MgO). Le second pic endothermique commence à 781°C et atteint son maximum à 834°C., correspond à la formation de l'oxyde de calcium (CaO). Le diffractogramme de la figure (VII.8) montre qu'à 850°C, on a la formation de plusieurs pics de MgO₃si avec plusieurs variétés: Enstatite [96 900 1598], pyroxène idéal [96 900 2979] les phases formées par interaction du MgO₃si avec du MgO comme la forstérite [96 900 7378] et la Wadsleyite [96 900 2361]

La Rankinite [96 901 2095] et d'autres combinaisons entre CaO et SiO₂, de la silice comme le quartz [96 901 5019]. Les phases majeures sont celles de l'oxyde de magnésium [96 400 0493] , l'oxyde de calcium [96 900 6715]. L'akermanite [96 900 6454] et la gehlénite. [96 900 6113] sont présents avec des pic d'assez faible amplitude.

A 900°C on remarque une forte diminution du pic de l'oxyde de calcium et une forte évolution du pic d'akermanite et de gehlénite. Le pic d'oxyde de magnésium n'a pas beaucoup diminué. Il semble que le MgO n'a pas tellement réagi avec l'augmentation de température. Le CaO est plus réactif que le MgO [95] et on notera l'apparition des pic de mullite, d'anorthite et de cordiérite.

A la température de 950°C, on a :

- une diminution presque complète du pic de CaO.
- le pic de MgO est encore présent.
- Le pic majoritaire reste celui de l'akermanite, mais on a une forte augmentation de l'intensité des pics de mullite, d'anorthite et à un degré moindre, celle de la cordiérite.

A 1000°C, c'est la disparition complète des pics de CaO et de MgO ainsi que du pic d'akermanite. Les pics majeurs sont par ordre décroissant : l'anorthite [96 900 0362], la mullite [96 710 5576] et la cordiérite. [96 9005804].

A 1100°C et 1200°C, c'est le même profil qui se dessine : on a la disparition des pics de mullite et cordiérite et le développement de l'anorthite avec un déplacement du pic principal vers les faibles valeurs de Thêta ($2\theta=28.08 - 29.96^\circ$) A la température de 1350°C, c'est un tout autre schéma qui se présente: c'est la transformation des pics d'anorthite en pics de mullite et la formation de faibles pics ayant probablement une composition formée de la combinaison entre CaO, MgO ou les deux et la silice et qui sont noyés dans la phase amorphe qui apparaît autour du pic principal de la mullite.

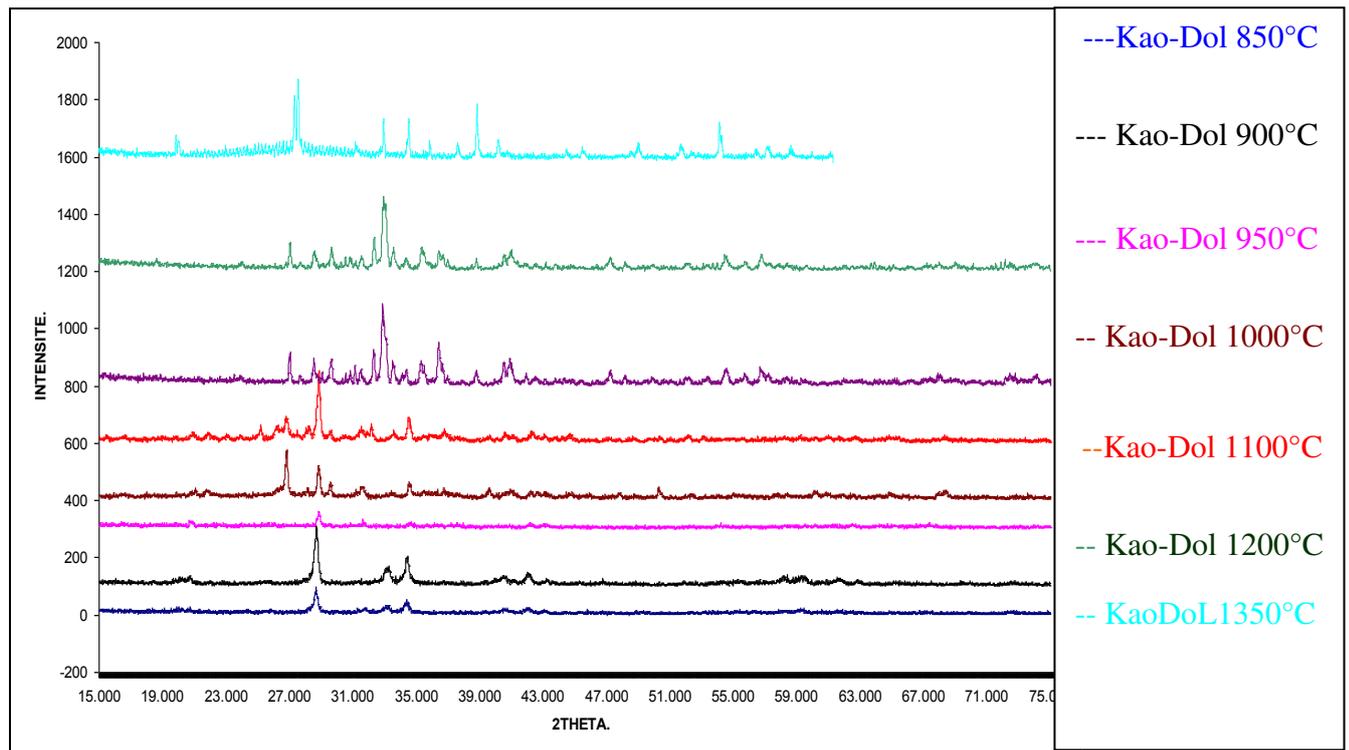


Fig. VII.8 : Diffraction des rayons X du mélange de kaolin et de 10% de dolomie frittés à différentes températures.

Pour le mélange kaolin calcite, le diffractogramme de la figure VII.9 montre que la phase principale qui apparaît à 850°C est le quartz [96 901 2606] : Cette phase était déjà présente à la température de 800°C sans, pratiquement aucune autre phase visible. A 850°C, il y a la cristallisation d'autres phases qui se sont formées par réaction, entre la silice et l'oxyde de calcium (CaO) : parmi ces phases on a identifié la larnite ($\text{Ca}_2\text{O}_4\text{Si}$ [96 901 2790]), la Rankinite ($\text{Ca}_3\text{O}_7\text{Si}_2$) [96 901 2094], la hartrurite ($\text{Ca}_{27}\text{O}_{45}\text{Si}_9$) [96 900 8367], la titanite (CaO_5Si_2) [96 900 2041] et entre la métakaolinite, l'oxyde de calcite et la silice, le grossulaire ($\text{Al}_2\text{Ca}_3\text{O}_{12}\text{Si}_3$) [96 900 0624], la Lawsonite ($\text{Al}_2\text{CaO}_8\text{Si}_2$) [96 900 1746] la dimsteinbergite ($\text{Al}_2\text{CaO}_8\text{Si}_2$) [96 901 5778] et la gehlénite ($\text{Al}_2\text{Ca}_2\text{O}_7\text{Si}$) [96 100 0049].

A la température de 900°C, ce sont pratiquement les mêmes phases qui sont présentes, avec toujours le quartz comme phase principale, un début d'apparition de l'anorthite, une diminution en intensité de l'ensemble des phases, hormis, la gehlénite qui a fortement évolué en intensité : Son pic a une intensité proche de celle du quartz.

A la température de 950°C, trois phases principales qui sont par ordre décroissants. La mullite, la gehlénite et l'anorthite. Et une forte diminution des autres phases qui étaient présentes à 900°C.

A 1000°C, la mullite se transforme complètement en anorthite et la gehlénite est encore présente avec une légère évolution.

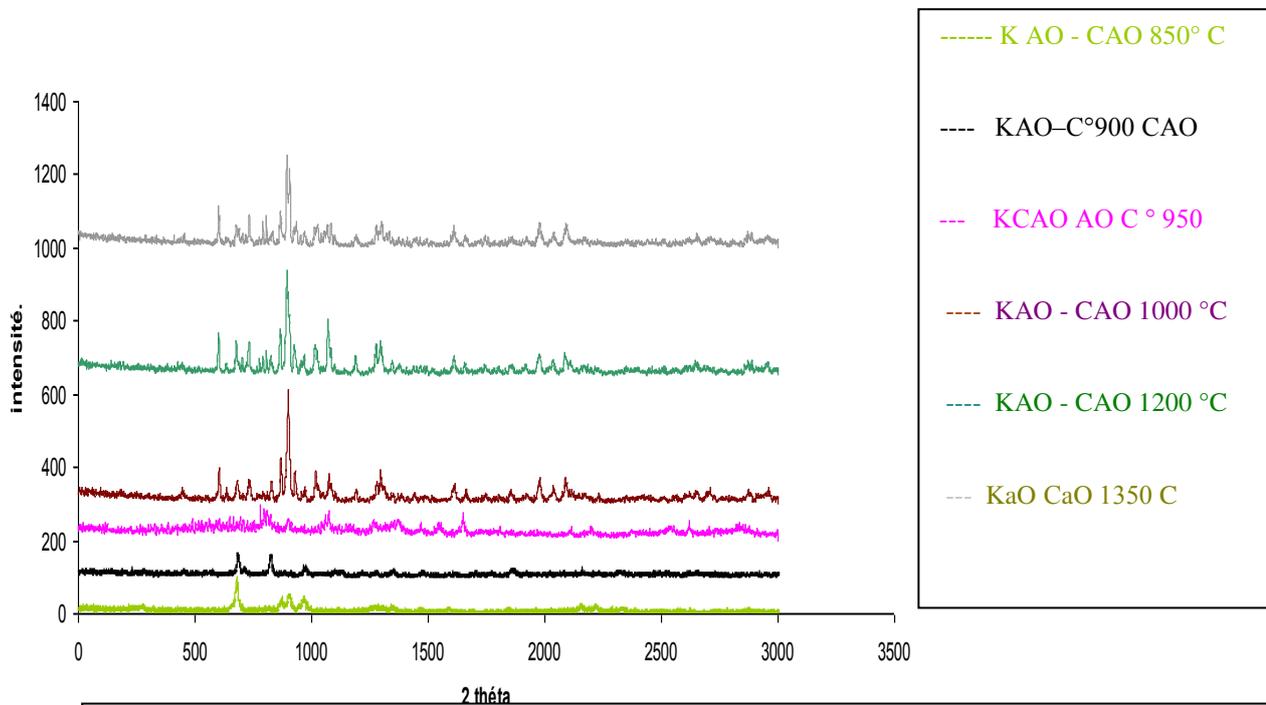


Fig. VII.9 : Diffraction des rayons X du mélange de kaolin et de 20% de calcite fritté à différentes températures.

A 1200°C et 1350°C les phases présentes sont encore les mêmes qu'à 1000°C : anorthites et géhlénites. Les pics de gehlénite augmentent en intensité à 1200°C par rapport à ceux, obtenus à 1000°C. Par contre, ils diminuent en intensité à 1350°C au profit de l'accroissement de l'anorthite.

VII.7 Etude par dilatométrie

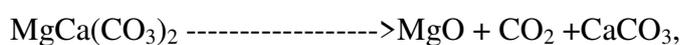
VII.7.1. Mélange kaolin dolomie

La figure VII.11 présente la dilatation d'un échantillon prismatique. Elle montre l'évolution de la longueur en fonction de la température :

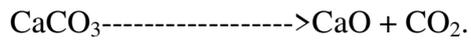
- à partir de 450°C commence la déshydratation de l'alumine tri hydratée contenue dans le kaolin DD3.

A partir de la température de 500°C commence la déshydratation du kaolin DD3.

- A partir de la température de 681 commence la décomposition de la dolomie selon la réaction::



-A partir de la température de 781C la calcite se décompose comme suit :



- Entre les températures 850°C et 1000°C, il y'a un fort retrait correspondant à la formation de nouvelles phases cristallines.

- Le retrait n'évolue pas, ce qui correspond à la densification par frittage.

-Entre 1200°C et 1400°C, il y'a un petit retrait qui correspond à la formation d'une phase liquide.

Les résultats obtenus par dilatométrie confirment ceux obtenus par diffraction des rayons X.

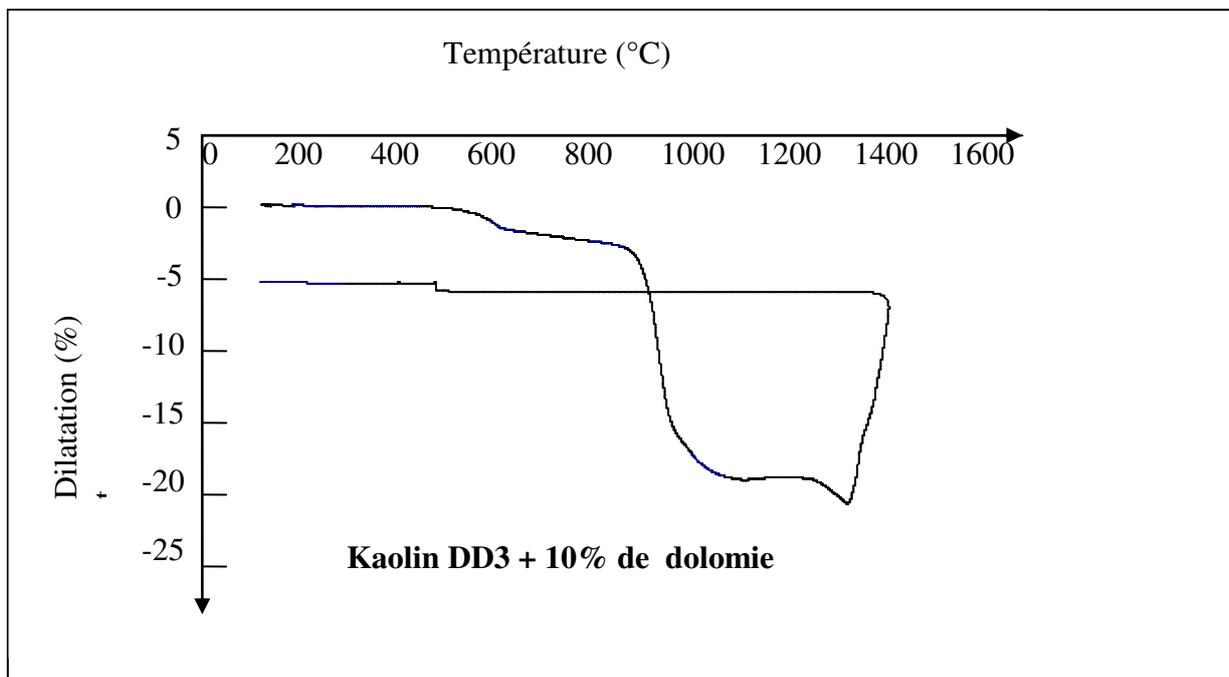


Fig. VII.11 : Courbe de dilatation du kaolin DD3 et de 10% de dolomie.

VII.8. Observation par microscopie

Les observations par microscopie, pour la température de 1350°C, montrent la présence d'une seule phase au sein d'une phase vitreuse.(Fig. VII.12)

Cette phase à grains allongés et enchevêtrés entre eux correspond à de la mullite. Ce qui corrobore les observations faites par diffraction des rayons X.

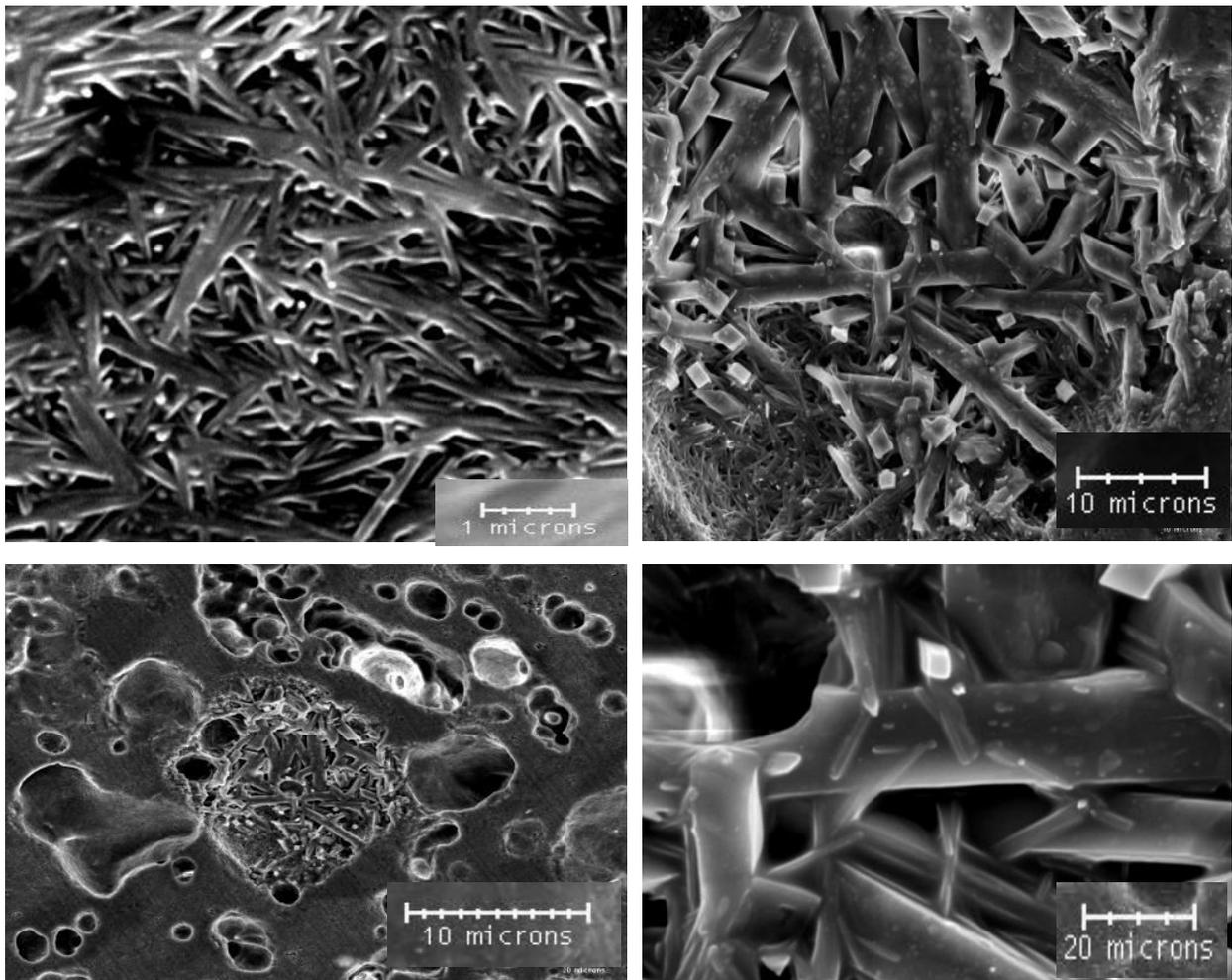


Fig.VI. 12: Microstructure des échantillons du mélange kaolin dolomie fritté à 1350°C.

VII.8.1. Etude mélange kaolin calcite par ATD:

La figure VI. 13 est la courbe de dilatométrie d'un échantillon prismatique du mélange kaolin calcite. Le retrait de l'échantillon commence à partir de 200°C avec la même pente jusqu'à 400°C. Ce retrait est dû à la déshydroxylation de la halloysite qui se transforme en métahalloysite. Une deuxième pente apparaît entre 400°C et 550°C. On l'attribue au départ des hydroxydes de l'alumine tri hydratée contenue dans le kaolin. Une troisième pente, entre 550°C et 800°C, correspond à un plus grand retrait, est due principalement à la déshydroxylation de la métahalloysite et la kaolinite et le départ du gaz CO_2 issu de la décomposition de la calcite : $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2 \uparrow$. On remarque que le retrait entre 550°C et 800°C est plus grand dans le cas du mélange kaolin calcite que dans le mélange kaolin dolomie (Fig. VII.11):. Il semble que le taux de dioxyde de carbone favorise le retrait (20%) (Fig. VII.13):. Un retrait fort important entre 800°C et 950°C correspond à la formation de phases cristallines.

Entre 1000°C et 1200°C il n'y a pas formation de nouvelles phases. C'est seulement les phases existantes qui évoluent. Ceci est en accord avec les résultats de la DRX

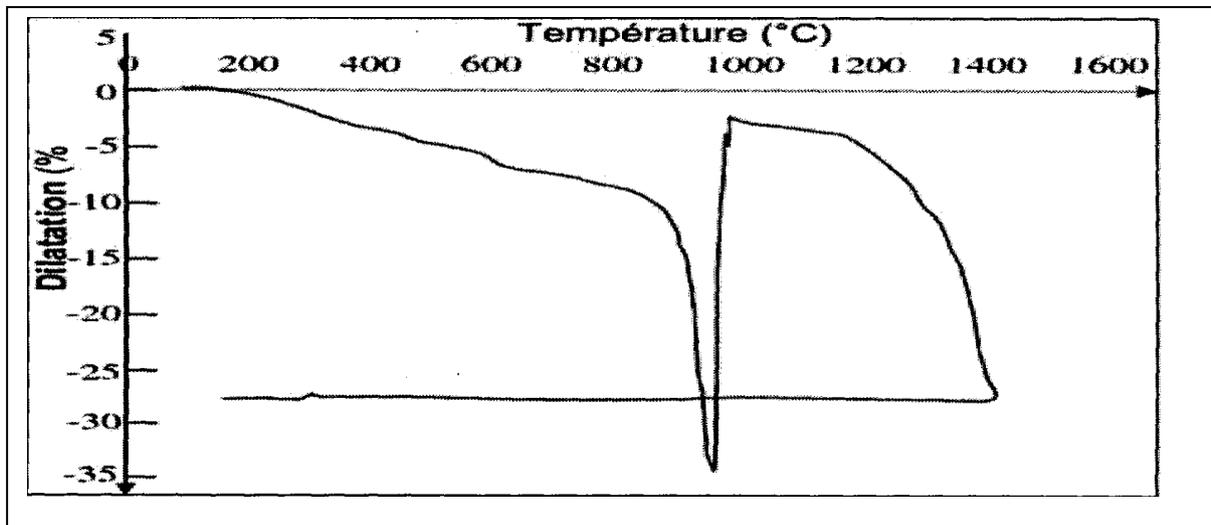


Fig. VI. 13 : courbe de dilatométrie d'un échantillon prismatique du mélange kaolin-calcite

VIII. Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de caractériser, les propriétés physiques, chimiques et cristallographiques du kaolin DD3 de djebel Debbagh et de ses mélanges avec la calcite et de la dolomie et de suivre l'évolution de leurs phases en fonction de la température. Nous avons effectué cette caractérisation en utilisant différentes méthodes : Par DRX, par MEB, par IRTF, et par dilatométrie, pour l'étude minéralogique.

Pour l'étude chimique, nous avons utilisé : L'EDS et la méthode de dissolution de Ségalen, pour déterminer la proportion d'alumine dans l'échantillon, l'EDS et l'U-V visible pour déterminer la proportion de fer soluble.

l'étude par DRX nous a permis de déceler la présence de la halloysite, comme phase majoritaire, de la gibbsite et d'autres phases mineures, parmi eux des argiles 2/1. Ces derniers donnent au kaolin une meilleure plasticité et la présence de gibbsite permet l'augmentation de la mullite secondaire par sa transformation en alumine α , puis sa dissolution dans la phase vitreuse. Nous avons également trouvé par DRX en utilisant l'effet thermique et par traitement à l'acide chlorhydrique que le pic qui apparaît dans le diffractogramme à 10 \AA° est bien celui de la halloysite et non une autre phase, du fait de son déplacement vers le 12.20 et 12.30 (2θ) respectivement. L'autre méthode utilisée en in-situ à la DRX est l'intercalation des molécules organiques tel le DMSO, le DMF, l'EG et la glycérine. nous a permis de détecter la présence de kaolinite et de ses polymorphes. Ce sont le DMSO et le DMF qui ont donné un résultat visible et qui pour une durée d'exposition supérieure à une heure n'ont pas donné un déplacement complet vers le pic situé à 11.20 \AA° . prouvant par cela la présence de phases résistante qui est de la kaolinite et /ou ses polymorphes.

L'IRTF, utilisée dans le domaine de vibration des hydroxydes "OH a confirmé la présence ,outre celle de l'halloysite, de la kaolinite, de la Dickite et de la Nacrite.

L'évolution des phases en fonction de la température, a montré que le kaolin DD3 a un début de cristallisation précoce : les pics de mullite et de spinelle apparaissent dans le diffractogramme de DRX à une température aussi basse que 900°C . La cristobalite apparaît aussi à une température assez basse et qui est de 1100°C . les images ,par MEB ,ont montré, à 1400°C , que mullite primaire et secondaire sont présentes. Les essais sous charge et sous vide ont montré que les pics de cristobalite, au lieu de décroître comme c'est le cas pour les essais sous air, augmentent en intensité.

cristobalite aux températures supérieures à 1400°C détériore les propriétés mécaniques du fait de sa transformation en phase amorphe. un des moyen d'éviter ce problème est d'ajouter

Conclusion Générale

au kaolin des minéraux métallique tels que la calcite ou la dolomie qui réagissent avec la cristobalite pour donner des phases ayant de bonnes propriétés

L'étude des mélanges kaolin- calcite et kaolin-dolomie a montré, qu'aux hautes températures il se forme des phases comme de l'anorthite et gehlénite pour le premier mélange qui évolue vers l'anorthite seule avec l'augmentation de la température, et la cordiérite, l'anorthite ,la mullite et aux plus hautes températures la Mg-spinelle.

Toutes ces phases qui se produisent lors de l'évolution des deux mélanges sont des phases qui possèdent de bonnes caractéristiques et sont utilisés dans plusieurs secteur de l'industrie.

Références Bibliographiques

Références bibliographiques

- 1) "Kaolinite", <https://en.wikipedia.org/wiki/Kaolinite>.
- 2) Y. Peng, T. Daoyong, A. Faïza, Y. Wenchang, F. Mingde, L. Dong, H. Hongping, Changes in structure, morphology, porosity, and surface activity of mesoporous halloysite nanotubes under heating, *Clays Clay*
- 3) Thomas.W., Smoot Harison-Walker. Refractories Company, Gaber Researchcenter, Pittsburgh, Pennsylvania : [www.clays.org/journal/archives/Volume 10/10-1.pdf](http://www.clays.org/journal/archives/Volume%2010/10-1.pdf).
- 4) Pierre Leberre, "Mémento des substances utiles, matériaux de carrière : les argiles nobles pour réfractaires et céramiques fines". (1ere édition), Avril (1979). : [Infoterre BRGM.fr/rapport 79.SGN155MTX.pdf](http://infoterre.brgm.fr/rapport%2079.SGN155MTX.pdf).
- 5) These présentée par Mohammad coneshloo, "caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argile kaolinitiques du bassin de Charentes, Ingéniering sciences [physics], Ecole nationale supérieure des mines de Paris, 2007, French <NNT;2007 ENMP 1486> URL: www.theses.fr/2007ENMP1486. Submitted on dec.2007
- 6) M. Jakub, W. Ewa, G. Adam, B. Eclzbieta, B. Krzyatof, "Surface area and porosity of nanotubes obtained from kaolin minerals of different structural order", *Clays and Clay minerals*. 59 (2012) 116-135.
- 7) BRGM, "Memento roches et minéraux industriels : le kaolin" [_infoterre.brgm.fr/rapports/88-SGN-676-GEO.pdf](http://infoterre.brgm.fr/rapports/88-SGN-676-GEO.pdf).
- 8) BRGM, "Memento roches et minéraux industriels : le kaolin" [_infoterre.brgm.fr/rapports/RR-39949-FR.pdf](http://infoterre.brgm.fr/rapports/RR-39949-FR.pdf)
- 9) N. Bouzidi "Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson." : Thèse de doctorat, URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00847400/document>.
- 10) L. Caner : "phyllosilicate des sols: de l'identification à la quantification, sciences de la terre université de Poitiers, 2011 <tel-00605819>, URL: <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00605819/document>
- 11) Caillère, S. And Hénin, S. : 1963, *Minéralogie des Argiles*. Masson, Paris, 355 pp
- 12) P. Cambier "Relation entre surface spécifique, taille et morphologie des particules", *Clay Minerals* (1984) 19, 195-204.
- 13) Rottengen: URL: http://fr.Wikipedia.org/wiki/rayons_x.pdf
- 14) USGS OFRO1-041 : Kaolinite group minerals, URL: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/.../kaogr.htm>
- 15) M. Thiry, N. Carrillo, C. Franke, N. Martineau. Technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes. 2013. <hal-00872214>
URL: <https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-00872214> .submitted on 11 Oct 2013
- 16) F. Gonzalez Garcia, M. T. Ruiz Abrio and M. Gonzalez Rodriguez, "Effects of dry grinding on two kaolins of different degrees of Crystallinity 26, 549-565 *Clay Minerals* (1991).
- 17) cristallographie aux rayons X, wikipedia, https://fr.wikipedia.org/wiki/Powder_diffraction_file
- 18) Michot Aurélie "Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C" thèse (2008).
Epublications.unilim.fr/theses/2008/michot-aurelie/michot-aurelie.pdf

Références Bibliographiques

- 19) A. S. Bookin, V. A. Drits, A. Plançon and C. Tchoubar "Stacking Faults in Kaolin-Group Minerals in the Light of Real Structural Features" *Clays and Clay Minerals* 1989 37 : 297-307. Pdf
- 20) B. B. Zvyagin 1 and V. A. Drits 2," Interrelated features structure and stacking of kaolin mineral layers", *Clays and Clay engay Minerals*. Vol. 44, No. 3, 297-303, 1996.
- 21) G. Artioli, M. Bellotto, A. Gualtieri and A. Pavese "Nature of Structural Disorder in Natural Kaolinites: A New Model Based on Computer Simulation of Powder Diffraction Data and Electrostatic Energy Calculation".: *Clays and Clay Minerals* 1995 43 : 438-445.
- 22) David N.Hinckley,"Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal plain of Georgia and south Carolina.,230eleven national conference on clays and clay minerals.: www.clays.org/journal/archive/.../11-1-229.pdf.
- 23) Hideomi Kodama, 2 Luba S. Kotlyar, 3 and John A. Ripmeester 3 ,"Quantification of crystalline and non crystalline material in ground kaolinite by x-ray powder diffraction,solid state nuclear magnetic resonance and chemical dissolution analyses", *Clays and Clay Minerals*, Vol.37, No. 4, 364-370, 1989.
- 24) Éva Kristóf, A. Zoltán Juhász and István Vassányi "The Effect of Mechanical Treatment on the Crystal Structure and Thermal Behavior of kaolinite*clays and Clay Minerals* 1993 41 : 608-612.
- 25) W. C. Ormsby and J. H. Marcus,"Symposium on Kaolinite,"Rheological Properties of Kaolins of Varying Degrees of Crystallinity"*Clays and Clay Minerals* 1963 12 : 207-208.
- 26) W. Bundy, W. D. JOHNS, and H. H. MURRAY* " Interrelation of physical and chemical properties of kaolinites" 332 Forteenth National Conference on Clays and Clay Minerals : www.clays.org/journal/archive/toc/.../TOC14_1.htm.
- 27) F. Clin G. Gillet et C Gealsthom.application des nouveaux matériaux supraconducteurs à la séparation magnétique à très haut champ. Août.1990 R31 655 _infoterre.brgm.fr/rapports/74-SGN-188-MIN.pdf.
- 28) P. Sengupta, N. J. Saikia, D. J. Bharali, P. C. Saikia, and P. C. Borthakua."ESR investigation of defferration treatment of iron-richkaolinite clay, from Deopani, Assam, India", *current science*.Vol.91, N°1, 10 July 2006.
- 29) J.-M. Gaité, 1 P. Eemakoff, 1 TH. Allard 2 and J.-P. Muller 2,3 " paramagnetic Fe³⁺ a sensitive probe for disorder in kaolinite"*Clays and Clay Minerals*, Vol. 45, No. 4, 496 505, 1997.
- 30) A. J. Herbillon*, M. M. Mestdaght, L. Vielvoye* E. G. Derouane "Iron in kaolinite with special reference to kaolinite of tropical soils" *Clay Minerals* (1976) 11, 201.
- 31) P. Quantin et M. Lamouroux " Adaptation de la méthode cinétique de Segalen a la determination des constituents minéraux de sols varies" horizon.documentation.ird.fr/exl-doc/pleins_textes/cahiers/.../18497.PDF
- 32) A. Ben Haj Amara, Ben Brahim, G. Besson* et C.H. Pons*, "Etude d'une nacrite intercalée par du Dimethylsulfoxide et n-Methylacetamide" *Clay Minerals* (1995) 31), 295-306.
- 33) Willie Harris, University of Florida, Gainesville Norman White,"X-ray Diffraction Techniques for Soil Mineral Identification". Chapter 4, soils.ifas.ufl.edu/wgharris/.../4%20XRD%20Galley.pdf.
- 34) G. J. Churchman,"Relevance of different intercalation tests for distinguishing halloysite from kaolinite in soils." *Clays and Clay Minerals*, Vol. 38, No. 6, 591-599, 1990.
- 35) Maria Dolores Ruiz Cruz and Francisco Franco," Thermal behavior of the kaolinite-hydrazine intercalation complex. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 48. No. 1, 63-67, 2000.

Références Bibliographiques

- 36) Weis.A, Thielepape.W, Goring.R, Ritter.W and Schafer.H.,(1963)."Kaolinite inlagerung.verbindungen.In processing of the international conference, Stockholm Volume 1, th.rosinqvist and P.Graff-Peterson, eds, Pergamon press Oxford 287-305.
- 37) Wada.Kand Yamada.H(1968) Hydrazine intercalation intersalation for differencition of kaolin minerals from chlorite."American Mineralogist 53,334-339.
- 38) Johnston, C.T and Stone, D.A (1990."Influence of hydrazine on the vibrationnel modesof kaolinite." Clays and Clay Minerals 38,121-128.
- 39) Gabor.M. Thoht.M. Kristof.,Jand Komaromi-Hiller.G.("Behavior and decomposition of intercalated kaolinites Clays and Clay Minerals. 1995), 43,223-228.
- 40) G. J. Churchman, J. S. Whitton, G. G. C. Claridge, andb. K. G.Theng,"intercalation method for differentiating halloysite from kaolinite", Clays and Clay Minerals, Vol. 32, No. 4, 241-248, 1984.
- 41) M. L. Jackson* and F. H. Abdel-Kader, ~"Kaolinite intercalation procedure for all sises and types with x-ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicates." Clays and Clay Minerals, Vol. 26, No. 2, pp. 81~7, 1978.
- 42) S. Hillier1,*and P. C. Ryan 2," Identification of halloysite (7 A) by ethylene glycol solvation: the `Mac Ewan effect." Clay Minerals (2002)37, 395±404.
- 43) D.M.C. Mac Ewan, Halloysite organic complexes, Nature 157(1946) 157–160.
- 44) A.Octavian, p.rouxhet,"Note on the intercalation of kaolinite,, dickite and halloysite by dimethylsulfoxide", Clays and Clay minerals 25 (1977) 259-263.
- 45) L.Heller-kallai, E.Huard, R.Prost," Disorder induced by de-intercalation of DMSO from kaolinite", Clay miner. 26 (1991)245-253.
- 46) M.Jean-Luc and G.Amand"Caractérisation expérimentale des matériaux II,Analyse par Rayons X,électrons et Neutron",Presse polytechnique et universitaire romande (1998).
- 47) J.Faerber,(2004)," microscope électronique à balayage ,microanalyse X par sonde électronique." URL: www.ipcms.unistra.fr/wp-content/uploads/2014/.../memento_meb_eds.p...
- 48) María Dolores Ruiz Cruz," Genesis and evolution of the kaolin group minerals during the diagenesis and the beginning of metamorphism". [Www.ehu.eus/sem/.../SEMINARIOS_SEM_3_41.pdf](http://www.ehu.eus/sem/.../SEMINARIOS_SEM_3_41.pdf)
- 49) Frost, R.L., S.J. Van Der Gaast, M. Zbik, J.T. Klopogge, and G.N. Paroz, "Birdwood kaolinite: a highly ordered kaolinite that is difficult to intercalate"An XRD, SEM and Raman spectroscopic study.Applied Clay Science, 2002. 20 (4-5): p. 177-187.
- 50) Maurice C Powers," Clays diagnosis in the Chesapeake bay area" *Clays and Clay Minerals* 1953 68-80.
- 51) R. Sloane, "The Fabric of Mechanically Compacted Kaolin, *Clays and Clay Minerals* 1966 14: 289-296.
- 52) T. Sudo and H. Takahashi, "Shapes of Halloysite Particles in Japanese", *Clays and Clay Minerals* 1955 4: 67-79.
- 53) A. Thair, and O. Sarapää," Clay and clay mineralogy "Physical-chemical properties and industrial uses". Tupa.gtk.fi/raportti/arkisto/m19_3232_2008_41.pdf
- 54) B. F. Bohor and K. E. Hugues. "Scanning electron microscopy of clays and clay minerals," Clays and Clay minerals, 1979, Vol.19.pp 49-54, Pergamon Press.
- 55) C. E. Weaver," Electron microprobe study of kaolin ", Clays and Clay Minerals, 1968, Vol. 16, pp. 187-189. Pergamon Press. Printed in Great Britain

Références Bibliographiques

- 56) Brindley, G.W, and M. Nakahira, , the kaolinite mullite reaction series : II. Metakaolin. J .am.ceram.Soc.1959, 42,315-318.
- 57) Brindley, G.W, and Nakahira, M.,the kaolinite mullite reaction series:III. The high temperature phases. J .am.ceram.Soc.1959, 42,319-324
- 58) Tscheischwili, W. Bueessem, and W. Weyl,"Metakaolin" Ber. Deut. Heram. Ges., 20[6] 249-76(1939); Ceram. Abst., 18 [10]279(1939).
- 59) E. Wilhelm, H. O. Muller, and O. E. Radeczewski,"Ultra-microscopic Examination of clay minerals" Ber.Deut.Heram.Ges., 20[4] 165-80(1939); Ceram, Abst., 18 [8] 222(1939).
- 60) Rustum Roy, Della M. Roy, and E. E. Francis"New data on decomposition of kaolinite and halloysite" Journal of the american society, Vol.38, N°6.
- 61) M.A Sanz, F. J. Serrano, J. M. Amigo, J. Bastida, A. Caballero "XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-Alumina mixtures "Journal of the European ceramic society 20 (2000).
- 62) M. Bulens and B. Delmon "The exothermic reaction of metakaolinite in the presence of mineralizers. Inflynce of cristallinity." Clays and clay minerals, Vol 35,pp 271-277. Pergamon press1977.Pinted in great britain.
- 63) E. B. Colledge and G.R.Rigby," The decomposition of kaolinite by heat," Trans.Brit. Ceram.Soc.,51[6] 355-67 (1952);Ceram.Abst.,1953,March,p.51°.
- 64) .S.T Lundin.(1958).Mullite: foreninges.Forhand,80,458-480.
- 65) H.M.Richardson, "Phase change which occur on heating kaolin clays"; Chapter III in X-ray identification and crystal structures of clay minerals, editor, Mineralogical Society,London,1951, 345 pp Ceram.Abst.,1951,August,p.149j.
- 66) Roy, R., Roy, D.M.Francis, E.E. (1955) New data on decomposition of kaolinite and halloysite; J.Am.Ceram.Soc.38,198-205.
- 67) J. E. Comeforo, , Fischer, R.B and Bradley, W.F. (1948) Mullitisation of kaolinite : J.Am.Ceram.Soc. 31, 254-259.
- 68) G. W. Brindley And M Nakahira. (1959) the kaolinite mullite reaction series: I. A survey of outstanding problems. I Metakaolin..III. The hightemperatures phases : J.Am.Ceram.Soc.42 311-324.
- 69) P.S. Nicholson, and R. M. Fulrath, Differential thermal calorimetric determination of the thermodynamic properties of kaolinite: J. Am. Ceram.Soc.53, 237-340. (1970)
- 70) P. Prabbakaram, "Exchangeable cations and the high temperature reactions of kaolinite": Trans. Brit. Ceram.Soc.67, 105-124. (1968)
- 71) A. K. Chakraborty and D. E. Ghosh "Reexamination of the kaolinite to Mullite Reactions" Journal of the American Ceramic Society, Vol.61, N° 3-4.
- 72) A. Douy "Crystallisation of amorphous spray-precursors in the Al₂O₃-SiO₃ system",Journal of the European ceramic society 26 (2006) 1447-1454.
- 73) Y. F. Chen, M. C. Wang, M. H. Hon "Phase transformation and growth of mullite in kaolin ceramics" Journal of the European Ceramic Society 24 (2004) 2389-2397.
- 74) M. Schmucker, W. Albers and H. Schneider " Mullite formation by reaction sintering of quartz and α -Al₂O₃-A TEM study: Journal of the European Ceramic Society 14(1994) 511-515.

Références Bibliographiques

- 75) K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, J. S. Moya, and S. De Aza, Mullite formation in kaolinite- α -Alumina. *Acta metall. Mater.* 1994,42(2), 489-495.
- 76) F. J. Klug, S. Prochazka, and R. H. Doremus, "Alumina silica phase diagram in the mullite region. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1987,70(10),750-759.
- 77) O. Castelein, R. Guinebretiere, J. P. Bonnet, P. Blanchard "Shape and size composition of mullite nanocrystals from a rapidly sintered kaolin". *Journal of the European Ceramic Society* 21(2001) 2369-2376.
- 78) N. E. Lee, G. P. Souza, C. J Mc Conville, Y. Iqbal. "Mullite formation in clays and clay derived vitreous ceramics" *Journal of the European Ceramic Society* 28(2008) 465-47
- 79) Y. Iqbal, W. E. Lee, "Influence of mixing on mullite formation in porcelain, " *Journal of the European Ceramic Society*, 21(2001) 2583-2586.
- 80) J. Lemaitre, M. Bulens, and B. Delmon, (1975) "influence of mineralizers on the 950°C exothermic reaction of metakaolinite: *Pros.Int.clay.Conf. Mexico City*, pp. Pp. 539-544. applied publishing. Wimette. II.
- 81) T. V. Vakalova, V. M. Pogrebenkov, A. V. Ivanchenkov and E. V. Alekseen, "effect of topaz on the synthesis of mullite in mixtures of kaolinite and alumina." *Refractories and industrial ceramics* Vol.45.N°6. 2004
- 82) V. Viswabaskaran, F. D. Gnanam, M. Balasubramanian, " Mullite from clay-reactive alumina for insulating substrate application" *Applied clay science* 25 (2004) 29-35.
- 83) Hongping He, Peng Yuan, and J. Guo, "The influence of random defect density on the thermal stability of kaolinite" *J.Am.Ceram.Soc.* 88 [4] 1017-1019 (2005).
- 84) J. Temuujin, K. Okada, K. J. D. Mackenzie and T. S. Jadambaa. "The effect of water vapor atmospheres on the thermal transformation of kaolinite investigated by XRD, FTIR and solid state MAS NMR", *Journal of the European ceramic society* 19(1998) 105-112.
- 85) K. J. D. Mackenzie, R. H. Meinhold, I. W. M. Brown and G. V. White, "the formation of mullite from kaolinite under various atmospheres", *Journal of the European ceramic society* 16(1996) 115-119.
- 86) W.E Cameron, "Mullite: a substituted alumina". *American Mineralogist*, Volume 62, pages 747-755, 197.
- 87) O. Castelein, B. Soulestin, J. P. Bonnet, P. Blanchart, " The influence of heating rate on the thermal behavior and mullite formation from kaolin raw material", *Ceramics international*, 27 (2001) 517-522.
- 88) J. A. Pask and P. Antoni Tomsia, "Formation of mullite from sol gel mixtures and kaolinite", *J. A. Ceram. Soc.* 74 [10] 2367-73 (1991).
- 89) Albert Ruotsala, "Solid state formation of anorthite from some clay mineral-calcium mineral mixtures." *The American Mineralogist*. Vol.48.July-August (1965).
- 90) Karfa traoré, Tibo Siméon Kabré, Philippe Blanchart. "Gehlnite and anorthite crystallisation from kaolinite and calcite mix", *Ceramic International* 29 (2003) 377-383.
- 91) K. Traoré, T. S. Kabré, P. Blanchart, "Low temperature sintering of clay for pottery from Burkina Faso, *Appl. Clay Sci.* 17(5) (2000) 279-292.
- 92) S. Kurama, E. Ozel, "the influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics", *Ceramic International* 35 (2009) 827-830.
- 93) A. Mergen, V. Ziyaaslanoglu, "Low – temperature fabrication of anorthite ceramics from kaolinite and calcium carbonate with boron oxide addition", *Ceramic International* 29 (2003) 667-670.

Références Bibliographiques

- 94) H. Bounib, H. Osmani, K. Loucif, G. Chevalier, G. Fantozzi, Caractérisation mécanique et microstructural, Anal Chim.Sci. Matériaux 37 (2012) 171–184.
- 95) M. R. Boutchicha, S. Achour, J. P. Bonnet, 3Comportement thermique des mélanges kaolin-dolomie", Verres, Céramiques et composites, Vol. 2, N°1 (2012) 26-33.
- 96) F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, A. Larbot, "Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures." Journal of the European ceramic Society 26 (2006) 1663-1671.
- 97) Katsuro sumo, Y. Kobayashi, and E. Kato, "synthesis and sintering of cordierite from ultrafine particles of magnesium hydroxide and kaolinite.", J.Am.Ceram.Soc.81 [4]1029-32 (1998).
- 98) : Balan Etienne, Lazzeri.M, Saita.A.M, Allard.T, Fuchs.Y, Mauri.F "First principles study of OH stretching mode in kaolinite, dickite and nacrite" American mineralogist, 2005, 90 (1) P50-60. ISSN 0003 -004 x.
- [99] : Robert L. Ledoux and Joe L. White "infrared study of the hydroxyl group in intercalated kaolinite complex" Journal paper N° 2423 of the Purdue university Agricultural Experiment Station, Lafayette Indiana.
- [100]: Maila castellano, Antonio Turturro, Paola Riani, taniamontanari, Elizabetha Finocchio, Guianguido Ramis, Guido Buska. "Bulk and surface properties of commercial kaolin", Applied clay science 48 (2010) 446-454.
- [101] Iuliu Bobos, Joelle duplay, Joao Rocha and Celso Gomes. "Kaolinite to halloysite-7A° transformation in the kaolin deposit of Sao Vicente de Pereira", Portugal. Clay and Clay minerals Vol.49, N°6, 596-607, 2001.
- [102]: Tamer.A, Elbokl, Christian Dutelier "Aluminosilicate nanohybrid materials intercalation of polystyrene in kaolinite" Journal of physics and chemistry of solids 68 (2007) 135-142.
- [103]: Hangsiang X.U, Meng Wang, Qjnfu Liu, Deliang Chen, Hailong Wang, Kaijun Yang, Hangxia Lu, Rui Zhang, Shaokang Guan. "Stability of the compounds obtained by intercalating potassium acetate molecules into kaolinite from coal measures"
- [104] : Ray L. Frost and Anthony M. Vassallo "the dehydroxylation of the kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy" Clay and Clay minerals, Vol 44, N°5, 635-651, 1996.
- [105] : Clifford T. Johnston, Garrison Sposito and Robert R. Birge. "Raman spectroscopic study of kaolinite in aqueous suspension". Clay and Clay minerals, Vol.33, N°6, 483-489, 1985.
- [106] : V.C. Farmer and J.D Russell. "Infrared absorption spectroscopy in clay studies". *Clays and Clay Minerals* 1967 15 : 121-142.
- [107] : Cliff T. Johnson, Jozef Helsen, Robert A. Schoonheydt, David L. Bish, and F. Agnew. "Single-crystal Raman spectroscopic study of dickite". American Mineralogist, Volume 83, pages 75-84, 1998.
- [108] : G.W. Brindley and Chih-Chun Kao. "Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinite and dickite." Clay and Clay minerals. <<vol.34, N°3, 239-249, 1986.
- [109] : Claire-Isabelle Fialips, Juraj Majzlan, Daniel Beaufort and Alexandra Navrotsky. "New thermochemical evidence on the stability of dickite vs. kaolinite." American Mineralogist, Volume 88, pages 837-845, 2003.
- [110] : Ray L. Frost, Thu Ha Tran, Liewellya Rintoul and Janos Krystol. "Raman microscopy of dickites, kaolinite and their intercalates" analyst, April 1998, Vol. 123 (611-616).
- [111] : J. Madejova. "FTIR techniques in clay mineral study" Vibrational spectroscopy 31(2003) 1-10.
- [112] : Pravei Premovic, Justina Ciesielczuc, Bratislav Z. Todorovic, Dragan M djordjevic and Nenad S. Krstic. "Geochemistry of Fe³⁺ in the hydrothermal dickite from Jedlina Zdroj (low Silesia, Poland)" J. Serb. Chem. Soc. 74(12) 1477-1489 (2009) JSCS-3934.

Références Bibliographiques

- [113] : A.Ben haj Amara."X-ray diffraction, infrared and TGA/DTG analysis of hydrated nacrite".Clay Minerals(1997)32, 463-470.
- [114] : Hongfei Cheng,Ray.L.Frost,Jeng Yang,Qinfu Liu,Junkai He."infrared and infrared emission spectroscopy study of typical Chinese kaolinite and halloysite".Spectrochimica Acta part A 77(2010) 1014-1020.
- [115] : B.M.Wilke,U.Schwertmann and E.Murad "an occurrence of polymorphic halloysite in granite saprolite of the Bayerischer Wald, Germany". Clay Minerals (1978)13,67.
- 116) J.P. Legros, Les grands sols du monde, Presse Polytechnique et Universitaire Romande, Lausanne, France, 2007.
- 88) H. Bounib, H. Osmani, K. Loucif, G. Chevalier, G. Fantozzi, Caractérisation mécanique et microstructural, Anal Chim.Sci. Matériaux 37 (2012) 171–184.
- 117) R.C. Reynolds, The Lorentz-polarization factor and preferred orientation in oriented clay aggregates, Clays Clay Miner. 14(1986) 359–367.
- 118) E.Damigos,"Déshydratation de la boehmite en alumine de transition,étude thermodynamique et structurale(Thèse Doctorat) Ecole Normale Supérieure,Saint-Etienne,France, 1987
- 119) Saruhen-Saklar,abdulkrimyorukoglu,""Effect of acid leaching on halloysite", physicochem.Probl.. PROCESS 51(1),2015 83-94.
- 120) P.M. Costanzo, R.F. Giese, Ordered Halloysite: diméthylsulfoxide intercalate, Clays Clay Miner. 34 (1986) 105–107.
- 121) J .Sanz ,A.Madani,J.M.Sarratosa,J.S.Mota,S.Aza. J.Am. Ceram.Soc. 71((1988)c-418-c-421.
- 122) S.Gunasekaran, and G.abalagan,"Thermal decomposition of natural dolomite", Bull.mater.sci., Vol. 30, N°4, August 2007, pp

Résumé

ملخص:

تظهر النتائج التي تم الحصول عليها أن الكاولين DD3 يحتوي على 36% من ألومين. النسبة المولية SiO_3 / Al_2O_3 تساوي 2.14 وهي على مقربة من نسبة الهالوزيت (halloysite) النقية. تركيز (concentration) الهيماتيت كبير نسبيا وتبقى نسب أكسيد الشوانب المعدنية الأخرى مقبولة. أظهرت المشاهدات بواسطة الفحص المجهر الإلكتروني الشكل الأنبوبي السائد والصفائح المسطحة السداسية تدل على وجود الكاولينيت الحكيت و الناكريت (dickite و nacrite) والألومينا المائية. تم تأكيد ذلك بواسطة الأشعة تحت الحمراء (IRTF). تشير قيمة نسبة SiO_2 / Al_2O_3 والطبيعة الأنبوبية للكاولين DD3 إلى الاستخدامات الممكنة في السيراميك التقني وتكنولوجيا النانو. استخدام XRD لتوصيف العينات المعالجة حراريا عند $120^\circ C$ وأكد $450^\circ C$ وجود الهالوزيت (halloysite) : عن طريق إزاحة ذروة $10A^\circ$ عند $7.2A^\circ$ في درجة الحرارة الأولى، والألومينا الرطبة من خلال اختفاء الذروة في الثانية. وقد أظهر تزاوج الجزيئات العضوية [ثنائي ميثيل سلفوكسيد (DMSO)، ثنائي ميثيل الفرماميد (DMF dimethylformamide)]، والغليسرين و (بخار DMSO)] أن هذا الأخير هو الأكثر فاعلية بالنظر إلى إزاحة الذروتين من الوضعتين. $7.2A^\circ$ و $10A^\circ$ إلى الوضعية $11.02A^\circ$ والإزاحة الجزئية للقمم عند $3.35A^\circ$ نحو $3.65A^\circ$. هذان القمتان مميزتان في الهالوزيت (halloysite). وأكد وجود النكرت (nacrite) أيضا عن طريق تحول الذروة إلى $3.53A^\circ$. على أساس هذه النتائج، فإن البرنامج "MATCH" قد أظهرت أن الطين DD3 يحتوي على 60% من الهالوزيت (halloysite).

أظهرت دراسة تطور الطور بدلالة درجة الحرارة بواسطة XRD ما يلي :
تظهر قيم الموليت بعد تسخين مسحوق الكاولين الغير المعالج إلى درجة حرارة قدرها $980^\circ C$ في حين أنها تظهر بالنسبة للمسحوق المعالج بحمض الهيدروكلوريك (2N و 4N)، عند درجة حرارة $900^\circ C$ درجة مئوية. عند الدرجة المنوية $1100^\circ C$ تظهر قيم الكريستاليت (cristobalite) (غير مستقر) و التي تتحول، في درجة حرارة $1400^\circ C$ درجة مئوية، تحت الهواء إلى مرحلة غير متبلور في حين في الفراغ وتحت الحمل؛ تزداد شدة قممها. أظهرت دراسة TEM للعينات الملبدة تحت الفراغ وتحت الحمل عند $1400^\circ C$ وجود موليت البدائي وموليت الثانوي. يتكون هذا الأخير من انحلال الألومينا α في الطور الزجاجي. دراسة مزيج الكاولين-دولوميت ومزيج الكاولين-كالسيت بواسطة DRX :: بالنسبة للخليط كاولين -كالسيت، متكلس عند $1400^\circ C$ درجة مئوية. بالنسبة للنسب 5 و 10%، هناك حضور قيم الانثرثيت (anorthite) وموليت، وهذا الأخير هو الأغلبية في 10% في 20%، المرحلة الوحيدة وهيا الانثرثيت (anorthite).
تطور المراحل بدلالة درجة الحرارة هو كما يلي:

في درجات حرارة منخفضة ($800^\circ C$ و $580^\circ C$) يحدث تكوين الكوارتز وعند $900^\circ C$ ، بالإضافة إلى الكوارتز يظهر gehlinitه هناك $950^\circ C$ و anorthite. في $1000^\circ C$ لا يزال لدينا gehlinitه، ولكن يتحول mullite إلى anorthite بالنسبة لمزيج كاولين - دولوميت، عند $1400^\circ C$ و 5% دولوميت، تظهر مرحلتان كوردريت انورثيت. عند 10%، بالإضافة إلى هاتين المرحلتين، يظهر الموليت. من أجل 20% لا تظهر تقريبا إلا قيم الإسبنيل فقط. يوضح تطور المراحل أنه بالنسبة لـ $800^\circ C$ درجة مئوية و $820^\circ C$ ، تحليل الدولوميت إلى MgO و CaO . عند $1000^\circ C$. تتشكل بترتيب تنازلي، anorthite و mullite و cordierite. عند $1100^\circ C$ و $1200^\circ C$ ، يختفي قيم الموليت والكوردريت (cordierite) لصالح الانورثيت (anorthite).

Résumé ;

Les caractéristiques minéralogiques et chimiques basées sur la diffraction des rayons X (XRD) et la microscopie électronique du kaolin DD3 provenant de l'Algérie orientale ont été examinées dans la présente étude. Les résultats obtenus montrent que le kaolin DD3 a une teneur en alumine de 39%. Le rapport molaire SiO_3/Al_2O_3 étant de 2.14 est proche de celui d'une halloysite pure. La concentration de l'hématite est relativement grande et les proportions des oxydes des impuretés restent acceptables. Les observations par microscopie électronique ont montré une phase halloysite tubulaire prédominante et des plaquettes aplaties, hexagonales indiquant la présence de la kaolinite et de ses polymorphes (dickite et nacrite) et de l'alumine hydratée : cela a été confirmé par IRTF. La valeur du rapport SiO_2/Al_2O_3 et le caractère tubulaire du kaolin DD3 suggèrent des utilisations possibles dans les céramiques techniques et dans la nanotechnologie.

L'utilisation de la XRD pour la caractérisation des échantillons traités thermiquement à $120^\circ C$ et $450^\circ C$ a confirmé la présence de la halloysite : par le déplacement du pic de $10A^\circ$ à $7.2A^\circ$ à la première température, et de l'alumine hydratée par la disparition du pic à la deuxième. L'intercalation de molécules organiques [diméthylsulfoxyde (DMSO), diméthylformamide (DMF), glycérine et (DMSO vapeur)] a montré que ce dernier est le plus efficace vu le déplacement des deux pics à $7.2A^\circ$ et $10A^\circ$ vers $11.02A^\circ$ et le déplacement partiel de la crête à $3.35A^\circ$ vers $3.65A^\circ$. Ces deux pics sont caractéristiques de la halloysite. La présence de la nacrite a également été confirmée par le décalage du pic à $3.35A^\circ$. Sur la base de ces résultats, le logiciel « match » a montré que l'argile DD3 est constituée de 60% de halloysite. L'étude de l'évolution des phases en fonction de la température par DRX a montré que :

Les pics de mullite de la poudre de kaolin apparaissent à la température de $980^\circ C$, alors qu'avec la poudre traitée avec HCl (2 N et 4N), ils apparaissent à $900^\circ C$. A $1100^\circ C$ elle laisse apparaître des pics de cristobalite (instable), qui, à la température de $1400^\circ C$, se transforment, sous air, en phase amorphe alors que sous vide et sous charge ; ses pics augmentent en intensité. L'étude par MET des échantillons frittés sous vide et sous charge à $1400^\circ C$, a montré la présence d'une mullite primaire et une mullite secondaire. Celle-ci se forme par dissolution de l'alumine α dans la phase vitreuse. L'étude du mélange kaolin-dolomie et kaolin-calcite par la DRX :: Pour le mélange kaolin-calcite, fritté à $1400^\circ C$ et pour les proportions 5 et 10%, on note la présence de pics d'anorthite et de mullite cette dernière étant majoritaire à 10%. A 20% la seule phase quicoexiste est l'anorthite.

L'évolution des phases en fonction de la température se fait comme suit:

*aux basses températures ($800^\circ C$ et $580^\circ C$) ; on a la formation de quartz et à $900^\circ C$, en plus du quartz apparaît la gehlinitه. A $950^\circ C$ on a de la mullite, de la gehlinitه et de l'anorthite. A $1000^\circ C$ on a encore de la gehlinitه, mais la mullite se transforme en anorthite. Pour le mélange kaolin dolomie, à la température $1400^\circ C$ et au pour 5% de dolomie, deux phases apparaissent la cordièrite et l'anorthite. A 10%; en plus de ces deux phases apparaît la mullite. A 20% on n'a pratiquement que des pics de spinelle. L'évolution des phases montre que pour $800^\circ C$ et $820^\circ C$,

c'est la composition de la dolomie en CaO et MgO . A $1000^\circ C$ se forment par ordre décroissant, l'anorthite, la mullite et la cordièrite. A $1100^\circ C$ et $1200^\circ C$, la mullite et la cordièrite disparaissent au profit de l'anorthite

Summary:

Mineralogical and chemical characteristics based on X-ray diffraction (XRD) and electron microscopy of DD3 kaolin from eastern Algeria were examined in this study. The results obtained show that kaolin DD3 has an alumina content of 39%. The molar ratio SiO_3 / Al_2O_3 being 2.14 is close to that of a pure halloysite.

The hematite concentration is relatively large and the proportions of oxide impurities remain acceptable. The observations by electron microscopy showed a predominant tubular halloysite phase and flattened platelets, hexagonal indicating the presence of kaolinite and its polymorphs (dickite and nacrite) and hydrated alumina : this has been confirmed by IRTF. The value of the SiO_2 / Al_2O_3 ratio and the tubular nature of DD3 kaolin suggest possible uses in technical ceramics and nanotechnology.

Use of XRD to characterize the samples heat treated at $120^\circ C$ and $450^\circ C$ confirmed the presence of the halloysite : by the displacement of the peaks " of $10A^\circ$ to $7.2A^\circ$ " at the first temperature, and hydrated alumina by the disappearance of the peak at the second.

The intercalation of organic molecules [dimethylsulfoxide (DMSO), dimethylformamide (DMF), glycerin and (steam DMSO)] has shown that the latter is the most efficient considering the displacement of the two peaks at $7.2A^\circ$ and $10A^\circ$ towards $11.02A^\circ$ and partial displacement of the crest at $3.35A^\circ$ towards $3.65A^\circ$. These two peaks are characteristic of halloysite. The presence of the nacrite was also confirmed by the shift of the peak to $3.35A^\circ$. On the basis of these results, the software " match " Has shown that DD3 clay is 60% of halloysite.

The study of the phase evolution as a function of temperature by XRD showed that :

The mullite peaks of kaolin powder appear at a temperature of $980^\circ C$, whereas with the powder treated with HCl (2 N and 4N), they appear to $900^\circ C$ at $1100^\circ C$ it reveals peaks cristobalite (unstable). Who, at the temperature of $1400^\circ C$, changes nt, under air, in an amorphous phase while under vacuum and under load ; s are peaks increase in intensity. The TEM study of sintered samples under vacuum and under load at $1400^\circ C$ showed the presence of a mullite primary and secondary mullite. is formed by dissolution of α - alumina in the glassy phase. The study of the kaolin-dolomite and kaolin-calcite mixture by the DRX :: For the kaolin-calcite mixture, sintered at $1400^\circ C$. For the proportions 5 and 10%, there is the presence of peaks of anorthite and mullite, the latter being the majority at 10%. At 20% the only quicoexist phase is anorthite.

The evolution of the phases as a function of the temperature is as follows:

* At low temperatures ($800^\circ C$ and $580^\circ C$) quartz formation occurs and at $900^\circ C$, in addition to quartz appears the gehlinitه. A $950^\circ C$ there is mullite, gehlinitه and anorthite At $1000^\circ C$ we still have gehlinitه, but mullite turns into anorthite For the dolomite kaolin mixture, at $1400^\circ C$ and for 5% dolomite, two phases appear cordierite and anorthite. At 10%, in addition to these two phases appears the mullite. A 20% is practically only spinel peaks. The evolution of the phases shows that for $800^\circ C$ and $820^\circ C$, the composition of the dolomite is CaO and MgO . A $1000^\circ C$ are formed in descending order, anorthite, mullite and cordierite. A $1100^\circ C$ and $1200^\circ C$, mullite and cordierite disappear in favor of anorthite.

