

17/624/764
540.906

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



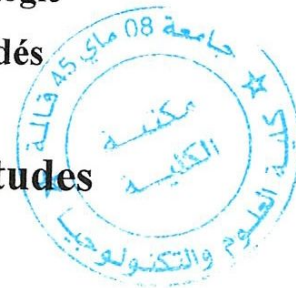
Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2^{ème} Année Master



Etude des propriétés thermiques d'une argile kaolinitique

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Matériaux et Génie des Procédés : Génie Chimique

Présenté par :

Seyf eddine FARAH

Sous la direction de :

Dr. Abderrafik NEMAMCHA

Juin 2012

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université 8 Mai 1945 Guelma

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

2^{ème} Année Master

Etude des propriétés thermiques d'une argile kaolinitique

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Matériaux et Génie des Procédés : Génie Chimique

Présenté par :

Seyf eddine FARAH

Sous la direction de :

Dr. Abderrafik NEMAMCHA

Juin 2012

SOMMAIRE

REMERCIEMENT	i
LISTE DES FIGURES.....	ii
LISTE DES TABLEAUX.....	iii

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

Chapitre I Généralités sur les argiles

A. LES ARGILES

I.A.1 Introduction.....	02
I.A.2 Nomenclature et classification.....	05
I.A.2.1 Les minéraux phylliteux ou les phyllosilicate.....	06
I.A.2.1.1 les minéraux type 1:1	07
I.A.2.1.2 les minéraux type 2:1	07
I.A.2.1.3 les minéraux type 2:1:1	07
I.A.2.2 Les minéraux à pseudo-feuillet.....	09
I.A.2.3 Les minéraux à structure complexe interstratifiée.....	10

B. LA KAOLINITE

I.B.1 Introduction.....	12
I.B.2 structure minéralogique de la kaolinite.....	13
I.B.2.1 Morphologie.....	14
I.B.2.2 Composition chimique	15
I.B.2.3 Nature des liaisons.....	15
I.B.3 Défauts et cristallinité.....	16
I.B.3.1 Les défauts.....	16
I.B.3.2 La cristallinité.....	17
I.B.4 l'halloysite.....	17
I.B.5 Les principaux minéraux associés aux argiles kaolinitiques.....	18
I.B.5.1 Les minéraux du fer	18
I.B.5.2 La silice	18
I.B.5.3 Oxydes et hydroxyde d'aluminium.....	18
I.B.6 Conclusion	19

Chapitre II

Méthodes d'analyse thermique

II.1 Introduction.....	20
II.2 L'analyse thermique simple	21
II.2.1 Principes de la méthode... ..	21
II.2.2 Allure générale des enregistrements.	21
II.2.3 Avantages	22
II.2.4 Les inconvénients	23
II.3 L'analyse thermique différentielle	24
II.3.1 Principes de la méthode.	26
II.3.2 Appareillage	28
II.3.3 Allure générale des enregistrements.	26
II.3.4 Avantages.....	29
II.3.5 Inconvénients	29
II.4 L'analyse calorimétrie (DSC)	31
II.4.1 Définition de DSC	31
II.4.1.1 DSC à fluximètre thermique	32
II.4.1.2 DSC à compensation de puissance	34
II.4.2 Principes de la méthode	36
II.4.3 Appareillage	36
II.4.4 Avantages.....	37
II.4.5 Inconvénients	38
II.5 Conclusion	38

Chapitre III

Résultats et discussions

III.1 Appareillage.....	40
III.2 Thermo gramme.....	40
III.3 Interprétation.....	41
Conclusion générale	43
Références bibliographiques	

LISTES DES FIGURES

Figure I.1: a) Tétrahédre $[\text{SiO}_4]^{4-}$; b) couche de tétraèdres.....	02
Figure I.2: a) Octaèdre $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$; b) couche d' octaèdres.....	03
Figure I.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite).....	03
Figure I.4 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre Alumineux d'un minéral de type 1 :1.....	05
Figure I.5 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 2 :1.....	07
Figure I.6 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 :1 :1.....	07
Figure I.7 : Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux : (a) Palygorskite ou attapulgite ; (b) Sépiolite.....	09
Figure I.8 : Structure des minéraux interstratifiés.....	10
Figure I.9 : Structure de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	12
Figure I.10 : Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite.....	13
Figure I.11 : Schéma d'une plaquette de kaolinite.....	13
Figure I.12 : Représentation d'une dislocation en surface.....	15
Figure I.13: Représentation d'une lacune (a) et d'un groupement interstitiel (b).....	15
Figure II.1 : Courbe de refroidissement.....	21
Figure II.2 a : Courbe de refroidissement d'un métal pur.....	21
II.2 b : Courbe de refroidissement d'un alliage.....	21
Figure II.3a : Allure réelle des courbes d'analyse thermique simple d'un métal pur.....	22
II.3 b : Allure réelle des courbes d'analyse thermique simple d'une solution solide.....	23
Figure II.4 : Schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle.....	24
Figure II.5 : Appareillage ATD.....	25
Figure II.6 : Dispositif d'ATD.....	25
Figure II.7 : Porte- échantillon	26
Figure II.8 a : Allure générale des enregistrements.....	27
II.8 b : Allure générale des enregistrements.....	27
II.8 c : Allure générale des enregistrements.....	28
Figure II.9 : Influence de vitesse d'échauffement sur une courbe de fusion.....	29
Figure II.10 : La surfusion en analyse thermique différentielle.....	30
Figure II.11 : Courbe d'analyse DSC.....	31
Figure II.12 : Calorimètre Tian-Calvet.....	32
Figure II.13 : DSC à fluxmètre thermique.....	33
Figure II.14 : Principe d'un appareil DSC à compensation de puissance.....	34
Figure II.15 : DSC à compensation de puissance.....	34
Figure II.16 : sous -ensemble de calorimétrie.....	36
Figure III.1 Appareil DSC.....	40
Figure III.2 la courbe de DSC du kaolin.....	41

LISTE DES Tableaux

Tableau I.1: Les types des minéraux phyllosilicates.....	04
Tableau II.1 : Classification des techniques d'analyses thermiques.....	19

INTRODUCTION

GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Après le silex et la pierre taillée, l'argile a été le matériau le plus anciennement utilisé par les hommes pour faire des poteries, des statues et des bâtiments. Aujourd'hui, l'argile reste un des premiers matériaux terrestres faisant partie de nombreuses compositions : briques et tuiles ; carrelages et céramiques industrielles en porcelaine, faïence et terre cuite. On réalise aussi des adsorbants, des filtres, des boues de forage, des ciments et des charges de nombreux produits de l'industrie, de la droguerie et de la pharmacie. Simultanément, l'argile est un composant essentiel des terres agricoles et est donc un composant indispensable à la vie. Malgré ces emplois multiples, les argiles ont résisté longtemps à l'analyse et à la compréhension des hommes et ce sont les outils modernes de la science des matériaux qui ont permis d'en faire progresser la compréhension.

La formation des argiles est inscrite dans le cycle géologique de l'écorce terrestre qui est composée essentiellement de roches silicatées. Quand ces granites, gneiss, schistes et laves océaniques ou continentales diverses sont soumis aux intempéries, ils s'altèrent pour donner des argiles qui sont transportées dans les bassins sédimentaires où elles se déposent, avec ou sans transformations. Enfin, si les sédiments s'enfouissent vers les zones profondes où pression et température s'élèvent, les argiles recristallisent en illites et chlorites par diagenèse, et ensuite en micas, feldspaths et silicates de profondeur. C'est la complexité de l'histoire géologique des phyllosilicates qui en fait la grande diversité de composition chimique, minéralogique, de morphologie et de caractéristiques physico-chimiques. Cette diversité est aussi la source de leurs multiples applications.

Pour connaître la nature, la structure et la classification des phyllosilicates, il a fallu attendre les techniques nouvelles d'analyses physiques et chimiques qui sont apparues au XX^{ème} siècle. Le mode de classification le plus utilisé fait intervenir le nombre respectif et le mode d'association des couches tétraédriques et octaédriques qui constituent les feuillets.

Le travail présenté dans ce mémoire est une étude expérimentale des propriétés thermiques d'une argile kaolinitique.

Le manuscrit est structuré en trois chapitres : Le premier chapitre est un aperçu bibliographique sur la définition des argiles, des rappels sur leurs structures, leurs classifications, et certain de leurs applications. Dans deuxième chapitre sont présentées les différentes techniques d'analyse thermique (appareillage, principes, avantages et inconvénients). Le troisième chapitre est consacré aux résultats et leurs discussions.

CHAPITRE I

GENERALITES SUR LES ARGILES

A-LES ARGILES

I.A.1 INTRODUCTION

Le terme **ARGILE** trouve son origine dans le mot grec **ARGILOS** dérivé de **ARGOS** qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : **ARGILLA**. Cette nomination par les anciens est semblable à celle due à la couleur des matériaux utilisés en céramique.

Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme 'argile'. Le mot 'argile' englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains ($< 2\mu\text{m}$) [1] et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Pour les céramistes " **l'argile est un constituant des terres grasses et molles en présence d'eau et qui contiennent des particules fines dont la taille est inférieure à $2\mu\text{m}$** ". La taille des particules d'argile résulte des mécanismes de désintégration physique ou mécanique des roches, et des transformations chimiques.

L'argile, matériau qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des minéraux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont les phases associées [2].

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [3]. A cela s'ajoutent deux autres contraintes : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps.

La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'**Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA)** s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

- Phyllosilicates définis par leur distance basale,
- Minéraux interstratifiés,
- Minéraux à pseudo- feuillets et faciès fibreux.

I.A.2 Nomenclature et classification

Les minéraux argileux sont structurellement constitués par un agencement de couche de tétraèdres siliciques $[\text{SiO}_4]^{4-}$ notées (**T**) (figure I.1) et de couche d'octaèdres aluminiques $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ et/ou magnésiens notées (**O**) (figure I.2) reliées en par mis en commun d'oxygènes O^{2-} et de groupements de OH^- .

La figure I.3 explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles.

On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les **plans** : sont constitués par les atomes ;
- Les **couches** : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couche de tétraèdre ou des couche d'octaèdre ;
- Les **feuilletts** correspondent à des combinaisons de couches ;
- L'**espace interfoliaire** : c'est le vide séparant deux feuilletts de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés) ;
- Le **crystal** résulte de l'empilement de plusieurs couches.

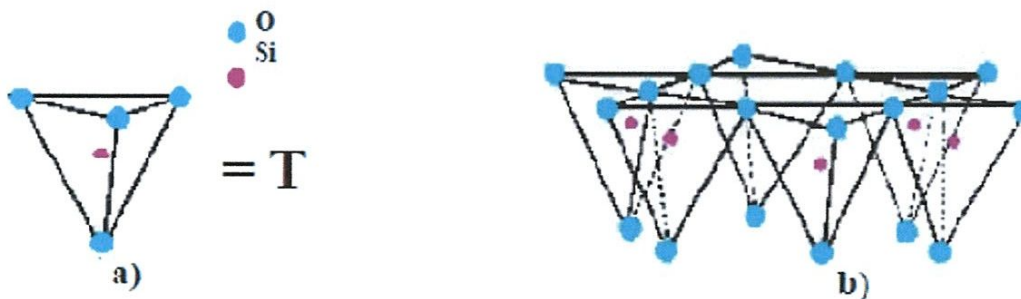


Figure I.1: a)Tétrahédre $[\text{SiO}_4]^{4-}$; b) couche de tétraèdres



Figure I.2: a) Octaèdre $[Al(OH)_6]^{3-}$; b) couche d' octaèdres

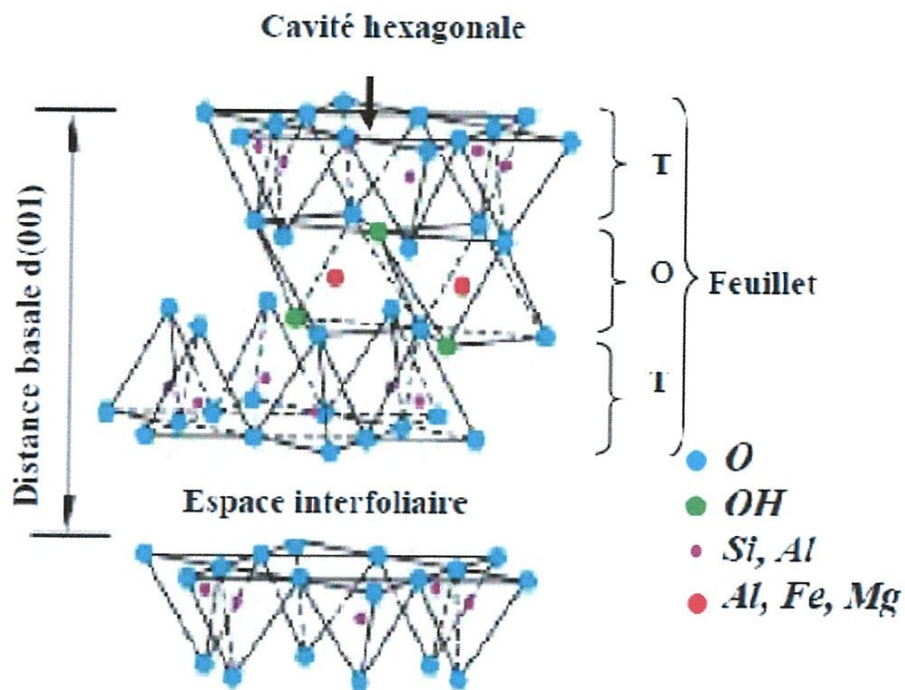


Figure I.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite). [4]

I.A.2.1 Les Minéraux phylliteux ou les phyllosilicate

Ce sont des silicates à structures en feuillets dans lesquelles les couches tétraédriques (T) sont liées aux couches octaédriques (O) par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyles communs. La cohésion est très grande dans le plan du feuillet, mais beaucoup plus faible latéralement, ce qui confère à ces minéraux des propriétés plastiques (kaolinite), ou des clivage particulièrement nets (mica).

On classe les minéraux de ce type de structure en sous groupes, d'après le nombre d'association de ces couche donc l'épaisseur de leur unité structurale et la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales. On distingue ainsi les sous groupe du type 1:1 (kaolin), du type 2:1 (mica) et du type 2:1:1 (chlorite) dont les distances basales mesurent respectivement 7, 10 et 14Å. Chacun de ces sous-groupes structuraux se divise à son tour en espèces chimiques selon la nature des diverses couches de polyèdres qui constituent le feuillet élémentaire, les substitutions de polyèdre dans les couches et la nature des ions assurant s'il y a lieu la neutralité électrique de l'ensemble. Les espèces chimiques peuvent comprendre plusieurs variétés caractérisées par des différences secondaires de structure en ce qui concerne la liaison des feuillets entre eux (Tableau I.1) [5].

Tableau I.1: Les types des minéraux phyllosilicates [6].

Type de feuillet		Caractère de la couche octaédrique	Nature du minéral	Formule chimique
T-O	Kaolinite	dioctaédrique	Kaolinite Métahalloysite halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ $Al_2Si_2O_5(OH)_4 \cdot 4H_2O$
	Smectite	dioctaédrique	montmorillonite	$(Al, Mg) Si_4O_{10}(OH)_2$
T-O-T	Micas	dioctaédrique	Muscovite	$KAl_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
		trioctaédrique	phlogopite	$KMg_3(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$

1. A.2.1.1 Les minéraux type 1:1

Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type 1:1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygènes d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement (figure I.4) [7]. Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral.

Dans les couches tétraédriques, l'ion Si^{4+} peut être substitué par un autre ion de même taille, comme Al^{3+} . Les vides octaédriques peuvent eux aussi recevoir des ions tels que Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} . Quand tous ces derniers sites sont occupés par des ions divalents (Mg^{2+} , Fe^{2+}) on dit que le minéral est **dioctaédrique**. Par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalents on dit du minéral qu'il est **trioctaédrique**.

Les minéraux à couche **dioctaédrique** constituent la famille de la kaolinite qui est l'élément fondamentale de la plus part des argiles et kaolin employé en céramique fine et pour les produit réfractaire. On subdivise la famille kaolinite en minéraux **hydraté** et **non hydraté**.

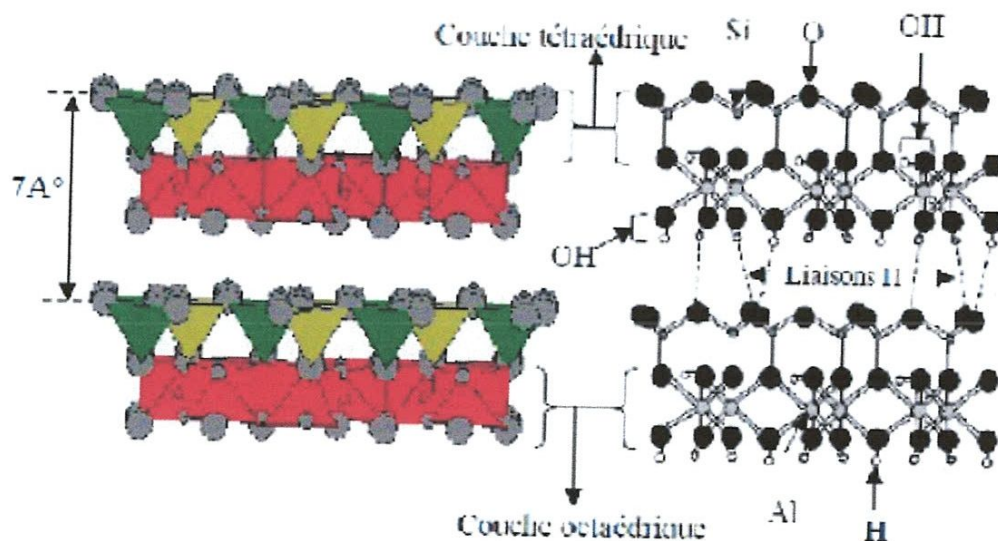


Figure I.4 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre Alumineux d'un minéral de type 1 :1.

I.A.2.1.1. a Minéraux à couche dioctaédrique non hydraté

Dans ces minéraux l'empilage des feuillets se fait sans possibilité d'intercalation de molécule d'eau, de molécule organique ou d'ion minéraux. Les minéraux de type kaolin dioctaédrique non hydraté comprennent quatre variété cristallographiques : la kaolinite, la nacrite, la dickite et le métahalloysite. Ils diffèrent par la disposition réciproque de leurs différents feuillets.

I.A.2.1.1.b Minéraux à couche dioctaédrique hydraté

Ces minéraux ont leurs feuillets séparés par une couche de molécules d'eau ou peuvent prendre place des ions minéraux ou des molécules organiques. Le minérale type est l'halloysite (ou endellite) de formule $(\text{OH})_3\text{Al}_2(\text{OH})\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La présence de molécules d'eau entre feuillets entraîne un écart réticulaire total de 10.1\AA et une certaine indépendance des feuillets qui permet leur enroulement en tubes [8].

I.A.2.1.2 Les minéraux type 2:1

Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques (famille des micas) (figure I.5).

Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relient, multiplient les espèces chimiques et modifient les propriétés physico-chimiques des minéraux.

On distingue, en outre, des espèces non hydratées en ce sens qu'il ne contiennent pas d'eau zéolithique dans leur structure ou intercalée entre leur feuillets, dont le départ donnerait lieu à un phénomène réversible (mica, pyrophyllite, talc, phlogopite), des espèces partiellement hydratées (glauconie, illite) et des espèces hydratées (montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, vermiculite).

I.A.2.1.3 les minéraux type 2:1:1

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites).

La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (figure I.6).

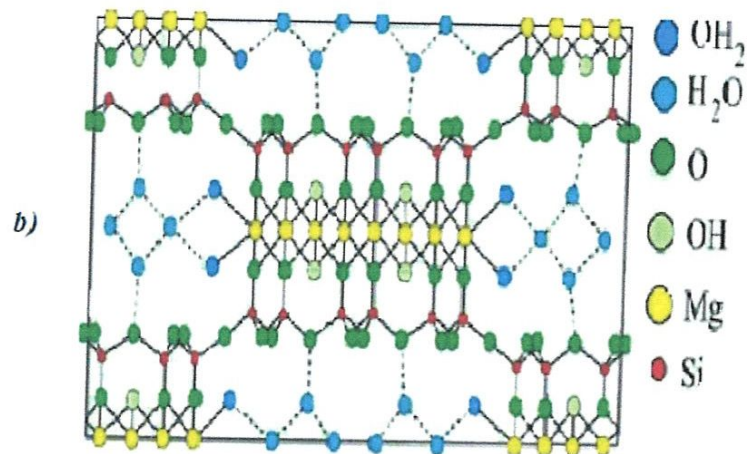


Figure I.7 : Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreuse : (a) Palygorskite ou attapulgite ; (b) Sépiolite.

I.A.2.3 Les minéraux à structure complexe interstratifiée

Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux ou plus types de feuillet. Il ne s'agit pas d'un simple mélange physique des différents composés mais d'un minéral à part entière. L'interstratification est due :

- aux liaisons fortes dans les feuillets individuelles mais faibles entre les feuillets ;
- à la configuration proche de tous les feuillets avec l'oxygène pointant vers l'extérieur.

Il s'agit de minéraux fréquents en milieu naturel, souvent négligés car difficiles à détecter et à quantifier par DRX. Les critères de classification sont fonction du type de couches impliquées ; du pourcentage de chaque couche et de la séquence verticale d'empilement (régulier ou non). La figure I.8 donne quelques exemples d'empilement.

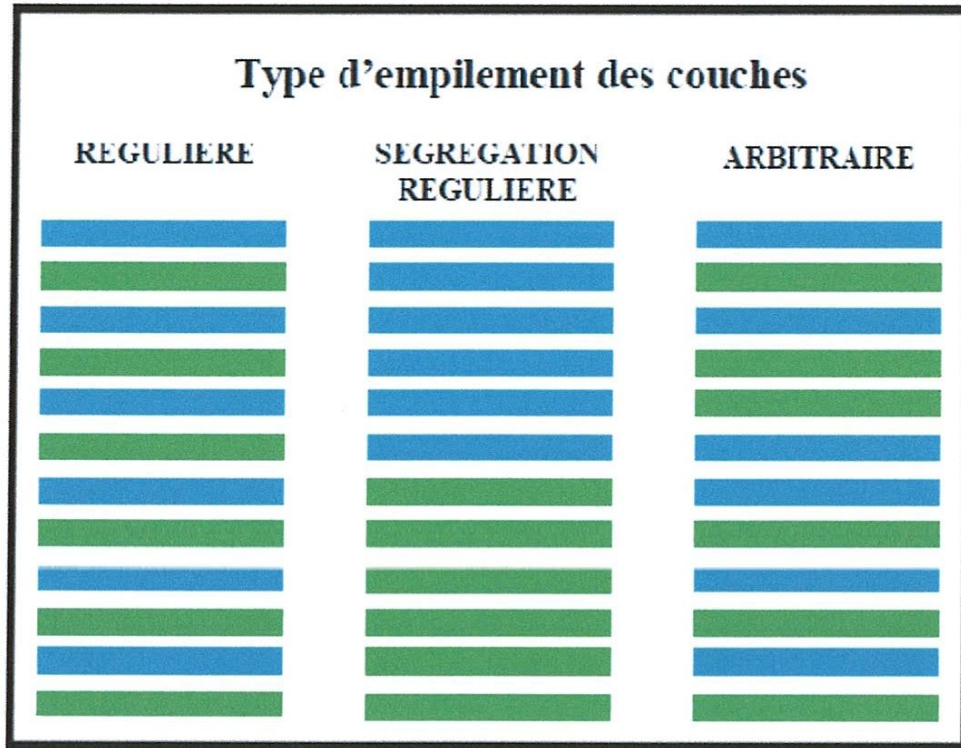


Figure I.8 : Structure des minéraux interstratifiés.

B.LA KAOLINITE

I.B.1 Introduction

Dans l'industrie, les argiles constituées en majorité de kaolinite sont appelées argiles kaoliniques, le terme "kaolin" étant réservé au produit issu de la purification de ces argiles, et dans lesquels la proportion de kaolinite dépasse 80% en masse.

La kaolinite qui est le minéral majoritaire du kaolin, est aussi présente dans des environnements variés. En effet, le kaolin est susceptible de se former dans des conditions d'altération poussée comme les sols tropicaux ou milieux hydrothermaux. Il provient généralement de l'altération in-situ des feldspaths de roches granitiques.

Les plus grands gisements de kaolins sont d'origine sédimentaire (bassin de Georgie, USA, bassin Amazonien, Brésil, bassin des Charentes, France) [9]. La kaolinite reste fréquemment utilisée et recherchée pour la fabrication des céramiques de grande diffusion mais également des céramiques techniques. Le kaolin est une charge d'emploi fréquent dans les papiers et plastiques. Malgré sa mauvaise dispersion dans les résines, il est utilisé pour les bonnes propriétés électriques et d'écoulement à l'état fondu dans les compositions de polymères.

Dans les prémix de polyesters, il contribue à une meilleure résistance chimique et électrique, et diminue l'absorption d'eau. On peut l'ajouter à des taux atteignant 60% dans les compositions à base d'esters polyvinyliques, mais habituellement les poudres à mouler en contiennent de 20 à 45%. Le kaolin calciné est utilisé dans les mélanges pour l'isolation de câbles et dans les isolants. Mélangé à de l'alumine et de la silice, le kaolin calciné est utilisé pour assurer la résistance aux acides.

Le kaolin est blanc mais peut être coloré par les oxyhydroxydes de fer en jaune, orangé rouge ou vert [10].

I.B.2 Structure minéralogique de la kaolinite

Les kaolinites (éléments purs du kaolin) sont des minéraux argileux (silicates lamellaires micro- cristallisés) constitués par l'empilement de feuillets identiques de type 1:1, de formule structurale : $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (figure I.9).

Chaque feuillet de kaolinite est constitué d'une couche de tétraèdres SiO_4 reliés dans un même plan par trois de leurs sommets, associée à une couche octaédrique, deux sites octaédriques sur trois étant occupés par des atomes d'aluminium : la kaolinite est un phyllosilicate dioctaédrique.

La kaolinite est un minéral à 7\AA formé de l'empilement d'une couche de cations tétraédriques et d'une couche de cations octaédriques.

On peut considérer le feuillet comme un empilement de 5 plans atomiques :

- Un plan non compact d'atomes d'oxygène communément appelé plan hexagonal ; il constitue la base des tétraèdres SiO_4 ,
- Un plan d'atomes silicium,
- Un plan compact d'atomes d'oxygène et d'hydroxyles (hydroxyles internes) : ce plan est commun à la couche tétraédrique et à la couche octaédrique,

Un plan d'atomes d'aluminium,

- Un plan compact d'hydroxyles (hydroxyles externes).

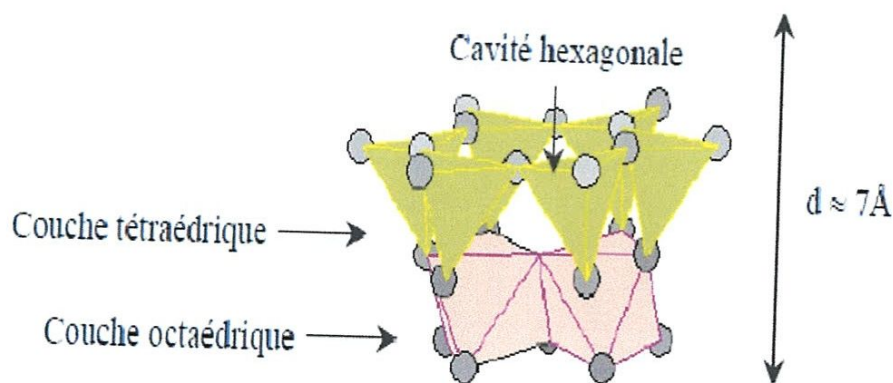


Figure I.9 : Structure de la kaolinite $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$.

En projetant une maille de kaolinite sur un plan hexagonal, [10] a obtenu une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule et respectant l'organisation pseudo-hexagonale des tétraèdres SiO_4 (figure I.10).

On note différents types de liaisons :

- des liaisons Si-O et Si-OH
- des liaisons Al-O et Al-OH

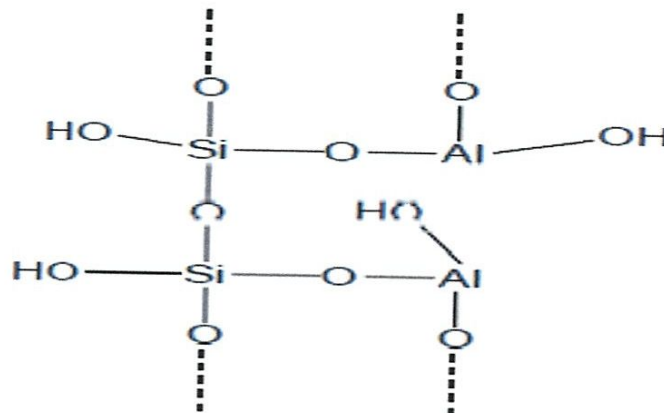


Figure I.10 : Schéma développé de la structure d'un monomère de kaolinite.

I.B.2.1 Morphologie

La morphologie des cristaux de kaolinite est généralement assez régulière. Ces cristaux se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales, souvent allongées et parfois réduites à des losanges, dont le diamètre du cercle adjacent est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur de quelques centaines d'Angströms.

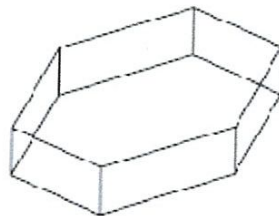


Figure I.11 : Schéma d'une plaquette de kaolinite

I.B.2.2 Composition chimique

La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ est la suivante :

$\text{SiO}_2 \approx 46,5\%$

$\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 39,5\%$

$\text{H}_2\text{O} \approx 14\%$

Les kaolinites naturelles ont une composition chimique généralement constante, cependant, il existe des kaolinites présentant quelques substitutions isomorphiques. On trouve ainsi des kaolinites contenant du fer structural en position octaédrique. La proportion de fer reste faible

(Fe_2O_3 inférieur à 2%) au sein des kaolinites naturelles,

I.B.2.3 Nature des liaisons

L'assemblage d'atomes pour former des molécules, nécessite l'établissement de liaisons plus ou moins solides. Dans la matière, on distingue trois types de liaisons :

✓ La liaison covalente ou liaison par électrons partagés.

Elle est assurée par un doublet d'électrons communs aux deux atomes. Chacun des deux atomes fournit un des électrons de sa couche externe occupant une seule case quantique. Ces deux électrons s'apparient pour constituer le doublet commun aux deux atomes. C'est le cas des atomes de silicium et d'oxygène

✓ La liaison ionique.

Elle est polarisée, elle présente un pôle négatif et un pôle positif. Le bilan global de cet état est le transfert d'un électron de l'élément le moins électronégatif au plus électropositif. Cette situation se rencontre lorsqu'il existe une très forte différence d'électronégativité entre les deux atomes.

✓ La liaison à caractère ionique partielle ou covalente polarisée.

L'un des deux atomes, le donneur, fournit un doublet déjà constitué dans sa couche externe, l'autre, l'accepteur reçoit ce doublet dans une case vide de sa couche externe. C'est le cas des atomes d'aluminium et d'oxygène.

I.B.3 Défauts et cristallinité

I.B.3.1 Les défauts

Les kaolinites naturelles sont également constituées de défauts de surface et de défauts d'empilement. En général, les structures cristallines présentent en quantité plus ou moins grande des défauts cristallins. Ce sont des irrégularités dans leur réseau car ils rompent la périodicité du motif. Il s'agit, par exemple, de dislocations (figure I.12). Elles consistent en l'interruption d'un plan réticulaire, provoquant une déformation de ceux qui se trouvent à proximité.

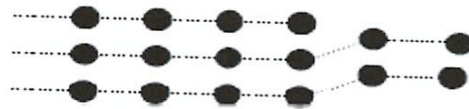


Figure I.12 : Représentation d'une dislocation en surface.

Il peut également exister des défauts ponctuels dans la structure qui résultent soit de l'absence d'un atome laissant un nœud du réseau inoccupé (c'est une lacune (figure I.13)), soit de la présence d'un atome ou d'un élément excédentaire (figure I.13) n'occupant pas la position d'un nœud. Une lacune ou une vacance se produit lorsqu'un élément minéral manque à endroit où il devrait avoir un si le cristal était parfait [11]



Figure I.13: Représentation d'une lacune (a) et d'un groupement interstitiel (b).

I.B.3.2 La cristallinité

Les solides cristallins sont constitués d'éléments qui dans la plupart des cas ont, dans le réseau chimique, une position définie et régulière. C'est un état condensé qui peut-être ordonné (cristallin) ou désordonné (amorphe).

L'état ordonné se définit lorsque dans le solide, les molécules se rangent les unes par rapport aux autres, selon une disposition géométrique régulière : celle-ci dépend de leur forme et des points où s'exercent plus particulièrement les forces intermoléculaires.

En effet les kaolinites ordonnées se distinguent des kaolinites désorganisées par leur état de cristallinité.

Les kaolinites ordonnées présentent une excellente régularité minéralogique dans le réseau cristallin donc des zones homogènes plus importantes que les kaolinites désordonnées.

I.B.4 l'halloysite

L'halloysite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) était pour la première fois décrite par **Berthier** (1826) comme étant une argile minérale dioctahedral de type 1 : 1 de la famille des kaolinites.

Le nom vient du baron belge et géologue Omalius d'Halloy (1707-1789), qui le trouve dans les dépôts de zincifère d'Angler, en Belgique. Elle provient généralement de la transformation ou de l'altération de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre, on dit alors qu'ils sont de nature hydrothermale [9,10]. Aussi ils peuvent être de nature sédimentaire résultat du dépôt des kaolinites primaires dans des fosses de sable [9].

La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, dickite ou nacrite cependant les feuillets les constituant sont séparées par une couche de molécule d'eau [11,12] si bien que l'équidistance 001 est 10.1Å . La présence de molécules d'eau entre feuillets entraîne une certaine indépendance des feuillets qui permet leur enroulement en tubes. On explique cet enroulement par le fait que les feuillets seraient soumis à des tensions, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique [8]. Les quatre caractéristiques de la maille suivant a et b sont analogues. Il n'y a pas de variétés cristallographiques dans cette famille.

I.B.5 les principaux minéraux associés aux argiles kaolinitiques

À l'état naturel, la kaolinite se trouve associée à d'autres minéraux, notamment du quartz, des feldspaths et des micas en quantité variable et quelquefois gênante. Des oxydes et hydroxydes de fer et/ou d'aluminium, des carbonates d'alcalino-terreux et des matières organiques sont également présents mais en faible proportion.

I.B.5.1 Les minéraux du fer

Le fer est un élément extrêmement répandu dans le milieu naturel. Il constitue l'une des impuretés les plus fréquemment associées aux minéraux argileux. On le rencontre, d'ailleurs, sous formes très variées. On le trouve dans les argiles essentiellement sous forme d'oxydes, d'oxyhydroxydes et/ou d'hydroxydes. Ce sont la goethite ($\text{FeOOH}\alpha$), la lépidocrocite ($\text{FeOOH}\gamma$), l'hématite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\alpha$), la maghémite ($\text{Fe}_2\text{O}_3\gamma$), la magnétite (Fe_3O_4).

I.B.5.2 La silice

La silice existe, le plus souvent, sous forme cristalline, quartz, cristobalite et tridymite. Les dimensions des cristaux se situent bien au dessus de la limite supérieure des particules argileuse (20 à 60 μm). Le quartz et la cristobalite sont fréquemment associés à l'argile, surtout le premier. Après cuisson la forme sous laquelle se trouve la silice conditionne les propriétés thermiques (dilatation) de la pièce de céramiques silicatées.

La transformation réversible quartz β en quartz α à 573°C s'accompagne d'une variation volumique qui peut être à l'origine d'un abaissement des propriétés mécaniques du produit fini. Par contre, la transition cristobalite β en cristobalite α a s'avère moins dommageable.

I.B.5.3 Oxydes et hydroxyde d'aluminium

La gibbsite $\gamma\text{Al}(\text{OH})_3$ est la plus répandue dans les argile alors que la présence du diaspre $\alpha\text{Al-O-OH}$ est exceptionnelle. Aussi on peut trouver la boehmite $\gamma\text{Al-O-OH}$.

I.B.6 Conclusion

Les minéraux argileux sont des silicates plus ou moins hydratés, constitués par un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiens.

La plupart de ces minéraux sont des produits issus de la transformation sous l'influence de processus physiques et chimiques de silicates primaires. Les produits obtenus renferment généralement de nombreuses impuretés susceptibles d'influencer l'évolution de ces matériaux pendant le traitement thermique.

En raison des propriétés spécifiques des argiles notamment les kaolins, l'utilisation de ces matières est très vaste dans l'industrie céramique.

CHAPITRE II

METHODES D'ANALYSE THERMIQUE

II.1 Introduction

L'analyse thermique est définie comme un groupe des méthodes par les quelles les propriétés physiques où chimiques d'une substance, d'un mélange et /où réactif sont mesurées comme une fonction de la température où du temps pendant que l'échantillon est soumis à un programme de température contrôlée.

Le programme peut prévoir le réchauffement où le refroidissement, où bien le maintien de la température constante, où encore n'importe quelle séquence de ces derniers.

Les méthodes thermiques sont des techniques multicomposant et comprennent l'analyse thermique simple, l'analyse thermique différentielle, la thermogravimétrie, et la calorimétrie de balayage différentielle, (tableau II.1).

Tableau II.1 : Classification des techniques d'analyses thermiques [13].

Technique	Propriétés physiques mesurées
Analyse thermique directe	Température
Analyse thermique différentielle	Température
Calorimétrie à flux thermique	Enthalpie
Thermogravimétrie	Masse
Variation de masse isobare	Masse
Détection des gaz émis	Masse
Analyse thermique émanante	Masse
Analyse thermomécanique	Caractéristiques mécaniques
Thermoélectrométrie	Caractéristiques électriques
Thermoptométrie	Caractéristiques optiques
Thermomagnétométrie	Caractéristiques magnétiques
Thermoacoustimétrie	Caractéristiques acoustiques
Thermosonimétrie	Caractéristiques acoustiques

Ces méthodes sont largement utilisées à la fois en contrôle qualité et dans les applications de recherche sur les produits industriels comme les polymères, les produits pharmaceutiques, les métaux et les alliages.

II.2 L'analyse thermique simple

L'analyse thermique simple ou directe est l'une des méthodes utilisant les effets thermiques accompagnant les transformations des métaux et alliages pendant un échauffement ou un refroidissement. Ce procédé a débuté quand les thermocouples ont été introduits dans les laboratoires comme un instrument de mesure des températures.

Dans cette perspective la priorité revient donc à **le Chatelier** en 1887 [13] avec son étude classique sur les argiles.

Sa technique d'enregistrement est originale mais peu pratique, et rapidement dans les années qui suivent l'enregistrement des courbes de refroidissement c'est-à-dire le passage de l'état liquide à l'état solide, fut appliqué à l'étude des métaux et des alliages. La vitesse de refroidissement sera nécessairement très faible [14].

II.2.1 Principe de la méthode

Cette méthode a pour but de tracer la courbe donnant au refroidissement (ou au chauffage), la variation de la température d'un corps, en fonction du temps [$\Delta T=f(t)$]. Elle est principalement, utilisée pour étudier les transformations liquide-solide, car sa sensibilité n'est pas assez suffisante pour mettre en évidence des effets thermiques accompagnant les transformations allotropiques qui se produisent à l'état solide [14].

II.2.2 Allure générale des enregistrements

Si le corps étudié subit une transformation avec changement de phase, un dégagement de chaleur se produit et modifie l'allure de la courbe de refroidissement. (Figure II.1). L'allure de la courbe de refroidissement d'un métal pur est différente de celui d'un alliage. Cette différence est illustrée sur les figures II.2 a et II.2 b.

L'anomalie se traduit par un palier, le phénomène correspond à une transformation isotherme, la longueur de ce palier est proportionnelle à la quantité de métal solidifié. A partir des courbes de refroidissement d'une série d'alliages à différentes concentrations, on peut construire les diagrammes de phases.

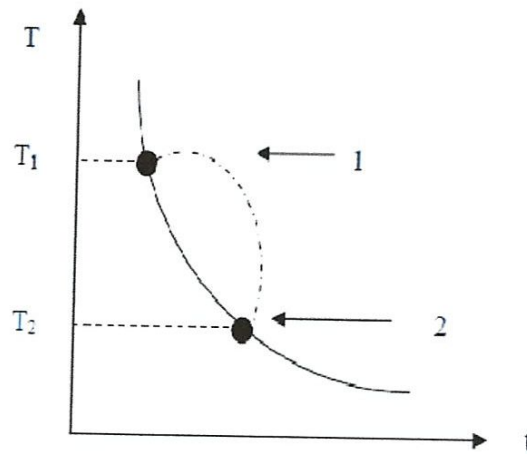


Figure II.1 : Courbe de refroidissement [15].
 1- Sans changement de phases, 2- Avec changement de phases.
 T_1 -Début de transformation, T_2 -Fin de transformation

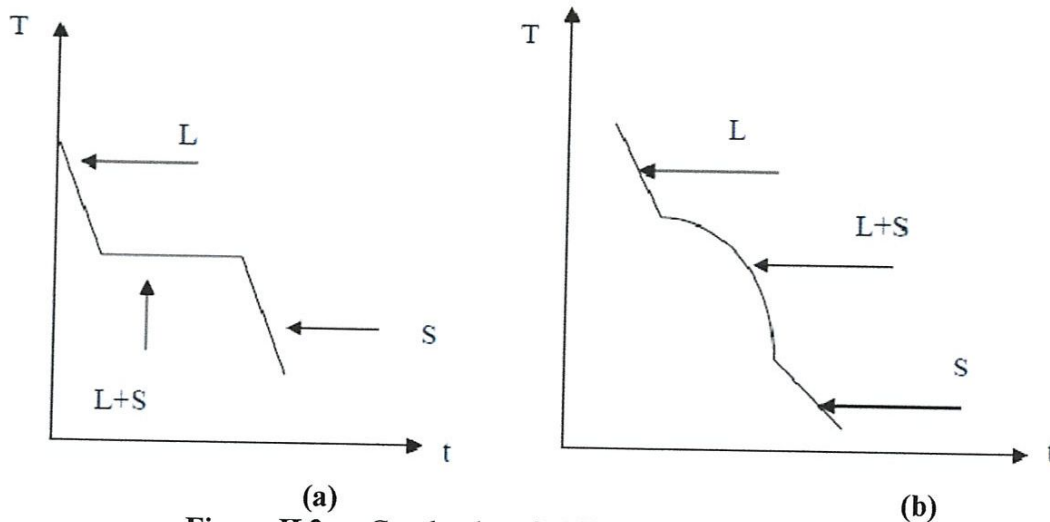


Figure II.2 a : Courbe de refroidissement d'un métal pur
b : Courbe de refroidissement d'un alliage.

II.2.3 Avantages

Cette méthode permet de :

- Tracer les liquides et solidus des diagrammes d'équilibres.
- Déterminer la composition d'un alliage.

II.2.4 Inconvénients

L'utilisation de l'analyse thermique simple est limitée essentiellement dans l'étude des transformations liquide-solide, car sa sensibilité n'est pas toujours suffisante pour mettre en évidence les effets thermiques accompagnant les transformations de la structure qui se produit dans l'état solide.

- Il faut signaler que l'exploitation des courbes d'analyse thermique pour tracer des diagrammes d'équilibres est délicate pour deux raisons liées à la solidification réelle.

1- Le début de solidification s'opère avec un certain retard.

Ce phénomène de surfusion est suivi lorsque la solidification s'amorce enfin, d'une remontée de la température jusqu'à la température du palier de solidification dans le cas d'un métal pur (figure II.3 a),

Pour une solution solide, ceci oblige à déterminer la température de début de solidification par extrapolation comme il est indiqué sur la (figure II.3b).

2- La température de fin de solidification est généralement très mal définie, à cause de non homogénéité du solide.

- Elle a une faible sensibilité au phénomène parasite lié aux particularités du montage, ou de la morphologie des substances étudiées.

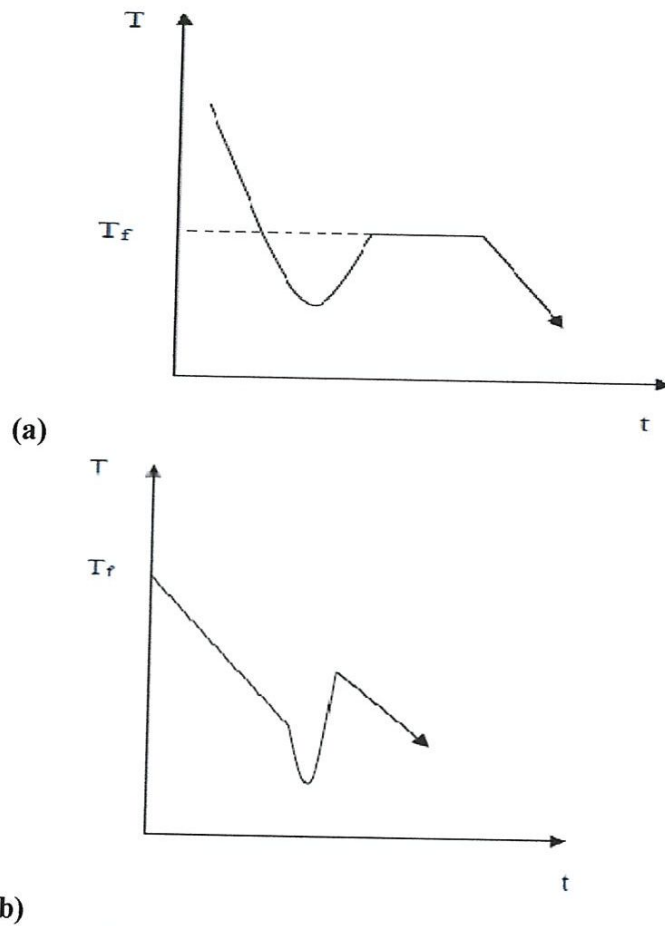


Figure II.3a : Allure réelle des courbes d'analyse thermique simple d'un métal pur [15].

II.3 b : Allure réelle des courbes d'analyse thermique simple d'une solution solide

II.3 L'analyse thermique différentielle (ATD)

La méthode d'analyse thermique différentielle permet, comme la calorimétrie, d'étudier les transformations internes des échantillons ou les réactions de l'échantillon avec l'extérieur, le transfert de masse étant associé à une libération ou une absorption d'énergie.

La méthode ATD est une technique dans laquelle la différence de température entre une substance et un matériau de référence est mesurée comme une fonction de la température. La substance et le matériau de référence sont soumis à un même programme de température contrôlée. Comme résultat, on reçoit une information énergétique sur l'échantillon qui renseigne sur les réactions de l'échantillon avec le milieu environnant mais aussi sur ses transformations structurales internes [14].

II.3.1 Principe de la méthode

L'analyse thermique différentielle (ATD) consiste à mesurer la différence de température entre un échantillon à étudier et un matériau choisi comme référence, soumis à la même loi d'échauffement [16]. L'étalon où le matériau de référence est choisi de telle manière qu'il ne représente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.

La variation de température peut entraîner des changements d'état physico-chimiques de l'échantillon. L'évolution de la différence de température ΔT entre un échantillon à étudier et celle d'un étalon qui ne présente pas d'anomalie dans le domaine de température considéré.

L'échantillon à étudier (e) et l'étalon (E) sont parallèlement dans la zone isotherme, c'est-à-dire sans gradient thermique, d'un four électrique (figure II.4).

Un trou ménagé dans l'échantillon. Enfin, la soudure d'un thermocouple destinée à indiquer la température de l'essai est placée dans E.

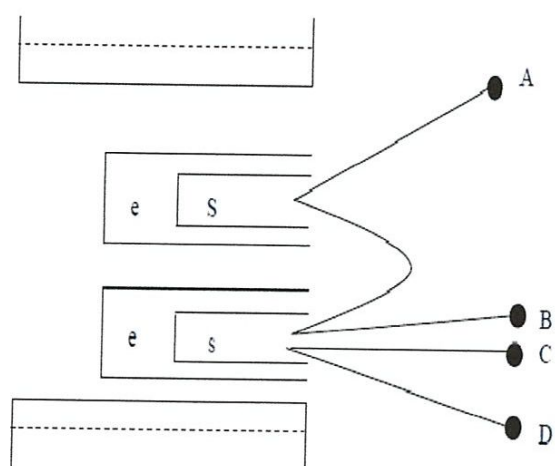


Figure II.4 : Schéma d'un dispositif d'analyse thermique différentielle.

Le couple différentiel est formé par deux couples simples en opposition.

La liaison entre S et s est constituée par exemple, par un fil de platine et les autres branches du couple par un fil de platine Rhodié.

Si l'échantillon et l'étalon sont à la même température aucune force électromotrice n'apparaît aux bornes du couple, par contre, lorsqu'un effet thermique se manifeste dans l'échantillon, sa température est différente de celle de l'étalon et une force électromotrice peut être mesurée aux bornes du thermocouple A-B.

Les extrémités A et B du couple différentiel et C-D du couple simple sont reliées aux bornes d'un enregistreur qui trace directement après amplification des tensions la courbe donnant la différence de température entre l'échantillon en fonction de la température [14].

II.3.2 L'appareillage

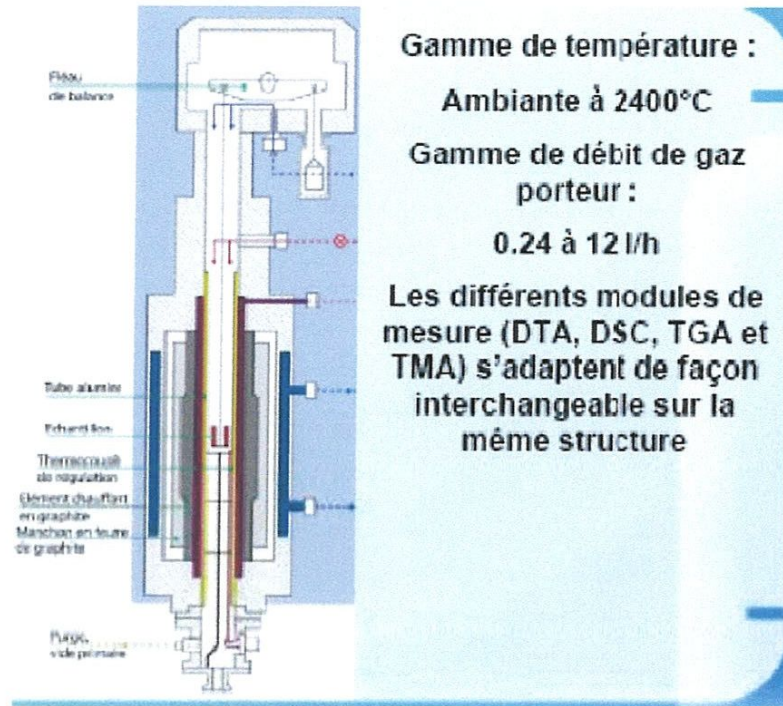


Figure II.5 : L'appareillage ATD [17].

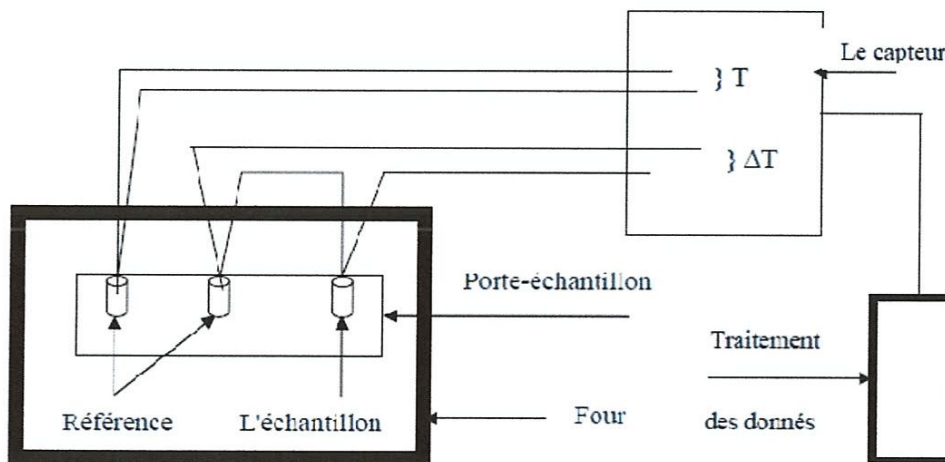


Figure II.6 : Dispositif d'ATD [18].

Un analyseur ATD comprend (figure II.6) :

1- Four électrique vertical :

Qui utilise divers éléments chauffant selon les modèles (Nichel, Chrome,...). Il est de forme cylindrique et équipé d'un système de guidage vertical. Un système pneumatique permet de manoeuvrer le four en position haute ou basse.

Ce four a été réalisé spécialement par les établissements ERAY. Il permet d'atteindre une température maximale de 1100 °C.

Il est régulé en température par un régulateur EURO THERM 818 par l'intermédiaire d'un thermoélectrique de type K (Chromel-alumel).

2- Le porte échantillon :

Le porte d'échantillon est une pièce cylindrique (36 mm de diamètre 80 mm de longueur), et de nature variable selon les applications et selon les échantillons, il est percé longitudinalement de trois trous cylindriques de 12 mm de diamètre permettant de loger des tubes de silice à doigt de gant (les creusets sont aluminium, alumine où platine sont les plus utilisés), (figure II.7).

L'un contient la référence et les deux autres contiennent les échantillons à étudier.

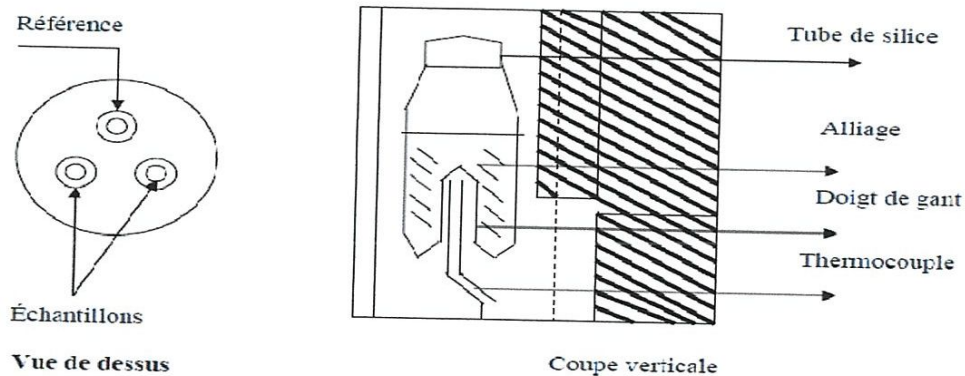


Figure II.7 : Porte-échantillon [18].

3- Le capteur à base de thermocouples :

Selon la gamme de température de l'analyseur, la nature de thermocouple (Chromel-Constantan, Chromel-Alumel,...), une des deux soudures du thermocouple est placée dans le creuset qui contient l'échantillon et l'autre dans l'un des creusets qui contiennent l'étalon, et dans l'autre creuset est placée la soudure d'un thermocouple pour s'assurer que l'étalon ne présente aucune transformation et donne la température du four, le capteur délivre le signal différentiel correspondant à la différence de température entre l'échantillon et la référence et trace directement la courbe résultante.

II.3.3 Allure générale des enregistrements

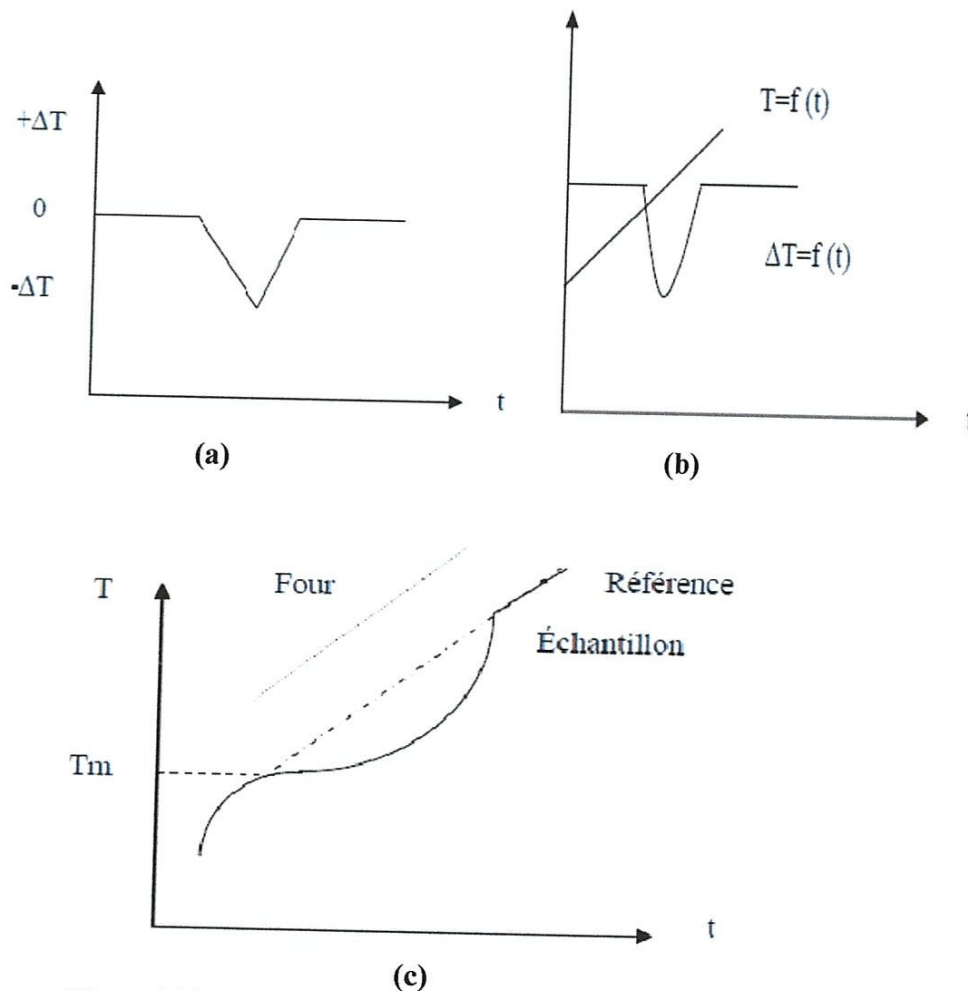


Figure II.8 a : Allure générale des enregistrements [14].

II.8 b : Allure générale des enregistrements [18].

II.8 c : Allure générale des enregistrements [19].

II.3.4 Avantages

L'exploitation des signaux enregistrés au cours des (ATD) permet de :

- Déterminer les températures de transformation des phases telles que : la fusion, la solidification.
- Tracer les courbes de solidus et liquides des alliages métalliques.
- Dans l'analyse thermique différentielle (ATD) il est possible d'apercevoir des petits accidents thermiques pratiquement invisibles qu'en analyse thermique directe dans sa très grande sensibilité que réside l'intérêt principal de cette technique.
- Un autre avantage se trouve dans la disparition des petits accidents parasites qui en analyse thermique directe peuvent quelque fois parvenir des légères irrégularités dans le rythme de l'échauffement (où du refroidissement) ou encore de quelques autres imperfections du montage.
- La méthode d'analyse thermique différentielle (ATD) fournit une information très riche sur les transformations allotropiques, mais elle doit être utilisée en complément avec d'autres méthodes tel que : l'analyse calorimétrie à balayage, l'analyse enthalpique différentielle, la diffraction du rayon X, la micrographie optique, la microsonde.

II.3.5 Inconvénients

- La méthode d'analyse thermique différentielle est très simple dans son principe mais elle nécessite un grand soin dans sa mise en oeuvre.
- Elle présente un caractère dynamique, la température de l'échantillon doit varier lentement pour obtenir à chaque instant la structure thermodynamique stable, donc la transformation serait étalée sur un temps très long et la différence de température entre l'échantillon et l'étalon serait très petite, pour cela on doit varier la température assez rapidement.

Donc le signal obtenu ne se produit pas exactement à la température de l'équilibre.

- Si le phénomène est réversible, les signaux correspondant à la transformation au chauffage et au refroidissement ne se produisent pas à la même température et l'amplitude dépend de la vitesse de refroidissement où d'échauffement.

La figure II.9 montre l'évolution du pic de fusion en analyse thermique différentielle (ATD) pour une espèce chimique dans des conditions identiques, mais subissant des vitesses de chauffages différentes.

Sur cette figure on observe que le pic est rétréci tandis que sa hauteur grandit au fur et à mesure que la vitesse de chauffage augmente. Si la vitesse est plus faible. Le pic est peu discernable (Figure II.9).

Dans l'analyse thermique différentielle le problème de surfusion se pose aussi, la courbe (a) représente la solidification d'une espèce chimique pure sans surfusion, et la courbe (b) correspondant à la surfusion notable. La cristallisation débute à une température plus basse (Figure II.10).

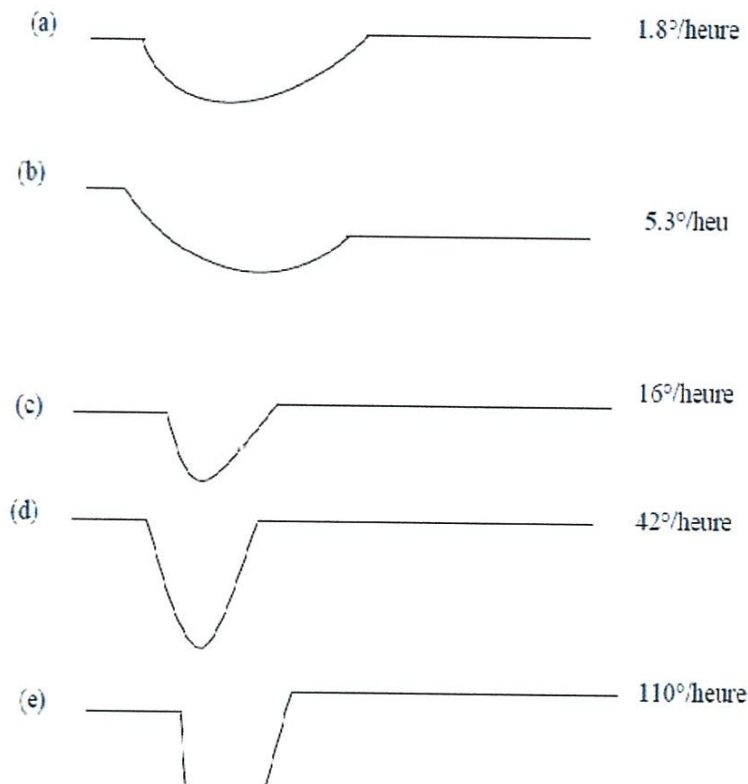


Figure II.9 : Influence de vitesse d'échauffement sur une courbe de fusion [15].

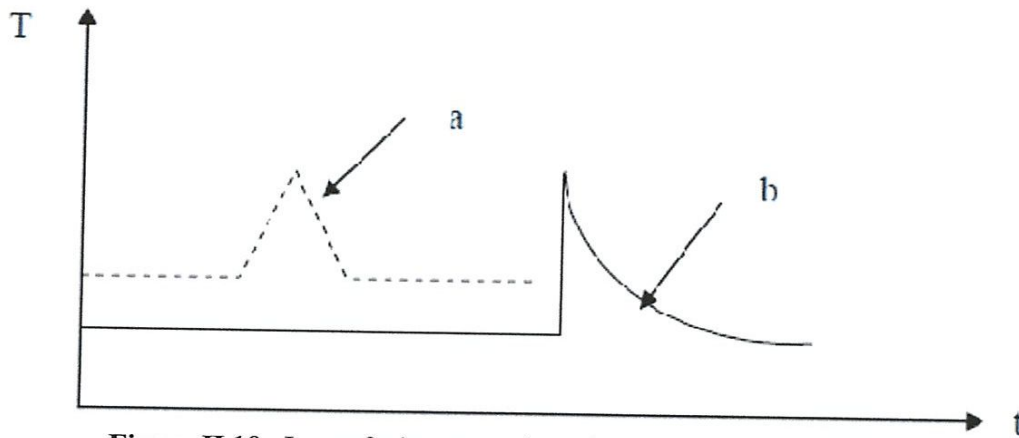


Figure II.10 : La surfusion en analyse thermique différentielle [13].

a)-Solidification sans surfusion.

b)-Solidification avec surfusion.

II.4 L'analyse calorimétrie (DSC)

Par rapport à la méthode (ATD), la calorimétrie est la mesure des transferts thermiques que l'on réalise dans des enceintes appelées calorimètres. Elle a pour but de déterminer les quantités de chaleurs mise en jeu au cours d'une transformation ou une réaction.

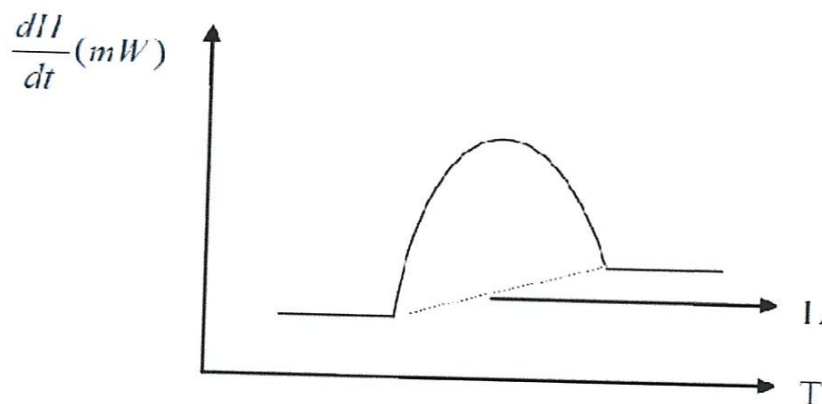
La méthode calorimétrie (DSC) mesure à des temps déterminés la différence de flux (puissance) thermique entre un échantillon et une référence, et que la température du four varie linéairement en fonction du temps.

Cette différence est entre le flux qui travers la cellule de mesure (qui contient l'échantillon) et ce lui du témoin (substance de référence).

II.4.1 Définition de DSC

L'analyse calorimétrie différentielle se propose d'être à la fois sensible, précise en température et quantitative, le mot différentiel indique, ici encore, que ces expériences utilisent toujours deux détecteurs disposés de telle sorte que la substance inerte de référence subisse les mêmes perturbations thermiques que l'échantillon (perturbations thermiques externes aux calorimètres, anomalies ou imperfections de la programmation en température).

Le signal utile (figure II.11) correspond alors à la différence entre les signaux des deux détecteurs (affectés, respectivement, à la référence et à l'échantillon).



L : ligne de base (zéro expérimental) (convection)
 H : enthalpie
 t : temps
 T : température

Figure II.11 : Courbe d'analyse DSC [20].

Il existe deux grands types d'appareils d' (**DSC**) ou (**ACD**), dont l'un rentre dans la catégorie des microcalorimètres diathermes à conduction (ACD à fluxmètre thermique). Et l'autre dans la catégorie des microcalorimètres diathermes à compensation (ACD à compensation de puissance).

II.4.1.1 DSC à fluxmètre thermique

Cette méthode de calorimétrie fluxmétrique est fondée sur le principe du calorimètre **Tian-Calvet** qui permet, des mesures quantitatives exactes même sur des systèmes ouverts, c'est-à-dire échangeant de la matière avec le milieu extérieur pendant la mesure calorimétrique elle-même.

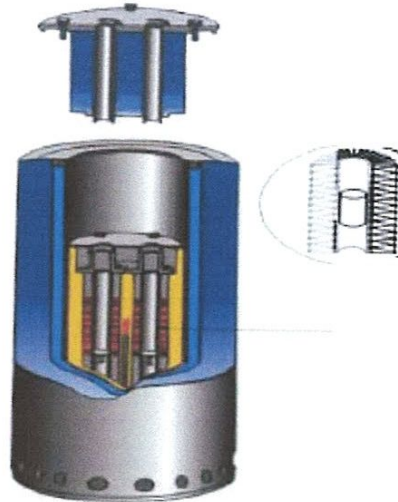


Figure II.12 : Calorimètre Tian-Calvet [21].

Le système (figure II.12) est constitué d'un bloc thermostatique enveloppant complètement la zone expérimentale dans laquelle se trouve le capteur sensible, lui-même enveloppant la zone où est placé l'échantillon. Le capteur, qui est une thermopile, contrôle ainsi la totalité des échanges thermiques entre l'échantillon et l'environnement formé par l'enceinte thermostatique.

Une sensibilité élevée est obtenue par un grand nombre d'éléments thermocouples constituant le fluxmètre : environ 200 thermocouples Pt-PtRh (type S) en série enveloppant chacune des deux cellules de 20 Cm³ d'un calorimètre Tian-Calvet haute température.

Cette sensibilité peut être encore doublée en fonctionnement isotherme, les seuils de sensibilité de mesure sont de l'ordre de 30 μ W en programmation de température et de 15 μ W pour une expérience à température constante. Ils peuvent être améliorés d'un facteur 10 pour des appareils limités à 650K et de construction presque entièrement métallique, comme cela est représenté sur la figure 28.

Aux températures plus élevées, les principaux éléments du thermostat et de la thermopile (hormis les thermocouples et les résistances chauffantes ou de mesure) sont habituellement en alumine.

Une simplification de construction intéressante est obtenue en plaçant une thermopile unique entre la cellule d'expérience et la cellule de référence : on s'affranchit alors de bien des problèmes d'ajustage, de dilatation et de cohésion, mais au détriment, malheureusement, de l'effet intégrateur et de la sensibilité [20].

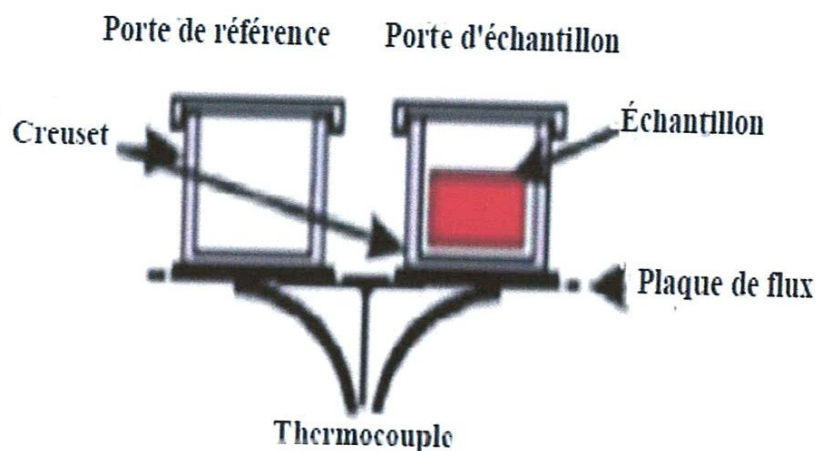


Figure II.13 : DSC à fluxmètre thermique [17].

II.4.1.2 DSC à compensation de puissance

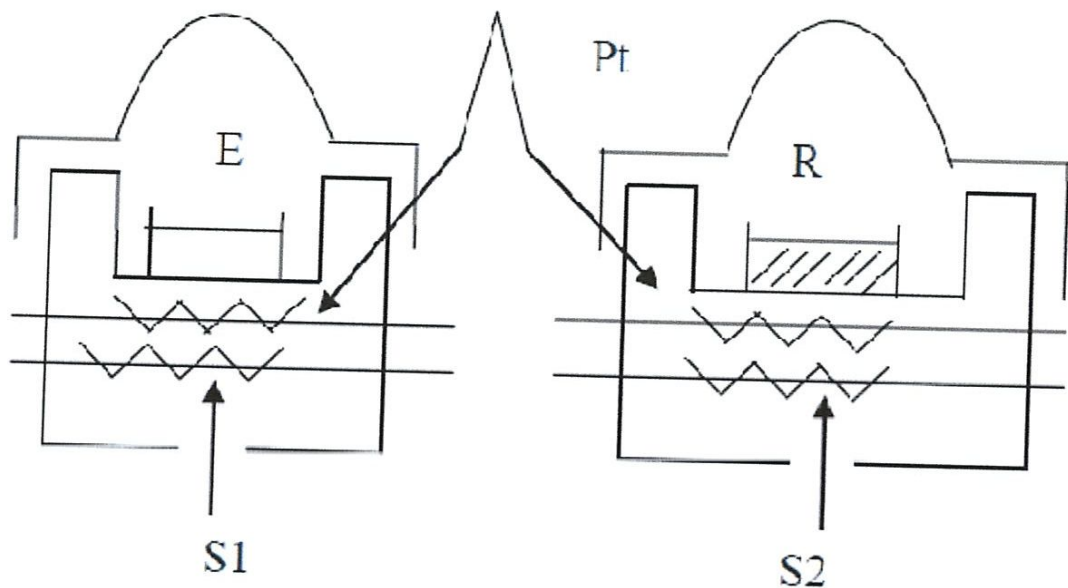
Dans les systèmes à compensation de puissance (figure II.14) [20], l'échantillon et la référence sont pourvus chacun d'éléments chauffants S1 et S2. Il existe deux boucles de contrôle de la température.

L'une sert à programmer l'augmentation de température de l'échantillon ou de la référence à une vitesse prédéterminée qui est enregistrée. La seconde boucle permet, lorsqu'un déséquilibre thermique existe entre la substance et la référence (à cause, par exemple, d'un effet exothermique ou endothermique dans l'échantillon), d'ajuster la puissance d'entrée de manière à réduire à néant cette différence : c'est le principe de la compensation de puissance. Cet ajustement de la puissance de chauffe se fait de façon continue et automatique.

Un signal proportionnel à la différence de puissance fournie à l'échantillon et à la référence, dH/dt , est enregistré. On mesure simultanément la température moyenne de l'échantillon et de la référence.

On enregistre la puissance de compensation, dH/dt , en fonction de la température (ou du temps t , sur le même axe).

La sensibilité de ces appareils est souvent de l'ordre de 0.1 mW <<pleine échelle>>. Normalement, quelques milligrammes d'échantillon sont utilisés. La plage d'utilisation en température va de -175 à +725 °C (balayage d'azote liquide).



E : échantillon

R : référence

S1, S2 : résistances chauffantes

Pt : résistance thermométrique

Figure II.14 : Principe d'un appareil DSC à compensation de puissance [20].

Porte de référence

Porte d'échantillon

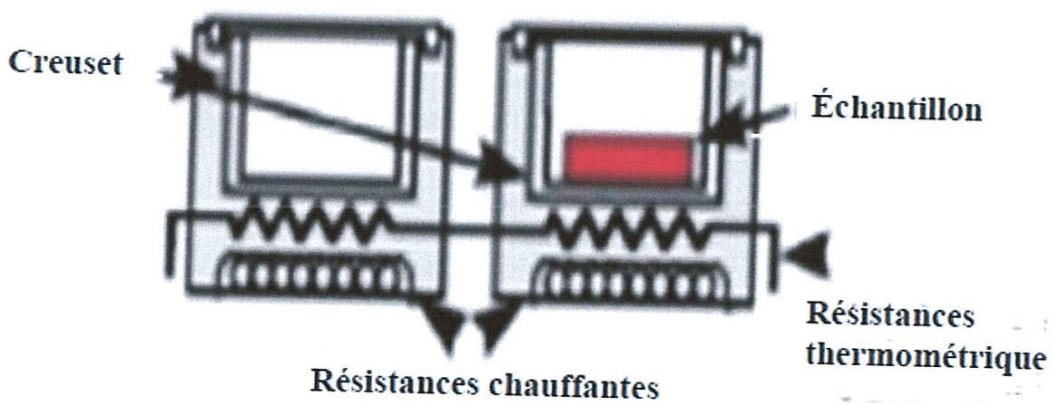


Figure II.15 : DSC à compensation de puissance [17].

II.4.2 Principe de la méthode

L'appareil fonctionne selon le principe de la compensation des puissances à la suite de la réaction d'isomérisation (exothermique) il se produit une différence de température entre l'échantillon et la référence, pour la combler la température de la tête de mesure de l'échantillon est maintenue constante jusqu'à ce que de façon continue et automatique la tête de mesure de la référence s'ajuste grâce à la puissance de chauffe.

On enregistre un signal dH/dt qui est proportionnel à la différence de chaleur.

II.4.3 Appareillage

Le dispositif comprend cinq sous-ensembles fonctionnels :

Partie (1): Elle correspond au bloc calorimétrique détaillé sur la figure II.16:

Le four est traversé selon la longueur par deux tubes cylindriques d'alumine frittée, parallèles et symétriques. Le premier reçoit l'échantillon, la deuxième reçoit le témoin.

Chacun des tubes est entouré par un réseau des thermocouples différentiels qui constitue son fluxmètre. Les deux fluxmètres montés en opposition constituent le capteur calorimétrique.

La partie externe de l'enceinte est maintenue à température constante par une circulation d'eau.

Partie (2) : Le coffret d'alimentation regroupe trois fonctions :

- Alimentation générale électrique.
- Étage de puissance de la régulation de température.
- Contrôle de la circulation d'eau.

Partie (3) : Le sous-ensemble électrique de base comporte trois éléments :

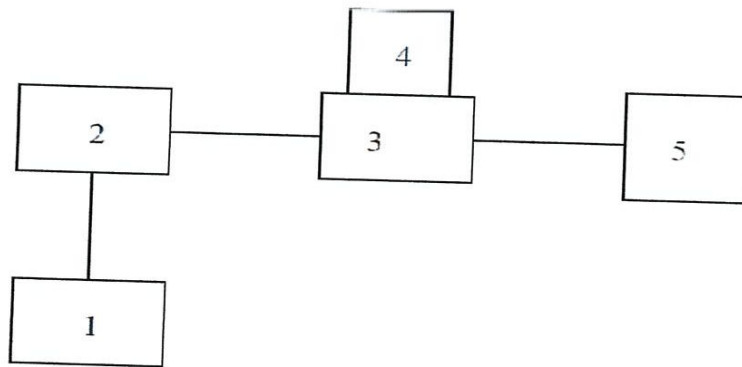
- Le régulateur de température du four. Ce régulateur est à action proportionnelle, intégrale et dérivée.
- Le programmeur de température : ce programmeur à fonctionnement numérique permet un choix étendu des cycles thermiques (pentes et paliers) et assure une reproductibilité rigoureuse des cycles successivement répétés.
- L'amplificateur de mesure du signal calorimétrique : l'amplitude du signal peut être réglée à l'aide de potentiomètre. Ceci permet de travailler sous différentes sensibilités pré-réglées, comprises dans la gamme 25 μV à 1 Volt.

Partie (4) : Elle comporte deux éléments :

- Un voltmètre numérique de calibre nominal $\pm 1V$. L'affichage de la tension est effectué sur ± 10000 points. Il est destiné à traduire, sous forme numérique, le signal analogique. Dans ce but, son entrée est reliée à la sortie de 1 Volt de l'amplificateur de la partie (3).

Partie (5) : Ce sous-ensemble est constitué des éléments suivants :

- Une unité centrale.
- Un lecteur de diskette associé.
- Une imprimante.



- 1- Bloc calorimétrique.
- 2- Coffret d'alimentation.
- 3- Sous-ensemble d'électronique de base.
- 4- Sous-ensemble d'électronique numérique.
- 5- Sous-ensemble de traitement

Figure II.16 : sous –ensemble de calorimétrie [18].

II.4.4 Avantages :

L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) présente les avantages suivants :

- La disponibilité du matériel sur le plan commercial est certainement l'aspect positif le plus souvent avancé.
- La calorimétrie offre un domaine de température de travail très large.

Les autres techniques font généralement appel, pour un tel domaine, à plusieurs appareils.

D'autres parts, les mesures peuvent être effectuées aussi en descente qu'en montée de température.

- Un autre avantage important de la calorimétrie tient dans la faible quantité d'échantillon nécessaire (très inférieur au cm^3). Cet argument peut être décisif pour le choix de cette technique. Enfin, sur le plan pratique, la calorimétrie apparaît comme étant de mise en oeuvre très rapide [22].

II.4.5 Inconvénients

La plupart des inconvénients de l'DSC sont nés des avantages précédemment cités. Sa facilité de mise en oeuvre entraîne trop souvent une utilisation sans connaissance de ses principes.

On ne saurait trop conseiller à l'utilisateur voulant déterminer des capacités thermiques (ou tout autre donnée thermodynamique) de se comporter comme un <<calorimétriste>> et non comme un <<analyste>>. Le principal défaut de cette technique est qu'elle est tellement facile d'en user que bien souvent on en <<abuse>> [22].

II.5 Conclusion

L'analyse thermique regroupe l'ensemble des techniques permettant la mesure d'une propriété physique d'une substance en fonction de la température, lorsque cette substance est soumise à une variation contrôlée de température.

Cette méthode essentiellement quantitative fournit des informations sur tous les transferts de matière entre un échantillon et le milieu environnement, qu'ils soient d'origine chimique ou physique.

L'utilisation des petits échantillons minimise les gradients thermiques et permet d'avoir des réactions proches de l'équilibre thermodynamique.

Cette technique est particulièrement bien adaptée à la mesure des cinétiques de réaction.

L'analyse thermique différentielle est définie par la manière suivante :

"Technique où la différence de température entre la substance analysée et un matériau de référence est mesurée en fonction de la température, lorsque ces deux composés sont soumis à une même programmation contrôlée de température".

L'analyse thermique différentielle est une technique mesurant la différence de température entre un échantillon et une référence (matériaux inerte thermiquement) en fonction du temps ou de la température, lorsqu'ils sont soumis à une programmation de température, sous atmosphère contrôlée. Avec la méthode d'analyse thermique différentielle, toute transformation est détectable pour toutes les catégories des matériaux.

L'échantillon et la référence sont soumis à la montée en température va varier par rapport à la référence.

Le thermocouple va mesurer cette variation, celle-ci va être enregistrée

$$\Delta T = T_S - T_R = f(T \text{ ou } t).$$

Le type de réaction (exo ou endothermique) va produire un pic.

L'analyse thermique différentielle (ATD) et la calorimétrie (DSC) présentent certains avantages par rapport à la calorimétrie :

-Ce sont des procédés rapides.

-Une faible masse d'échantillon (quelques milligrammes) est nécessaires.

-Il est possible de réaliser des mesures à très basse ou très haute température.

Les inconvénients sont les suivants :

- La précision est au mieux de 2% pour des appareils modernes d'analyse calorimétrie (DSC) dont la sensibilité est de l'ordre de 10-2mW.

- Il est nécessaire d'étalonner la tête d'analyse thermique sur la totalité de l'intervalle de température.

- Il est difficile de déterminer la surface d'un pic du fait d'une part de l'évolution de la ligne de base pendant la transition, d'autre part d'un recouvrement des pics voisins.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Appareillage de mesure :

Les analyses thermiques des fractions argileuses ($<100\mu\text{m}$) ont été effectuées au laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux (département de Génie des procédés).

Les résultats ont été obtenus à l'aide d'un dispositif labSys 1600°C (SETARAM) (Figure III.1). Le creuset utilisé est en alumine. La masse de l'échantillon en argile broyée est de 60mg.

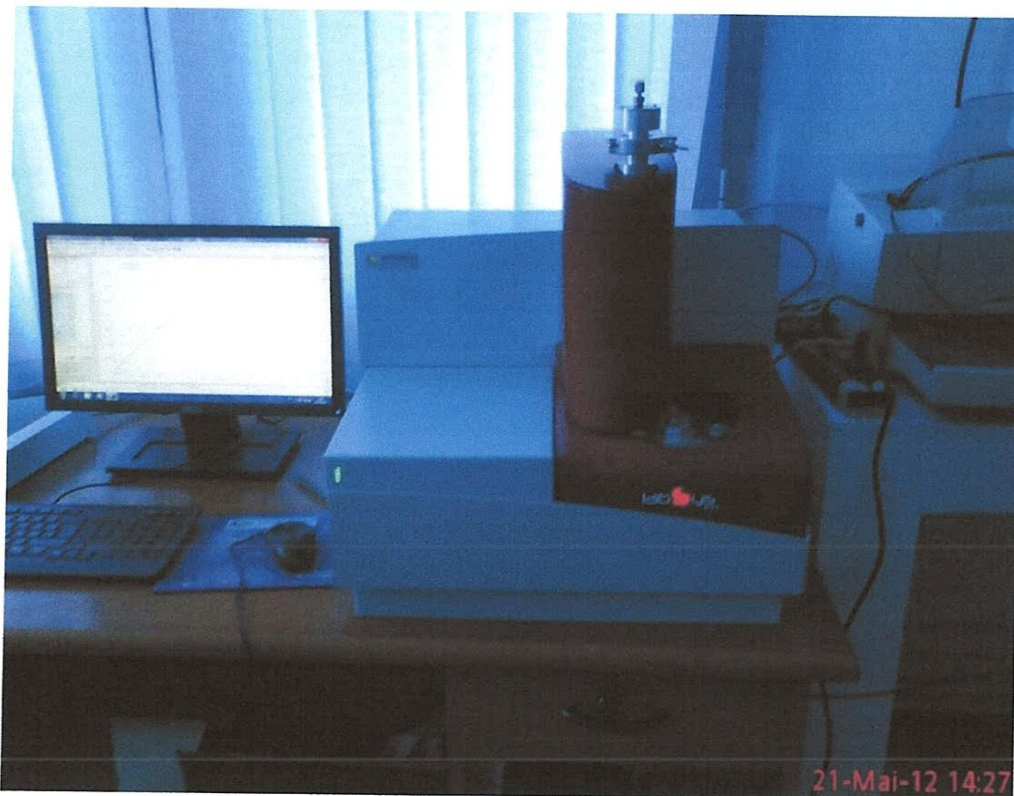


Figure III.1 Appareil DSC.

III.2 Thermogramme obtenu :

La figure III.2 montre la courbe de Calorimétrie Différentielle à Balayage de notre échantillon entre 25°C et 1500°C , la vitesse de chauffe est de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Nous observons deux pics endothermiques et deux pics exothermiques.

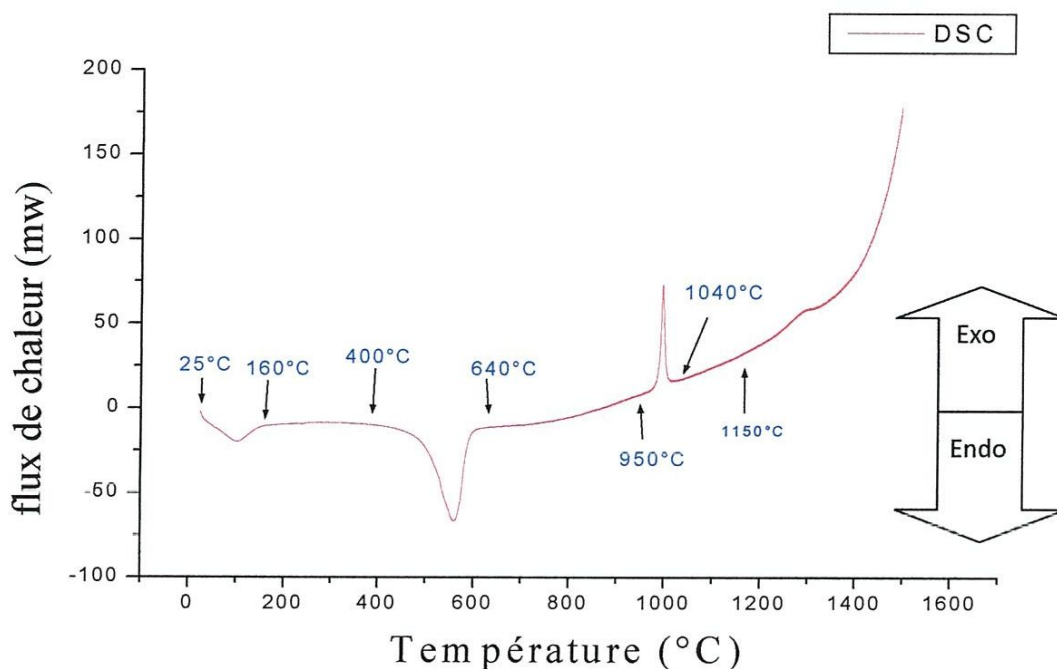


Figure III.2 La courbe de DSC du kaolin.

III.3 Interprétation :

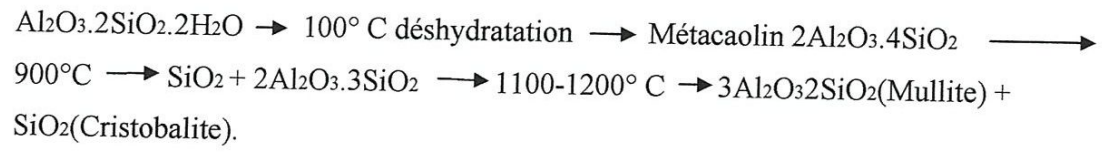
Le premier pic endothermique de la déshydratation, observé entre 25°C et 160°C, est provoqué par le départ d'eau absorbée et l'eau zéolithique située entre les feuillets du kaolin.

Le deuxième pic endothermique, observé entre 400°C et 640°C est caractéristique de la déshydroxylation du kaolin où les hydroxyles structuraux des minéraux sont éliminés.

Il s'agit du départ de l'eau de constitution, suivant un mécanisme de diffusion, et de la formation d'un matériau amorphe appelé métakaolin qui ne se réorganisent qu'à plus haute température.

Le pic exothermique observé entre 950°C et 1040°C correspond à la réorganisation structurale de la phase amorphe pour aboutir à des composés cristallisés plus stables (spinelles, mullite). Un faible épaulement exothermique est observé à des températures supérieures à 1150°C, il est généralement attribué à la formation de mullite dite secondaire : $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

On peut résumer les transformations de la kaolinite pendant le traitement thermique selon le schéma suivant :



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail présenté dans ce mémoire, effectué au niveau du Laboratoire d'Analyses Industrielles et Génie des Matériaux, a pour objectif de caractériser des substances argileuses à base de kaolinite.

Cette étude m'a permis d'approfondir mes connaissances en chimie et physique des matériaux argileux (leurs définitions, leurs structures, leurs classifications, leurs applications, etc.) et les différentes techniques de caractérisation thermique des matériaux minéraux (Analyse thermique, ATD et DSC).

L'analyse expérimentale effectuée sur une poudre de d'argile kaolinitique a permis de mettre en évidence les transformations au niveau moléculaire de cette substance en fonction de la température entre 25°C et 1500°C.

En perspective, il serait intéressant d'ajouter substances à la kaolinite, cet ajout doit normalement améliorer le comportement de cette argile vis-à-vis le traitement thermique si le choix de cette substance a été bien fait.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] Bergaya F., Theng B.K.G. et Lagaly G., "Handbook of Clay Science", (2006).
- [2] AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles), Newsletter n°32, February (1996).
- [3] Caillère S., Henin S. et Rautureau M., Ed. Masson, p. 184, Paris (1982).
- [4] Luckham, P. F. and S. Rossi, Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92 (1999).
- [5] Baron A., Bernard A., Deloye F. X., Louvrier J., Millet J., Sierra, R., Voïnovitch I., Ed Eyrolles, Paris (1971).
- [6] Nibambin S. S., thèse de l'Université de Limoges (2003).
- [7] Konan K. L., thèse de l'Université de Limoges (2006).
- [8] Brindley G. W., Oughton et Robinson K, Acta Cryst, 3, 408, (1950).
- [9] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, "Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physicochimiques (Tome 1)", Ed. Masson, p. 187, (1982)
- [10] Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B, Clay minerals, 40, 383-426 (2005).
- [11] Churchman G. J., Carr R. M, American mineralogist, 57, 914-923 (1972).
- [12] Churchman G. J., Carr R. M, Clay and clay minerals, 23, 382-388 (1975).
- [13] A.P.Rolet et R.Bouaziz, "analyse thermique, tome I, les changements de phase", Gautier-Villars (1972).
- [14] J.Bernard, A.Michel, J.Philibert et J.Tablot, "métallurgie générale", Masson & Cie,(1969).
- [15] Y.Djabballah,"Etablissement d'un logiciel de calcul des diagrammes d'équilibre de phases métalliques binaires", thèse de magistère, Batna (1999).
- [16] E.Belbacha."Etude par analyse enthalpique et analyse thermique différentielle d'alliage a base d'aluminium, du plomb microallie au calcium, des alliages (Mg, Ga), et des alliages (Ca, Ni).", thèse de doctorat, Nancy (1989).
- [17] Stéphane Gutierrez," Introduction aux méthodes d'analyse thermique"thèse de doctorat, Professionnel en caractérisation des matériaux LCG/CCM/IMSI/UDES (2004).
- [18] Linda Bennour," Etablissement théorique des systèmes binaires Sb-Bi, Bi-Zn, Sb-Zn", thèse de magistère, Batna (2003).
- [19] WWW.msm.cam.ac.uk/phase.trans /2002 / "Thermal Analysis".html.
- [20] Lucien Elégant, Jean Rouquerol,"Technique de l'ingénieur", R.3010."Applications des microcalorimètres aux mesures thermiques" (2001).
- [21] Anis Jouini,"Etude thermodynamique des systèmes : M_1PO_3 -Y $(PO_3)_3$ (M₁=Li, K et Cs) synthèse et détermination structurale de $PrP_3O_9 \cdot 3H_2O$, $Pr (PO_3)_3$ et $NaLnP_2O_7$ propriétés optiques de Pr^{+3} et Nd^{+3} dans $LnP_3O_9 \cdot 3H_2O$, $Ln (PO_3)_3$ et $Na LnP_2O_7$ (Ln=Pr, Nd)", thèse doctorat, Université Claude Berbard- Lyon1, (2004).
- [22] Michel Diodt,"Technique de l'ingénieur", R.2970."Capacités thermiques", (1993).