



Influence du mode d'obtention sur les propriétés physico-chimiques de solides minéraux

Jean-François Hugo

► To cite this version:

Jean-François Hugo. Influence du mode d'obtention sur les propriétés physico-chimiques de solides minéraux. Génie des procédés. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, 1982. Français. NNT : . tel-00879668

HAL Id: tel-00879668

<https://theses.hal.science/tel-00879668>

Submitted on 4 Nov 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE
DES MINES DE SAINT-ETIENNE

N° D'ORDRE : 34 C.I

THÈSE

présentée par

Jean-Francois HUGO

ingénieur E.N.S.C.P.

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR-INGÉNIEUR
SPECIALITE CHIMIE MINÉRALE PHYSIQUE

INFLUENCE DU MODE D'OBTENTION SUR LES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE SOLIDES MINÉRAUX

Soutenue à St-Etienne ,le 6 Décembre 1982 devant la commission d'examen

MM M. SOUSTELLE

Président

L. BONNETAIN

B. GUILHOT

A. MATHIEU

M. PETEL

} Examinateurs

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DES MINES DE SAINT-ETIENNE

Directeur : M. M. MERMET
Directeur des Etudes et de la Formation : M. J. LEVASSEUR
Directeur des Recherches : M. J. LEVY
Secrétaire Général : Melle M. CLERGUE

PROFESSEURS DE 1ère CATEGORIE

| | | |
|------------|-------------|--------------------------------------|
| MM. COINDE | Alexandre | Gestion |
| GOUX | Claude | Métallurgie |
| LEVY | Jacques | Métallurgie |
| LOWYS | Jean-Pierre | Physique |
| MATHON | Albert | Gestion |
| RIEU | Jean | Mécanique - Résistance des Matériaux |
| SOUSTELLE | Michel | Chimie |
| FORMERY | Philippe | Mathématiques Appliquées |

PROFESSEURS DE 2ème CATEGORIE

| | | |
|-----------|---------|-----------------------|
| MM. HABIB | Michel | Informatique |
| PERRIN | Michel | Géologie |
| VERCHERY | Georges | Matériaux |
| TOUCHARD | Bernard | Physique Industrielle |

DIRECTEUR DE RECHERCHE

| | | |
|------------|--------|-------------|
| M. LESBATS | Pierre | Métallurgie |
|------------|--------|-------------|

MAITRES DE RECHERCHE

| | | |
|----------------|----------|-------------|
| MM. BISCONDI | Michel | Métallurgie |
| DAVOINE | Philippe | Géologie |
| Mle FOURDEUX | Angeline | Métallurgie |
| MM. KOBYLANSKI | André | Métallurgie |
| LALAUZE | René | Chimie |
| LANCELOT | Francis | Chimie |
| LE COZE | Jean | Métallurgie |
| THEVENOT | François | Chimie |
| TRAN MINH | Canh | Chimie |

PERSONNALITES HABILITEES A DIRIGER DES TRAVAUX DE RECHERCHE

| | | |
|------------|---------|-------------|
| MM. DRIVER | Julian | Métallurgie |
| GUILHOT | Bernard | Chimie |
| THOMAS | Gérard | Chimie |

A ma femme,

A ma fille,

Le présent travail a été réalisé dans le département de Chimie-Physique des Processus Industriels de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.

Que Monsieur le Professeur M. SOUSTELLE, Directeur de ce département, trouve ici l'expression de ma vive reconnaissance pour l'extrême sollicitude qu'il a toujours manifestée à mon égard et pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury de thèse.

Je remercie Monsieur B. GUILHOT, sous la direction duquel j'ai effectué ce travail, pour les conseils éclairés et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur le Professeur L. BONNETAIN, ainsi qu'à Monsieur A. MATHIEU pour l'intérêt qu'ils ont porté à ces travaux en acceptant de faire partie de mon jury de thèse.

Que Monsieur M. PETEL trouve ici l'expression de mes sincères remerciements pour le soutien technique qu'il a su m'apporter et pour sa participation au jury.

Je ne saurais oublier tous mes camarades du laboratoire, et en particulier Monsieur D. TURPIN. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma très amicale sympathie pour le climat agréable qu'ils ont su créer et pour la fructueuse collaboration dont ils m'ont fait bénéficier.

Je tiens à remercier Madame FOURNIER pour sa précieuse contribution à la réalisation technique de ce mémoire.

Enfin je suis particulièrement reconnaissant à Madame LE THIESSE de l'efficacité et du soin qu'elle a apportés à la dactylographie de ce manuscrit.

SOMMAIRE

Introduction

Chapitre I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

I) CARACTERISATION DES PHASES SOLIDES.

- I.1) ANALYSE TEXTURALE.
- I.2) ANALYSE STRUCTURALE.
- I.3) TECHNIQUES PERMETTANT LA DETECTION DE DEFAUTS.
- I.4) CARACTERISATION DE LA SURFACE DES SOLIDES.

II) TECHNIQUES EXPERIMENTALES PERMETTANT DE SUIVRE UNE REACTION.

- II.1) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.
- II.2) ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.
- II.3) CALORIMETRIE.
- II.4) CONDUCTIMETRIE ELECTRIQUE.

III) TRAITEMENTS THERMIQUES ET MECANQUES DES MATERIAUX.

Chapitre II : ALUMINE

I) BIBLIOGRAPHIE.

- I.1) LES OXYDES D'ALUMINIUM HYDRATES CRISTALLISES.
- I.2) DECOMPOSITIONS THERMIQUES DES OXYDES D'ALUMINIUM HYDRATES.
- I.3) CARACTERISATION DES DEFAUTS DE L'ALUMINE α

II) LES GELS D'ALUMINE.

- II.1) OBTENTION - PROTOCOLE OPERATOIRE.
- II.2) CARACTERISATION DES GELS.

III) ALUMINES OBTENUES PAR CUISSON.

- III.1) INFLUENCE DU pH DE FIN DE NEUTRALISATION.
- III.2) INFLUENCE DES CONDITIONS DE CUISSON.
- III.3) INFLUENCE DE LA NATURE DES REACTIFS.

III.4) INFLUENCE D'AUTRES PARAMETRES.

III.5) CARACTERISATION DE LA SURFACE DE L'ALUMINE PAR
THERMODESORPTION.

IV) REACTIVITE DE CERTAINES DE CES ALUMINES AVEC LA CALCITE.

IV.1) ELABORATION DES ALUMINATES DE CALCIUM.

IV.2) CARACTERISATION DES ALUMINATES DE CALCIUM.

IV.3) CONCLUSION.

Chapitre III : ANHYDRITE

I) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CUISSON SUR LES PROPRIETES
DE L'ANHYDRITE.

I.1) PROTOCOLE OPERATOIRE.

I.2) CARACTERISATION DES SULFATES DE CALCIUM OBTENUS.

I.3) REACTIVITE VIS A VIS DE L'EAU.

I.4) CONCLUSION ET DISCUSSION.

II) HYDRATATION D'UNE ANHYDRITE NATURELLE.

II.1) CARACTERISATION DU SOLIDE INITIAL.

II.2) HYDRATATION PAR DES SOLUTIONS DE NATURES DIFFERENTES.

II.3) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN K_2SO_4 DE LA SOLUTION.

II.4) CONCLUSION.

Chapitre IV : FLUORURE DE LITHIUM

I) PROTOCOLE OPERATOIRE.

II) CARACTERISTIQUES DU SOLIDE BROYE.

II.1) EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE B.E.T.

II.2) EVOLUTION DE LA GRANULOMETRIE.

II.3) OBSERVATION EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

II.4) EMISSION EXOELECTRONIQUE THERMOSTIMULEE.

II.5) ELARGISSEMENT DES RAIES DE DIFFRACTION DES RAYONS X.

II.6) DISSOLUTION DU FLUORURE DE LITHIUM.

III) ANALYSE DES RESULTATS ET CONCLUSION.

Conclusion

RESUME

Des solides ayant même analyse chimique, cristallisant dans le même système et possédant des textures identiques peuvent cependant avoir des comportements très différents. Il est maintenant couramment admis que les défauts des solides ont un rôle important sur leur réactivité. Il est donc nécessaire de caractériser ces défauts.

Nous avons mis en évidence l'influence de divers facteurs sur la nature des gels d'alumine et sur les produits de déshydratation. On remarque en particulier que la nature des défauts de structure de l'alumine α est liée à celle des impuretés chimiques du gel ainsi qu'à la composition de l'atmosphère gazeuse au cours de la cuisson. Le nombre de ces défauts détectés par émission exoélectronique thermostimulée évolue avec la température d'obtention mais cette évolution dépend également de la nature des impuretés chimiques contenues dans le gel initial. On peut noter que le nombre des défauts diminue lors de traitements mécaniques.

La température a aussi une grande influence sur le nombre des défauts superficiels de l'anhydrite. On constate en effet qu'il est maximum pour un traitement effectué à 800°C. Comme pour l'alumine, il diminue lors de la comminution.

Quant aux défauts détectés sur le fluorure de lithium, ils ont un comportement très différent de ceux des deux autres solides étudiés. En effet dans les premiers instants du broyage, leur nombre augmente alors que dans les deux cas précédents on observe une diminution.

Cette recherche a donc permis de mettre en évidence l'influence du mode de synthèse et des traitements thermiques et mécaniques sur les défauts de surface des solides. Ceux-ci sont détectés principalement au moyen d'une technique originale : l'émission exoélectronique thermostimulée. La recherche industrielle est très intéressée par ces résultats et envisage de s'équiper d'une telle technique pour contrôler d'une façon plus rigoureuse la qualité de certains produits.

MOTS-CLES : ALUMINE, ANHYDRITE, FLUORURE DE LITHIUM, REACTIVITE, DISSOLUTION
EMISSION EXOELECTRONIQUE THERMOSTIMULEE

INTRODUCTION

INTRODUCTION

De nombreuses réactions industrielles font intervenir une phase solide. De multiples recherches aussi bien expérimentales que théoriques ont donc été entreprises afin de résoudre les difficultés posées par ce type de réaction.

Il paraît de plus en plus évident que la composition chimique, la morphologie et la structure cristalline ne suffisent plus dans de nombreux cas à caractériser un solide : des matériaux ainsi décrits peuvent paraître identiques et cependant avoir des réactivités très différentes.

Il devient donc nécessaire d'analyser d'autres propriétés des solides et en particulier leurs défauts de structure. Il existe un certain nombre de techniques permettant de détecter ces défauts, mais il est très délicat de mettre en évidence leur nature.

Dans ce mémoire, nous nous proposons, entre autres d'examiner l'évolution qualitative et quantitative des défauts mis en évidence au moyen de deux techniques originales : la thermoluminescence et l'émission exoélectronique thermostimulée.

Un des objectifs de cette recherche est d'étudier l'influence du mode de synthèse et des traitements thermiques ou mécaniques sur les défauts détectés ainsi que sur la réactivité des produits étudiés (*).

Le premier chapitre est consacré à la description de l'appareillage utilisé pour l'élaboration et le traitement des solides ainsi qu'aux techniques nécessaires à leur caractérisation.

Nous nous sommes intéressés dans le second chapitre à l'influence du mode d'obtention de l'alumine sur certaines de ses propriétés physico-chimiques.

L'origine de l'anhydrite (naturelle ou synthétique) et les traitements thermiques jouent un rôle important sur les propriétés de l'anhydrite. Les résultats de cette étude font l'objet du troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous examinons l'influence de différents traitements mécaniques sur le fluorure de lithium.

- * Une partie de ce travail s'inscrit dans le cadre d'un contrat D.G.R.S.T. (Science de base chimique).

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Ce travail a nécessité la mise en oeuvre des techniques couramment utilisées lors de l'étude d'une phase solide.

L'analyse texturale est réalisée par :

- la microscopie électronique à balayage
- la mesure de la surface spécifique
- la mesure de la répartition granulométrique.

Quant à la radiocristallographie, elle nous renseigne sur la structure des solides étudiés. La réactivité d'un solide étant liée à ses défauts, nous avons ajouté à ces techniques de base la thermoluminescence et l'émission exoélectronique thermostimulée qui fournissent une caractérisation très fine des matériaux.

L'évolution du nombre et de la nature des défauts des matériaux a été mise en évidence lors de traitements thermiques et mécaniques.

La surface des solides est caractérisée par la nature des gaz adsorbés au moyen de la thermodésorption.

Pour suivre une cinétique de décomposition, nous avons mis en oeuvre l'analyse thermogravimétrique et l'analyse thermique différentielle qui nous fournissent des informations sur le mode de déshydratation du solide, tandis que pour les réactions intervenant en phase liquide, nous avons utilisé :

- la conductimétrie qui permet de suivre la mise en solution des ions d'un solide,
- la calorimétrie qui nous renseigne sur les effets thermiques associés aux mécanismes d'hydratation.

La mesure de la répartition granulométrique d'un solide en cours de dissolution nous a également fourni des informations intéressantes sur la cinétique de dissolution des solides.

I) CARACTERISATION DES PHASES SOLIDES.

I.1) ANALYSE TEXTURALE

- Microscopie à balayage.

Les états de surface et la morphologie des échantillons sont suivis au moyen d'un microscope électronique à balayage "CAMECA MEB 07".

- La mesure de la surface spécifique est obtenue par la méthode BET avec un appareil "Micromeritics 2100E". Le gaz adsorbé employé est l'azote.

- La répartition granulométrique est contrôlée au moyen d'un granulomètre "MALVERN 2200/3300". Son domaine d'investigation est compris entre 1 et 1800 μm et son principe est le suivant : une suspension de grains de la poudre à étudier diffracte un rayonnement cohérent et monochromatique de lumière provenant d'un laser à gaz hélium-néon. La déviation des rayons lumineux par un grain est inversement proportionnelle au diamètre du grain.

Une série de détecteurs photoélectriques concentriques recueille la lumière après diffraction. Les signaux sont digitalisés et traités par un microordinateur.

Ce dernier affine deux paramètres en minimisant la différence entre l'énergie lumineuse réellement reçue et celle qui correspondrait à une des distributions qu'il possède en mémoire (voir annexe).

Le temps nécessaire à une mesure est de 40 millisecondes. Pour obtenir une reproductibilité satisfaisante, nous avons fixé à 50 ou 100, le nombre des prises de mesure.

Le solide à étudier est placé en suspension dans une cuve à faces parallèles. La dispersion de l'échantillon dans le liquide est assurée par un agitateur magnétique.

Pour étudier la cinétique de dissolution de certains produits, la cellule a été modifiée pour permettre une régulation thermique de la solution. La température est alors fixée à 25°C. Le volume de la cellule est de 16 cm^3 et la masse initiale de solide 8mg ($E/S = 5.10^{-4}$). La granulométrie du solide en cours de dissolution est mesurée toutes les 15 ou 20 secondes.

Utilisé dans ces conditions, ce granulomètre nous permet de suivre l'évolution de la taille des grains d'un solide en cours de dissolution (ou de précipitation).

I.2) ANALYSE STRUCTURALE : Diffraction de rayons X.

Les clichés de poudre sont obtenus à l'aide d'un diffractomètre SIEMENS D500 couplé à un ordinateur PDP8 A qui assure à la fois l'avance automatique du goniomètre vertical et le traitement des données de comptage mises en mémoire.

L'échantillon est en position horizontale, ce qui permet dans de nombreux cas un étalement à sec des poudres.

I.3) TECHNIQUES PERMETTANT LA DETECTION DE DEFAUTS DANS LES SOLIDES .

Dans un premier temps, nous avons pensé caractériser les aluminés par leur thermoluminescence, technique qui a fourni des renseignements intéressants sur de nombreux solides (1-3).

Il s'est avéré que cette technique ne convenait pas parfaitement à l'étude de produits tels que le sulfate de calcium anhydre ou le fluorure de lithium lorsque ces produits ne sont pas dopés. Aussi avons nous développé une autre technique : l'émission exoélectronique thermostimulée.

31 - LA THERMOLUMINESCENCE

Des observations de lumière due aux corps chauffés ont été notées pour la première fois dès le 17ème siècle, mais ce n'est qu'en 1930 qu'URBACH fait remarquer l'utilité de cette technique pour l'étude des défauts des solides. Ce n'est qu'après les travaux théoriques de RANDALL et WILKINS (4) que le phénomène est bien étudié.

311 - Rappels théoriques

Un cristal n'est jamais parfait. Il comporte toujours un certain nombre de défauts ou d'atomes étrangers.

Ces imperfections peuvent introduire des niveaux énergétiques métastables "autorisés" dans la bande interdite. Les uns sont appelés pièges à électrons et les autres, dus à l'introduction d'atomes étrangers, sont des pièges à trous appelés également centres luminogènes.

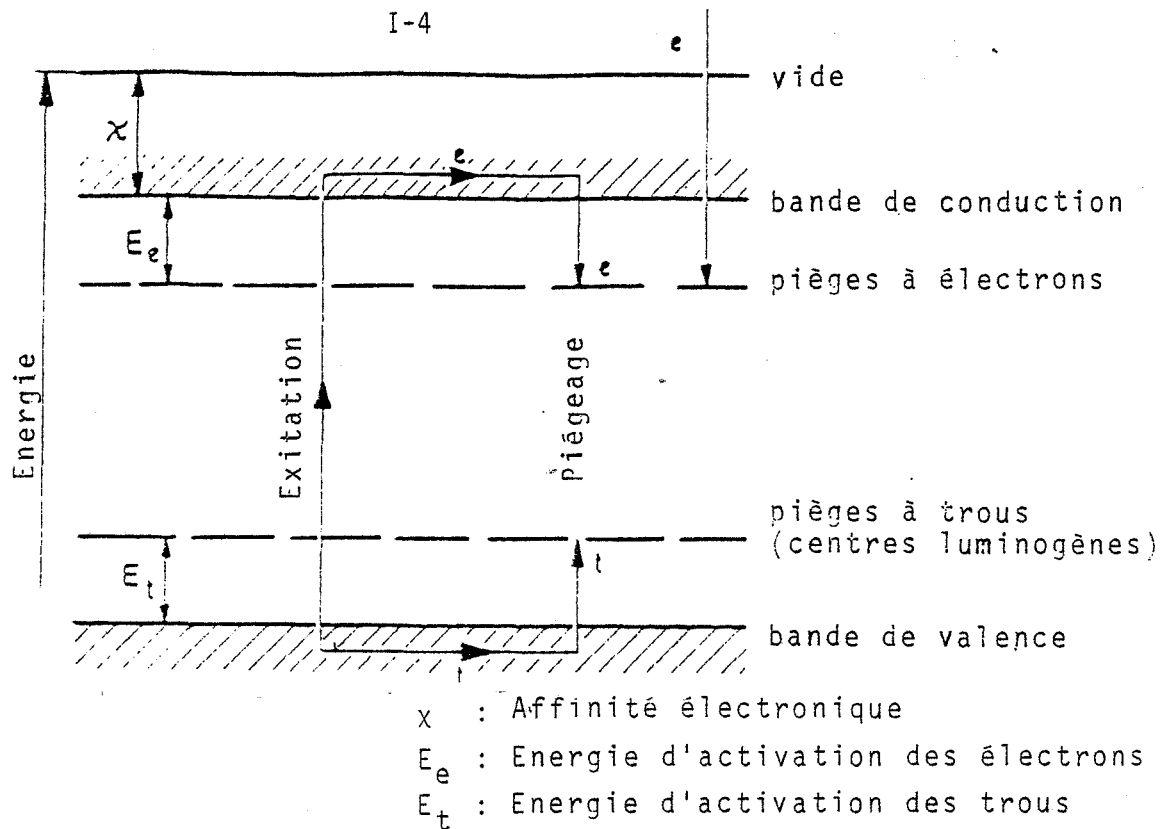


FIGURE 1 : Excitation - localisation des électrons.

L'excitation du cristal par une radiation ionisante (rayons UV, X,...) provoque un transfert des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ces électrons en mouvement peuvent être capturés par des pièges situés dans la bande interdite et les trous d'électrons qui se déplacent dans la bande de valence peuvent l'être par les centres luminogènes

En fournissant aux électrons de l'énergie sous forme thermique, on provoque leur transition vers un niveau excité et ils redescendent ensuite vers leur niveau fondamental. S'ils se recombinent avec des trous localisés dans les centres luminogènes, on observe une émission de photon.

La thermoluminescence est donc une phosphorescence retardée et stimulée par voie thermique (5). Les courbes obtenues représentent donc la lumière recueillie en fonction de la température de l'échantillon.

La température à laquelle on observe le sommet d'un pic caractérise la profondeur du piège, c'est-à-dire l'énergie correspondant à la transition niveau piège-bande de conduction.

L'intensité du pic caractérise le nombre d'électrons piégés. Les mesures comparatives doivent donc être faites :

- soit en remplissant pratiquement totalement tous les pièges,

- soit en fixant le temps d'irradiation. Dans ce cas on ne mesure pas le nombre total des pièges, mais un nombre qui lui reste proportionnel.

312 - Description de l'appareillage

Cet appareil conçu par FIERENS a déjà fait l'objet d'une description antérieure (2).

Le porte-échantillon a été réalisé pour effectuer des mesures de thermoluminescence depuis la température de l'azote liquide (-196°C) jusqu'à $+200^{\circ}\text{C}$.

Les essais sont réalisés sous vide dynamique et l'excitation est effectuée à l'aide d'une lampe à décharge de mercure "SCT.1" de la firme "ULTRA VIOLETS PRODUCTS".

313 - Applications pratiques

- *Dosimétrie de rayonnement*

L'intensité du pic est proportionnelle au nombre d'électrons piégés et donc à l'énergie reçue par le solide sous forme de rayonnement, tant que l'on n'a pas saturé tous les pièges.

Ce qui explique l'intérêt de cette technique pour mesurer les doses radioactives reçues (archéologie-dosimétrie).

- *Caractérisation des solides*

L'étude de la thermoluminescence fournit des renseignements sur les niveaux pièges des solides. Elle permet d'obtenir de précieuses informations sur les transitions permises entre l'état fondamental et les différents états excités et sur la nature des niveaux métastables.

32 - EMISSION EXOELECTRONIQUE THERMOSTIMULEE

Dès les premières communications sur ce phénomène, publiées vers 1900, Mc LENNAN (6) a tenté de trouver une corrélation entre l'émission

exoélectronique thermostimulée (EETS) et la thermoluminescence (TL).

Mais pendant longtemps, tous les travaux seront interprétés en tant que "radioactivité induite". Ce n'est qu'en 1949 que KRAMER (7-8) reprit des expériences antérieures et montra l'intérêt de cette technique. Il lui donna le nom d'émission exoélectronique.

321 - Rappels théoriques

On doit distinguer deux types d'émission :

- libération d'électrons consécutive à des transferts électroniques depuis des centres pièges,
- émission d'électrons due à un processus de recombinaison chimique.

a) Electrons émis depuis un centre piège

a.1) Modèle thermoionique.

En raison des analogies observées entre TL et EETS (10-12) le modèle suivant a été développé :

- l'irradiation du solide provoque l'occupation de certains pièges de la bande interdite,
- puis durant l'excitation thermique, ces électrons passent dans la bande de conduction. Certains peuvent quitter le solide sous l'action d'un champ électrique et sont responsables des signaux d'EETS. Les autres retombent à leur niveau fondamental en émettant une radiation lumineuse.

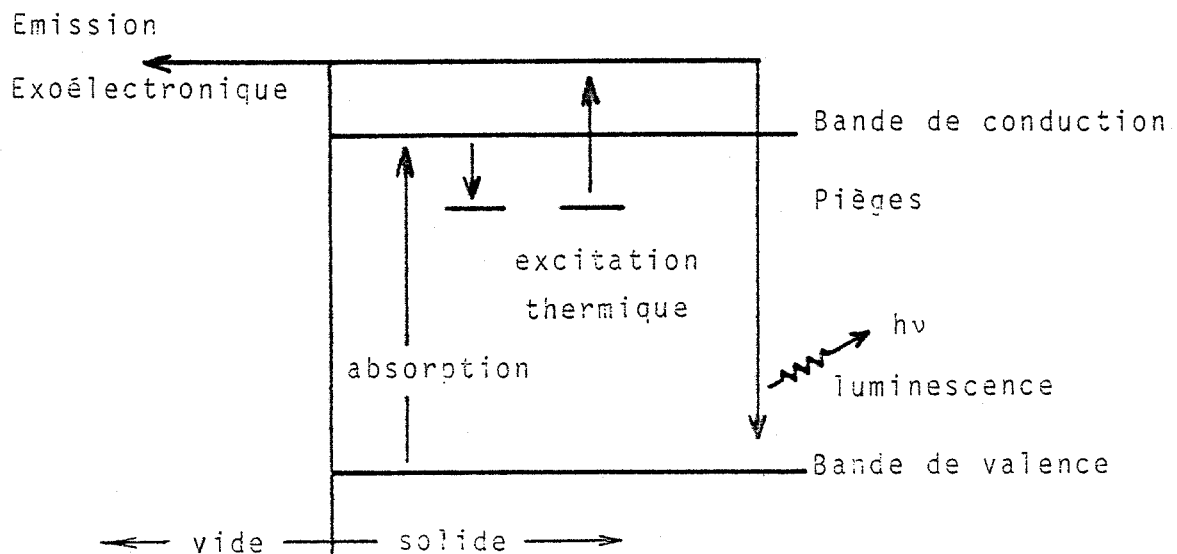


FIGURE 2 : Principe du modèle thermoionique

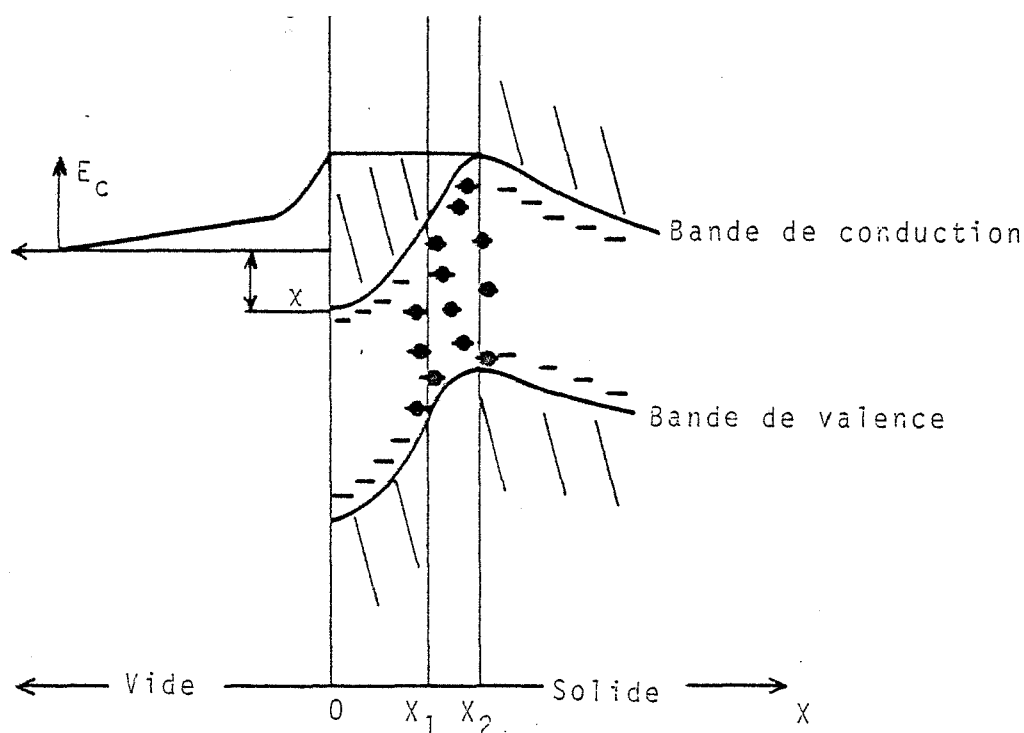
On peut retracer, par le calcul, les pics d'émission exoélectronique au moyen d'équations similaires à celles utilisées pour la TL (13-14).

L'énergie des électrons recueillis est parfois supérieure à celle prévue par le modèle. Cette différence est due à une variation locale du potentiel de surface (15).

a.2) Modèle de charge d'espace.

Dans un solide isolant, les électrons primaires libérés par l'excitation interagissent avec le solide et perdent de l'énergie. Ils sont finalement piégés créant ainsi une charge d'espace négative localisée. Du fait de l'émission d'électrons secondaires, la région située près de la surface va perdre des charges négatives et sera donc chargée positivement (16-17).

Ces deux régions créent un champ électrique perpendiculaire à la surface du solide qui accélère les électrons excités de la bande de conduction lors de la stimulation thermique.



x : affinité électronique

E_C : énergie de l'exoelectron

FIGURE 3 : Principe de l'émission assistée.

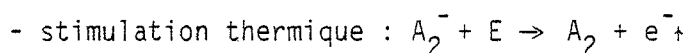
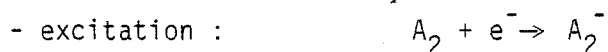
Les exoélectrons qui quittent le solide ont alors des énergies cinétiques importantes. Ce modèle a été développé par FITTING (18).

a.3) Emission exoélectronique depuis la surface du solide.

Les deux modèles précédents considéraient une émission d'électrons à partir des défauts situés dans le volume du solide.

Mais on ne note pas toujours une augmentation de la conductivité du solide au moment de l'émission des électrons (19-20). Il faut signaler aussi que certains métaux (21-22) ou certains oxydes (20-23) dont la surface a été nettoyée par bombardement d'argon ne présentent plus d'émission exoélectronique.

Les mécanismes mis en jeu doivent donc se situer directement à la surface du matériau et tenir compte des espèces adsorbées :



b) Emission due à un processus de recombinaison chimique

Cette émission physico-chimique a été suggérée par KRYLOVA (24-25).

De nombreuses transformations métastables peuvent être obtenues par des radiations ionisantes. Durant la stimulation thermique, les produits deviennent plus mobiles et peuvent se recombinaison. Il peut y avoir alors émission d'espèces neutres, d'ions et d'électrons.

De nombreux résultats expérimentaux obtenus sur les oxydes confirment ce modèle :

- de nombreux oxydes ont des pics d'EETS à la même température, indépendamment de leur structure cristalline (24-26),
- l'EETS est fortement affectée par l'adsorption (20-23-24-27-28). Les surfaces nettoyées de certains oxydes n'émettent plus d'électrons, mais ces matériaux exposés à l'oxygène humide à haute température présentent à nouveau de l'émission exoélectronique.

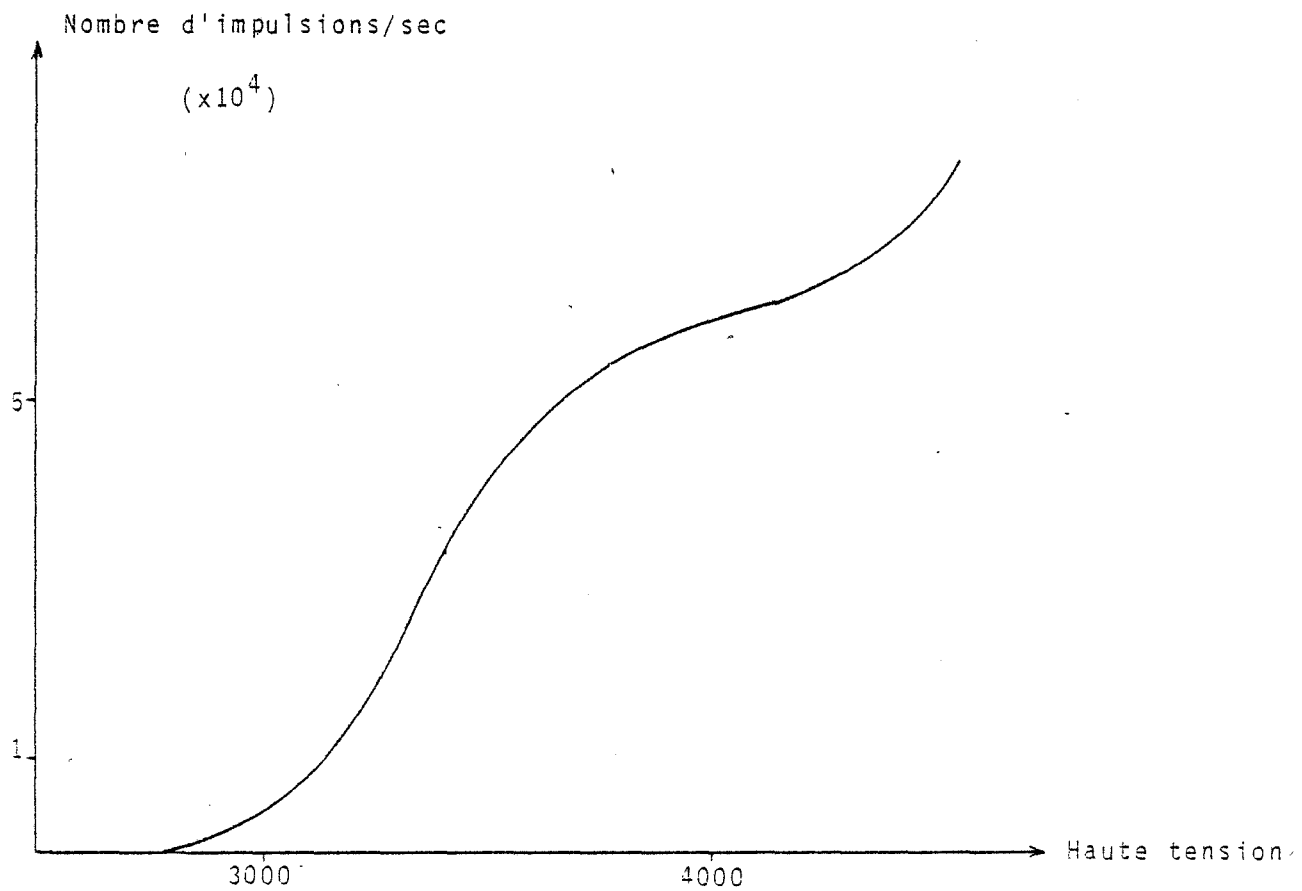


FIGURE 4 : nombre d'impulsions reçues en fonction de la tension appliquée. Ces mesures ont été réalisées à partir des électrons émis par une source de carbone 14 ($E_3 = 158$ keV).

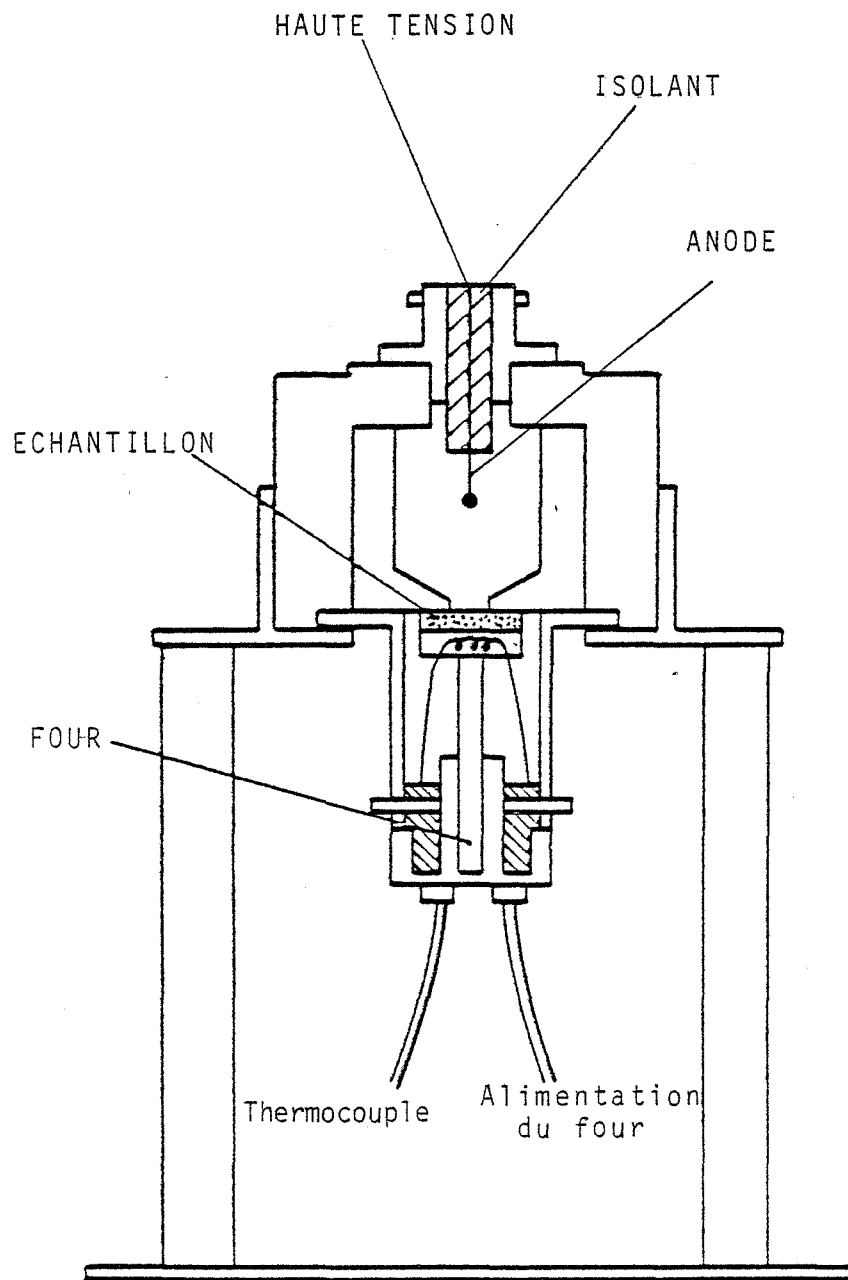


Schéma du compteur

- dans certains cas, on observe une désorption d'espèces neutres et d'ions en même temps que l'émission exoélectronique (20-24),

- l'EETS diminue lors de mesures répétitives effectuées sous vide (24-25-29).

322 - Description de l'appareillage

L'appareil dont nous disposons a été mis au point au C.E.A. par PETEL (30).

C'est un appareil adapté à la dosimétrie des rayonnements. Il se compose de 2 parties principales :

- un compteur d'électrons et son électronique associée,
- un programmeur de température.

a) Le compteur.

C'est un compteur à pointe dont l'anode est constituée par l'extrémité d'un fil d'or disposé perpendiculairement à la surface de l'échantillon.

Les mesures sont faites sous balayage de méthane avec l'anode portée à un potentiel de 4100 V. Cette tension correspond au palier observé sur la courbe : nombre d'impulsions reçues en fonction de la tension appliquée (fig 4).

Le courant électrique reçu à l'anode est amplifié puis discriminé afin d'obtenir comme résultat un nombre proportionnel au nombre d'électrons effectivement reçus.

b) Le programmeur de température.

Il permet de programmer des montées linéaires dans le domaine 0,1°C/s - 10°C/s.

L'élément chauffant du four est constitué par un bobinage de fil de platine et permet d'atteindre des températures de l'ordre de 800°C.

Le four est équipé d'un thermocouple en chromel-alumel monté directement sous le porte-échantillon.

Un enregistreur XY permet de tracer le nombre d'impulsions reçues en fonction de la température de l'échantillon (fig 5).

Les signaux analogiques correspondant à ces données sont digitalisés et stockés sur un microordinateur (HP85) et peuvent alors être traités.

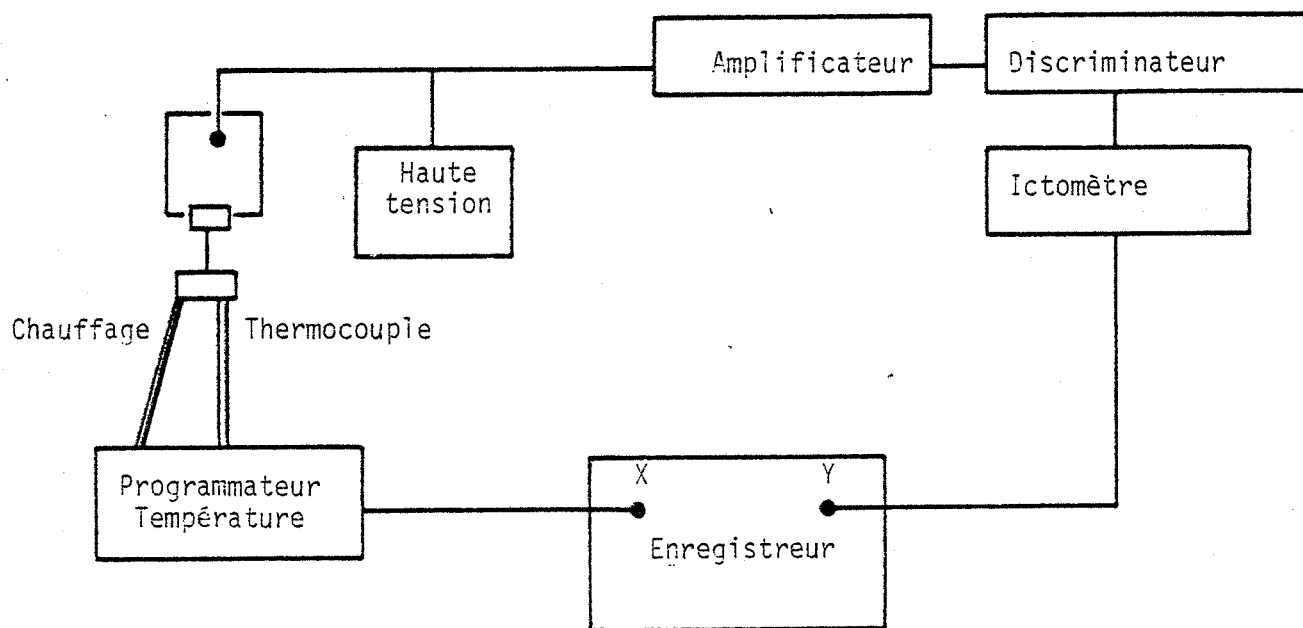


FIGURE 5 : Schéma synoptique de l'électronique associée.

323 - Protocole opératoire

Selon les observations de KRAMER (31) concernant la proportionnalité de la réponse à la dose radioactive reçue, l'étude des produits minéraux est facilitée si l'on utilise des poudres mélangées à du graphite pulvérisé.

En fait, dans nos échantillons, il n'a jamais été nécessaire de rajouter du graphite pour améliorer la reproductibilité des essais. Cela est sans doute dû au fait que les poudres étudiées sont très fines et que les pics observés se situent toujours à des températures relativement élevées. Dans ces conditions, la conductivité du matériau pur est suffisante.

Le produit, sous forme pulvérulente, est déposé sur un support métallique.

Selon la nature du solide, l'une des deux méthodes suivantes a été utilisée :

- Le matériau est mis en suspension dans de l'acétone et le mélange est homogénéisé quelques instants afin d'obtenir la désagglomération du solide. La suspension est ensuite déposée sur une coupelle en inox. Après évaporation du solvant, il reste une couche fine et homogène.

- Dans certains cas, la méthode précédente ne peut être utilisée en raison d'un mauvais comportement mécanique en température du matériau. Des auteurs (32) préconisent alors une agitation longue et énergique du mélange acétone-solide. De cette façon, ils obtiennent de fines particules permettant alors des essais reproductibles. Malheureusement ce traitement a pour effet de broyer le solide, or les traitements mécaniques ont une grande influence sur le signal observé. Pour éviter cet inconvénient, nous avons mis au point une autre méthode.

Le support métallique a été remplacé par une pastille d'inox fritté, perméable au solvant et de surface granuleuse. Le mélange solide liquide est agité quelques instants dans le montage expérimental décrit ci-dessous (fig 6). La base du fritté est alors placée au dessus d'une fiole à vide reliée à une trompe à eau. Dans le but de ne pas casser le vide, un trou est percé à la partie supérieure du montage. On obtient ainsi un dépôt uniforme qui adhère bien à la surface de l'inox fritté.

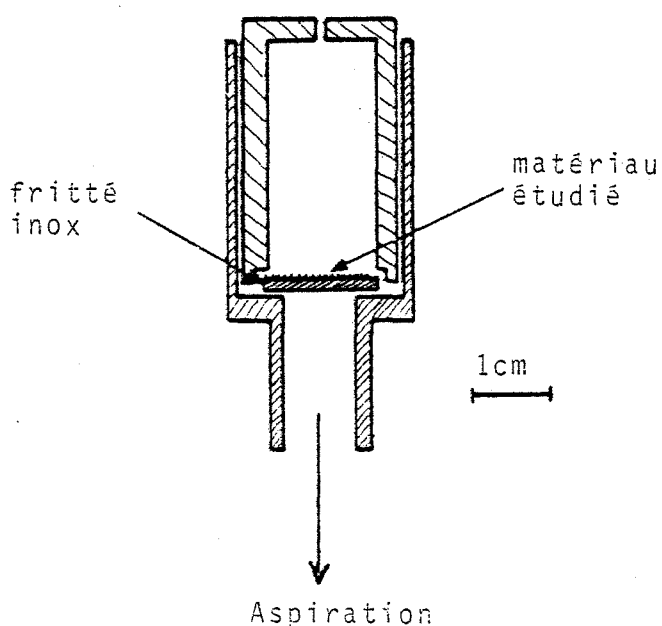


FIGURE 6 : Préparation des pastilles sur fritté inox.

L'échantillon obtenu par l'une ou l'autre méthode contient encore une certaine quantité d'acétone adsorbée. Il faut donc attendre quelques heures avant d'effectuer la première lecture.

On peut alors observer des signaux d'EETS caractéristiques du passé du solide. Ils ne sont pas reproductibles après la première montée en température.

Ils sont dus :

- soit à une irradiation naturelle du produit
- soit à un traitement mécanique du produit.

C'est la *triboémission* du solide étudié.

Ce solide est ensuite excité par l'apport d'une énergie de rayonnement β à l'aide d'une source de Sr^{90} délivrant 6, 7 rad/min. Le temps d'irradiation est compris entre 15 s et 1 mn suivant la réponse de l'échantillon. On obtient alors le thermogramme d'EETS proprement dit.

La première partie de la courbe tracée (fig 7) représente l'émission exoélectronique due à l'irradiation de l'échantillon. Au dessus de 600°C, on observe une montée de la courbe. Cette partie ascendante existe aussi lorsque l'échantillon n'a pas été irradié. C'est ce qu'on appelle le "bruit de fond thermoionique". Celui du compteur seul ne commence pas avant 650°C.

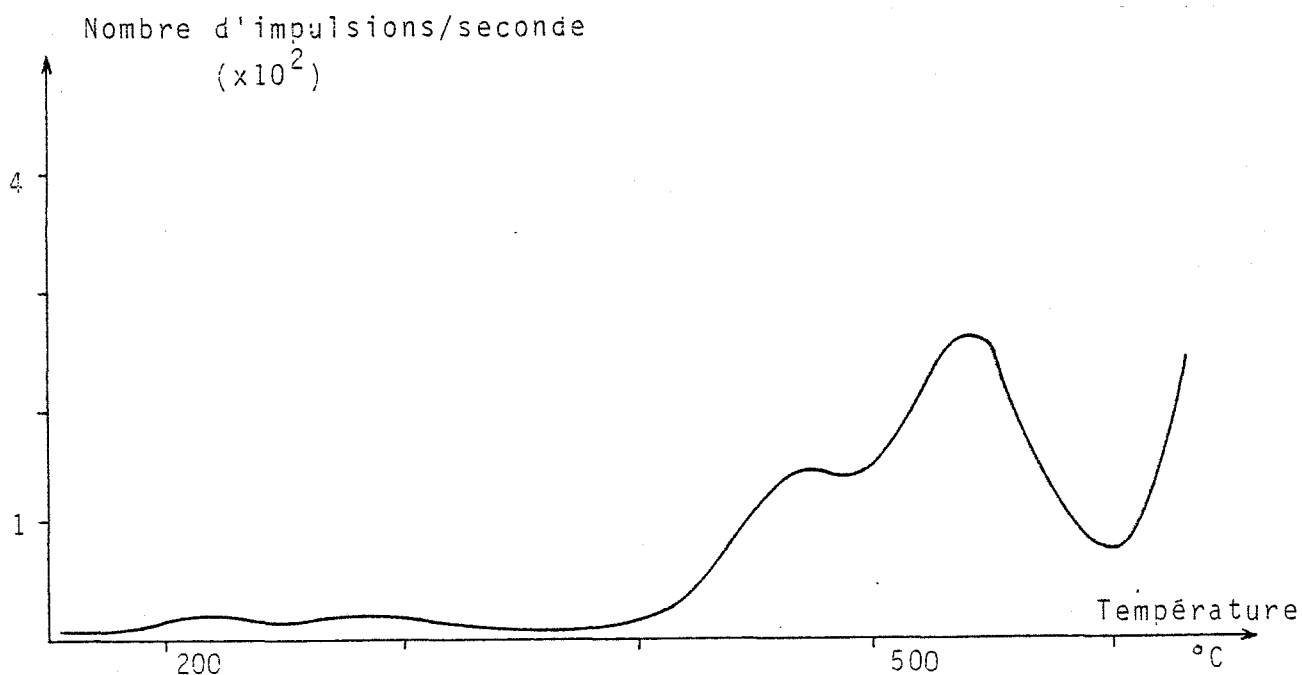


FIGURE 7 : Thermogramme d'émission exoélectronique

324 - Remarque sur l'influence de la granulométrie

Nous avons vu les différents modèles théoriques mis au point pour expliquer le phénomène d'EETS. Deux d'entre eux mettent en jeu la surface des grains du solide. Les autres supposent que les électrons sont émis du volume, mais que la couche exoémettrice est relativement proche de la surface : elle est comprise entre 10 et 100 Å (20-33).

L'adsorption joue donc un rôle sur le phénomène et on peut se demander si le solvant utilisé n'a pas d'influence sur le signal observé. Nous apporterons un élément de réponse dans le chapitre "Alumine".

Nous verrons également que les traitements mécaniques modifient profondément les thermogrammes. Il est donc utile de formuler quelques remarques au sujet de l'influence de la taille des grains sur l'EETS.

Nous supposerons les grains sphériques et de rayon r .

- 1°) Les électrons sont émis directement par la surface :
Calculons la surface de matériau "vue" par l'anode.
Nous avons la relation :

$$N = \frac{KS}{\pi r^2} \quad \text{avec}$$

N = nombre de grains nécessaires au recouvrement de la pastille

S = surface de la coupelle

K = coefficient d'empilement.

La surface d'un grain "vue" par l'anode est :

$$s = \frac{4}{3} \frac{\pi r^2}{2}$$

d'où la surface totale exoémissive Se :

$$Se = N \times s = \frac{KS}{\pi r^2} \times \frac{4}{3} \frac{\pi r^2}{2} = \frac{2KS}{3}$$

Cette équation montre donc qu'il n'y a aucune corrélation entre la dimension des grains du solide et la surface exoémettrice.

- 2°) les pièges sont situés dans le volume. Le champ électrique appliqué au solide est d'environ 4000 V et l'on peut envisager deux hypothèses :

* le champ est négligeable par rapport à celui du solide. Le volume exoémissif est alors une sphère creuse d'épaisseur e (profondeur de la couche exoémissive). Des auteurs (33) ont montré que le volume exoémissif était de la forme :

$$V_e = 4KSe \left(1 - \frac{e}{r} + \frac{e^2}{3r^2} \right)$$

e est compris entre 10 et 100 Å et le rapport e/r est donc très inférieur à 1.

* le champ est important par rapport à celui du solide. Le volume exoémissif est limité par la sphère de rayon r et celle de même rayon, mais centrée à la distance e de la première. Des calculs montrent que :

$$V_e = KSe \left(1 - \frac{1}{12} \frac{e^2}{r^2} \right)$$

On constate aussi dans ce cas-là, que le volume exoémissif est indépendant du rayon des grains.

Conclusion : Que les défauts révélés par l'EETS soient à la surface ou dans le coeur du matériau, la taille des grains n'a aucune influence sur l'EETS.

325 - Applications pratiques

Elles sont les mêmes que celles de la thermoluminescence puisque les deux techniques caractérisent le solide et l'énergie de rayonnement qu'il a reçue.

Il faut signaler cependant que les applications à la dosimétrie de rayonnement semblent plus prometteuses avec l'EETS, à cause d'une meilleure sensibilité aux radiations ionisantes. Il faut également souligner le fait que les appareils dont nous disposons ne permettent pas une comparaison directe entre ces deux méthodes.

- Pour la TL, les thermogrammes sont obtenus dans le domaine - 180°C → 200°C, et pour l'EETS : 20°C → 600°C.
- Les mesures de TL sont effectuées sous vide secondaire alors que celles d'EETS le sont sous balayage de méthane à pression atmosphérique.
- D'autre part, l'irradiation des échantillons se fait par voies différentes :
 - * en EETS, elle est produite par une source de rayons B
 - * en thermoluminescence, c'est à l'aide d'une source UV que l'on irradie les produits.

I.4) CARACTERISATION DE LA SURFACE DES SOLIDES : LA THERMODESORPTION.

Quand un solide ne subit aucune transformation au cours d'un traitement thermique, on peut alors étudier la nature des gaz adsorbés à sa surface et leur température de désorption, obtenant ainsi une caractérisation de la surface du matériau (35-36).

Les analyses se font sous vide obtenu à l'aide d'une pompe turbomoléculaire ; la pression résiduelle au niveau de l'échantillon est inférieure à 10^{-5} torr à température ambiante.

Le solide est ensuite chauffé sous vide, jusqu'à 700°C à raison de 20°C/min. Les gaz désorbés sont analysés par un spectromètre de masse à quadrupôle BALZERS "QMG 111A".

II) TECHNIQUES EXPERIMENTALES PERMETTANT DE SUIVRE UNE REACTION.

Selon la nature des réactions à étudier, nous avons utilisé différentes techniques.

Les réactions marquées par un changement de phase sont suivies par analyse thermique différentielle et par thermogravimétrie.

Les cinétiques d'hydratation et de dissolution, quant à elles, sont contrôlées par calorimétrie isotherme et par conductimétrie électrique.

II.1) ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

Nous avons travaillé avec une thermobalance MTB 10-8 SETARAM.

Un groupe de pompage et un ballon renfermant de l'eau bidistillée permettent d'instaurer respectivement le vide et la pression de vapeur d'eau au niveau de l'échantillon. Cette dernière est maintenue à la valeur désirée selon la technique du "point le plus froid".

II.2) ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Nous disposons d'un ensemble DUPONT 990 qui peut être équipé de 2 têtes de mesure :

- . DSC dans le domaine de température compris entre l'ambiante et 500°C,
- . haute température qui nous fournit des renseignements dans le domaine des températures allant de 200°C à 1200°C.

II.3) CALORIMETRIE.

L'hydratation des solides est suivie au moyen d'un calorimètre différentiel isotherme "B.C.P. ARION".

Grâce à un régulateur électronique, on peut stabiliser à plus ou moins 0,1°C la température du bloc calorimétrique.

Pour notre étude, la température a été fixée à 25°C et nous avons travaillé avec un rapport eau/solide égal à 0,5.

L'eau est introduite à l'aide d'une seringue microdoseuse, sans l'apport d'énergie d'origine mécanique. Le système eau/solide n'est pas agité contrairement à la conductimétrie en phase aqueuse.

II.4) CONDUCTIMETRIE ELECTRIQUE.

La conductimétrie électrique de la suspension est déterminée en y plongeant une cellule de mesure comportant deux électrodes en platine raccordées à un pont de mesure "TACUSSEL CD75".

La cellule de mesure est du type "TACUSSEL CM05G" dont le renfort de maintien en verre entre les électrodes a été supprimé afin d'éviter la sédimentation du solide à cet endroit (3).

Les essais sont effectués sous agitation magnétique dans un vase à double paroi, étanche et thermorégulé à 25°C. Les mesures sont effectuées avec une fréquence de 4kHz.

Le signal analogique de sortie est digitalisé et mémorisé dans un microordinateur du type "HEWLETT-PACKARD 85". Les valeurs enregistrées sont ensuite traitées afin de vérifier la validité de certains modèles cinétiques de dissolution (cf Annexe).

La conductivité d'un électrolyte en solution n'est qu'approximativement proportionnelle à sa concentration.

En toute rigueur, pour corrélérer ces deux grandeurs, il faudrait introduire un facteur correctif variable en fonction de la concentration. Mais dans les chapitres suivants, on verra que les valeurs exactes de la concentration importent moins que leur comparaison entre différents essais.

Les solides étudiés libèrent au cours de leur dissolution des quantités égales d'anions et de cations. Si ces deux espèces ne réagissent pas avec le milieu aqueux, on peut, à l'aide de la conductimétrie, suivre l'évolution de la concentration commune aux deux espèces ioniques en solution (36).

On peut écrire la dissolution d'un sel AB :

$$x(t) = \Lambda^B [B](t) + \Lambda^A [A](t)$$

avec $[B](t) = [A](t) = C(t)$

$$x(t) = C(t) [\Lambda^B + \Lambda^A]$$

Λ^B et Λ^A étant les conductivités électriques équivalentes respectivement des ions B et A.

Protocole opératoire : Certains solides se mouillent mal lorsqu'on les immerge dans l'eau ; aussi avons-nous préféré opérer de la façon suivante :

- le solide est déposé dans le vase thermorégulé et l'agitation magnétique est mise en marche.
- l'eau est versée sur le solide à l'aide d'une pipette.

En respectant ces conditions opératoires, la reproductibilité des essais est satisfaisante hormis les 2 ou 3 premières secondes.

III) TRAITEMENTS THERMIQUES ET MECANIQUES DES MATERIAUX.

Les traitements thermiques ont été effectués principalement dans un four vertical de METALS RESEARCH (PCA 10) dont le domaine d'utilisation s'étend jusqu'à 1800°C.

Un balayage d'hydrogène est assuré autour du resistor du four. Ce gaz diffuse à travers certaines défectuosités de la paroi. La concentration d'hydrogène (15 ppm) a été mesurée par chromatographie en phase gazeuse et on constate qu'elle n'évolue pas.

Les traitements mécaniques ont été réalisés à l'aide de deux types de broyeurs :

- un broyeur planétaire constitué d'un disque tournant porteur de trois jarres animées d'un mouvement de rotation autour de leur axe propre. Les constructeurs ont déterminé le rapport des deux vitesses de rotation de telle sorte que l'effet du broyage soit similaire à celui des broyeurs à boulet utilisés dans l'industrie (37),
- un vibrobroyeur "AUREC" qui est un appareil à masse vibrante comportant une cuve et un cylindre. L'ensemble décrit un mouvement complexe d'oscillation (38).

CHAPITRE II

ALUMINE

CHAPITRE II

ALUMINE

I) BIBLIOGRAPHIE.

I.1) LES OXYDES D'ALUMINIUM HYDRATES CRISTALLISES.

L'alumine hydratée existe sous quatre états cristallins principaux correspondant à 2 degrés d'hydratation. Les noms de ces formes cristallines varient avec les pays et les auteurs.

| Formule chimique | Minéralogique | Nomenclature de HABER | Nomenclature de l'ALCOA |
|------------------|-----------------------------|-----------------------|-------------------------|
| $Al_2O_3, 3H_2O$ | . Hydrargillite ou Gibbsite | Trihydrate γ | Trihydrate α |
| | . Bayerite | | Trihydrate β |
| Al_2O_3, H_2O | . Boehmite | Monohydrate γ | Monohydrate α |
| | . Diaspore | Monohydrate α | Monohydrate β |

- L'hydrargillite, appelée également gibbsite est le constituant principal des bauxites de l'Arkansas. Elle est obtenue par hydrolyse d'une solution d'aluminate de sodium (procédé BAYER) (39-41).

- L'obtention d'une bayerite pure est très délicate. Elle est réalisée par neutralisation d'une solution d'aluminate de sodium à des pH élevés (42-44).

- La boehmite est le constituant principal des bauxites européennes. Elle est obtenue par cuisson à l'autoclave de l'hydrargillite (45) ou par neutralisation d'une solution de sel d'aluminium (39).

- Le diaspoire est une variété minérale peu courante, généralement mélangée aux oxydes d'autres métaux. Sa synthèse n'a été réalisée que dans des conditions de pression très particulières par ERVIN et ORBAM (46).

- A ces quatre hydrates bien cristallisés, on doit ajouter deux autres phases obtenues en laboratoire :

- * la pseudoboehmite (42-47-48)
- * la Nordstrandite obtenue par neutralisation d'un sel d'aluminium à un pH élevé (47).

Les domaines de stabilité des principaux hydroxydes ont été définis dans le diagramme suivant (46) :

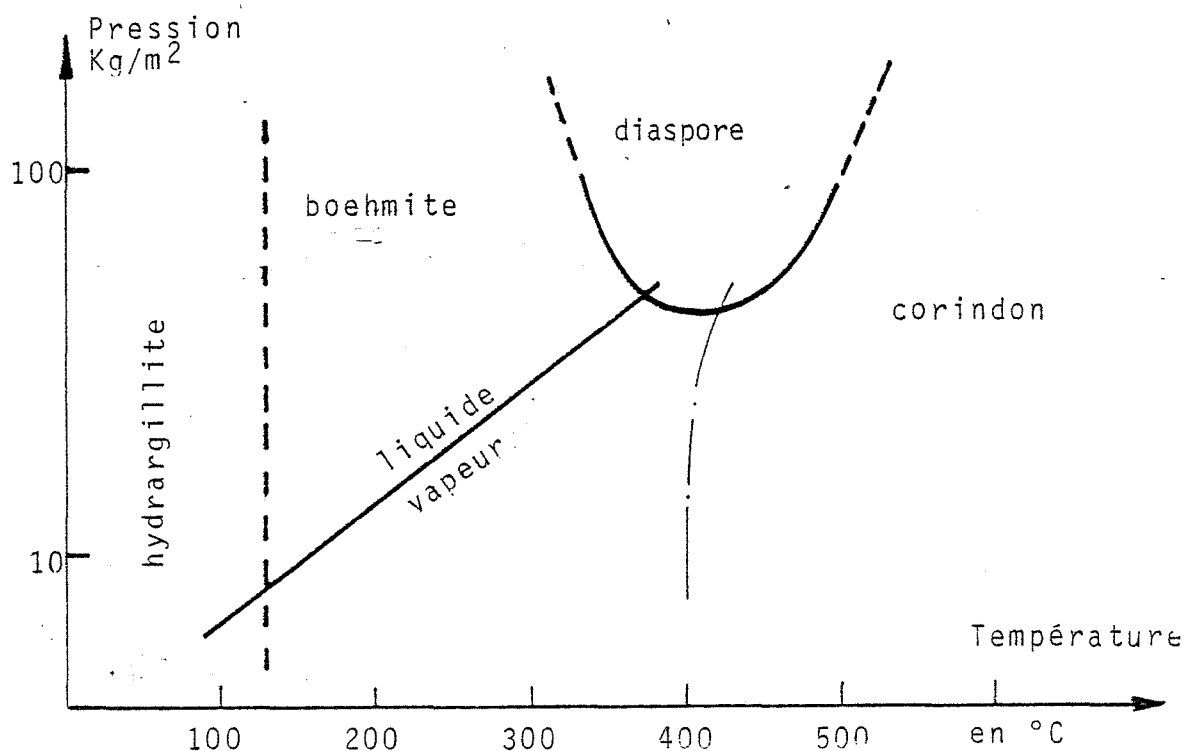


Figure 8 : Diagramme d'équilibre $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{H}_2\text{O}$

Influence des divers paramètres sur la synthèse des hydroxydes.

Le mécanisme de formation des hydroxydes d'aluminium a fait l'objet de nombreux travaux en raison des enjeux économiques importants qui s'y rattachent.

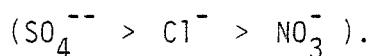
L'obtention de ces produits par voie aqueuse conduit souvent à des gels. WEISER et MILLIGAN (49) ont montré qu'ils pouvaient être considérés comme des agglomérats de cristaux extrêmement fins d'hydroxydes ou d'hydrates d'oxyde pouvant retenir de grandes quantités d'eau par adsorption et capillarité.

Tous les auteurs se sont attachés à noter l'influence de la concentration des différents ions dans la solution sur la nature du produit final. La présence d'ions étrangers provoque la perturbation de l'enveloppe d'hydratation du cation et la cristallisation ne se produit que si ces ions sont expulsés (50).

A faible pH, le gel est chargé positivement et s'entoure d'anions : le produit obtenu est très désorganisé. Par vieillissement dans les eaux-mères ou en milieu désionisé, ce gel peut se transformer lentement en gibbsite (40).

A pH plus élevé, le gel est chargé négativement. Les cations peu polarisables que l'on trouve alors dans le gel ne perturbent que très peu sa structure et le produit obtenu est bien cristallisé. La structure du gel d'aluminium obtenu est de plus en relation avec la nature du sel d'aluminium de départ (48).

PA HO HSU (41) a ainsi montré que l'inhibition de la cristallisation du gel était fonction de la nature des anions présents dans la solution ($\text{PO}_4^{---} > \text{SiO}_3^{--} > \text{SO}_4^{--} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{ClO}_4^-$). Des résultats similaires ont été obtenus par PAWLACZYK (51) :



Les cations présents dans la solution ont beaucoup moins d'influence sur la cristallisation. Les ions sodium inhibent d'avantage celle-ci que les ions potassium alors que les ions cadmium n'ont aucun effet. La concentration en ions Al^{+++} de la solution influence également la nature du gel obtenu (39-40) et l'addition d'acide citrique (complexant des ions Al^{+++}) inhibe la cristallisation (52).

Il est cependant regrettable que les chercheurs n'indiquent que rarement le mode d'introduction des réactifs. SERNA, WHITE et HEM (53) ont en effet montré que la vitesse d'introduction du réactif modifie

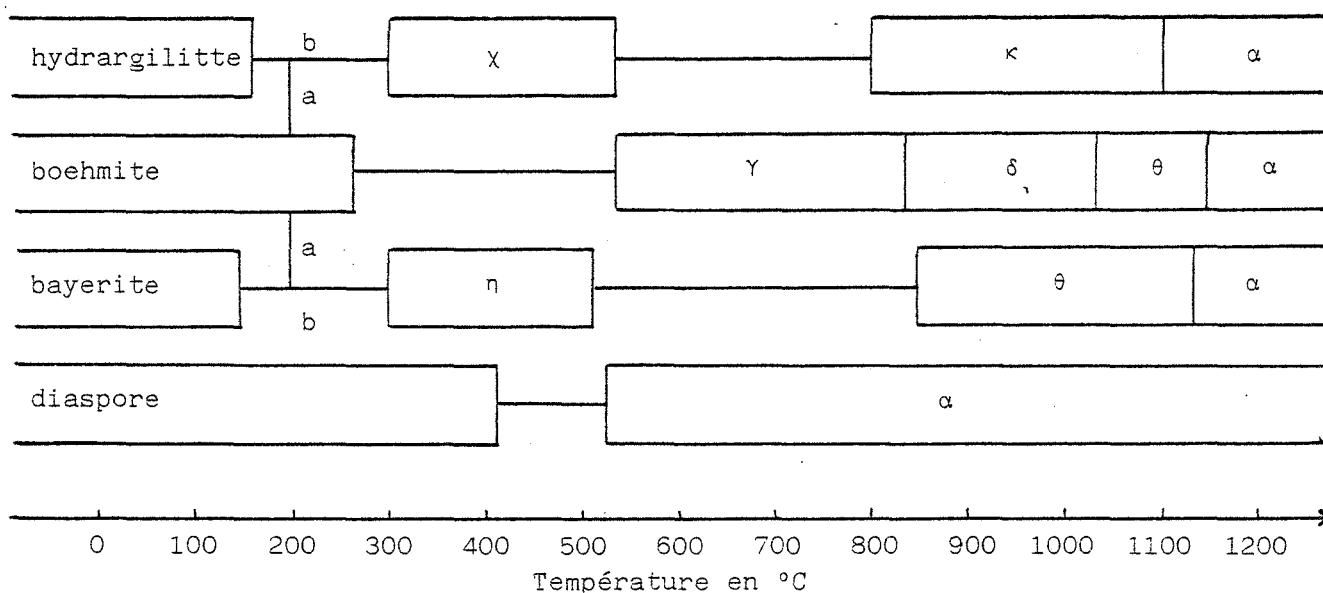
la nature du gel obtenu. Si l'addition est rapide, la précipitation commence à un pH relativement bas et se déroule en une seule étape, ce qui n'est pas le cas lorsque l'addition est lente.

Lorsque le pH varie lentement, des anions sont inclus dans le gel et inhibent la cristallisation et la croissance des grains, on obtient ainsi des grains de taille variable. Tandis que lorsque le pH varie rapidement, cristallisation et sédimentation ont lieu sans la présence d'anions étrangers (54).

I.2) DECOMPOSITIONS THERMIQUES DES OXYDES D'ALUMINIUM HYDRATES.

Du fait que les processus de déshydratation ne sont pas univoques et que les alumines de transition ne présentent pas des diffractogrammes de rayons X bien définis, ces décompositions thermiques ont fait l'objet de nombreuses discussions.

La décomposition des hydrates les mieux cristallisés peut cependant être schématisée de la façon suivante :



a : favorisé par l'humidité, l'alcalinité et une grosse taille des grains (100 μm)

b : favorisé par une faible taille des grains (< 10 μm)

FIGURE 9 : Séquence de déshydratation dans l'air des oxydes d'aluminium hydratés cristallisés (55).

La pression de vapeur d'eau présente durant la décomposition a une influence considérable sur la nature du produit obtenu. WILSON signale même une décomposition directe de la boehmite en alumine α sous forte pression (56-57).

C'est sans doute pour la même raison que la granulométrie influe elle aussi sur le produit final (58). La décomposition de la gibbsite conduit directement à une alumine de transition si les grains sont fins ; par contre si les grains sont gros, il y a d'abord formation de boehmite (59-61).

Les impuretés présentes dans les hydroxydes jouent elles aussi un rôle important. Si elles ne se décomposent pas en même temps que l'hydrate, il peut y avoir destruction de la forme du grain au moment de leur sublimation (62). De plus TAKASE a montré sur un gel formé à partir de $AlCl_3$ et NH_4OH que l'impureté majeure (NH_4Cl) réagit avec l'eau dans ces conditions très particulières pour libérer NH_3 et HCl (79).

Il existe dans la littérature la description d'une multitude de phases dont les diffractogrammes des rayons X ne se différencient les uns des autres que par la position et l'intensité de certaines raies.

En fait, il semble que le nombre de phases différentes soit plus restreint. WILSON et CONNELL (56) en étudiant la déshydratation de la boehmite (boehmite $\rightarrow \gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$) ont montré qu'il n'y avait aucune discontinuité dans la transformation $\gamma \rightarrow \delta$: ce sont deux noms représentant la même phase. De même l'alumine η et l'alumine γ parfois signalées dans la littérature, sont des noms donnés à la même phase. Ils montrent aussi que la transformation en alumine α est contrôlée par un facteur cinétique.

Les aluminas sont souvent utilisées comme catalyseurs ou supports de catalyseurs. Aussi de nombreuses études ont été réalisées sur la formation des pores des différents solides. Tous les auteurs notent une redistribution des micropores de l'alumine θ en pores larges et allongés dans l'alumine α , souvent associée à une diminution de la réactivité (64-66).

I.3) CARACTERISATION DES DEFAUTS DE L'ALUMINE α .

31 - THERMOLUMINESCENCE.

L'alumine a été l'un des premiers produits étudiés en raison de ses applications à la dosimétrie des rayonnements, ce qui explique le grand nombre de travaux parus au sujet de l'alumine α , en général dopée.

De nombreux auteurs ont montré que la nature de l'irradiation joue un rôle non négligeable sur le nombre et la position des pics de TL (67-68).

Certains centres luminescents ne sont obtenus que par traitement thermique et il ne semble pas possible de les relier à la concentration en impuretés du solide (69).

Par contre, d'autres auteurs montrent que les défauts observés par TL sont dus à des dopants du solide. L'alumine présente toujours les mêmes pics, mais avec des intensités très différentes suivant la nature et la concentration des impuretés (70-71).

Des recuits à haute température ($>2000^{\circ}\text{C}$) provoquent l'apparition de nouveaux pièges (72) dus à un défaut en oxygène et ils ne disparaissent qu'après des recuits dans l'air à plus de 1400°C . Ces mêmes défauts sont obtenus dans des aluminés dopés au silicium, impureté qui diffuse dans tout le réseau cristallin (73).

Les recuits de l'alumine, même à des températures plus faibles ont une grande influence sur le nombre des défauts. RAO et DAS (70) montrent que tous les pics de TL passent par une intensité maximum pour un recuit à 750°C .

YEN et COBLE trouvent que des recuits dans l'oxygène diminuent la concentration des impuretés et les spectres d'adsorption présentent des pics plus réguliers (74).

32 - EMISSION EXOELECTRONIQUE.

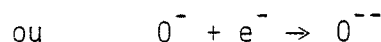
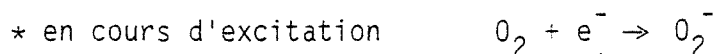
De toutes les alumines anhydres, seule la phase α présente une émission exoélectronique. Ce phénomène fut d'abord expliqué à l'aide de mécanismes apparentés à ceux de la TL(75). Certains auteurs l'ont ensuite interprété à l'aide du concept de relaxation d'électrons très proches de la surface ce qui permet d'expliquer l'influence des gaz adsorbés (17-19). Ainsi de nombreux oxydes présentent des pics d'EETS à la même température et la présence d'oxygène ou d'eau modifie ces pics de façon similaire (77).

Certains auteurs ont montré que l'alumine ne présente plus d'EETS après un décapage de sa surface à l'argon (76). De plus l'adsorption d'eau affecte l'intensité des pics mais ne provoque pas l'apparition de nouveaux pics. Il en est de même pour la chimisorption d'hydrogène.

Ces résultats permettent de penser que la surface est elle-même exoémettrice (24-77) et d'envisager plusieurs phénomènes responsables de l'EETS (78) :

- modification du réseau de l'alumine
- ionisation de molécules adsorbées
- accumulation d'électrons sur les défauts extrinsèques de la couche adsorbée, sans participation d'un mécanisme dissociatif.

KRYLOVA (25) propose le mécanisme suivant :



- * ces ions deviennent mobiles au cours du chauffage et peuvent se recombinaison en émettant des électrons.

Il ne faut pas écarter la participation de l'émission thermoionique puisque de nombreux chercheurs ont observé des coïncidences entre les pics d'EETS et de TL (30-79).

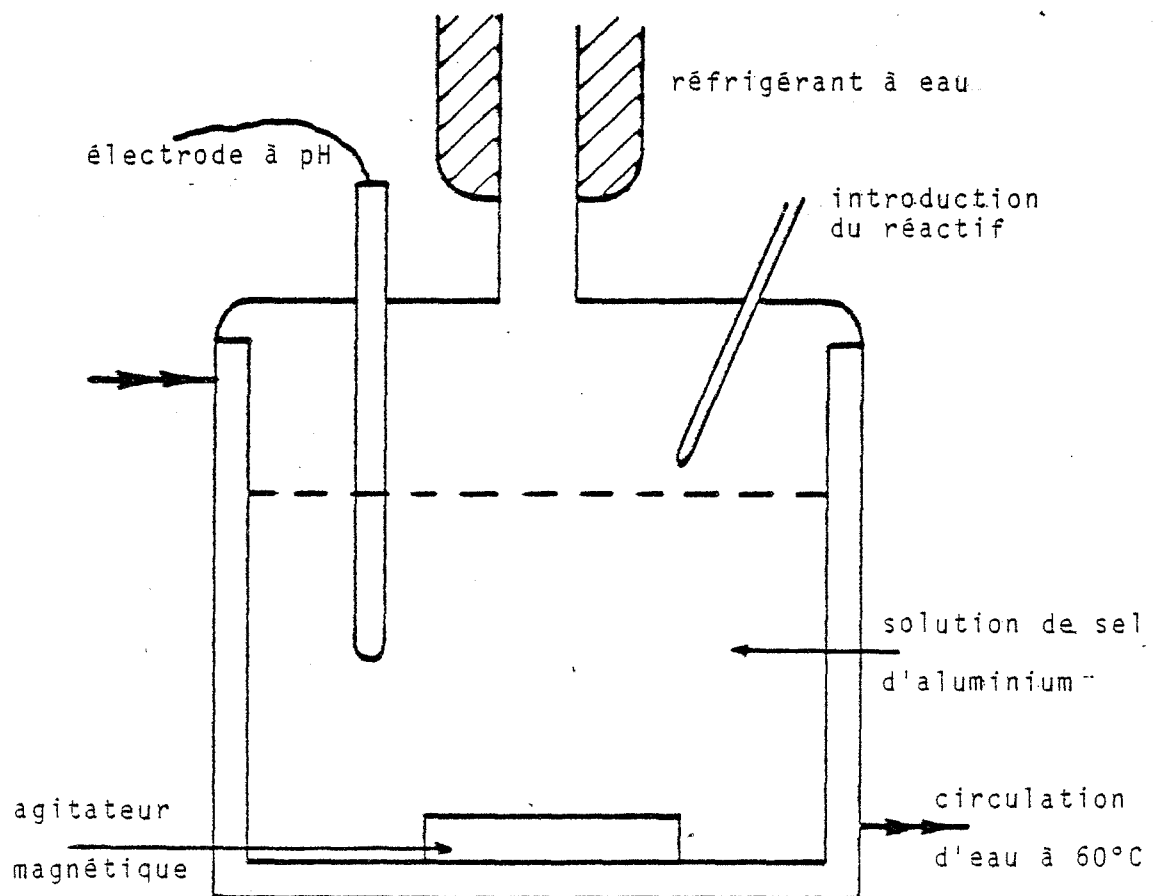


Figure 10 : Schéma de montage de l'appareil

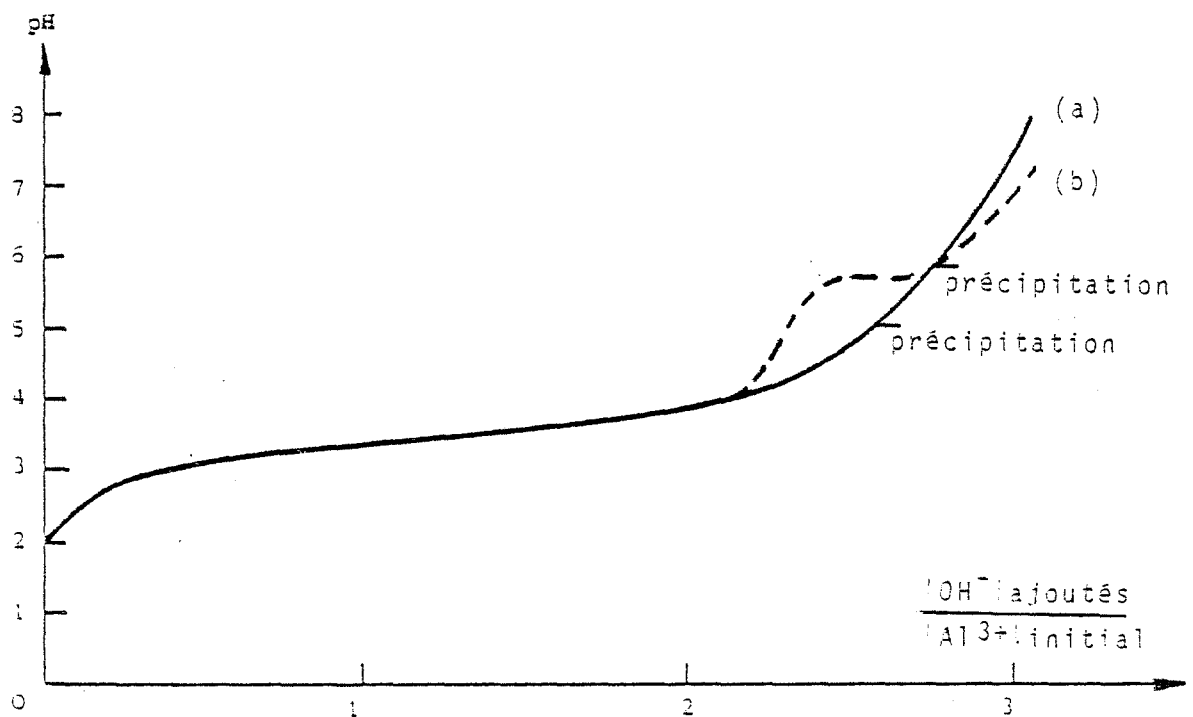


Figure 11 : Neutralisation par NaOH d'une solution de 100 cm³ d'ions aluminium (0,6M)

- a) hors d'équilibre : à 60°C $v > 5$ ml/mn ; à 20°C $v < 0,2$ ml/mn
 b) en équilibre : à 60°C $v < 2$ ml/mn

II) LES GELS D'ALUMINE.

II.1) OBTENTION - PROTOCOLE OPERATOIRE.

La bibliographie qui a fait l'objet du précédent chapitre montre qu'il est fort difficile d'obtenir des gels d'alumine d'une manière reproductible lorsque l'on travaille en milieu aqueux.

Les paramètres les plus influents au cours de cette synthèse sont :

- la température du réacteur
- la concentration des divers réactants
- la vitesse d'introduction de ces réactants
- le pH de fin de neutralisation.

Les composés intermédiaires formés dans la phase liquide sont en effet en nombre très important et il est indispensable de maîtriser tous ces paramètres pour assurer une bonne reproductibilité au niveau de la formation de ces ions et de la précipitation du gel.

Des précautions importantes doivent donc être prises, ce qui a nécessité la mise au point d'un appareillage particulier afin de maîtriser les divers paramètres.

La synthèse des gels a été réalisée dans un réacteur thermostaté d'un litre (fig 10) sous agitation constante (800 tr/mn). La viscosité de la solution variant en fonction du pH, il est nécessaire d'assurer une agitation constante du mélange.

Celui-ci est constitué par un sel d'aluminium : chlorure ou nitrate et par une base : soude ou ammoniac.

La solution saline de molarité 0,6 M et de volume 400 ml est portée à 60°C tandis que la solution basique de normalité 4 N est introduite à raison de 2ml/mn à l'aide d'une pompe seringue jusqu'à obtention du pH final désiré.

Suivant la vitesse d'introduction du réactif et la température de la solution, les courbes de pH en fonction du nombre de moles OH^- introduites peuvent avoir des allures différentes (fig 11).

Dans les conditions de synthèse décrites précédemment, le système est sans doute voisin de l'équilibre tout au long de la neutralisation. En effet, l'arrêt de l'introduction de la base ne provoque pas une variation importante du pH de la solution. A la fin de la neutralisation le chauffage du réacteur est arrêté et la température décroît jusqu'à l'ambiante en 10 h environ.

Après filtration sur verre fritté, on obtient un produit d'aspect gélatineux contenant de nombreuses impuretés dont l'élimination est très délicate : en effet, elles sont bien solubles dans l'eau, mais le lavage des gels par ce solvant provoque leur cristallisation sous forme de boehmite ou parfois de gibbsite. C'est pourquoi nous avons choisi de traiter ces gels par un alcool : le méthanol.

Ce solvant extrait les impuretés du produit obtenu et de plus, il se substitue à l'eau libre du gel ce qui permet ainsi de préserver partiellement sa structure initiale (80-81).

Ce traitement est effectué en continu dans un soxhlet. Compte tenu de la forme gélatineuse du produit, la surface de contact entre le gel et le solvant doit être très importante. Le gel est ensuite séché dans une étuve à 120°C durant quelques heures afin d'éliminer les dernières traces de solvant et éviter ainsi un vieillissement trop rapide du produit. Un séchage à une température supérieure à 140°C provoque la déshydratation du gel. La quantité d'eau éliminée est très importante : le rapport entre la masse du produit humide et celle du produit final est d'environ 10. Lors de chaque opération, on obtient 10 à 11g d'alumine anhydre.

II.2) CARACTERISATION DES GELS.

Compte tenu de l'état amorphe de certains gels, il n'a pas toujours été possible de les caractériser d'une manière approfondie. Nous présentons ici les principaux résultats obtenus avec les techniques classiques de laboratoire.

21 - COMPOSITION CHIMIQUE.

Les impuretés majeures du gel d'alumine proviennent des anions du sel d'aluminium utilisé et des cations associés de la base

ayant servi à la neutralisation.

L'analyse des ions chlorure a été faite par une méthode potentiométrique. La mesure de la concentration des cations a été faite soit par émission de flamme (Na^+) soit par dosage de l'ammoniac déplacé par la soude dans le cas de NH_4^+ . Dans tous les cas, il a été ajouté suffisamment d'ions OH^- pour que la réaction de neutralisation soit totale.

Or, on constate sur le tableau ci-dessous que les gels d'alumine, même lavés 24 h, peuvent contenir encore une forte proportion d'anions étrangers provenant du sel d'aluminium utilisé.

| pH | 7,5 | 8,5 | 9,5 | 10 | 10,3 | 11,1 |
|-------------------|-----|-----|-----|------|------|------|
| Cl^- (%) | 7,1 | 3,2 | 1,2 | 0,85 | 0,24 | 0,15 |

La quantité d'ions Cl^- contenus dans le gel diminue au fur et à mesure que l'on élève le pH de fin de neutralisation.

Des ajouts même importants de NH_4Cl avant neutralisation ne modifient pas considérablement la composition des gels lavés. Si l'on ajoute 0,25 mole de NH_4Cl , le gel humide obtenu à pH 7,5 contient 15,3 % d'ions Cl^- . Après un lavage de 24 h, il n'en contient plus que 8,2 %.

Par contre, les gels contiennent nettement moins de cations provenant de la base utilisée et leur concentration ne varie pratiquement pas avec le pH de fin de neutralisation ($< 0,34$ % de NH_4^+ ou $< 1,7$ % de Na^+).

Le composé $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est soluble dans le méthanol et il est donc peu probable que ce soit l'impureté majeure des gels d'alumine. Par contre, la littérature indique que les composés de la forme $\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_2$ peuvent être obtenus en solution aqueuse par mélange de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (82) et donc être responsables des fortes concentrations en ions Cl^- de ces gels.

22 - ETUDE PAR DIFFRACTION DE RAYONS X.

Nous venons de voir que même après lavage, certains gels contiennent beaucoup d'ions étrangers. Examinons l'influence du pH de fin de neutralisation sur la structure des gels obtenus.

Après quelques heures de traitement au soxhlet, on ne décèle pas sur les diffractogrammes la présence d'autres phases que celle de l'hydrate d'alumine. On peut donc penser que les impuretés présentes ne forment pas un composé défini dans la matrice du gel.

Le tableau ci-dessous montre que pour des pH inférieurs à 8, le gel reste amorphe (fig 12). Pour un pH compris entre 8 et 9,5 on observe un début de cristallisation. Le spectre de rayons X ne présente pas de pics bien définis, mais des maxima peu marqués caractéristiques de la pseudoboehmite (fig 13). Lorsque l'on élève le pH, les raies caractéristiques de la boehmite apparaissent et à des pH plus élevés, on obtient de la bayerite pure.

| pH | Nature du gel |
|------|---------------------------------------------------|
| 7,6 | amorphe |
| 8,1 | amorphe à faible tendance pseudoboehmitique |
| 8,4 | amorphe ; la tendance pseudoboehmitique se marque |
| 9 | pseudoboehmite |
| 9,5 | pseudoboehmite |
| 10,3 | bayerite + traces de boehmite |
| 11,2 | bayerite |

FIGURE 12 : Influence du pH sur la nature du gel

23 - SURFACE SPECIFIQUE.

L'aire spécifique est une caractéristique importante des gels d'alumine. Les propriétés catalytiques des produits obtenus par déshydratation dépendent beaucoup de la valeur de cette grandeur (83).

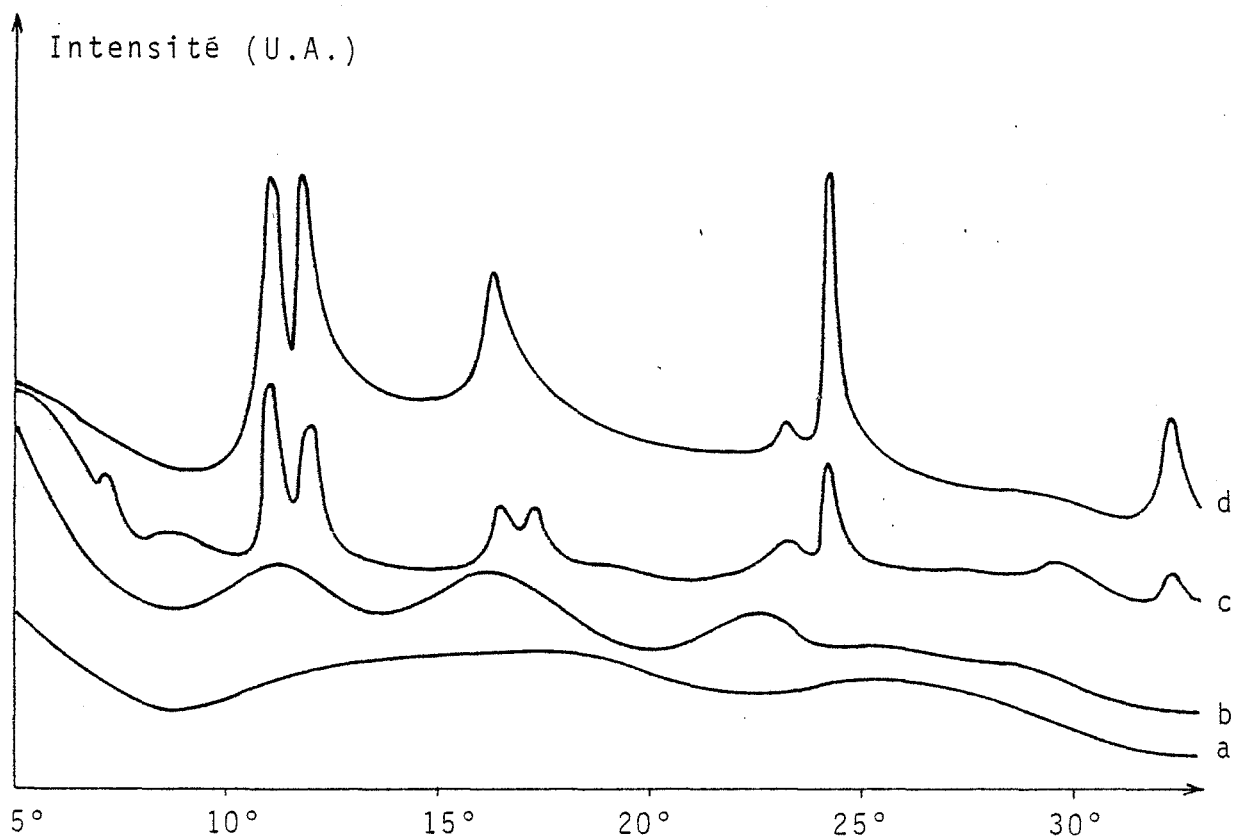


Figure 13 : Influence du pH de fin de neutralisation sur les diffract ogrammes des gels.

pH de fin de neutralisation

a : 8,1 ; b : 9 ; c : 10,3 ; d : 11,2

| | | | | | | |
|--------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| pH | 7,5 | 8,4 | 9,5 | 9,8 | 10,5 | 11,2 |
| Surface spécifique m ² /g | 10 | 30 | 300 | 280 | 130 | 80 |

La surface spécifique du gel augmente en même temps que le pH tant que le produit final n'est pas cristallisé. L'apparition de la bayerite correspond à une diminution de l'aire spécifique et ce phénomène se poursuit parallèlement à l'avancement de la cristallisation.

24 - MORPHOLOGIE ET GRANULOMETRIE.

Afin de pas obtenir trop de fines particules, nous avons utilisé un broyage modéré : ce qui a nécessité un nombre important de cycles "tamisage - broyage" du refus du tamis de 50 μ m.

Malgré ce protocole opératoire, nous avons obtenu des particules assez fines dont le maximum de la répartition granulométrique est d'environ 5 μ m. Cette répartition n'est pas modifiée par une variation du pH final d'obtention du gel (fig 14).

25 - DECOMPOSITION THERMIQUE.

Les gels contiennent de l'eau et des impuretés volatiles. Il nous a paru intéressant d'étudier leur décomposition au moyen des méthodes thermiques d'analyse.

La finesse et la mauvaise cristallisation de certains gels ne permettent pas d'obtenir des pics nets en analyse thermique différentielle ou des paliers bien marqués en analyse thermogravimétrique.

Nous avons utilisé également une technique simple et rapide, couramment utilisée dans l'industrie, la "perte au feu".

251 - Analyse thermogravimétrique.

Pour contrôler la déshydratation d'un solide, il est nécessaire de connaître la pression de vapeur d'eau à laquelle s'effectue

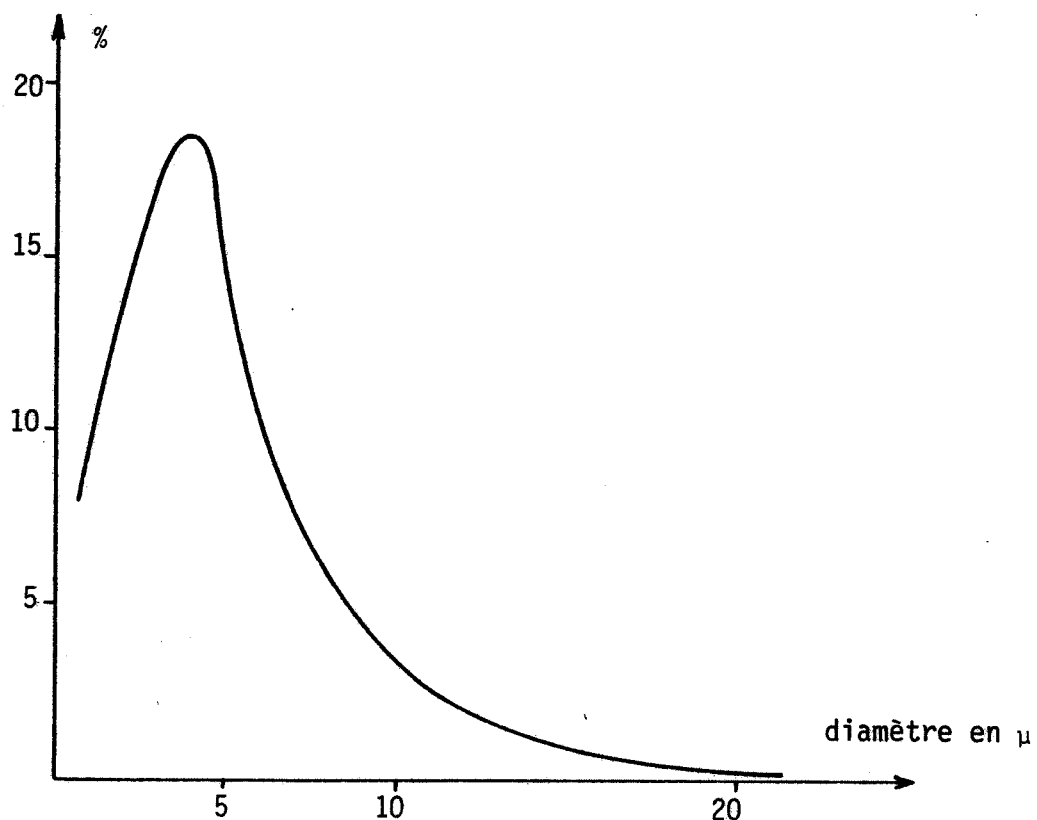
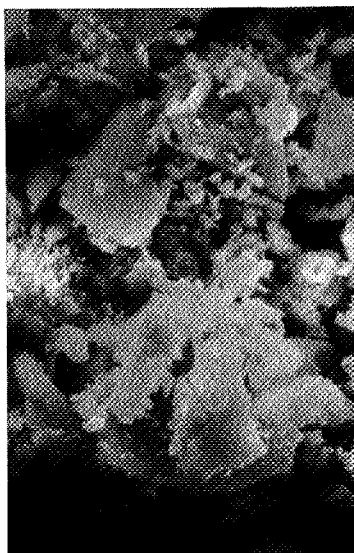


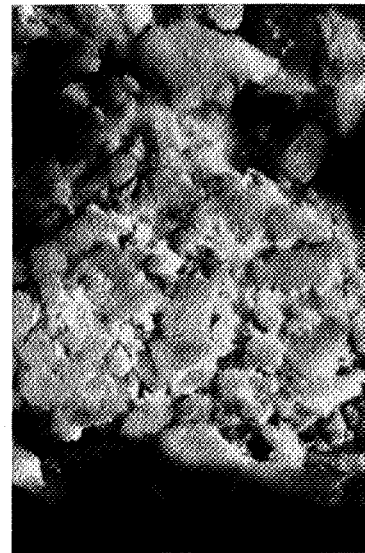
Figure 14a : Répartition granulométrique des gels d'alumine.



pH : 7,5



pH : 8,5



pH : 10,1

Figure 14b : Morphologie des gels d'alumine (x 1500)

la réaction. Aussi avons nous fixé celle-ci à 10 torrs, pression voisine de celle de l'eau contenue dans l'atmosphère.

Après son introduction dans l'appareil, le produit est dégazé sous vide primaire quelques minutes. La pression de vapeur d'eau est alors établie, mais la masse de l'échantillon n'est en général stabilisée qu'après 30 minutes. La montée linéaire en température est fixée à $2^{\circ}\text{C}/\text{mn}$.

Sur la courbe $\Delta m/m$ en fonction de la température relative au gel obtenu à pH 8,4 (fig 15, courbe 1), on observe un léger changement de pente vers 120°C .

On peut attribuer le premier changement de pente des courbes 3 et 4 (gels obtenus à pH 10,3 et 11,2) à la transformation de la bayerite en boehmite. La pseudoboehmite (courbe 2) subit une première évolution vers 150°C , tandis que la boehmite ne le fait pas avant 230°C ; ce qui confirme leur différence de comportement comme l'ont fait divers auteurs (47-84).

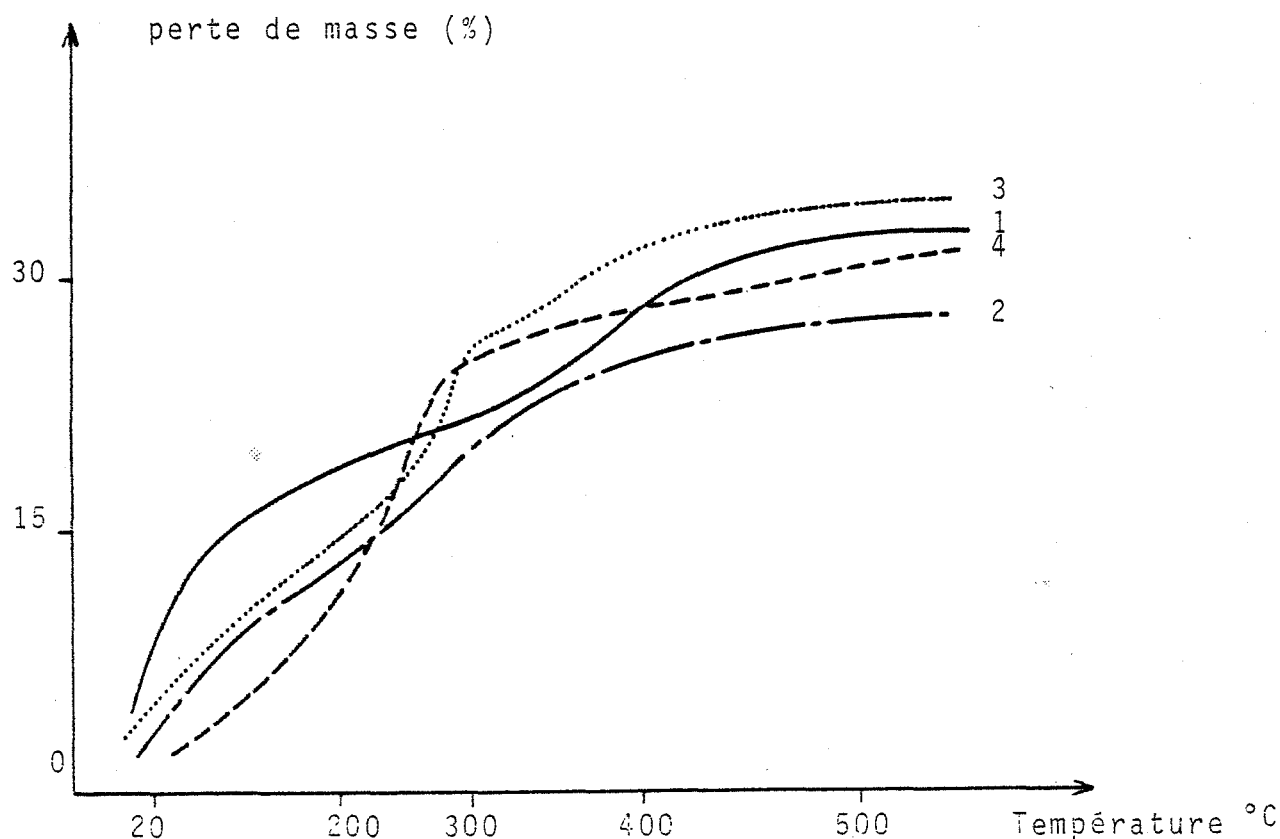


FIGURE 15 : Décomposition thermique des gels d'alumine.
 pH de fin de neutralisation :
 1 : 8,4 ; 2 : 9,5 ; 3 : 10,3 ; 4 : 11,2

La variation de la masse est due à la perte d'eau de différentes natures. Il s'agit de :

- l'eau de constitution qui est une caractéristique de la nature du gel
- l'eau adsorbée à la surface du produit qui est fonction de la pression de vapeur d'eau imposée mais aussi de la surface spécifique du solide.

Les mesures de la perte de masse ne peuvent donc à elles seules servir à définir très précisément la formulation chimique de ces gels car leur surface spécifique varie dans un rapport de 30.

252 - Analyse thermique différentielle (ATD).

L'ATD quant à elle nous fournit des renseignements complémentaires. Sur tous les diagrammes, on relève un premier pic vers 75°C correspondant au départ de l'eau adsorbée sur les produits. La pseudo-boehmite se décompose ici vers 100°C et la bayerite subit sa première transformation vers 200°C (fig 16).

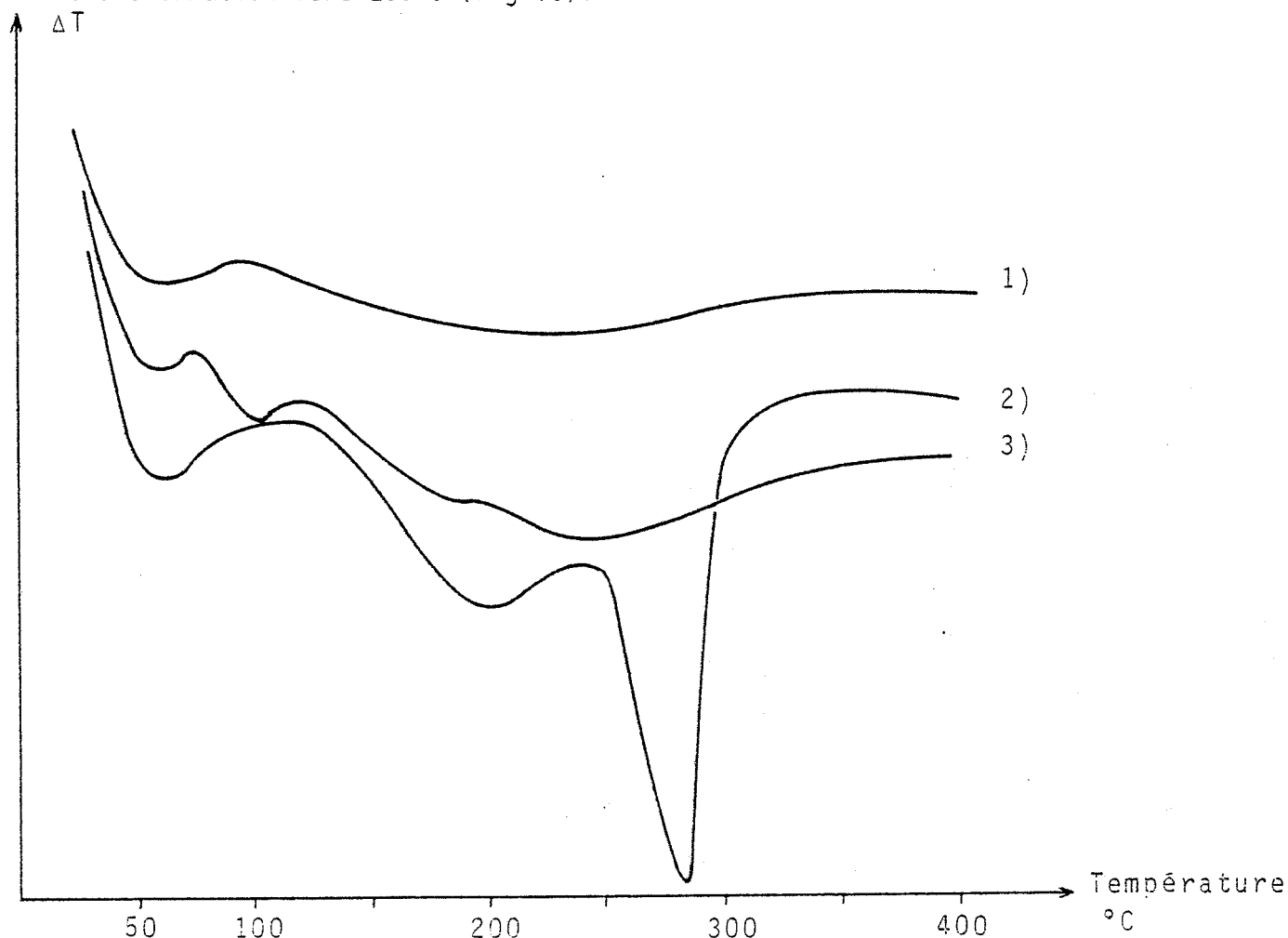


FIGURE 16 : Analyse thermique différentielle
pH de fin de neutralisation des gels
1) : 8,4 ; 2) : 9,5 ; 3 : 10,3

Ces résultats sont sensiblement différents de ceux obtenus par l'analyse thermogravimétrique. Ces divergences sont dues en partie au fait que les montées en température ne sont pas effectuées à la même vitesse et que la pression de vapeur d'eau n'est pas fixée dans le second appareillage.

253 - Perte au feu.

Cette caractérisation des solides est très utilisée dans l'industrie, malheureusement, on mesure simultanément deux facteurs ; tout d'abord la perte de masse provenant de la déshydratation mais aussi la réadsorption de certains gaz étant donné que ces mesures se font à température ambiante.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique montrent qu'entre 600 et 800°C, il n'y a plus aucune diminution de la masse des échantillons. Si on mesure une perte au feu (produit pesé à température ambiante avant et après cuisson), on observe une perte de masse pour les alumines synthétisées à des températures supérieures à 1000°C.

Pour un gel préparé à pH 7,7 il faut atteindre une température de 1300°C pour obtenir une masse stable; pour un pH de 11,1 la stabilité est atteinte à 1100°C. Cette différence est sans doute due en partie à une adsorption différente de l'eau sur l'alumine formée. On peut peut-être l'attribuer aussi à la différence de composition chimique des deux gels initiaux.

Nous avons déjà remarqué que les gels obtenus à pH peu élevé sont les plus impurs puisqu'ils contiennent jusqu'à 7 % d'ions Cl^- . Or NAUMANN (85) a montré que la décomposition de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ faisait apparaître un composé intermédiaire de la forme $\text{Al}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et que ce produit ne se décomposait pas avant 800°C. Si le gel initial ne contient plus de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, il est par contre fort possible qu'il contienne un composé $\text{Al}_2\text{Cl}_4(\text{OH})_2$, produit qui ne se décompose qu'à des températures élevées.

26 - CONCLUSION.

Le pH de fin de neutralisation a donc une grande importance sur de nombreux facteurs qui sont :

- la composition chimique du gel

- sa structure
- sa surface spécifique
- les températures auxquelles ont lieu les changements de phases des gels.

A faible pH, le produit obtenu est amorphe, mais contient beaucoup d'anions provenant du sel d'aluminium utilisé. A un pH plus élevé, le gel est cristallisé et d'une plus grande pureté.

La concentration en anions étrangers est pratiquement constante quelque soit le pH. Il faut souligner que ces ions étrangers semblent être en solution solide dans le gel puisque malgré leur concentration parfois importante, ils n'apparaissent pas sur les spectres de rayons X.

III) ALUMINES OBTENUES PAR CUISSON.

Dans la littérature, l'alumine α est décrite comme apparaissant entre 900 et 1200°C suivant la nature de l'oxyde d'aluminium hydraté initial. Seule la transformation du diaspore a lieu à des températures inférieures.

Les alumines de transition, obtenues à plus basses températures sont difficilement caractérisées : en particulier, leurs spectres de rayons X sont peu intenses et très complexes. Nous nous sommes attachés à définir avec précision l'alumine α par différentes techniques permettant notamment de détecter ses défauts.

Au cours de la synthèse des gels, la nature des réactifs utilisés varie suivant les essais. Il en est de même pour la valeur des paramètres fixés.

Pour l'étude de l'influence de chacun des facteurs nous préciserons à chaque fois la valeur des autres grandeurs.

III.1) INFLUENCE DU PH DE FIN DE NEUTRALISATION.

- Réactifs : $AlCl_3$, $6H_2O$ et NH_4OH
- Cuisson : 5 h sous azote.

Pour un gel préparé à pH 7,7 la forme α apparaît dès 800°C et la conversion est totale à 900°C. Par chauffage, l'organisation des atomes conduisant à l'état stable de l'alumine est facilitée par le fait qu'ils n'ont pas à subir de réarrangement à partir d'un état déjà cristallisé très différent de l'état final.

Lorsque l'on élève le pH, la transformation en alumine α se fait plus difficilement. Pour un gel préparé à pH 8,4, le taux de conversion en alumine α n'est que de 30 % à 1000°C. Le produit contient aussi environ 40 % d'alumine θ et le reste se présente sous une forme mal cristallisée désignée alumine γ ou η (86-87).

Lorsque le gel est préparé à pH 9,5, le produit obtenu par cuisson à 1000°C contient peu d'alumine α et il est constitué principalement d'alumine θ comme l'indique le tableau ci-dessous.

| pH | Température de cuisson | Phases présentes dans l'alumine |
|------|------------------------|-----------------------------------------------|
| 7,4 | 800 | 40 % α + 60 % γ |
| | 1000 | α |
| | 1300 | α |
| 8,4 | 800 | γ |
| | 1000 | 40 % θ + 30 % α + 30 % γ |
| | 1300 | α |
| 9 | 800 | γ |
| | 1000 | 20 % α + 20 % γ + 60 % θ |
| | 1300 | α |
| 9,5 | 800 | γ |
| | 1000 | 98 % θ + 1% α |
| | 1300 | α |
| 10,5 | 800 | γ |
| | 1000 | 95 % θ + 4 % α |
| | 1300 | α |

Pour tous les gels, l'alumine obtenue à haute température est la phase α , mais la nature des produits intermédiaires est variable en fonction du pH. L'alumine θ n'apparaît pas si le gel initial est amorphe.

Les gels d'alumines semblent se déshydrater suivant au moins deux chemins réactionnels qui sont :

- gel amorphe $\rightarrow \gamma \rightarrow \alpha$ (800°C)
- gel cristallisé $\rightarrow \gamma \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$

III.2) INFLUENCE DES CONDITIONS DE CUISSON.

Nous avons étudié l'influence des paramètres suivants :

- la nature de la phase gazeuse présente durant la cuisson
- la température de traitement
- la durée.

Les réactifs utilisés pour étudier l'influence des conditions de cuisson sont $AlCl_3$, $6H_2O$ et NH_4OH .

21 - INFLUENCE DE LA NATURE DE LA PHASE GAZEUSE.

- pH de fin de neutralisation : 8,4
- masse de gel : 0,5 g
- introduction brusque dans le four porté à 1555°C
- produit trempé à l'air après 3 h de cuisson.

Suivant la nature du gaz présent durant la cuisson, le thermogramme d'EETS présente des pics situés à des températures très différentes.

Lorsque le produit est obtenu par cuisson dans l'air, on n'observe qu'un pic situé à 570°C et qui représente environ 10^6 impulsions (fig 17).

Lorsque l'alumine est obtenue en milieu légèrement réducteur (air contenant 15 ppm d'hydrogène) le thermogramme présente toujours un seul pic, mais situé à 500°C. Son intensité est également modifiée puisque l'on ne recueille plus que $3 \cdot 10^5$ impulsions.

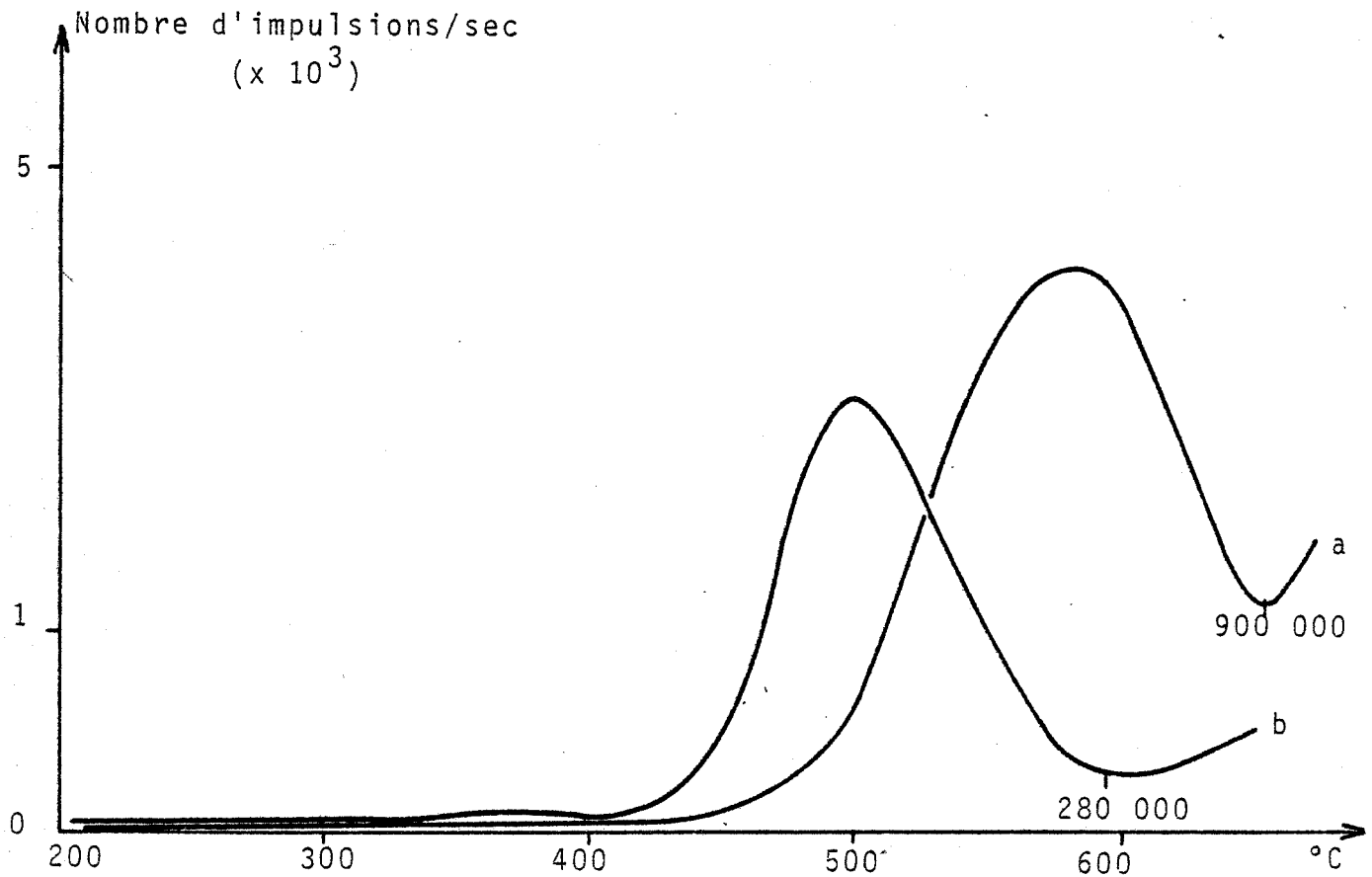


FIGURE 17 : Influence de la nature de la phase gazeuse
a : air ; b : air + 15 ppm H₂

On constate donc que la nature de l'atmosphère gazeuse a une grande influence non seulement sur l'intensité des pics d'EETS mais aussi qu'elle modifie considérablement la position de ces pics et donc la nature des défauts de l'alumine.

22 - INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.

La température d'obtention de l'alumine fixe bien évidemment la phase du produit final, mais elle influence également ses défauts que nous étudions ici par TL et EETS.

221 - Thermoluminescence.

- pH de fin de neutralisation du gel : 9
- montée en température : 20°C/min
- durée de cuisson : 3 h
- nature de la phase gazeuse : air
- refroidissement naturel du four.

Les thermogrammes obtenus présentent tous deux pics situés respectivement à 230 et 320 K. L'intensité de ces deux pics augmente avec la température de cuisson de l'alumine et leurs surfaces restent dans le même rapport (fig 18).

Il faut noter que l'intensité de ces pics évolue comme la teneur en alumine α des produits.

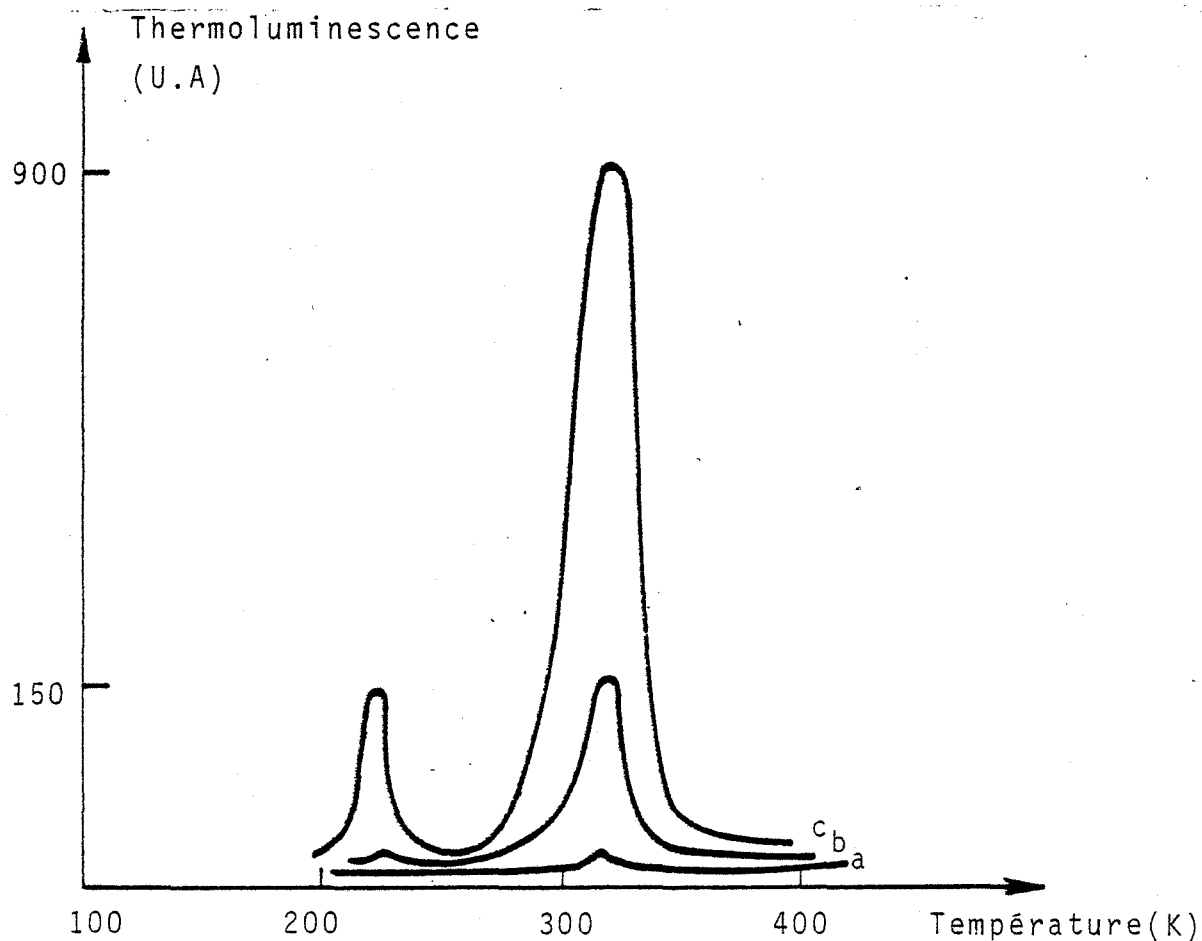


Figure 18 : Influence de la température de cuisson
a : 800°C ; b : 900°C ; c : 1000°C

222 - Emission exoélectronique thermostimulée.

- pH de fin de neutralisation du gel : 8,5
- masse de gel : 0,5 g
- introduction brusque dans le four porté à la température voulue
- produit trempé à l'air après 3 h de cuisson.

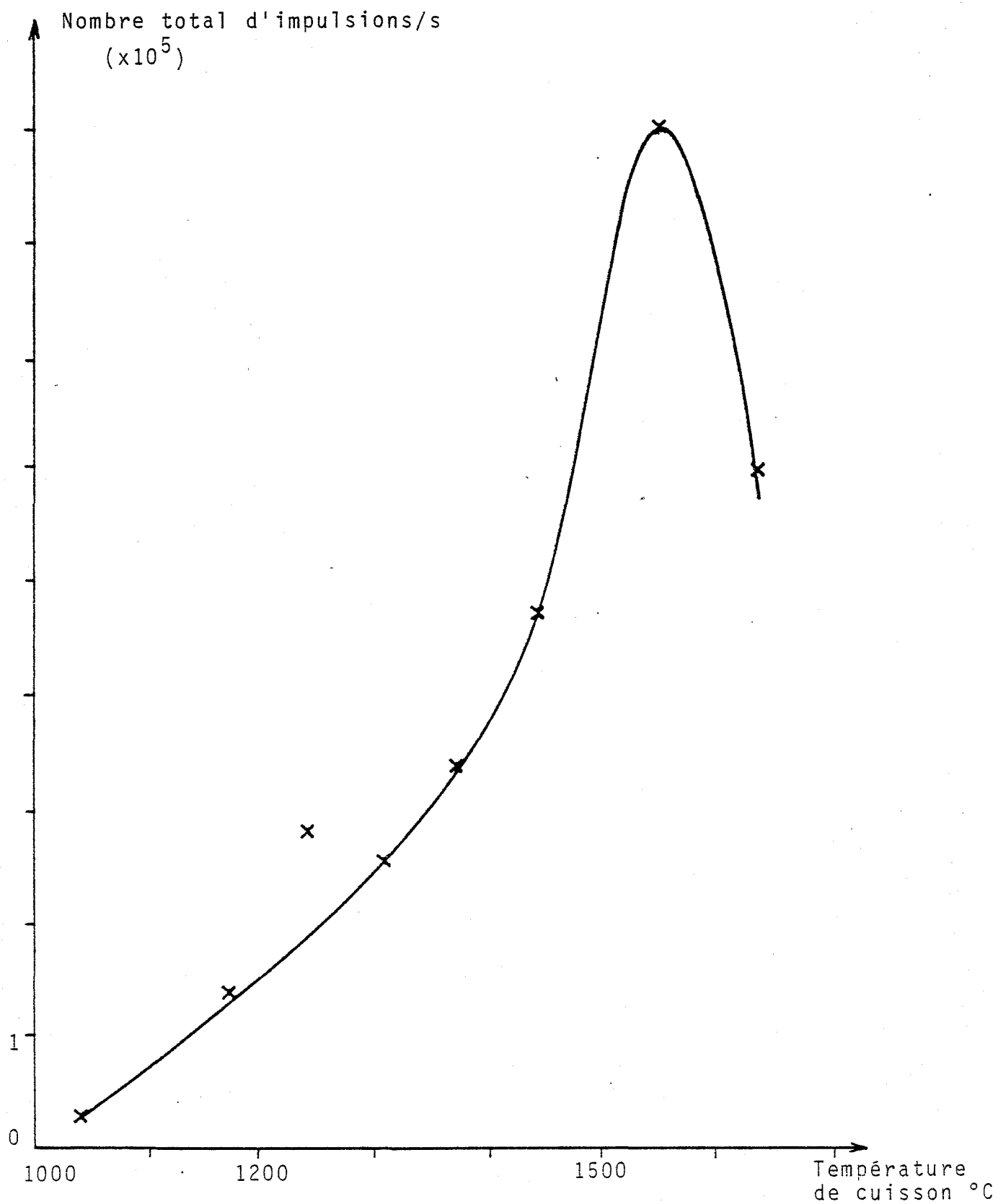


Figure 19 : Influence de la température de cuisson sur l'E.E.T.S. de l'alumine α

Il faut noter que pour les gels d'alumine ainsi que les aluminés de transition, on n'observe aucun signal d'EETS. Ces aluminés α ont été synthétisées par cuisson dans l'air et leur spectre EETS présente donc un seul pic situé à 570°C.

On constate qu'en fonction de la température de cuisson, la surface du pic principal évolue de façon notable (fig 19).

Pour des températures inférieures à 1550°C on observe comme pour la TL, une augmentation de la surface du pic avec la température de cuisson de l'alumine.

Le nombre de défauts augmente durant cette période. Cependant il faut noter que l'alumine obtenue par cuisson à 1710°C a un pic d'EETS plus faible que celui de l'alumine obtenue à 1620°C. Il aurait été intéressant de poursuivre cette étude, mais des difficultés techniques notamment au niveau du four et du creuset ne nous ont pas permis de travailler à plus haute température.

La courbe Emission Exoélectronique en fonction de la température de cuisson possède un maximum. On remarque que ce phénomène a déjà été observé pour d'autres produits obtenus par déshydratation d'un solide (cf anhydrite).

Une augmentation de la température de palier provoque également la modification de deux autres facteurs :

- augmentation de la vitesse de déshydratation du produit lors de la brusque introduction du gel dans le four
- amélioration de l'efficacité de la trempe à l'air.

On peut formuler les remarques suivantes :

- le nombre de défauts créés n'est pas seulement lié à la température. En effet la courbe EETS en fonction de la température décroît après 1600°C.
- la partie ascendante de cette courbe semble plutôt liée au départ de l'eau ou des impuretés contenues dans le gel initial.

- la partie descendante semble due, comme pour l'anhydrite à un frittage des grains d'alumine provoquant ainsi la consommation de défauts déjà créés.
- il faut souligner également le rôle important de la trempe des solides qui fixe à température ambiante les défauts de ces alumines.

223 - Granulométrie et morphologie des grains d'alumine.

Les mesures de la granulométrie effectuées avec le modèle "Log Normal" (voir annexe) montrent que le coefficient X caractéristique de la dimension moyenne des particules, est croissant avec la température tandis que le coefficient N garde une valeur constante, proche de 3 (fig 20).

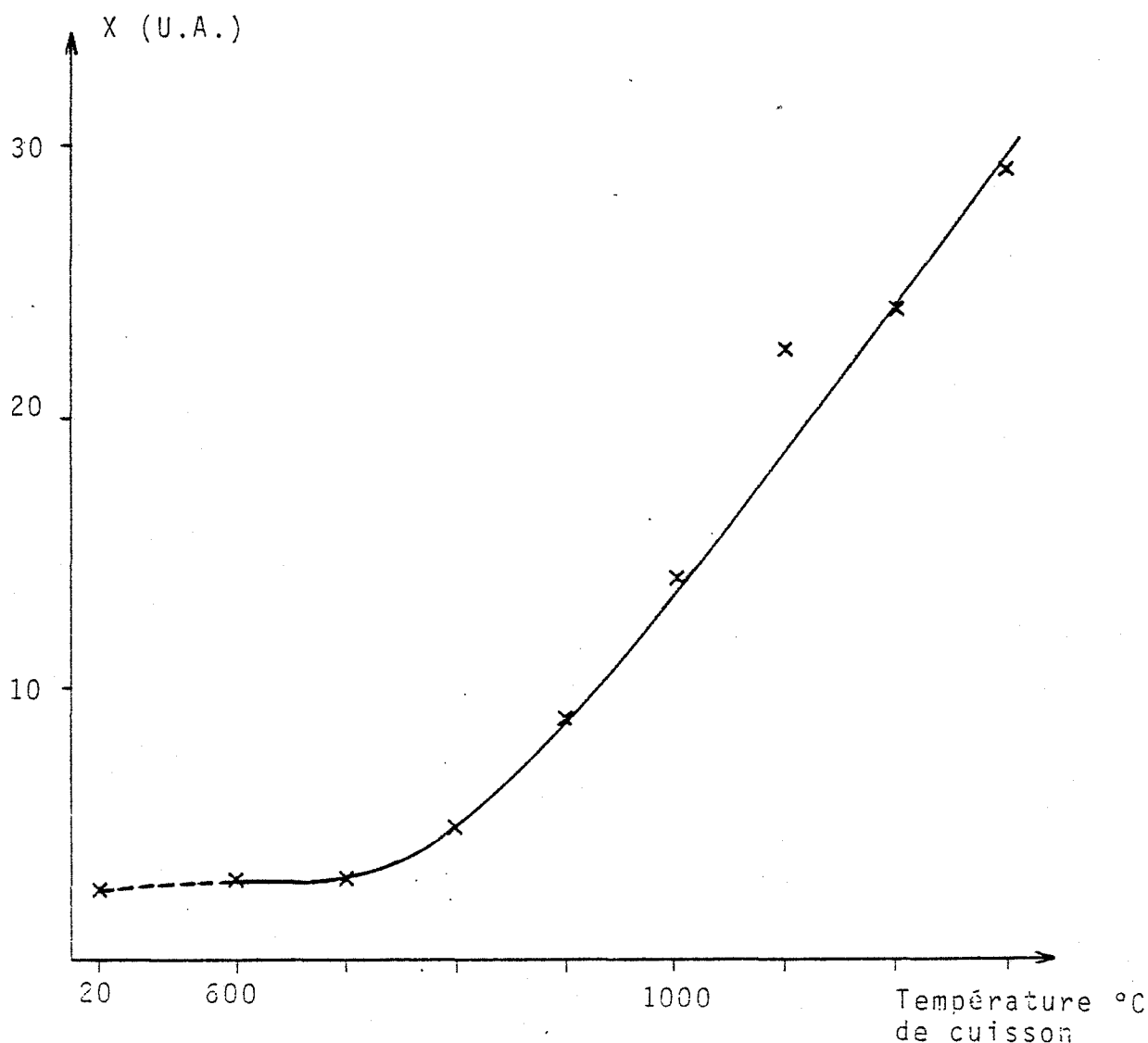
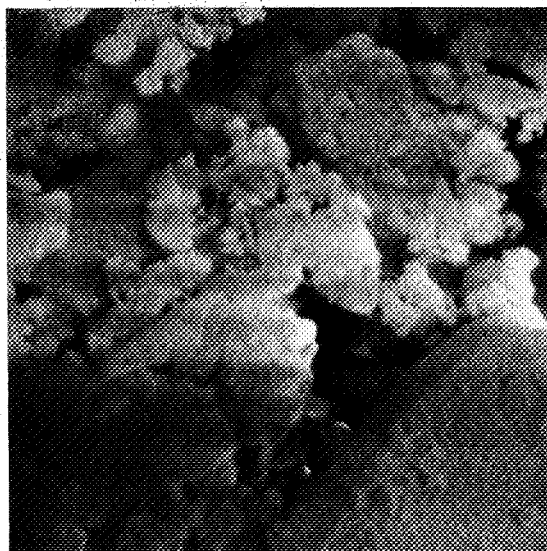
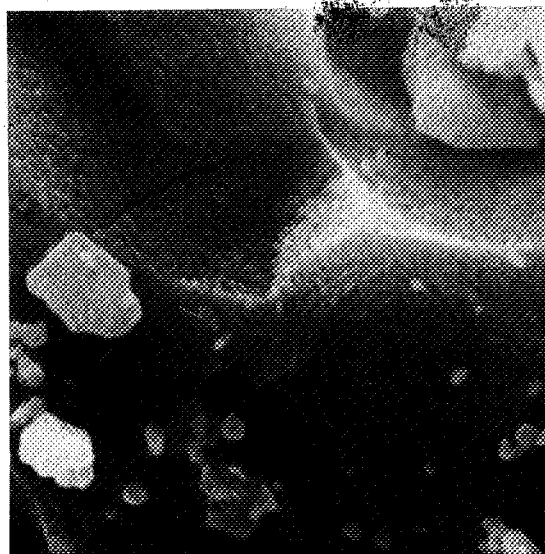


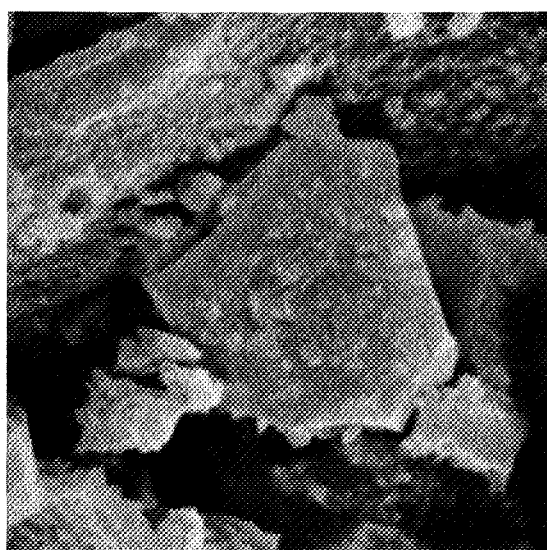
FIGURE 20 : Evolution de la granulométrie en fonction de la température de cuisson.



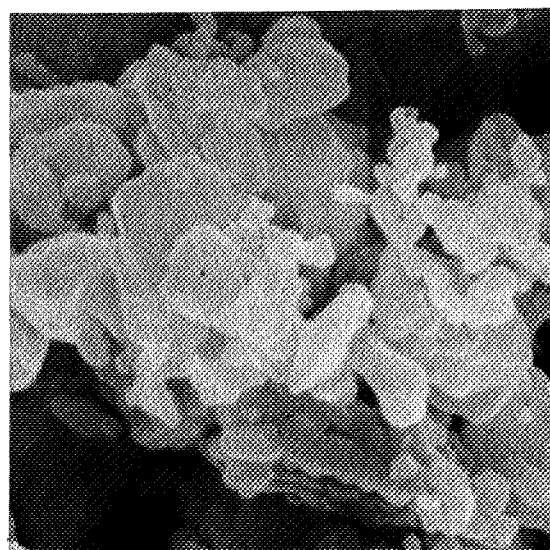
Température d'obtention : 900°C 1 μm



Température d'obtention : 1000°C 1 μm



Température d'obtention : 1100°C 1 μm



Température d'obtention : 1300°C 1 μm

Figure 21. - Influence de la température de cuisson sur la morphologie de l'alumine.

La taille moyenne des grains d'alumine cuite à 800°C est, déjà supérieure à celle des grains du gel. Dès cette température, on observe donc un frittage des grains et ce phénomène s'accroît avec la température.

Ceci semble être confirmé par les photographies de microscopie électronique à balayage (fig 21). Dès 900°C la surface des grains se présente sous des formes moins anguleuses que celles des gels. A partir de 1000°C, on note la présence de "cicatrices" laissées par le départ de l'eau et des impuretés du gel d'alumine.

Lorsqu'on élève encore la température de déshydratation, l'allure des surfaces se modifie. En effet, on n'observe plus ces surfaces très plates, mais des amas de particules aux formes très arrondies.

23 - DUREE DE LA CUISSON.

231 - EETS.

- *pH de fin de neutralisation du gel : 7,8*
- *masse de gel : 0,5 g*
- *introduction brusque dans le four porté à la température choisie (1555°C ou 1665°C)*
- *produit trempé à la fin de la cuisson.*

Ces alumines ont été cuites en milieu réducteur et les thermogrammes EETS ne révèlent qu'un seul type de défauts caractérisé par un pic situé à 500°C.

La surface de ce pic tracée en fonction de la durée de la cuisson, montre un maximum pour une durée de cuisson de 1 h environ (fig 22). Les températures ont été choisies pour que l'alumine obtenue même après des paliers de durée assez courte (5 mn) soit de l'alumine α sans traces d'aucune autre phase.

Le maximum de cette courbe, relevé pour des durées de cuisson de 1 h environ, semble indiquer que les phénomènes mis en jeu sont liés à une diffusion dans la masse du grain.

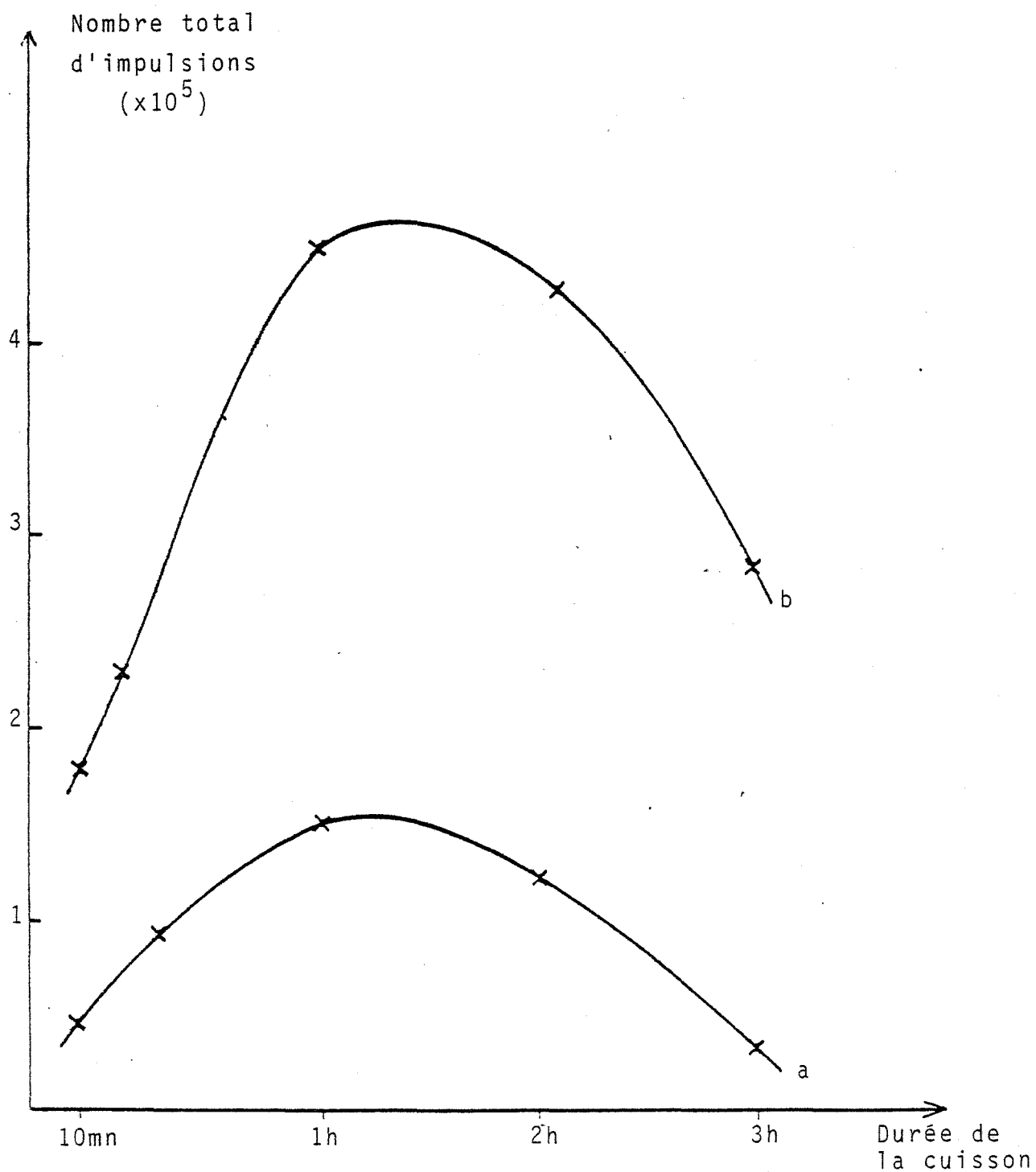


Figure 22 : Influence de la durée de la cuisson sur l'E.E.T.S
Température de cuisson a : 1555°C ; b : 1665°C

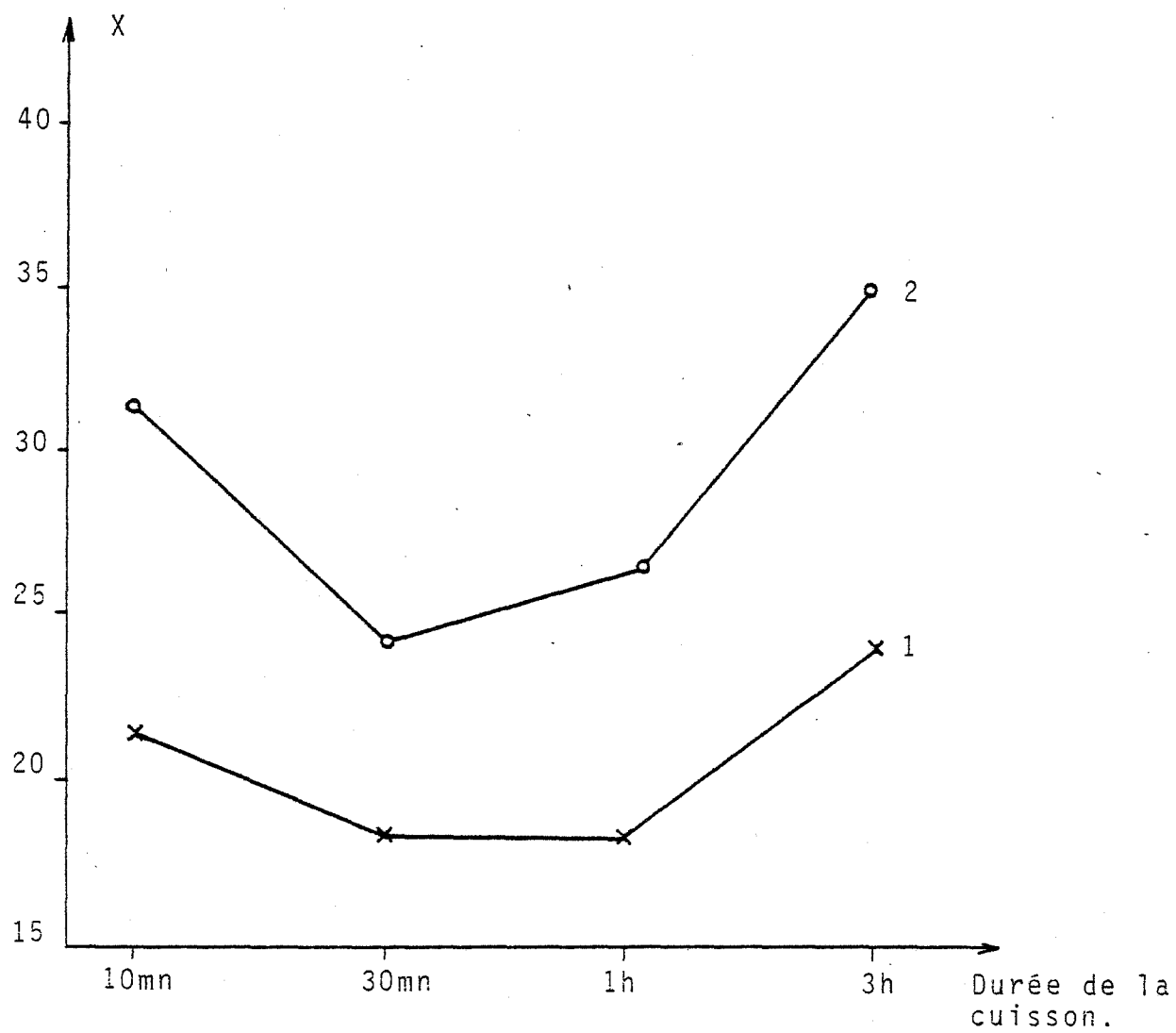
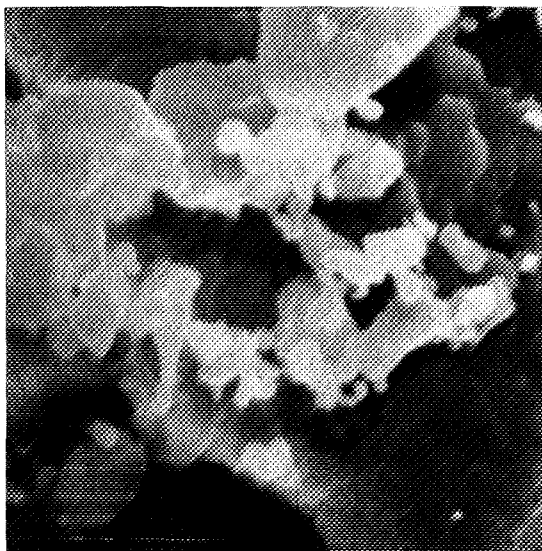
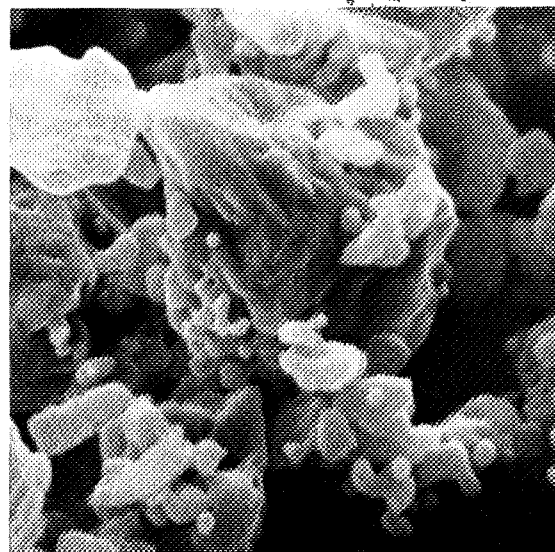


FIGURE 23 : Evolution de la granulométrie
avec la durée de la cuisson

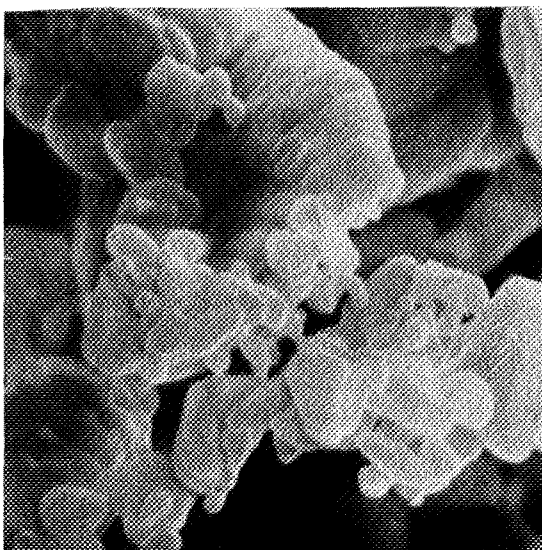
Température de cuisson 1 : 1555°C
 2 : 1665°C



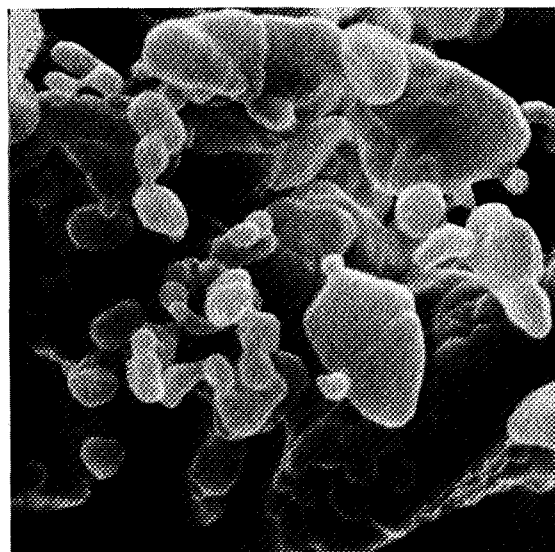
Durée de la cuisson : 10 mn
 1 μm



Durée de la cuisson : 30 mn
 1 μm



Durée de la cuisson : 60 mn
 1 μm



Durée de la cuisson : 180 mn
 1 μm

Figure 24. - Influence de la durée de la cuisson sur la morphologie de l'alumine.

On peut formuler différentes hypothèses pour expliquer la variation du nombre des défauts avec la durée du palier de traitement :

- le départ de l'eau de constitution du gel et des impuretés volatiles peut avoir une cinétique assez lente.
- le pic d'EETS (500°C) étant lié à la présence d'hydrogène lors de la cuisson, on peut supposer que l'augmentation du nombre des défauts provient de la diffusion de l'hydrogène dans les grains d'alumine.
- enfin la diminution du nombre de défauts semble liée au frittage des grains du solide. Ce réarrangement provoque la consommation des défauts.

Il faut cependant remarquer que la première hypothèse formulée semble peu probable puisque des essais thermogravimétriques effectués à des températures légèrement inférieures à celles de ces cuissons (1400°C) montrent que la perte de masse de l'échantillon n'est observée que durant les premières minutes de chauffage.

232 - Granulométrie et morphologie des grains.

La mesure du coefficient X du modèle "Log Normal" en fonction de la durée du traitement montre que la courbe obtenue passe par un minimum (fig 23).

Cependant en microscopie électronique à balayage, on n'observe aucune évolution vraiment significative de la taille des particules.

Le produit traité 1 h à 1555°C présente des amas constitués par la superposition de différents grains de forme aciculaire. Lorsque l'on augmente la durée du traitement la forme de ces amas se modifie et l'on observe alors des particules de plus en plus sphériques (fig 24).

III.3) INFLUENCE DE LA NATURE DES REACTIFS.

Dans les conditions de synthèse décrites précédemment, la nature des impuretés présentes dans le gel a peu d'influence sur sa structure. Il en est de même pour les températures de changements de phases des aluminés.

Par contre, elle a une grande importance sur la nature et le nombre des défauts de l'alumine déshydratée. Les gels d'alumine sont synthétisés par voie aqueuse et contiennent donc comme impuretés principales :

- l'anion du sel d'aluminium utilisé
- le cation associé à la base ayant servi à la neutralisation.

Dans les paragraphes précédents, nous avons utilisé des gels préparés à partir de chlorure d'aluminium et d'ammoniaque. Nous allons maintenant étudier l'influence de la nature des anions et cations étrangers aux constituants de l'alumine.

31 - INFLUENCE DE LA NATURE DE L'ANION DU SEL D'ALUMINIUM.

- gel préparé à partir de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ et NH_4OH
- pH de fin de neutralisation : 7,9
- montée en température : $20^\circ C/mn$
- atmosphère gazeuse : air
- trempe du solide et du creuset à température ambiante

Le diffractogramme de rayons X du produit obtenu à $700^\circ C$ ne révèle pas la présence d'alumine α . Le produit cuit à $800^\circ C$, en contient environ 40 % et la transformation est totale à $900^\circ C$.

311 - Etude par thermoluminescence.

a) *Influence de la température de cuisson*

Au cours de notre travail, nous avons obtenu deux types de courbe (fig 25). Tant que l'alumine obtenue n'est pas entièrement sous forme d'alumine α , les courbes présentent un pic situé vers 300 K (pic I). Lorsque la transformation est totale, le pic se situe à 280 K (pic II).

Ce pic II s'atténue très rapidement et n'existe pratiquement plus pour une alumine cuite à $1100^\circ C$.

Si l'on compare ces résultats avec ceux obtenus à partir d'un gel préparé par $AlCl_3 + NH_4OH$ (voir paragraphe 221), on remarque deux différences :

- les pics dus à l'alumine α sont très différents (un seul pic situé à 280 K avec le nitrate et deux pics situés respectivement à 230 et 320 K avec le chlorure)

- pour les alumines synthétisées avec du chlorure d'aluminium, on ne trouve pas de signal provenant de l'alumine de transition alors qu'avec ce gel, il existe un pic important à 300 K.

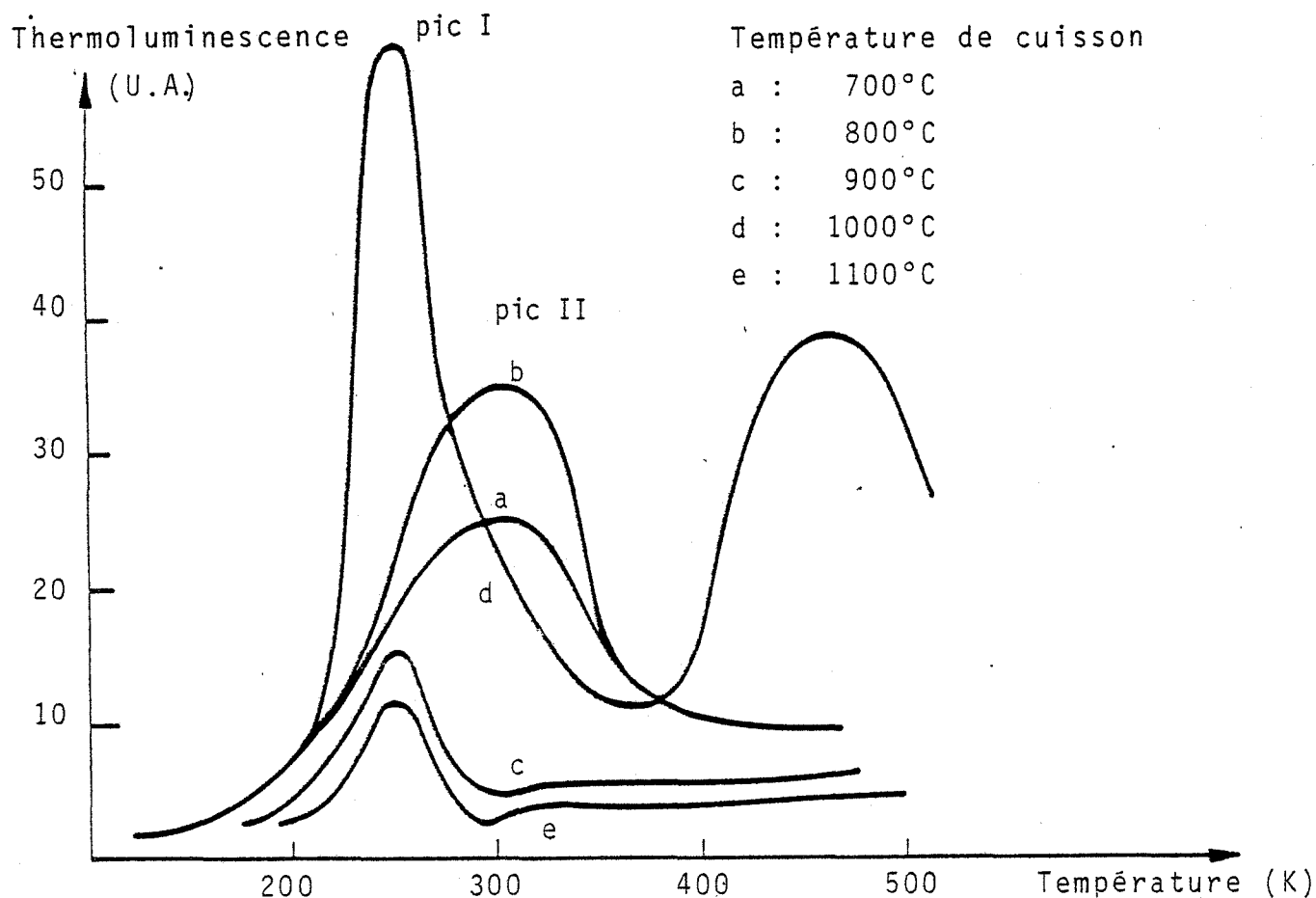


Figure 25 : Influence de la température de cuisson.

b) Influence de la grosseur des grains et du temps de lavage du gel

Le broyage des gels n'a aucune influence sur le signal de thermoluminescence des alumines obtenues après cuisson bien que la dimension des grains d'alumine soit très différente dans les deux cas.

On constate sur la figure 26 qu'une augmentation de la durée de lavage du gel provoque une diminution du nombre des défauts de l'alumine α obtenue à 1000°C.

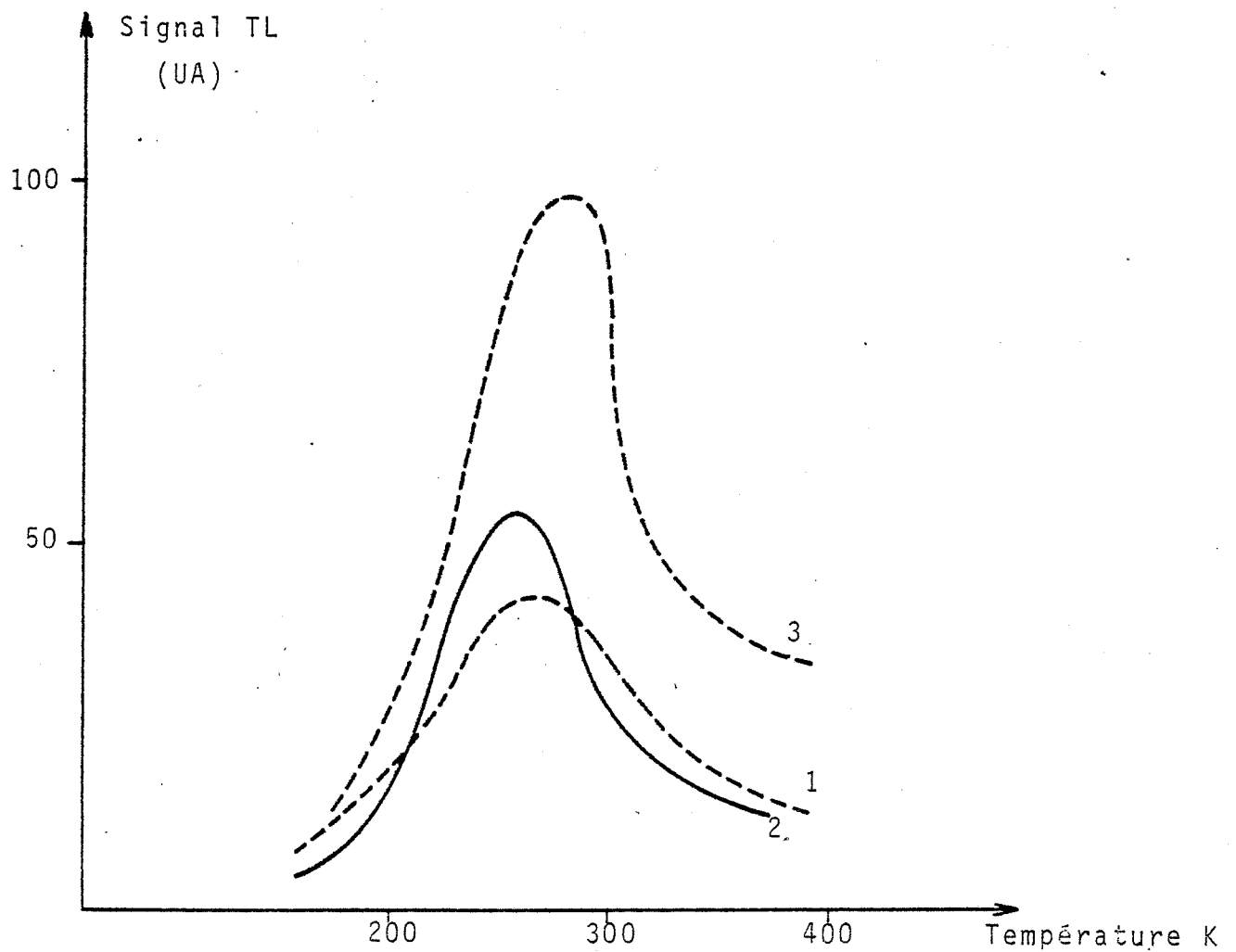


FIGURE 26

: Influence du temps de lavage du gel sur la thermoluminescence de l'alumine obtenue à 1000°C.

Durée du lavage : 1) 48 h ; 2) 24 h ; 3) 7 h

Par contre on n'observe pas de modification de la position du pic de TL et la nature des défauts reste donc inchangée.

L'influence du temps de lavage du gel peut se manifester de deux façons :

- soit il fait disparaître les défauts intrinsèques du gel et ces perturbations agissent sur les défauts de l'alumine obtenue à 1000°C
- soit, en augmentant la pureté du gel initial, il évite la formation de défauts extrinsèques dans l'alumine α .

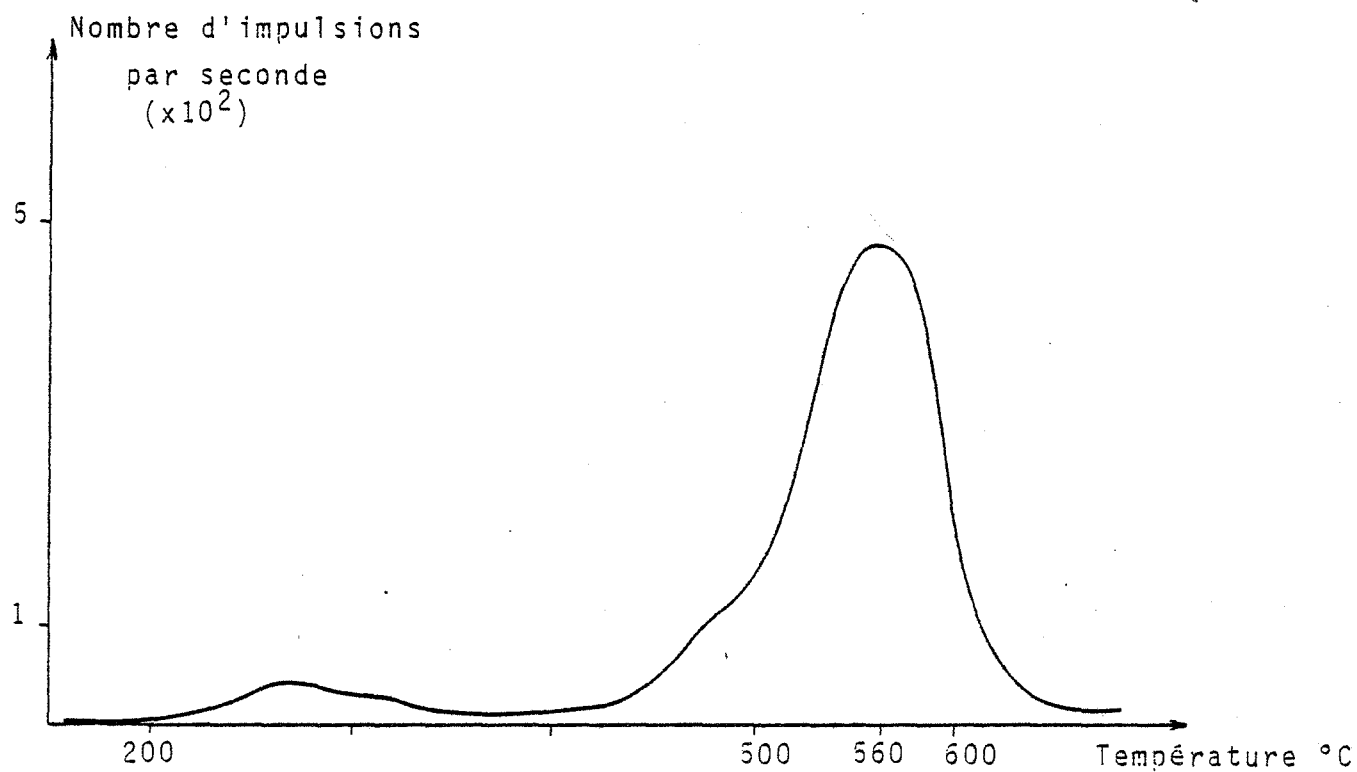


FIGURE 27 : Thermogramme d'EETS.

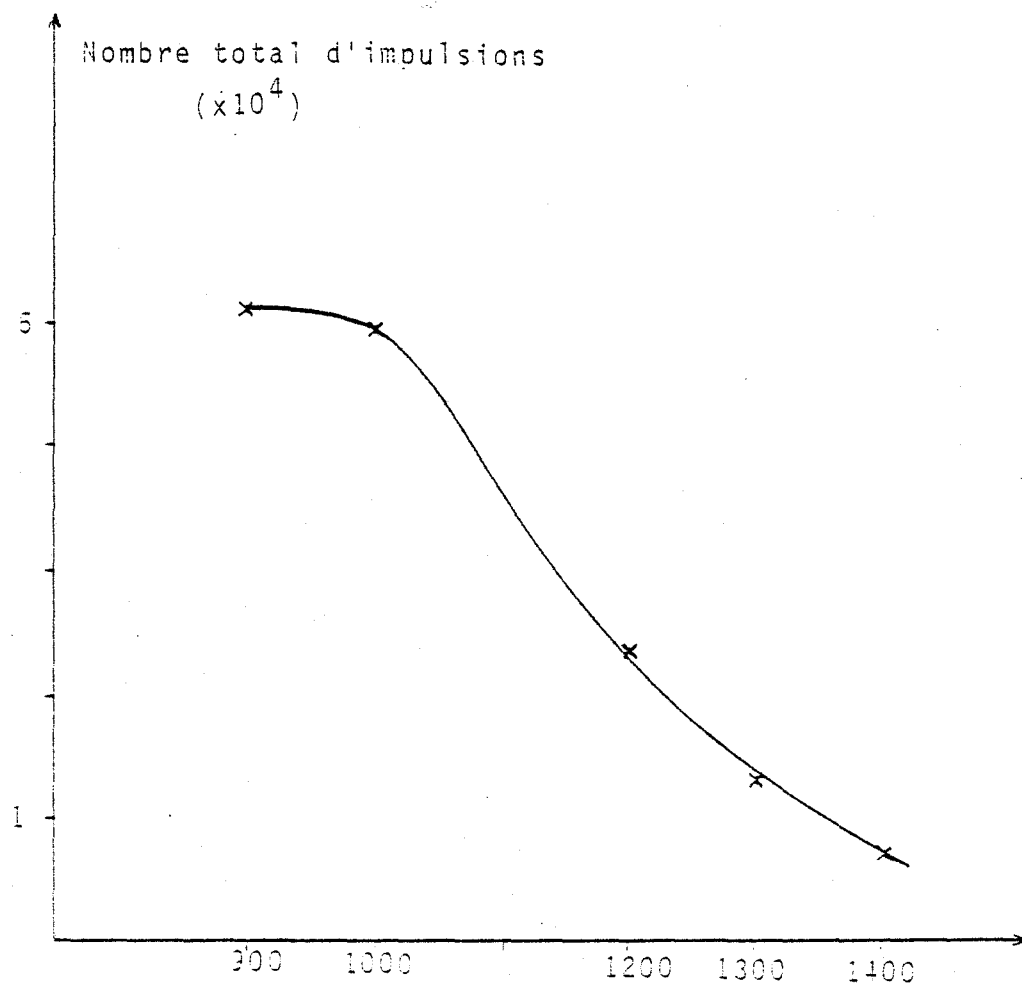


FIGURE 28 : Influence de la température de cuisson sur l'EETS.

La première hypothèse est cependant peu probable puisque le temps de lavage du gel n'intervient pas sur son état de cristallisation et que le réseau cristallin subit des modifications importantes jusqu'à sa transformation en alumine α .

312 - Caractérisation des défauts par EETS.

a) Influence de la température de cuisson

Le thermogramme obtenu par mesure de l'EETS ne révèle qu'un pic (fig 27). Ce dernier se situe à une température de 560°C, tandis que pour un gel préparé à partir de chlorure d'aluminium, le pic est observé à une température très légèrement supérieure (570°C).

Par contre, l'évolution de la surface de ce pic avec la température de cuisson de l'alumine est très différente. Lorsque l'on substitue les ions Cl^- par des ions NO_3^- , la courbe obtenue ne possède plus de maximum mais décroît régulièrement (fig 28). Dans ce cas, le nombre des défauts détectés est maximal dès l'obtention d'alumine α pure.

De plus, l'intensité maximum est nettement plus faible que celle observée pour une alumine issue d'un gel préparé à partir de chlorure (1/18^{ème}).

b) Influence de la grosseur des grains et du temps de lavage

Comme pour la TL, la taille des grains d'alumine α ne joue pas sur l'intensité du signal d'EETS : si l'on ne broie pas le gel d'alumine, le signal reste inchangé (on verra que l'effet du broyage après cuisson est très différent).

Contrairement à la TL, le temps de lavage du gel dans le soxhlet n'a que peu d'influence sur le signal d'EETS : une augmentation de la durée du traitement ne provoque pratiquement pas d'affaiblissement du signal. On peut en conclure que les défauts mis en évidence par EETS ne sont pas les mêmes que ceux révélés par la TL.

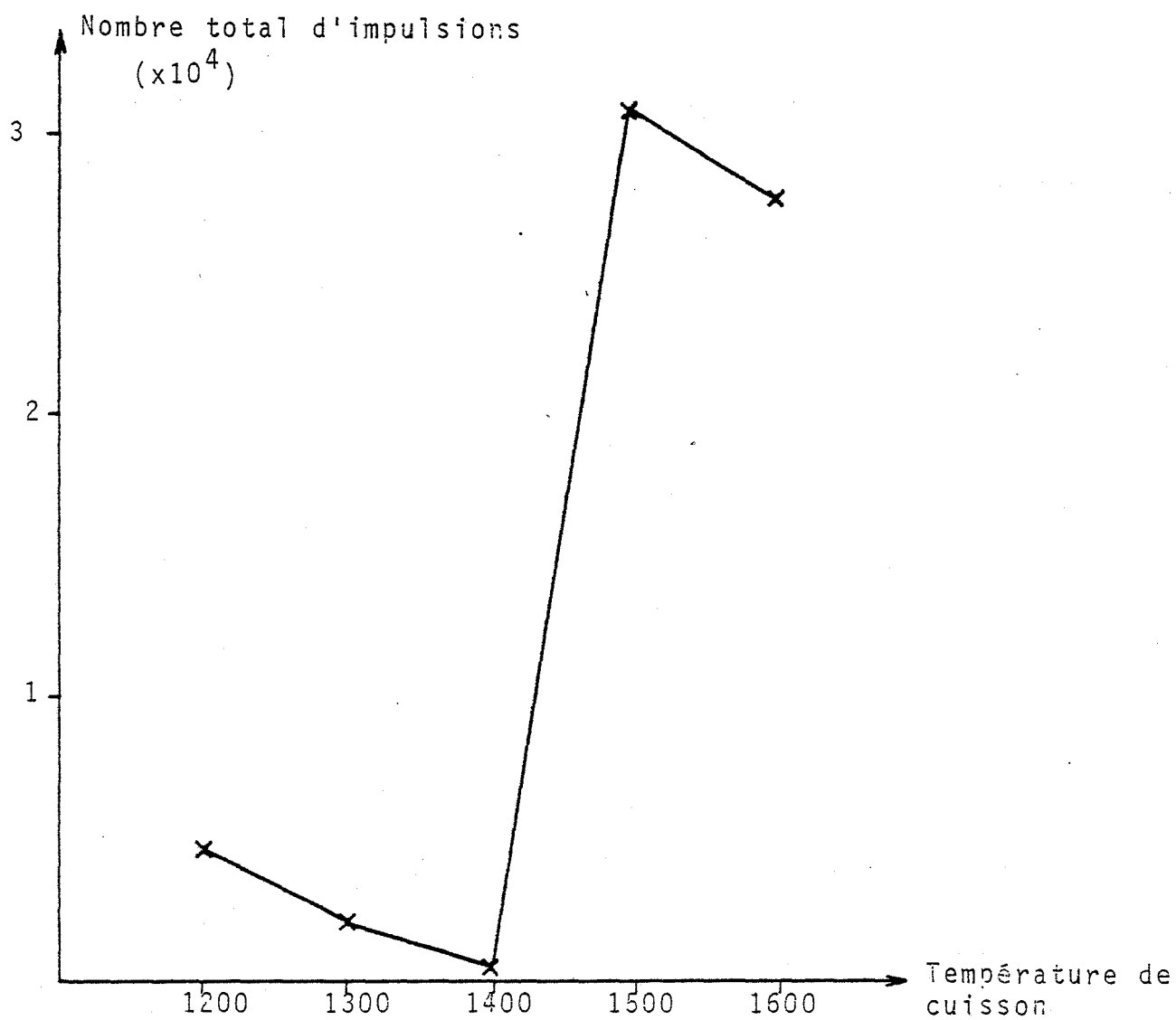


FIGURE 30 : Influence de la température de cuisson
sur l'EETS

32 - INFLUENCE DE LA NATURE DU CATION ASSOCIE A LA BASE
AYANT SERVI A LA NEUTRALISATION.

- gel préparé à partir de $AlCl_3$ et NaOH
- pH de fin de neutralisation : 7,6
- masse de gel : 0,5 g
- introduction brusque dans le four porté à la température désirée
- atmosphère gazeuse : air
- produit trempé à température ambiante après 3 h de cuisson.

Les spectres d'EETS présentent 2 pics respectivement situés à 470 et 540°C et le bruit de fond "thermoionique" de l'alumine est important et commence dès 600°C (fig 29).

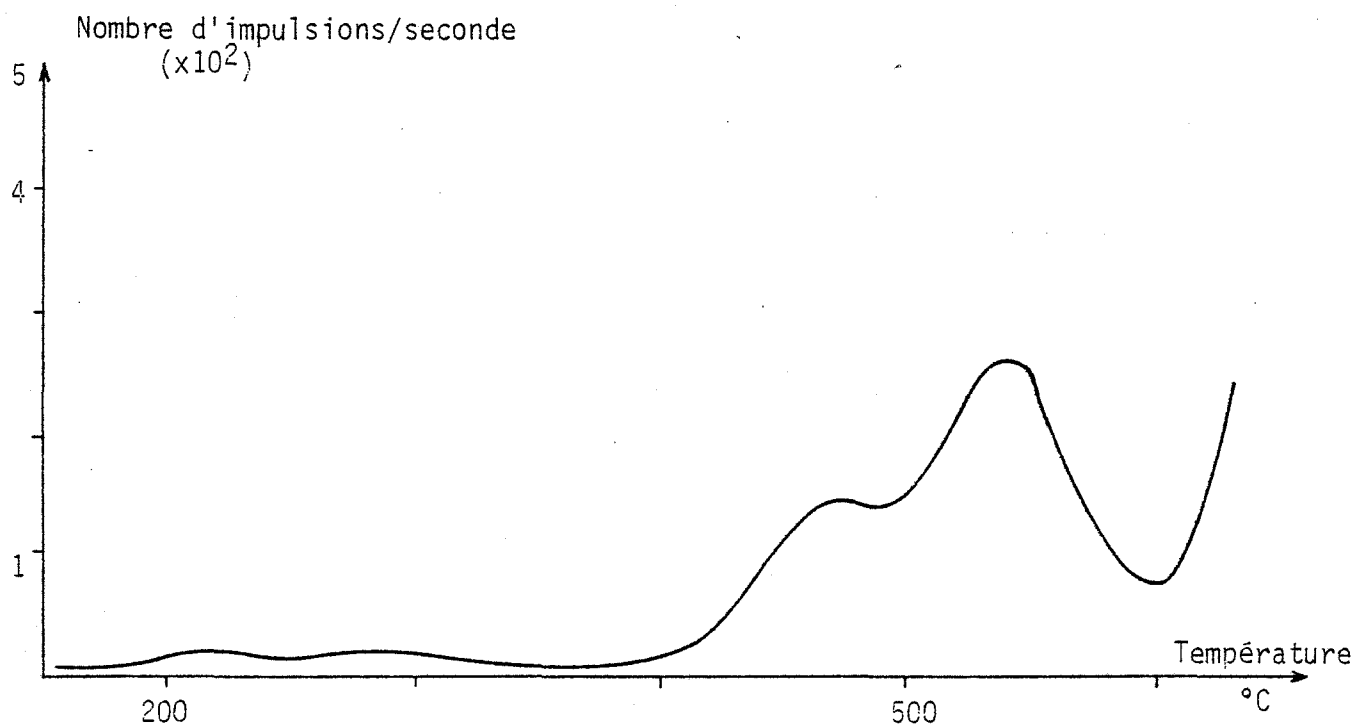


FIGURE 29: Thermogramme d'émission exoélectronique

La surface totale de ces deux pics a été tracée en fonction de la température de cuisson du gel (fig 30). L'intensité du signal ne devient vraiment significative que pour les alumines cuites à une température supérieure à 1500°C.

On remarque que le signal est très atténué par rapport à celui des alumines obtenues à partir des gels contenant des ions NH_4^+ .

Remarques : 1°) Le gel initial contient toujours beaucoup d'ions chlorure (7 %) ainsi que des ions sodium (plus de 1 %). Ce cation, contrairement à NH_4^+ , doit rester en proportion notable dans le solide puisqu'il ne forme pas de composés volatils avec les autres constituants du gel dans ce domaine de température.

2°) A partir de 1500°C , on peut former un autre composé : l'alumine B, de formule probable $11 \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{Na}_2\text{O}$ (55-88).

33 - CONCLUSION.

La caractérisation des alumines par leur thermogrammes de TL nous fournit des renseignements importants sur la nature des défauts de l'alumine. Elle permet de mettre en évidence les défauts extrinsèques de l'alumine qui proviennent du gel.

La position des pics varie avec la nature des produits de départ et la phase étudiée, tandis que leur intensité est fonction de la température de cuisson de l'alumine.

L'EETS nous donne d'autres renseignements sur les défauts des alumines. La position des pics et donc la nature des défauts varient avec les constituants initiaux. L'intensité ne semble pas être fonction du temps de lavage du gel. Par contre, la nature des défauts varie avec :

- la nature de l'atmosphère gazeuse
- la nature des constituants du gel.

La température de cuisson de l'alumine joue un rôle très important sur le nombre des défauts que l'on met en évidence par EETS. L'évolution des courbes représentant l'intensité du pic d'EETS en fonction de la température de cuisson de l'alumine est très différente suivant la nature des constituants initiaux :

- elle est continûment décroissante avec les ions (NO_3^- et NH_4^+)
- elle passe par un maximum avec les ions (Cl^- et NH_4^+)

- elle passe par un maximum avec les ions (Cl^- et Na^+), mais les signaux recueillis sont très faibles.

Il n'a pas été possible de mettre en évidence une relation simple entre l'évolution de cette courbe et la taille des différents ions étrangers au réseau de l'alumine.

On peut cependant faire l'hypothèse suivante : les défauts mis en évidence par cette technique sont liés à la migration des impuretés vers l'extérieur. La surface des grains ainsi perturbés permet ensuite l'adsorption ou même la diffusion dans le grain de certaines molécules contenues dans la phase gazeuse.

III.4) INFLUENCE D'AUTRES PARAMETRES SUR L'EETS.

41 - INFLUENCE DE LA NATURE DU LIQUIDE AYANT SERVI A LA PREPARATION DES ECHANTILLONS.

Nous avons vu (chapitre I) que l'on utilisait l'acétone pour déposer le matériau à étudier sur une coupelle. On peut se demander si la nature de ce solvant n'intervient pas sur le signal d'EETS.

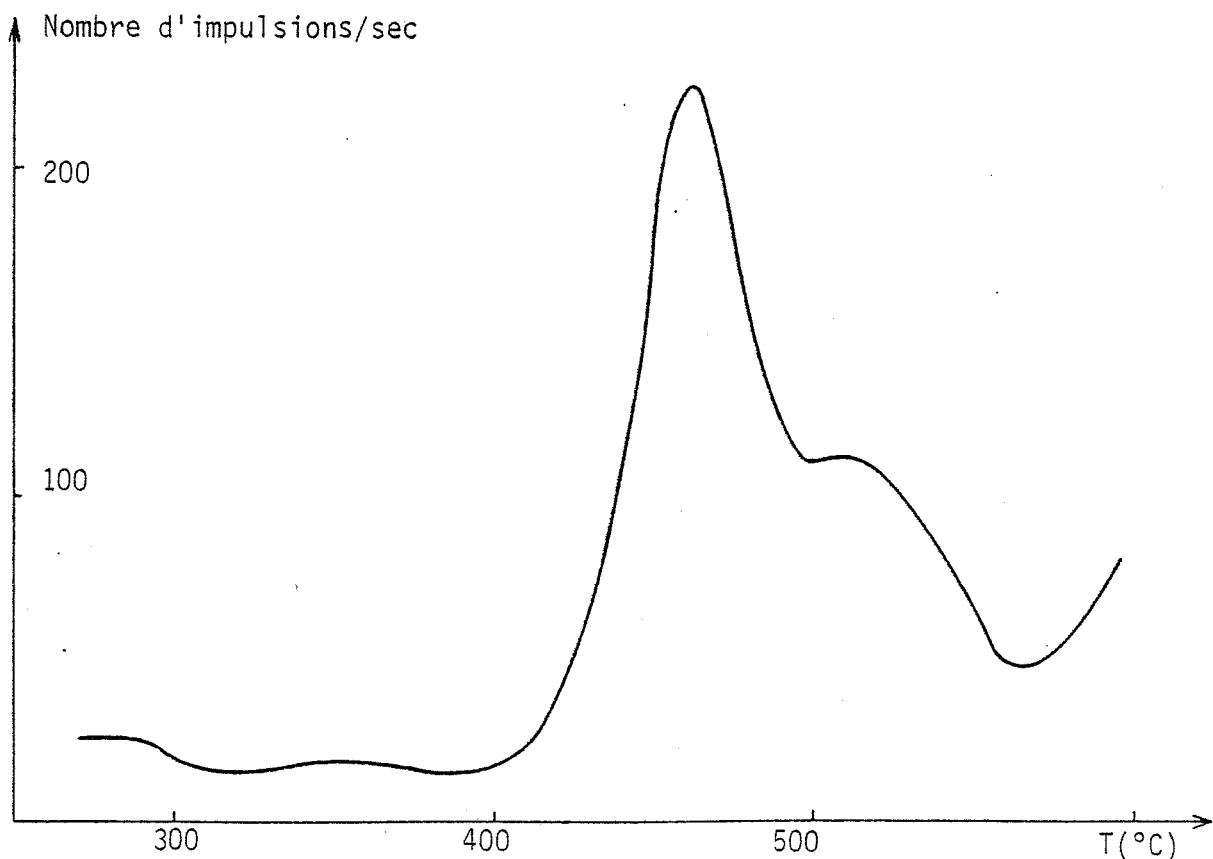


Figure 31 : Courbe E.E.T.S de l'alumine "LS20".

L'étude de l'influence des liquides sur l'alumine α nécessitant une certaine quantité de produit, nous avons utilisé une alumine industrielle déjà étudiée par ailleurs au laboratoire (fig 31) (33). Nous verrons ensuite l'influence de l'eau sur les aluminés préparées au laboratoire.

411 - Alumine industrielle.

Pour réaliser cette étude, nous avons employé de l'alumine "LS 20" broyée 15 mn au vibrobroyeur "AUREC" afin d'obtenir un produit parfaitement homogène et des essais plus reproductibles. Les coupelles sont préparées suivant le protocole opératoire défini précédemment. On constate sur le tableau ci-dessous que la nature du solvant joue un rôle important sur l'intensité des pics d'EETS.

| Solvant | Intensité des pics | Constante diélectrique |
|------------------|--------------------|------------------------|
| H ₂ O | 9 000 | 80,4 |
| Alcool | 16 000 | 24,3 |
| Acétone | 16 000 | 20 |
| Ether | 15 000 | 4,4 |
| CCl ₄ | 19 000 | 2,2 |

L'intensité du signal semble être en relation avec la constante diélectrique du solvant, exception faite pour l'éther. Toutefois, il faut signaler que les sédimentations réalisées avec ce dernier solvant ne sont pas très homogènes : les poudres sont très mal dispersées sur le porte échantillon.

Les recuits successifs, nécessaires à la mesure de l'EETS ne modifient pas sensiblement les valeurs obtenues. Les différences observées proviennent donc probablement d'interactions très fortes entre l'alumine et le solvant utilisé.

Si les défauts mis en évidence étaient situés dans le coeur du grain, la nature du solvant utilisé n'aurait sans doute que peu d'influence. On peut donc formuler l'hypothèse suivante : les défauts observés interviennent très près de la surface du matériau dans le cas précis de cette alumine.

412 - Alumine obtenue par cuisson d'un gel préparé à l'aide de AlCl_3 , $6\text{H}_2\text{O}$ et NH_4OH .

L'éther, l'alcool ou le tétrachlorure de carbone n'ayant qu'une influence modérée, nous nous sommes contentés d'étudier le rôle de l'eau et de l'acétone en raison des faibles quantités d'alumine dont nous disposions.

Si le gel est cuit dans l'air sans présence d'hydrogène, on constate que l'eau a une énorme influence sur le pic de l'alumine α situé à 570°C . Lorsque le produit est déposé dans l'acétone (conditions standard) on recueille 280 000 impulsions. Par contre, lorsqu'il est déposé dans l'eau, on n'en recueille plus que 50 000 et ce nombre n'évolue pas de façon significative avec les recuits successifs à 700°C .

Si le gel est cuit dans un milieu légèrement réducteur (air + 15 ppm d'hydrogène), on constate que l'eau n'a pas d'influence sur l'intensité du pic de l'alumine α situé alors à 500°C .

Cette influence de l'adsorption d'eau à la surface des grains d'alumine souligne la différence de nature des types de défauts étudiés. Il semble que les défauts observés sont proches de la surface des grains quand l'alumine est cuite à l'air. Par contre, quand la phase gazeuse présente au cours de la cuisson contient de l'hydrogène, les défauts semblent situés plus au coeur des grains.

Cette hypothèse confirmerait celle faite précédemment sur la formation des défauts : du fait de sa faible dimension, l'hydrogène peut diffuser dans les grains d'alumine à haute température, mais pour l'alumine obtenue par cuisson à l'air, les espèces présentes sont trop grosses pour pénétrer en profondeur dans les grains d'alumine.

42 - INFLUENCE DU VIEILLISSEMENT DE L'ALUMINE SUR SES PICS D'EETS.

Les échantillons ont été stockés dans un récipient non étanche. On constate que quel que soit le mode d'obtention de l'alumine étudiée, le "bruit de fond thermoionique" commence beaucoup plus tôt que pour le produit fraîchement préparé. Même après des recuits successifs, on ne retrouve pas la valeur initiale de ce dernier.

L'aire du pic de l'alumine cuite à l'air diminue avec le temps (environ 10 % après 4 mois et plus de 20 % après un an de stockage).

Par contre pour l'alumine déshydratée en présence d'hydrogène, il n'y a pas de variations significatives du signal. Ces résultats sont à rapprocher de ceux énoncés au paragraphe précédent : l'adsorption de gaz, et plus particulièrement la vapeur d'eau, semble responsable de l'atténuation des pics d'EETS de certaines aluminés.

43 - INFLUENCE DU BROYAGE.

Le broyage modifie profondément les thermogrammes d'émission exoélectronique des aluminés (33) :

- en faisant varier leur triboémission (émission spontanée d'électrons sans irradiation préalable)
- en faisant évoluer l'intensité des pics d'émission exoélectronique.

Pour cette étude, nous avons employé de l'alumine "LS 20" broyée au vibrobroyeur "AUREC".

431 - Triboémission.

a) Influence de la durée du broyage

Les défauts mis en évidence par cette mesure sont probablement des contraintes créées lors du traitement mécanique. Les thermogrammes révèlent la présence de deux sortes de défauts caractérisés par

des pics respectivement situés à 330°C et 420°C (fig 32).

La figure 33 représentant la surface totale de ces 2 pics en fonction de la durée du broyage possède un maximum pour une durée de traitement comprise entre 20 et 30 mn. Dans les premiers instants de la comminution, on observe une augmentation de la quantité de défauts. Ces défauts sont dispersés sur des grains de grande dimension et ont une faible probabilité de se réarranger.

Lorsque les grains sont plus petits et que la quantité de défauts pourrait encore augmenter, un réarrangement peut intervenir et la guérison de plus en plus poussée de tels défauts conduit à la diminution de l'intensité des pics.

b) Influence des liquides

Nous avons vu que les liquides ayant servi à la préparation des échantillons avaient une grande importance sur le signal d'EETS. Il est intéressant d'étudier leur influence sur le signal de triboémission. Nous avons employé de l'alumine "LS 20" broyée 15 mn au vibrobroyeur.

| Solvant | Triboémission | Constante diélectrique |
|------------------|---------------|------------------------|
| H ₂ O | 420 000 | 80,4 |
| Alcool | 750 000 | 24,3 |
| Acétone | 950 000 | 20 |
| Ether | 680 000 | 4,4 |
| CCl ₄ | 750 000 | 2,2 |

Il faut signaler que la reproductibilité des signaux de triboémission est moindre que celle des signaux d'EETS. Cependant, le rôle joué par les liquides adsorbés ne semble pas être le même sur la triboémission ou sur l'EETS.

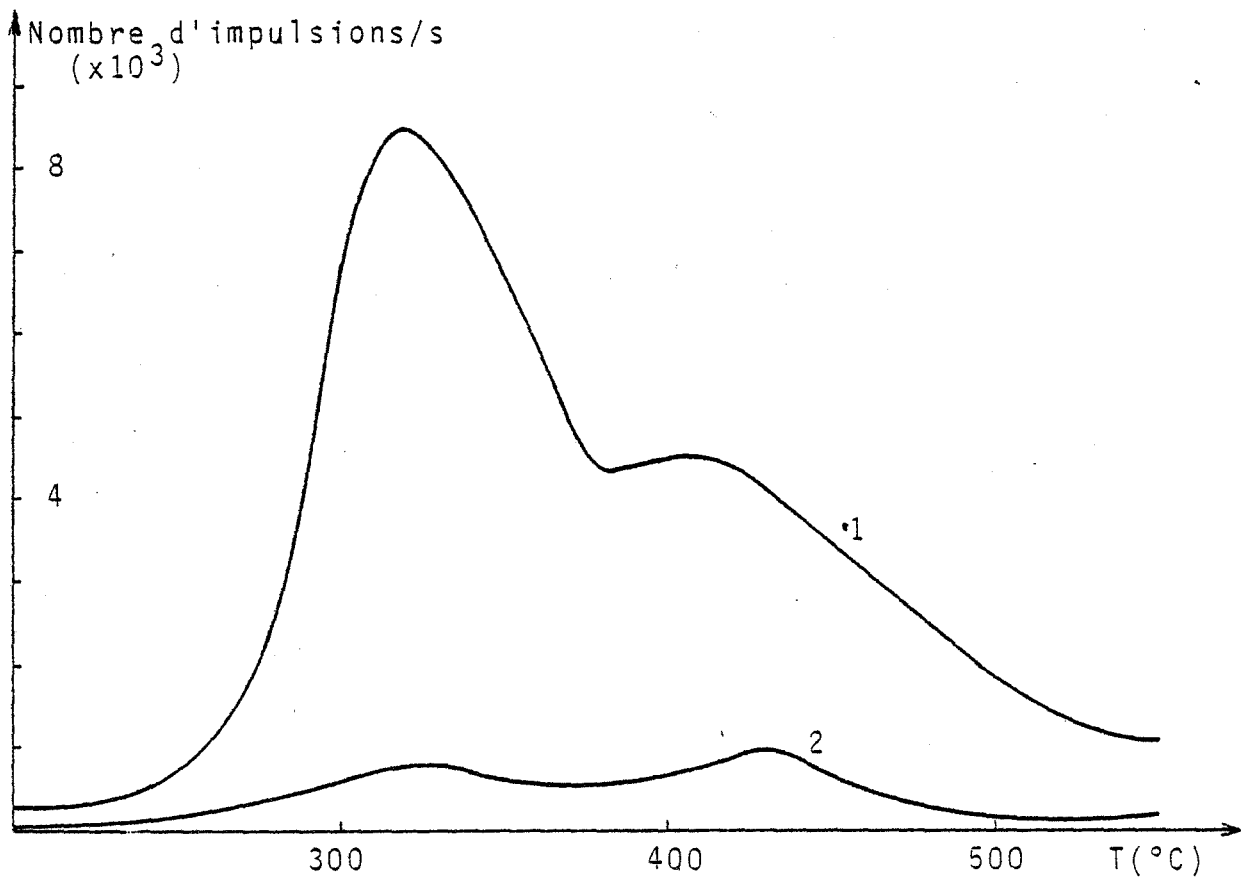


Figure 32 : Courbe de triboémission de l'alumine "LS20".

Durée du broyage : 1:30mn ; 2:80mn

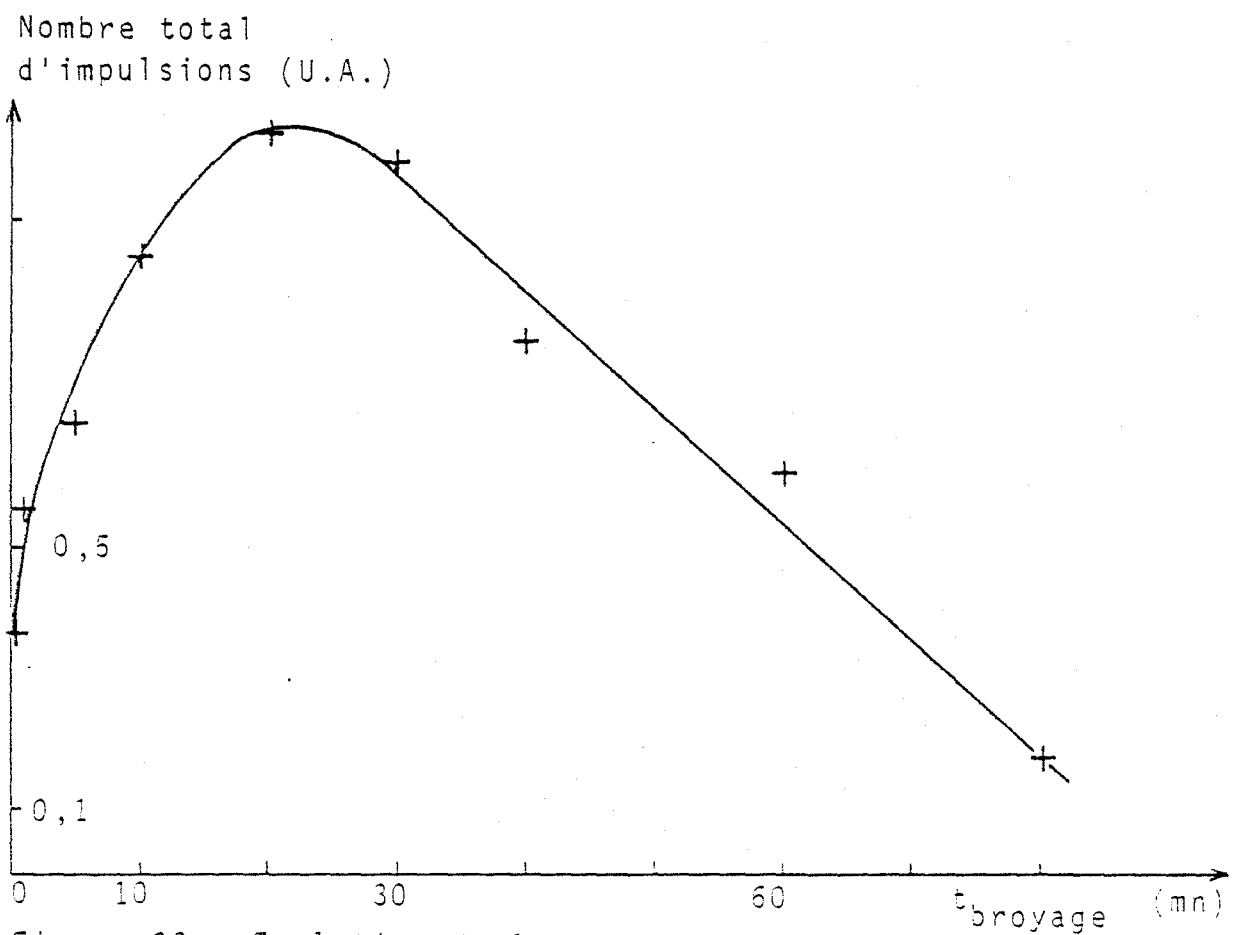


Figure 33 : Evolution de la triboémission.

Dans tous les cas c'est cependant l'eau qui provoque la plus forte atténuation des signaux.

432 - EETS : influence de la durée de broyage.

On constate (fig 34) que la courbe représentant l'émission exoélectronique en fonction du broyage est une courbe monotone décroissante.

Nous avons émis précédemment l'hypothèse que pour des produits cuits dans l'air, ce qui est le cas pour cette alumine, les défauts révélés par EETS se trouvaient très près de la surface des grains.

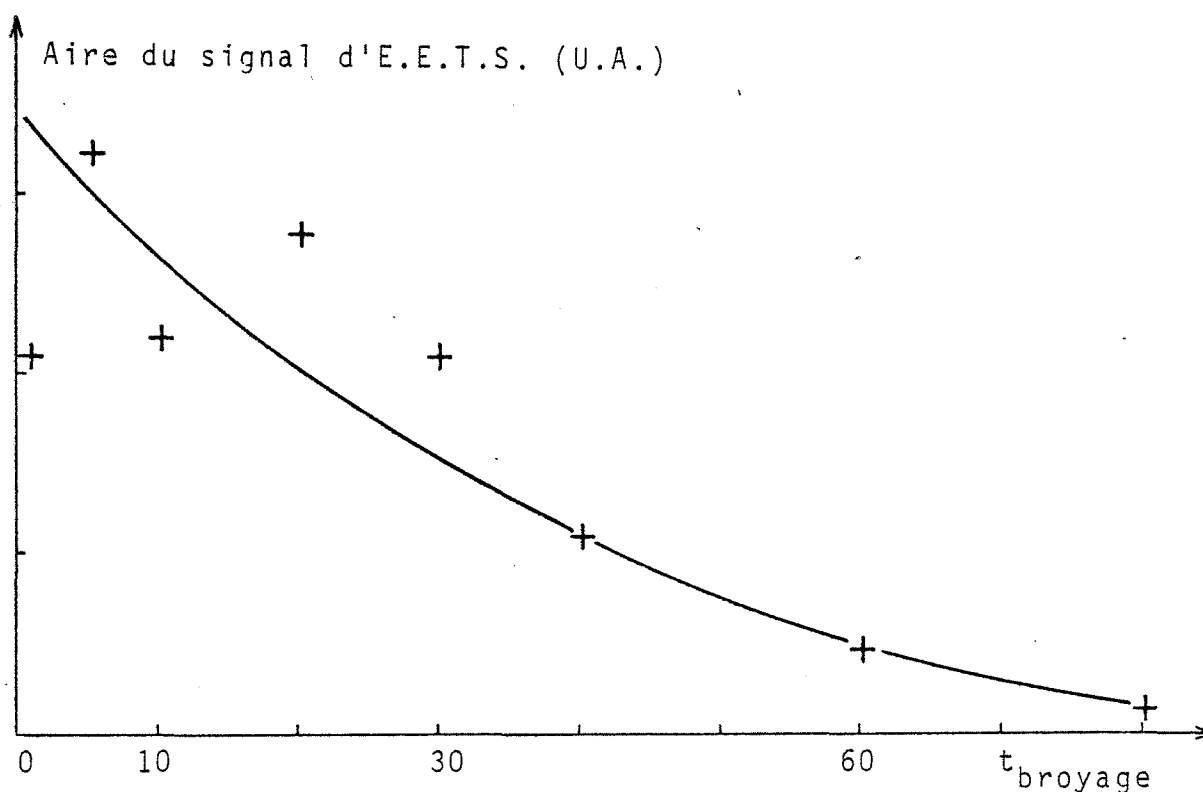


Figure 34 : Evolution de l'E.E.T.S. avec la durée du broyage.

La cassure des grains consécutive au broyage fait apparaître de nouvelles surfaces qui n'ont pas été au contact de l'atmosphère durant la cuisson de l'alumine et qui sont donc exemptes de défauts. Le champ d'action de l'anode porte donc sur un mélange de surfaces porteuses de défauts et de surfaces "vierges".

L'émission exoélectronique est un phénomène de surface (couche sensible comprise entre 10 et 100 Å). Les surfaces porteuses de

défauts ne sont plus dans le champ d'action de l'anode et ne contribuent donc plus au signal.

Une augmentation de la durée du broyage provoque une augmentation des surfaces ne portant pas de défauts et donc une diminution du signal d'EETS.

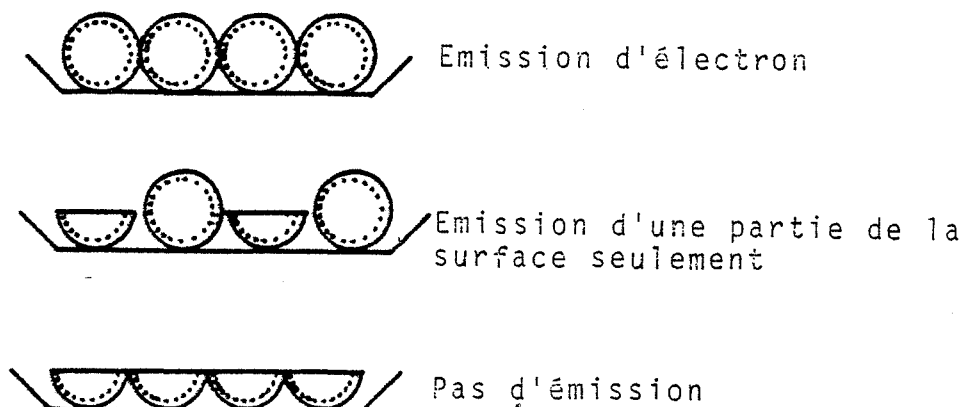


Figure 35. Evolution de la surface exoémettrice avec le broyage.

III.5) CARACTERISATION DE LA SURFACE DE L'ALUMINE PAR THERMODESORPTION.

Les phénomènes de surface ont une grande influence sur les propriétés de l'alumine. Nous avons donc utilisé pour caractériser quelques échantillons une technique récemment introduite au laboratoire : la thermodesorption (34).

Celle-ci permet une analyse de la surface des solides par la mise en évidence de différentes espèces adsorbées. En raison des quantités d'alumine nécessaires à ces manipulations (1 g), nous n'avons étudié que des aluminas α obtenues en plus grandes quantités que celles décrites précédemment.

L'alumine est introduite dans un four et ce produit est dégazé une nuit à température ambiante sous un vide de 10^{-5} torr avant d'être étudié jusqu'à 700°C (montée linéaire 20°C/mn). Les essais ultérieurs

sont réalisés après refroidissement brusque du produit, introduction d'air et à nouveau dégazage durant 1 h.

51 - ALUMINE "LS 20".

Lors de la première montée en température (fig 36), on constate que la quantité d'eau adsorbée à la surface de l'alumine est assez importante. La quantité désorbée en fonction de la température est maximale vers environ 250°C.

On remarque qu'à 700°C, la désorption de la vapeur d'eau n'est pas encore achevée. D'autre part la teneur en oxygène des gaz désorbés est très faible et pratiquement constante quelle que soit la température.

Par contre, la désorption de gaz carbonique s'effectue en deux étapes, la première se situe vers 200°C et la seconde à une température beaucoup plus élevée, 650°C.

On observe une évolution des phénomènes lorsque après ce premier cycle et remise à l'air du produit, on réalise une nouvelle désorption (fig 37).

Le pic lié au dégazage de la vapeur d'eau s'est déplacé vers les basses températures (250 à 220°C). Le premier pic de CO₂ n'est pas modifié, mais par contre le second a diminué d'intensité et s'est décalé vers les basses températures. Les cycles suivants ne modifient pas sensiblement ces thermogrammes.

52 - ALUMINE "GEI".

C'est une alumine industrielle synthétisée par la "Pierre Synthétique BAIKOWSKI".

Les spectres de thermodésorption de cette alumine diffèrent de ceux obtenus avec la "LS 20". Lors de la première montée en température (fig 38), la désorption d'eau est caractérisée par un massif important

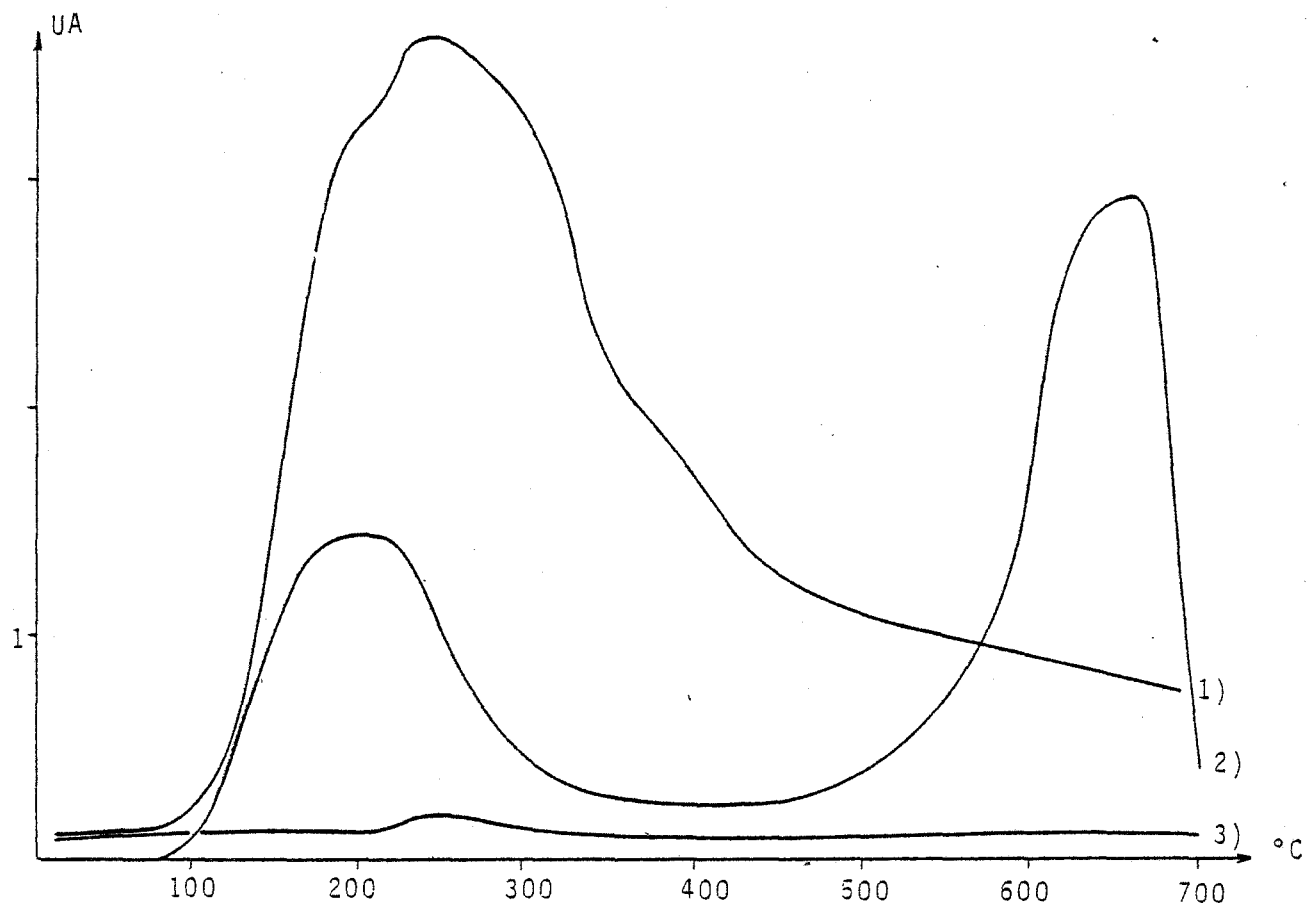


FIGURE 36 : Thermodésorption de l'alumine "LS20" (1er cycle)

1) : H_2O ; 2) : CO_2 ; 3) : O_2

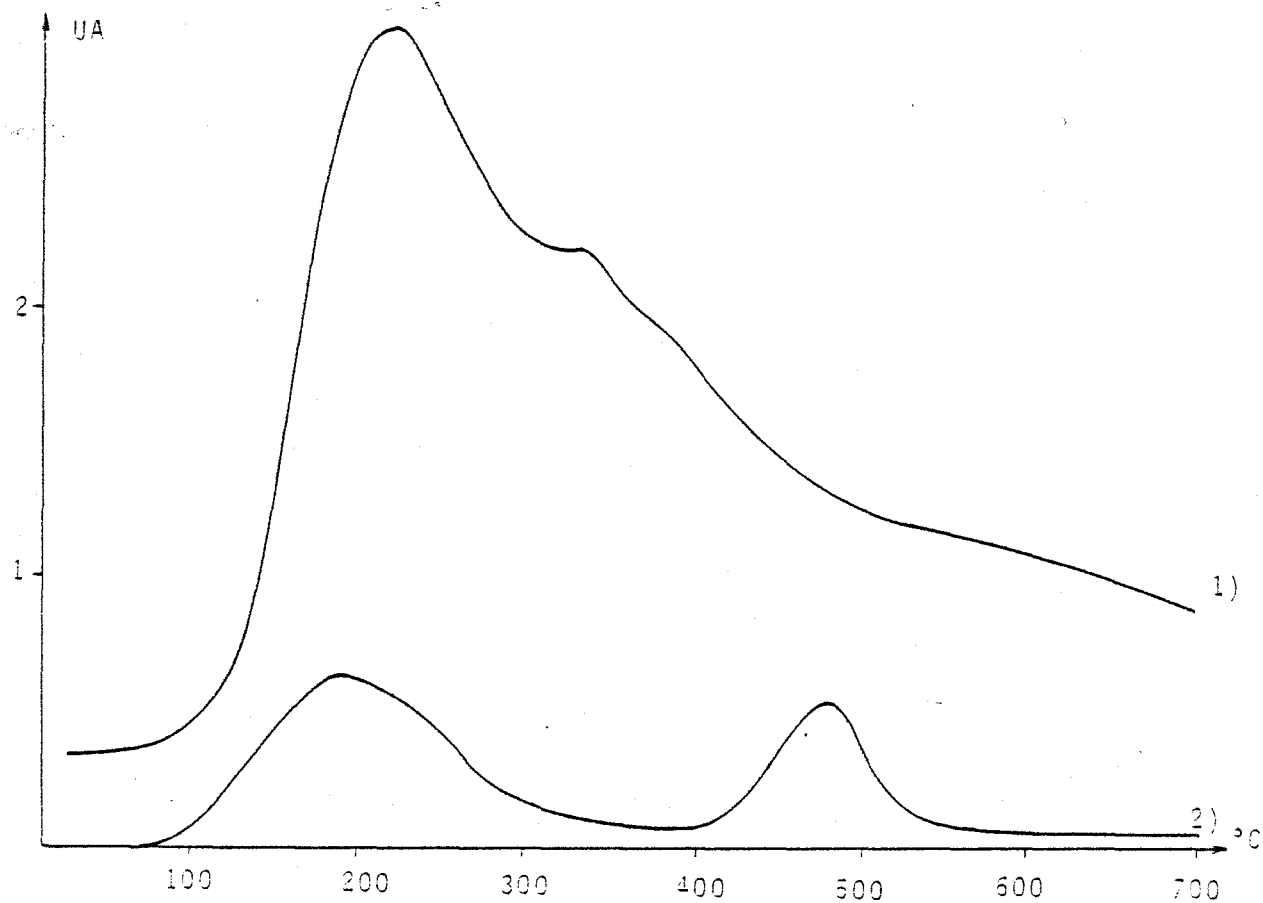


FIGURE 37 : Thermodésorption de l'alumine "LS 20" (2ème cycle)

1) : H_2O ; 2) : CO_2

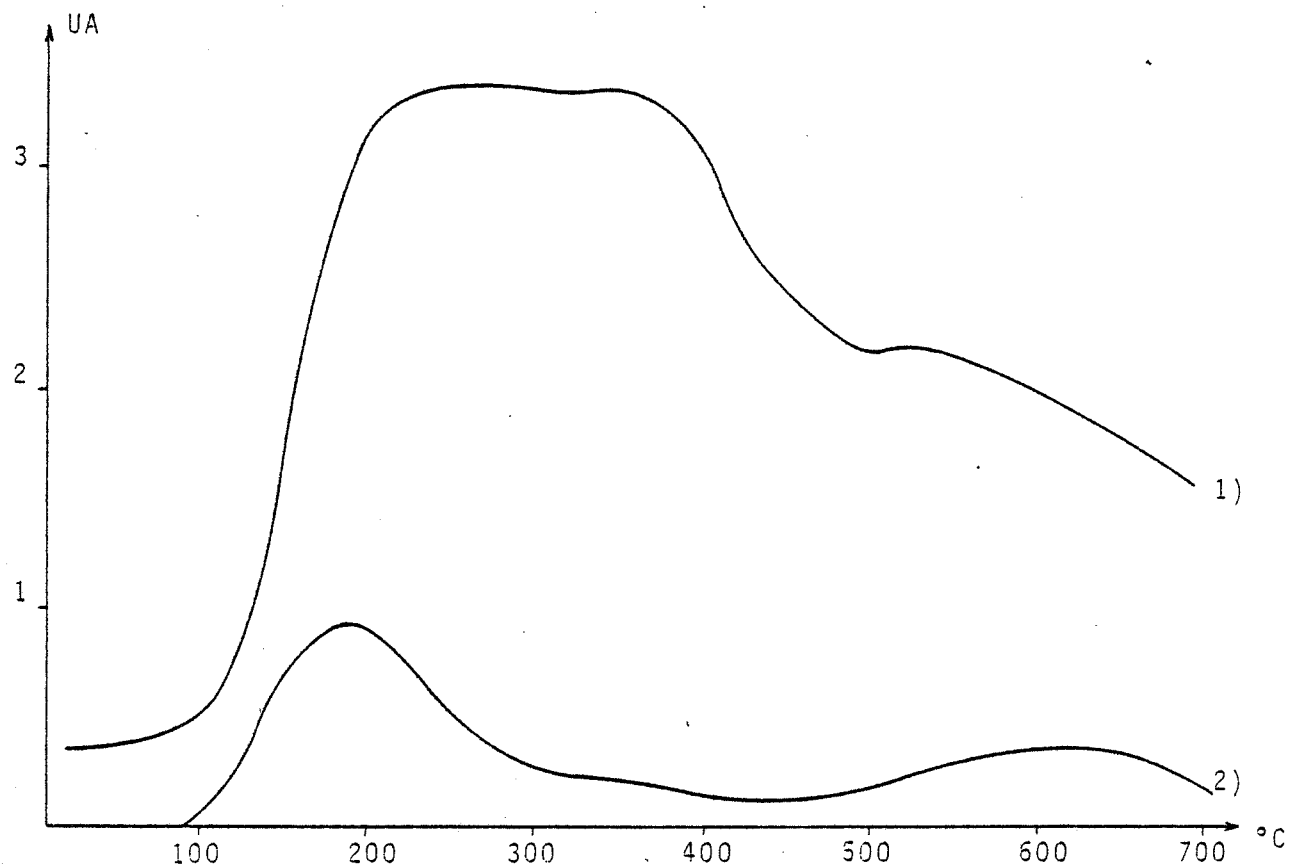


FIGURE 38 : Thermodesorption de l'alumine "GEI" (1er cycle)

1) : H_2O ; 2) : CO_2

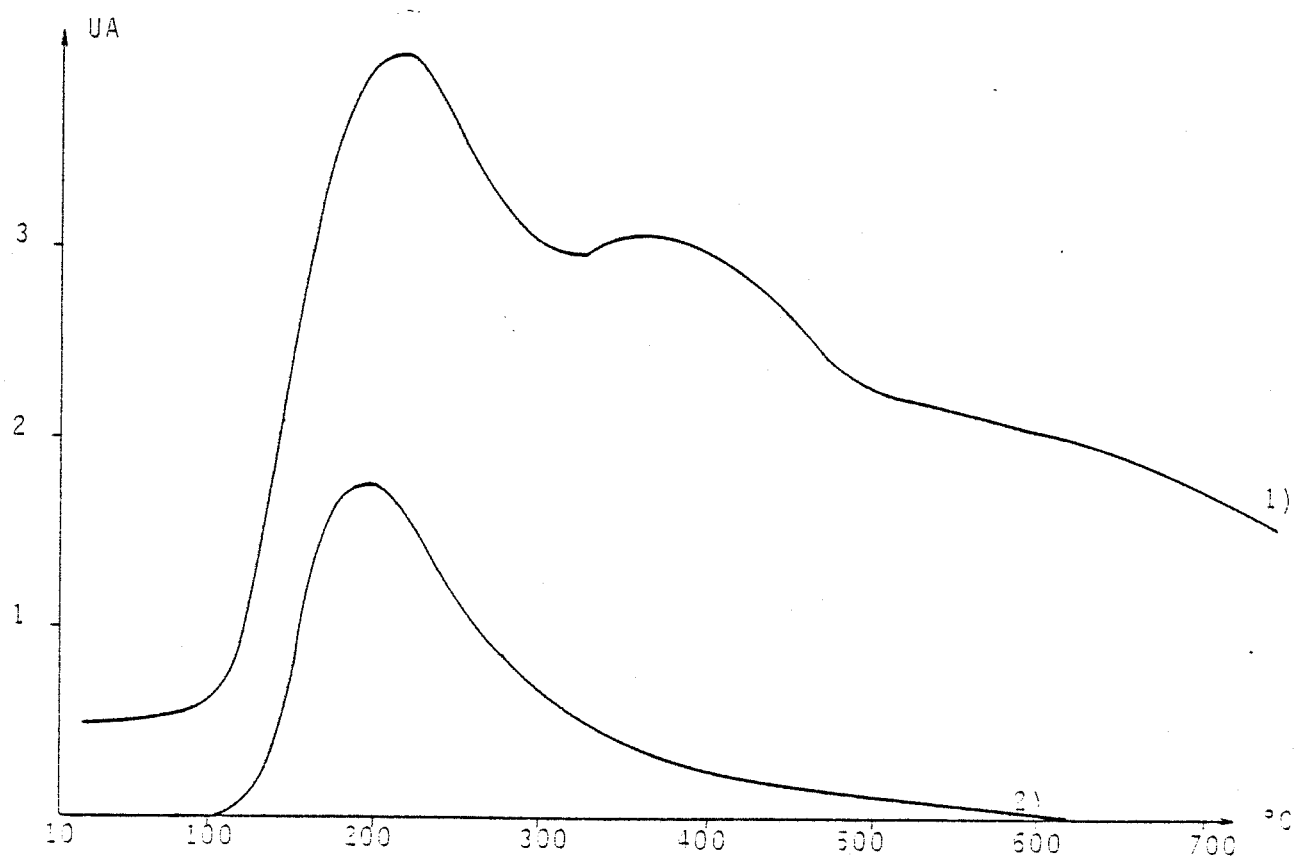


FIGURE 39 : Thermodesorption de l'alumine "GEI" (2ème cycle)

1) H_2O ; 2) : CO_2

situé entre 210 et 360°C. La désorption de CO_2 se caractérise toujours par un pic à 200°C, mais le second pic situé cette fois vers 600°C est d'intensité bien moindre qu'avec l'alumine "LS 20".

Les thermogrammes tracés au cours des cycles ultérieurs sont aussi différents de ceux de la "LS 20" (fig 39).

En effet, on retrouve le pic de l'eau à 220°C avec en plus un épaulement vers 360°C. Quant à la désorption du CO_2 , elle se traduit dans ce cas par un pic unique à 200°C, le deuxième pic n'existant plus.

53 - CONCLUSION SUR LA THERMODESORPTION.

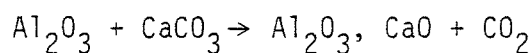
Cette étude bien que sommaire laisse à penser que la thermodésorption permet une caractérisation fine de l'alumine α . Certains auteurs (24) ont montré qu'il existait pour de nombreux oxydes une corrélation entre leur émission exoelectronique et leur thermodésorption. Cette technique semble fort prometteuse pour l'étude des aluminés.

Toutefois, pour pouvoir caractériser les aluminés synthétisés au laboratoire, il serait intéressant de modifier le volume de l'appareil de façon à utiliser de plus faibles quantités de produit et d'étudier ainsi la thermodésorption des solides après irradiation.

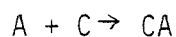
IV) REACTIVITE DE CERTAINES DE CES ALUMINES AVEC LA CALCITE.

Les aluminates de calcium ont déjà fait l'objet d'études approfondies au sein du laboratoire (89). Ces travaux ont montré que l'origine de l'alumine α utilisée pour la synthèse avait une certaine influence sur les propriétés de l'aluminate obtenu.

Dans cette étude, nous avons tenté de déterminer la réactivité des aluminés de synthèse en les combinant avec de la calcite suivant la réaction :



Ce qui s'écrit en respectant la nomenclature cimentière :



Pour ce travail réalisé en collaboration avec le département "Ciments Alumineux" du Laboratoire Central Lafarge (90), nous avons employé trois gels d'alumine préparés au laboratoire.

IV.1) ELABORATION DES ALUMINATES DE CALCIUM.

11 - PREPARATION DES CRUS

Les gels utilisés ont été synthétisés par neutralisation de chlorure d'aluminium hexahydraté par l'ammoniaque et ne diffèrent que par leur pH de fin de neutralisation (A : 8,4 ; B : 9,5 ; C : 10,4).

Les crus ont été préparés à partir des gels tels quels ou calcinés à 800 et 1300°C. Ces alumines sont désignées par la lettre correspondant à son gel d'origine suivie de sa température de calcination.

Les deux réactants, le carbonate de calcium (PROLABO RP) et l'alumine ont été broyés puis tamisés à 40 microns. Le mélange à sec a été effectué successivement au mortier, puis au mélangeur afin de ne pas modifier l'état cristallin des alumines, le rapport C/A molaire choisi étant de 1.

Remarque : Le gel B n'a pu être examiné en raison d'une erreur de manipulation.

12 - EVOLUTION DE LA REACTION CARBONATE DE CALCIUM-ALUMINIUM AU MICROSCOPE DE CHAUFFE

Le mélange obtenu est compacté sous forme de cubes de 2 mm de côté qui sont ensuite disposés dans le four d'un microscope chauffant (LEITZ).

Il est possible de suivre en continu, en fonction de la température la morphologie de l'échantillon (fig 40). Il apparaît que le retrait géométrique des cubes de cru est fonction décroissante de la température de calcination de l'alumine, celui-ci étant maximum pour le gel.

On note d'autre part que le mode d'obtention du gel d'alumine

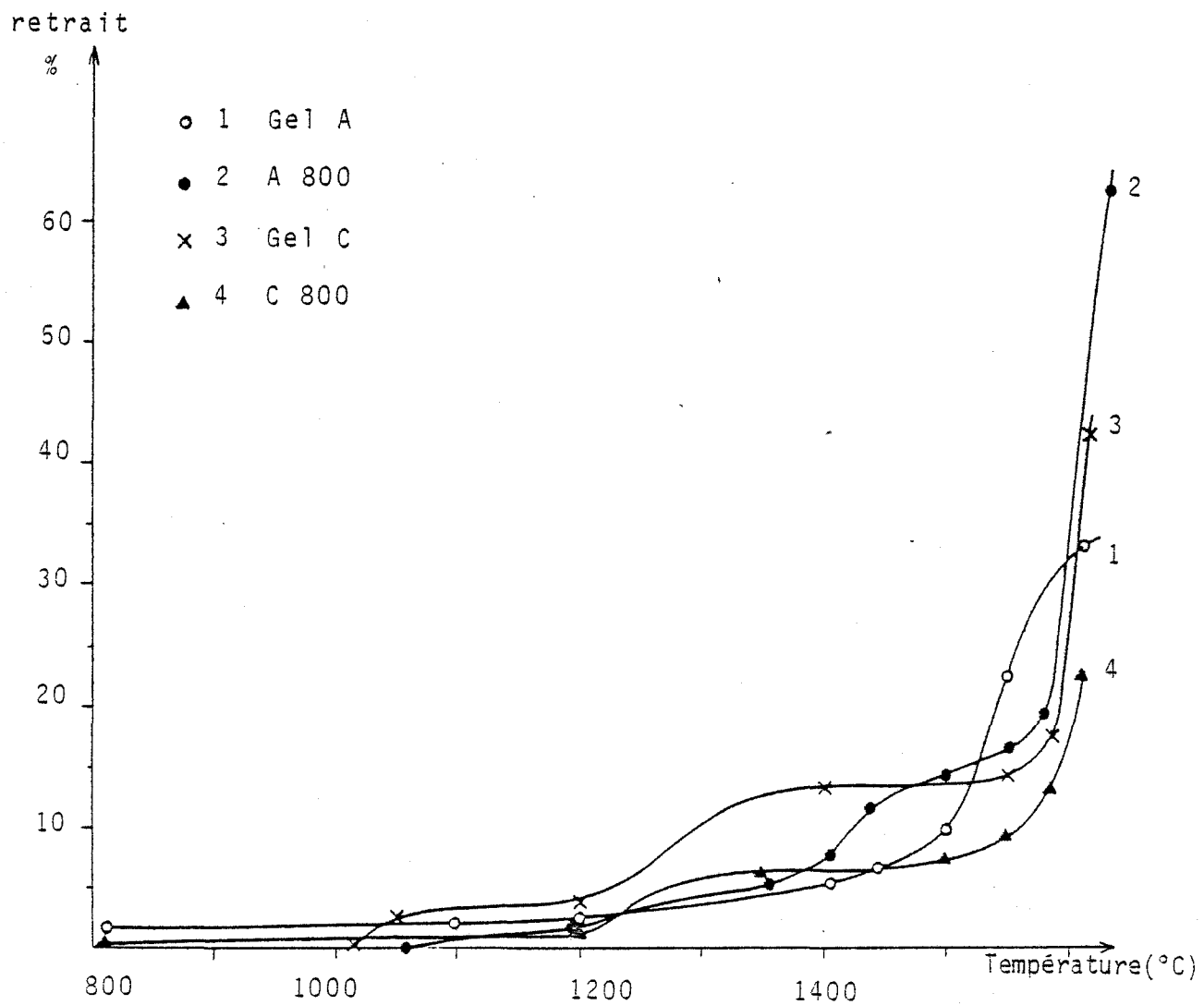


Figure 40 : Evolution du retrait géométrique des crus.

pour une température de calcination donnée (800°C par exemple) a une influence sur le retrait. A une température de clinkérisation déterminée le retrait est lié à la teneur en $C_{12}A_7$ dans le clinker.

13 - CLINKERISATION.

Des pastilles de cru de 1 g (pressées sous 2 t) sont portées à la température de clinkérisation dans les conditions suivantes :

- montée en température 300°C/h sous air,
- palier de température 1310 - 1330 - 1380 - 1450°C,
- durée de palier 15 mn.

IV.2) CARACTERISATION DES ALUMINATES DE CALCIUM.

Les clinkers ainsi obtenus ont été broyés au mortier puis tamisés à 40 microns. Chaque clinker a été caractérisé :

- par diffraction X,
- par calorimétrie isotherme (25°C).

21 - DIFFRACTION X.

Les résultats de diffraction X rassemblés dans le tableau n° 41 ne mettent en évidence que la présence de CA - CA_2 - $C_{12}A_7$. Les valeurs indiquées représentent le rapport de l'aire de la raie principale d'un constituant sur la somme des aires des raies principales des constituants présents.

L'examen de ces résultats met en évidence les point suivants :

- le pourcentage de CA croît avec la température de clinkérisation quel que soit le cru initial,
- pour une température donnée de clinkérisation (1330°C par exemple), il apparaît que les aluminés issues du gel obtenu au pH le plus élevé (10,4) ont une plus grande réactivité vis-à-vis du carbonate de calcium,
- pour un gel déterminé, une augmentation de la température de calcination de ce gel favorise la cinétique de clinkérisation.

| | GEL A | | | A 800 | | | A 1300 | | |
|---------------------------------------|-----------------|------|--------------------------------|-----------------|------|--------------------------------|-----------------|------|--------------------------------|
| Phases % $\theta^\circ\text{C}$ | CA ₂ | CA | C ₁₂ A ₇ | CA ₂ | CA | C ₁₂ A ₇ | CA ₂ | CA | C ₁₂ A ₇ |
| 1310 | 21 | 35 | 44 | | | | 19,5 | 43,5 | 37,0 |
| 1330 | 15,2 | 54,3 | 30,5 | 12,5 | 54,3 | 33,2 | 14,7 | 54,3 | 31,0 |
| 1380 | 9,8 | 65,8 | 24,3 | 8,1 | 67,6 | 24,3 | 11,6 | 61,3 | 27,0 |
| 1450 | 2,5 | 89,6 | 7,9 | 1,7 | 87,7 | 10,5 | 3,5 | 87,7 | 8,8 |

| | GEL B | | | B 800 | | | B 1300 | | |
|---------------------------------------|-----------------|----|--------------------------------|-----------------|------|--------------------------------|-----------------|------|--------------------------------|
| Phases % $\theta^\circ\text{C}$ | CA ₂ | CA | C ₁₂ A ₇ | CA ₂ | CA | C ₁₂ A ₇ | CA ₂ | CA | C ₁₂ A ₇ |
| 1310 | | | | 17,5 | 50 | 32,5 | 13,8 | 57,5 | 28,7 |
| 1330 | | | | 11,4 | 60,2 | 28,3 | 10,2 | 63,7 | 26,1 |
| 1380 | | | | 9,7 | 64,5 | 25,8 | 8 | 73 | 19 |
| 1450 | | | | 3,5 | 87,7 | 8,8 | 3,5 | 87,7 | 8,8 |

| | GEL C | | | C 800 | | | C 1300 | | |
|---------------------------------------|-----------------|------|--------------------------------|-----------------|------|--------------------------------|-----------------|------|--------------------------------|
| Phases % $\theta^\circ\text{C}$ | CA ₂ | CA | C ₁₂ A ₇ | CA ₂ | CA | C ₁₂ A ₇ | CA ₂ | CA | C ₁₂ A ₇ |
| 1310 | 13,8 | 51,3 | 34,9 | 12,8 | 55,9 | 31,3 | 14,6 | 57,3 | 28,1 |
| 1330 | 8,7 | 66,1 | 25,2 | 8,6 | 66,2 | 25,2 | 12,1 | 63,7 | 24,8 |
| 1380 | 7,5 | 71,7 | 20,8 | 7,9 | 71,4 | 20,7 | 8,5 | 74,4 | 17,1 |
| 1450 | 0,9 | 89,3 | 9,8 | 1,5 | 91,2 | 7,3 | 1,9 | 93,5 | 4,7 |

Tableau n°41 : Diffraction X des clinkers.

Il ressort de cet examen que l'amélioration de l'état d'organisation du gel constitue un paramètre favorable de la réactivité de l'alumine.

22 - CALORIMETRIE.

La cinétique d'hydratation des clinkers a été suivie par calorimétrie, le rapport eau/solide a été fixé à 1, la masse de l'échantillon étant de 500 mg.

Les courbes obtenues présentent les caractéristiques classiques des liants hydrauliques.

L'analyse des courbes calorimétriques montre qu'il est délicat de faire des corrélations significatives entre les conditions d'obtention de l'alumine et la cinétique d'hydratation. On remarque en particulier que l'intensité du pic de mouillage, la période de latence (t_0), la hauteur du signal calorimétrique (H) sont aléatoires.

Ne connaissant pas la cinétique d'hydratation de ces solides, nous n'avons pu déterminer de coefficient représentatif du phénomène. Nous avons défini de façon empirique un paramètre susceptible de rendre compte de la cinétique (fig 42) :

$$\text{tg } \alpha = \frac{H}{t_m - t_0}$$

(accélération moyenne d'hydratation)

Nous avons remarqué que le coefficient α était maximum pour une température de clinkérisation voisine de 1350°C, comme le montre la figure 43 relative à la série C et cela quelle que soit l'origine de l'alumine. Par contre le pH de fin de précipitation du gel ne paraît pas constituer un paramètre prépondérant.

IV.3) CONCLUSION.

L'examen des courbes de retrait en fonction de la température montre qu'une augmentation de la température de calcination de l'alumine provoque une diminution du retrait.

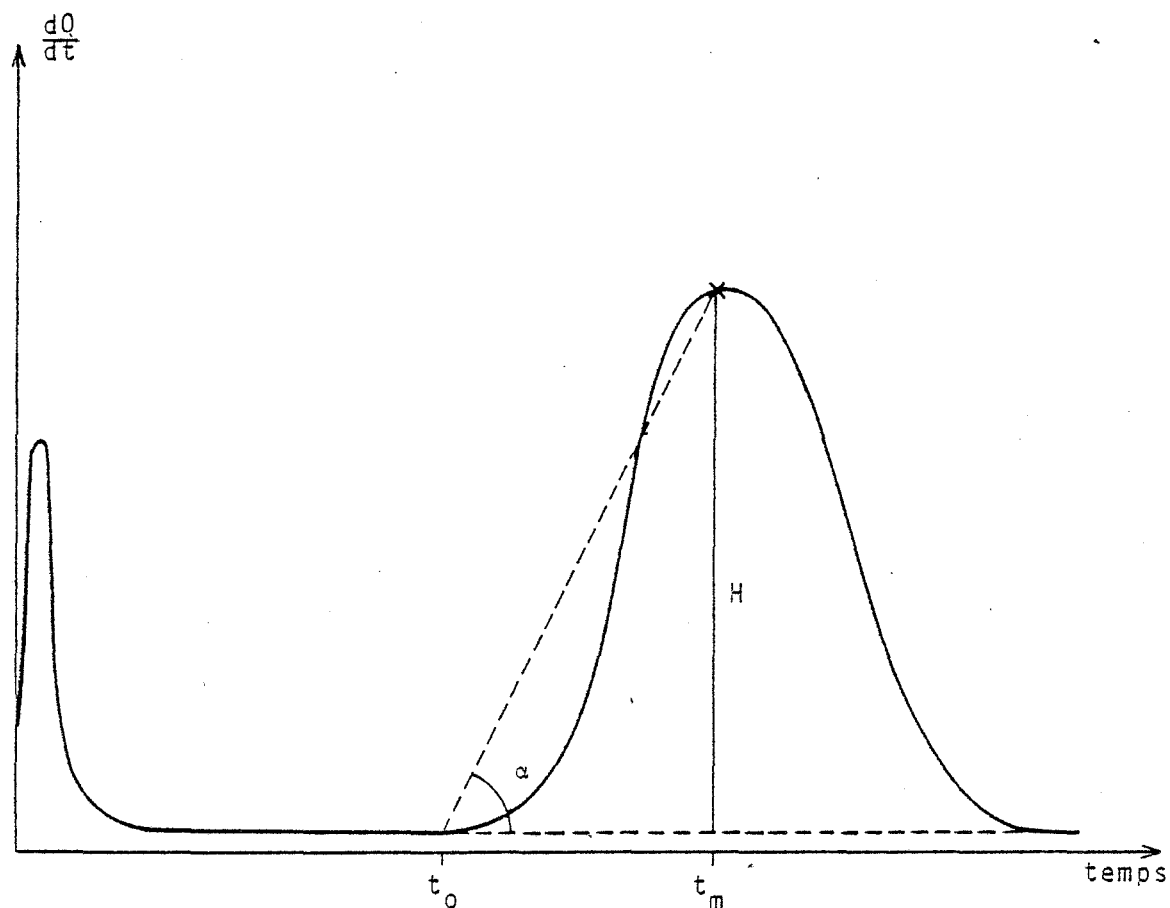


Figure 42 : Thermogramme de l'hydratation des aluminates de calcium.

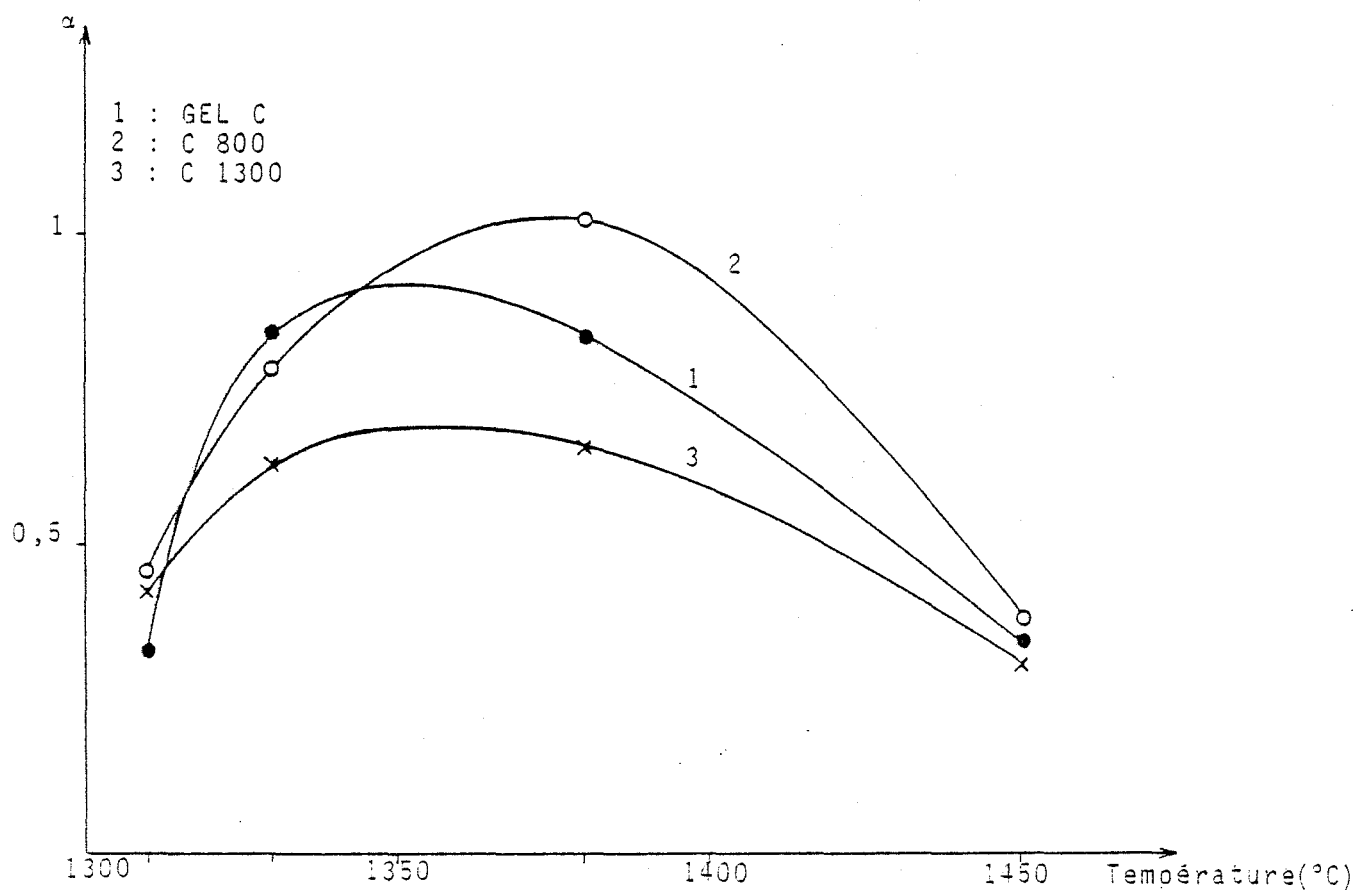


Figure 43 : Evolution du coefficient α avec la température de clinkérisation.

Les analyses par diffraction X des différents clinkers montrent que la teneur en CA est fonction de la température de clinkérisation. On peut aussi noter la relation entre le retrait et la teneur en $C_{12}A_7$.

Il est délicat, compte tenu des résultats obtenus, de faire des corrélations précises entre les conditions d'obtention de l'alumine et la cinétique d'hydratation de l'aluminate de calcium issu de la réaction de cette alumine avec le carbonate de calcium. On constate cependant que l'accélération de la cinétique d'hydratation est maximale lorsque la température de clinkérisation est voisine de 1350°C.

CHAPITRE III

ANHYDRITE

CHAPITRE III

ANHYDRITE

De nombreux paramètres (température, pression de vapeur d'eau, impuretés, ...) ont un rôle important lors de la déshydratation du sulfate de calcium dihydraté. Ceux-ci influent non seulement sur la nature des phases obtenues (91-92) mais aussi sur leurs propriétés physiques (93) et sur leurs réactivités vis à vis de l'eau (94).

Dans ce chapitre, nous étudierons tout d'abord l'influence de la température d'obtention du sulfate de calcium anhydre (appelé aussi : anhydrite β , anhydrite II ou surcuit) sur ses propriétés physiques et sur sa cinétique de dissolution.

Puis nous examinerons la réactivité d'une anhydrite naturelle.

I) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE DE CUISSON SUR LES PROPRIETES DE L'ANHYDRITE.

I.1) PROTOCOLE OPERATOIRE.

Les produits étudiés sont préparés par décomposition thermique du sulfate de calcium dihydraté (MERCK).

Ce produit initial présente les caractéristiques suivantes : une surface spécifique voisine de $0,6 \text{ m}^2/\text{g}$, un diffractogramme X qui ne révèle la présence d'aucune autre phase et une granulométrie comprise entre 0 et $200 \text{ }\mu\text{m}$, avec un maximum de particules entre 10 et $40 \text{ }\mu\text{m}$ (fig 44).

Le sulfate de calcium dihydraté (gypse) est cuit aux températures suivantes : 500, 600, 700, 800, 900 et 1000°C . Le protocole opératoire est identique pour tous les échantillons. Le produit initial (9 gr) est introduit dans un four dont la température a été fixée au préalable. Après

une cuisson de 3 h, le produit est trempé à l'air.

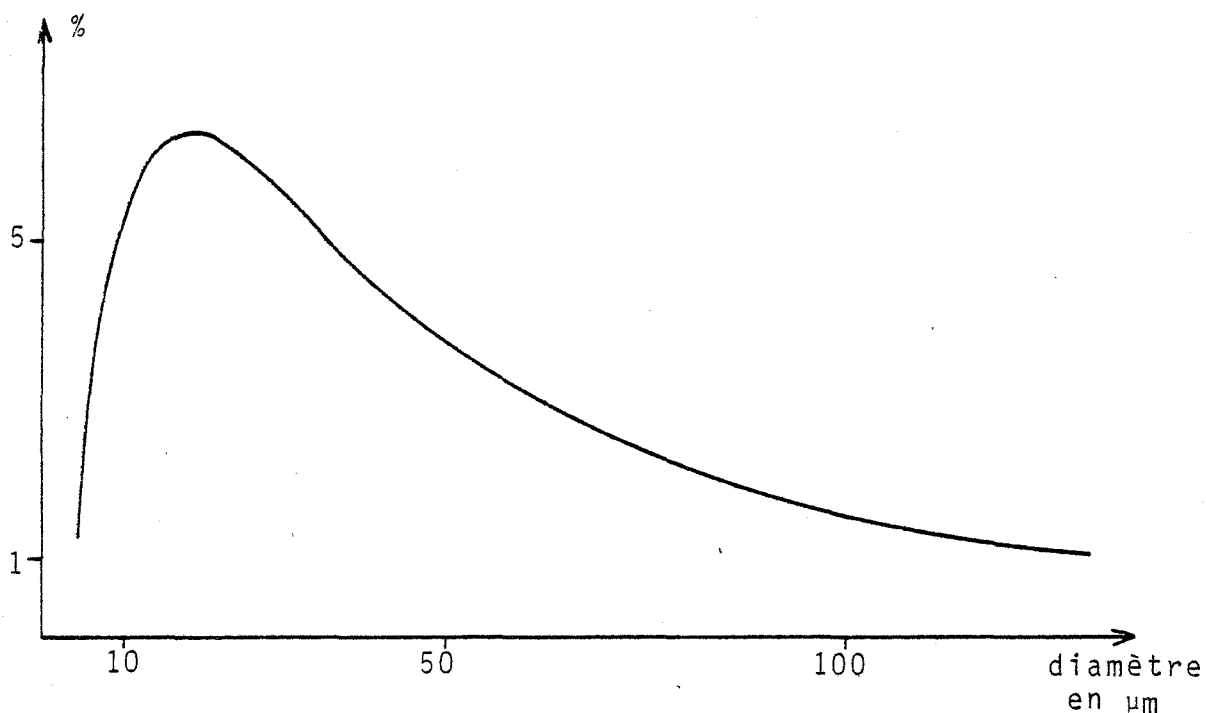


Figure 44 : Répartition granulométrique du gypse initial.

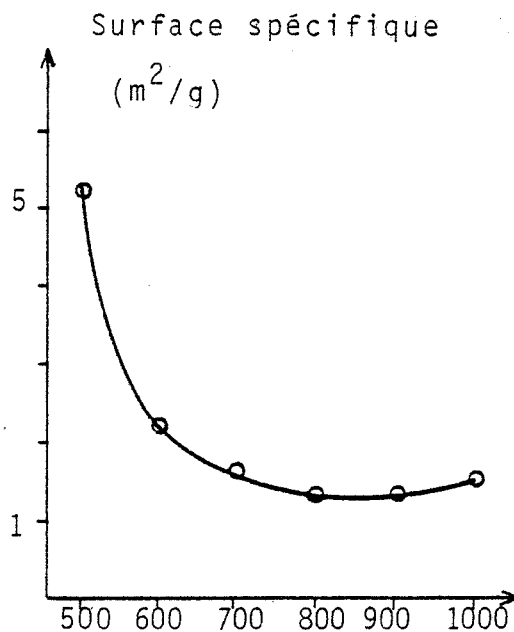
I.2) CARACTERISATION DES SULFATES DE CALCIUM ANHYDRES OBTENUS.

Une analyse fine des pics de diffraction des rayons X ne permet pas de mettre en évidence des différences sur leur position ou leur intensité.

21 - MESURE DES SURFACES SPECIFIQUES.

La courbe représentant l'évolution de la surface spécifique en fonction de la température d'obtention de l'anhydrite montre que cette surface n'évolue plus pour les températures supérieures à 700°C (fig 45).

Elle est décroissante pour les températures comprises entre 500 et 700°C. Au delà de cette température les surfaces spécifiques des anhydrites restent voisines de $1,3 \text{ m}^2/\text{g}$. Ces résultats bien que reproductibles ne suffisent pas pour différencier les anhydrites. Nous avons donc employé une autre technique expérimentale la microscopie électronique à balayage.



Température de cuisson (°C)

Figure 45. Evolution de la surface spécifique.

22 - EXAMEN PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

Bien que cristallisant dans des systèmes différents, on observe peu de modifications morphologiques entre le gypse et son produit de déshydratation obtenu à 500°C. Les cristaux au faciès aciculaire sont fissurés et présentent de nombreuses arêtes vives.

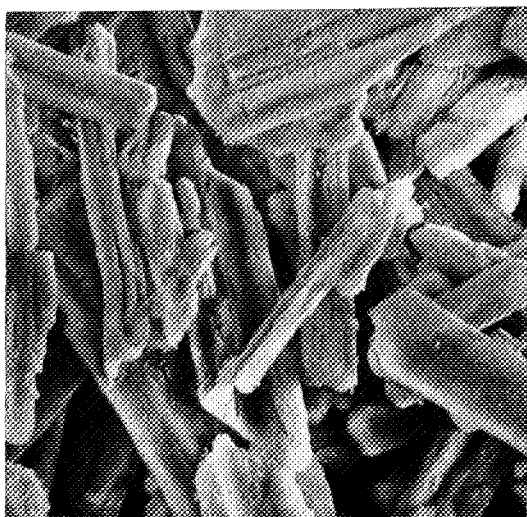
Par contre, une élévation de température jusqu'à 800°C provoque une augmentation des dislocations et un adoucissement des arêtes.

Au dessus de 800°C, on remarque un frittage important des cristallites (95) (fig 46).

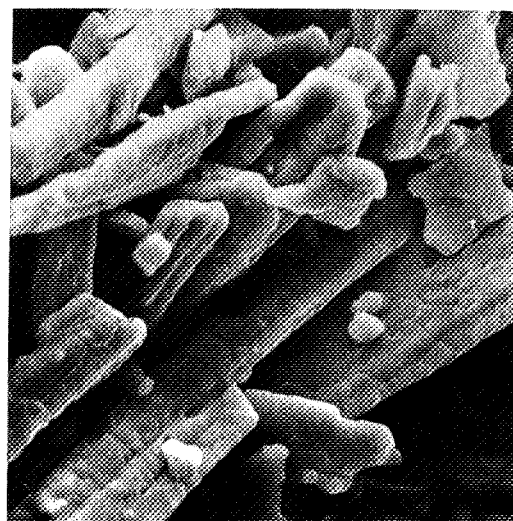
23 - ANALYSE GRANULOMETRIQUE.

Les mesures ont été réalisées sur les produits en suspension dans l'éthanol (fig 47). Le modèle utilisé est celui de ROSIN-RAMMLER (voir annexe).

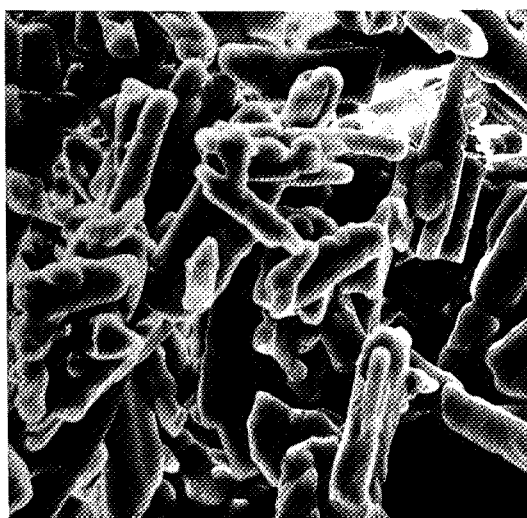
Entre 500 et 700°C, une augmentation de la température de cuisson provoque une diminution de la quantité de fines particules (inférieures à 20 μm) au profit des particules supérieures à 50 μm .



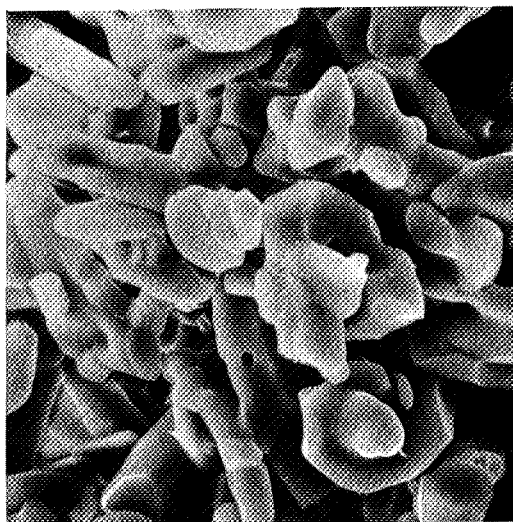
a : 500°C



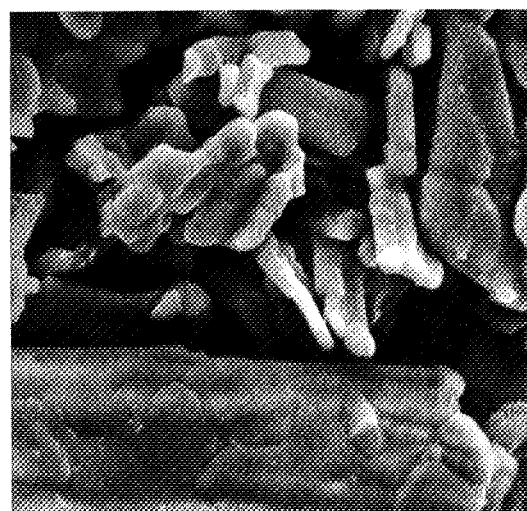
b : 600°C



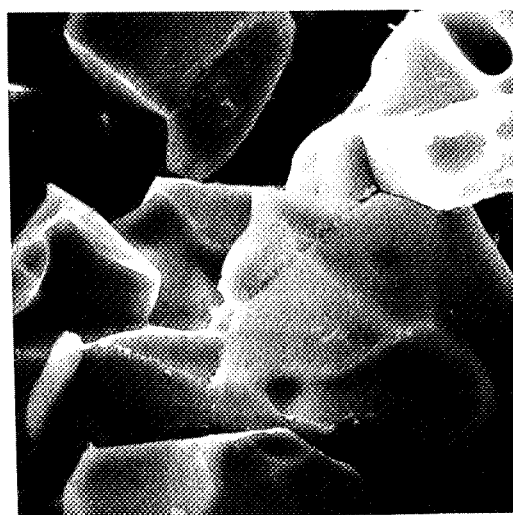
c : 700°C



d : 800°C



e : 900°C



f : 1000°C

Figure 46. - Influence de la température de cuisson sur la morphologie de l'anhydrite.

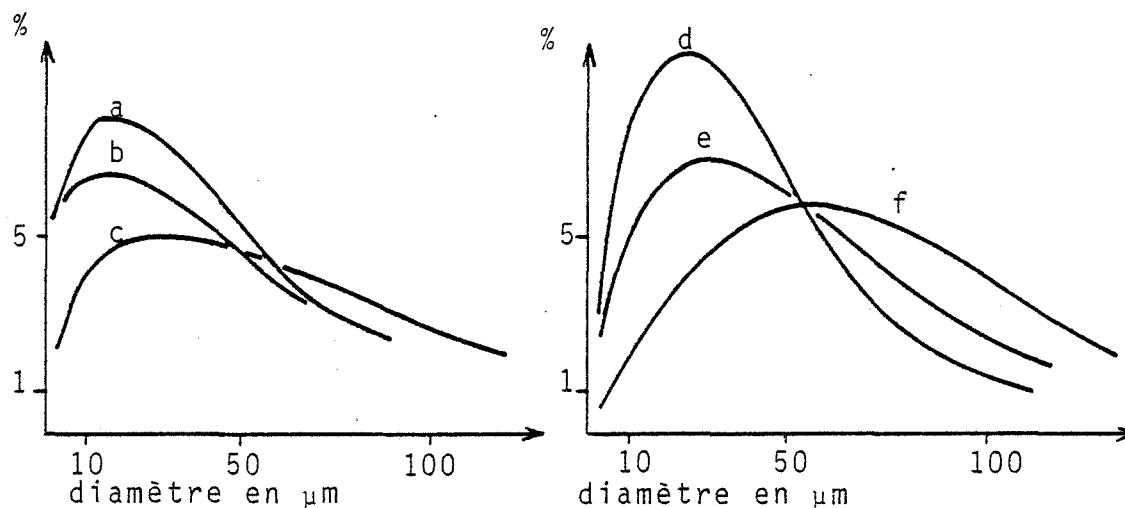


Figure 47 : Evolution de la granulométrie en fonction de la température de cuisson

a : 500°C ; b : 600°C ; c : 700°C ; d : 800°C ; e : 900°C ; f : 1000°C

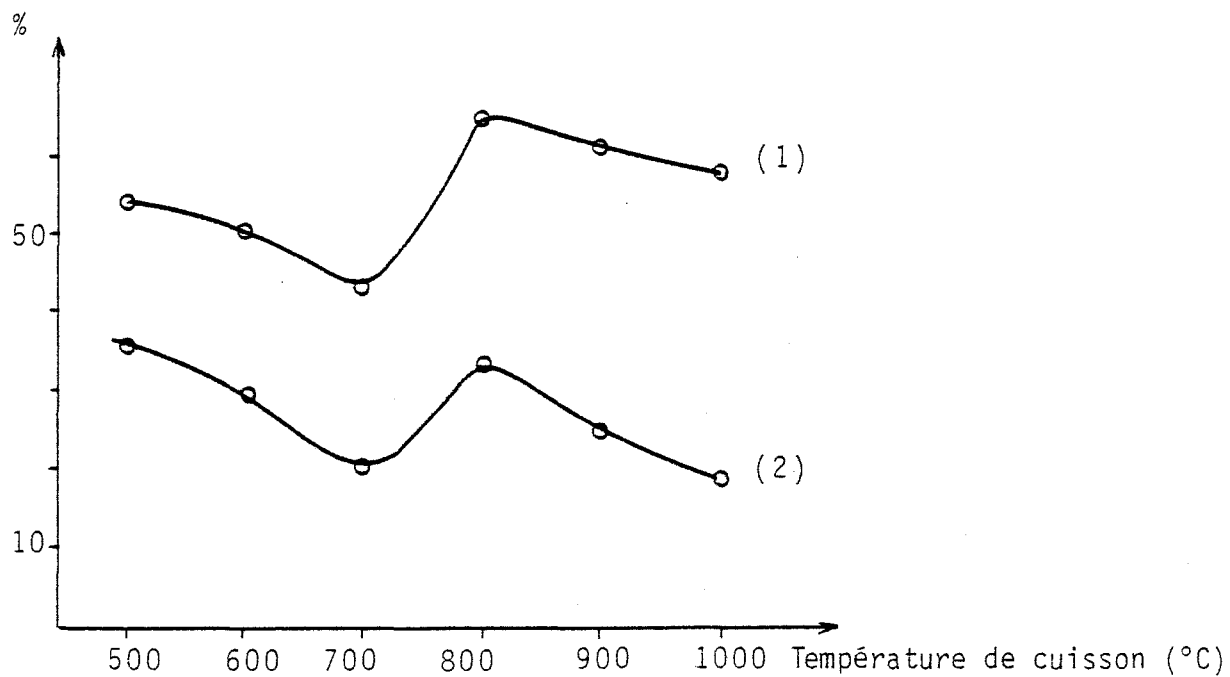


Figure 48 : Evolution de la dimension des particules

1) Pourcentage des grains compris entre 30 et 100 μm

2) Pourcentage des grains de diamètre inférieur à 30 μm

Par contre l'analyse granulométrique de l'anhydrite obtenue à 800°C indique une augmentation brusque de la quantité des fines particules. Au dessus de 800°C, on retrouve la même évolution qu'entre 500 et 700°C (fig 48).

Ces résultats confirment les observations en microscopie électronique à balayage. L'augmentation de la température de cuisson conduit à un frittage des grains, mais, vers 800°C, il se produit une fragilisation des cristaux par création de fissures, ce qui provoque une discontinuité dans la courbe finesse-température.

Calcul du nombre de grains par unité de masse.

Connaissant la forme de la courbe de répartition granulométrique, on peut calculer de façon approchée le nombre de grains par unité de masse de l'échantillon (voir annexe).

| Températures de cuisson (°C) | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|---------------------------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| Nombre de grains ($\times 10^9 \text{ g}^{-1}$) | 22 | 7,3 | 2,8 | 3,6 | 1,4 | 0,2 |

Figure 49 : Influence de la température de cuisson sur le nombre de grains contenus dans 1 g de matière.

Ces chiffres rendent compte d'une manière globale des deux phénomènes décrits précédemment :

- frittage des grains et donc diminution de leur nombre par unité de masse
- augmentation du nombre des grains contenus dans le produit cuit à 800°C, lié à l'apparition de fines particules.

24 - EMISSION EXOELECTRONIQUE THERMOSTIMULEE.

De nombreux travaux (96-97) ont montré que des anhydrites dopées par des terres rares (Dysprosium, Thulium, Samarium ...) présentaient un pic de thermoluminescence vers 250°C. Ces produits ont fait l'objet d'un

certain nombre d'applications, en particulier à la dosimétrie des rayonnements (5-98).

Le phénomène de thermoluminescence n'a pas pu être mis en évidence sur les solides étudiés qui, par contre, se sont révélés fortement exoémissifs.

241 - Influence de la préparation de l'échantillon..

a) Conditions standards

Lorsque les poudres sont déposées telles quelles par sédimentation, on observe (fig 50) que tous les échantillons présentent un épaulement vers 550°C ; de plus, l'anhydrite cuite à 800°C a un pic à 245°C. L'ensemble de ces résultats permet de tracer la courbe de la figure 51 qui représente la surface des pics d'EETS en fonction de la température de cuisson. On constate, comme pour l'alumine que cette courbe présente un maximum.

b) Ajout de graphite

Si l'on ajoute du graphite à la suspension, on constate l'apparition d'un nouveau pic d'EETS, de faible intensité et situé à basse température (200°C) sans que le pic principal ne soit modifié (fig 52).

Cependant, dans ces conditions, l'anhydrite cuite à 500°C présente toujours un thermogramme sans pic.

Il semble que contrairement aux alumines étudiées, ces sulfates de calcium présentent des pics d'EETS dans un domaine de température où la conductivité du matériau n'est pas suffisante.

Sans contact électrique entre la région exoémissive et la cathode (coupelle d'inox), on ne peut observer le départ d'électrons du solide. Par contre si l'ajout de graphite rend l'ensemble du matériau déposé conducteur, on constate alors un pic d'EETS à basse température.

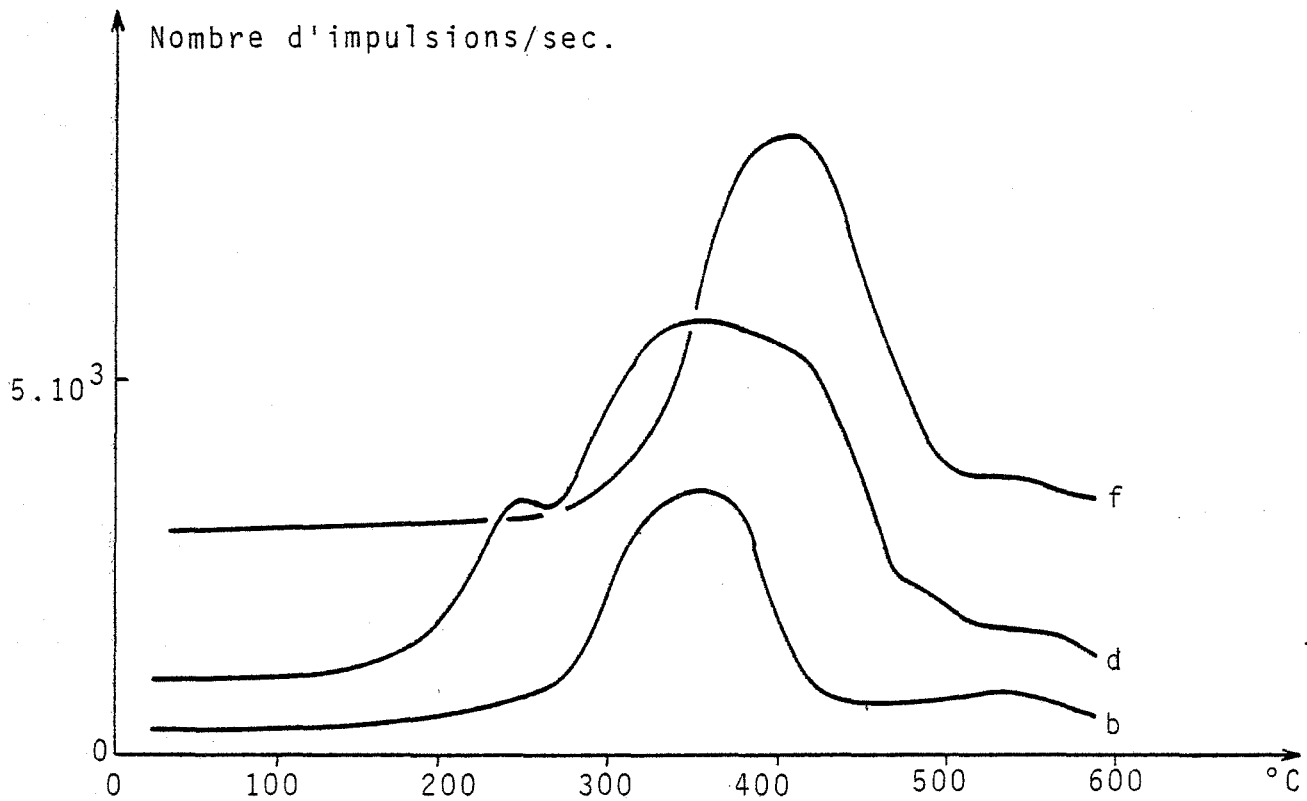


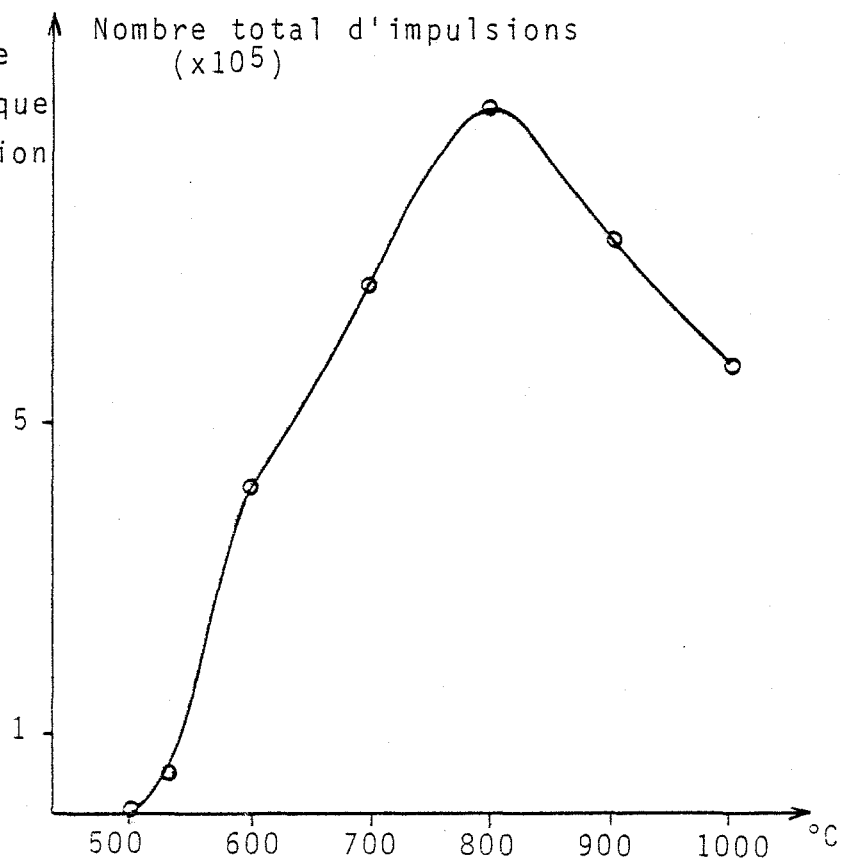
Figure 50 : Emission exoélectronique thermostimulée.

b : 600°C

d : 800°C

f : 1000°C

Figure 51 : Evolution de l'émission exoélectronique thermostimulée en fonction de la température de cuisson.



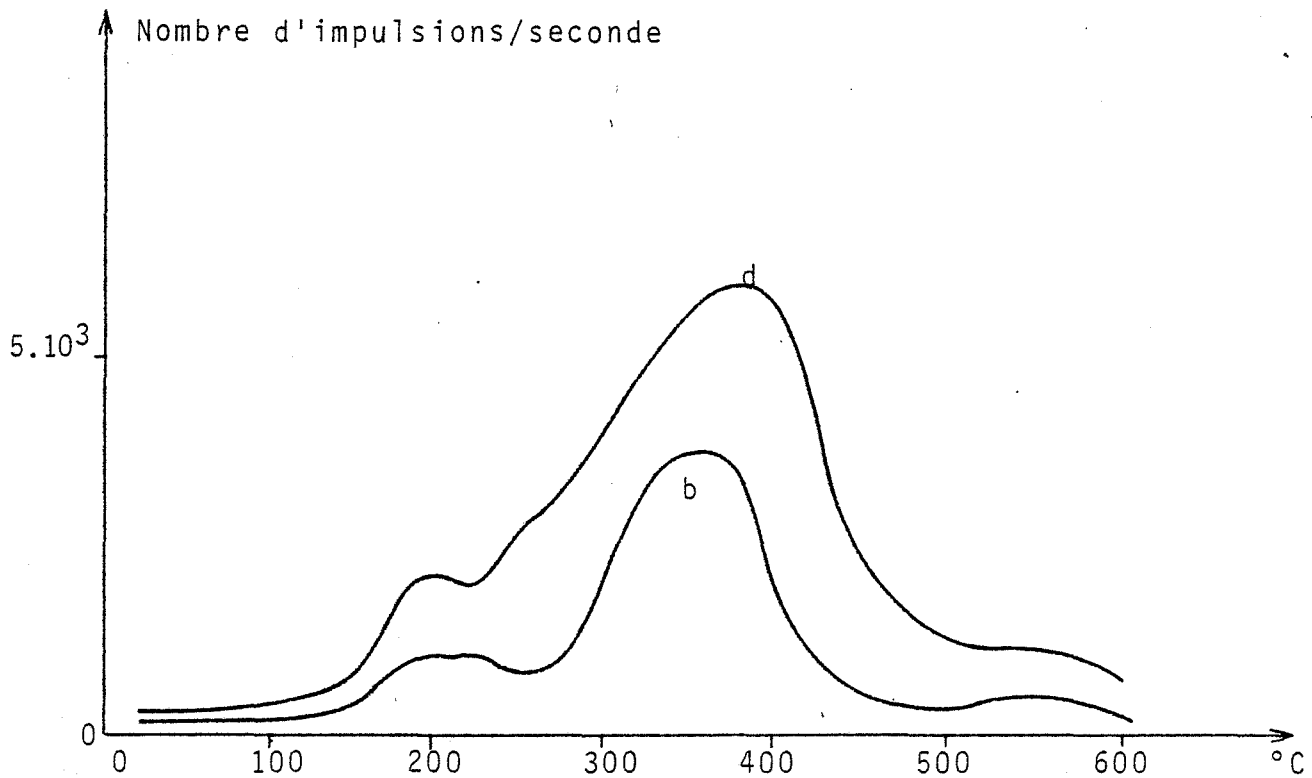


Figure 52 : EETS des échantillons contenant du graphite
b : 600°C ; d : 800°C

242 - Influence des traitements mécaniques.

Deux types de broyeurs ont été employés : un broyeur planétaire et un vibrobroyeur AUREC. L'anhydrite utilisée pour ces essais a été cuite à 1000°C.

a) Broyeur planétaire

Après un traitement de 5 mn, la courbe de répartition granulométrique ne présente plus aucun maximum dans le domaine 1 - 100 μm .

Le dépôt du solide a été réalisé sans ajout de graphite. Comme pour l'alumine, on observe l'apparition de triboémission (fig 53 a). Elle est caractérisée par un pic situé à 170°C, dont l'intensité semble décroître très rapidement au cours du temps.

Le thermogramme d'EETS a subi de profondes modifications (fig 53 b), il est en effet constitué de 3 pics situés respectivement à 195°C, 300°C et 410°C (produit initial : un seul pic vers 425°C). De plus, la surface totale des pics a fortement diminué (400 000 impulsions).

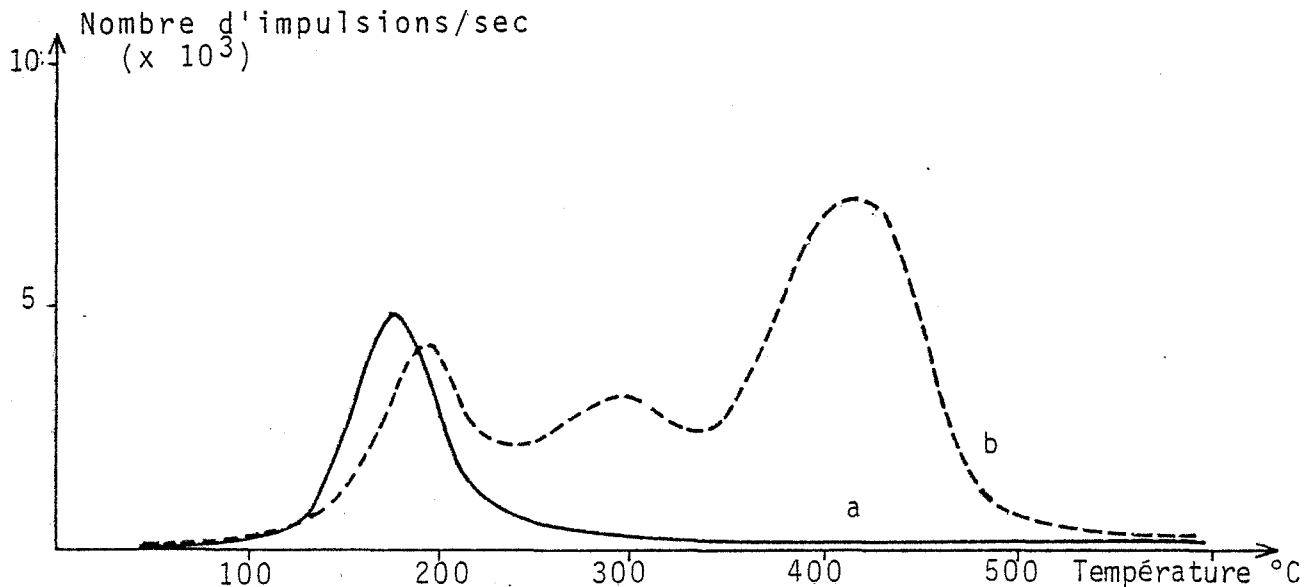


Figure 53. a Triboémission de l'anhydrite traitée 5mn au broyeur planétaire.
b EETS de l'anhydrite traitée 5 mn au broyeur planétaire.

Le pic situé à basse température (195°C) paraît correspondre à celui que l'on obtient pour des solides mélangés à du graphite.

La quantité de solide nécessaire à la fabrication d'une pastille est fonction de la granulométrie du solide. Plus les particules sont grosses, plus la quantité de solide déposé doit être importante afin d'obtenir un recouvrement suffisant de la surface d'inox. En diminuant la taille des grains, on réalise donc des dépôts plus minces et on améliore ainsi la conductivité globale de la pastille. Broyage et ajout de graphite ont donc le même effet sur l'apparition du pic situé à basse température.

b) Vibrobroyeur AUREC

L'efficacité de ce broyeur étant beaucoup plus grande que celle du broyeur planétaire, nous avons travaillé avec des temps beaucoup plus courts (10 s, 20 s, 30 s). Dans ces conditions, le matériau est peu homogène et la reproductibilité assez médiocre. Les données transcrites ci-dessous sont issues d'une moyenne réalisée sur 3 essais.

Après un broyage de 10 s seulement le spectre d'EETS est considérablement modifié par rapport au solide initial (fig 54).

Il se caractérise maintenant par 3 pics (190, 300 et. 400°C) d'intensité totale égale à 390 000 impulsions. Quand la durée du broyage augmente, la position des pics reste inchangée, mais leur intensité diminue : elle n'est plus que de 170 000 impulsions après 20 s et de 50 000 après 30 s de broyage.

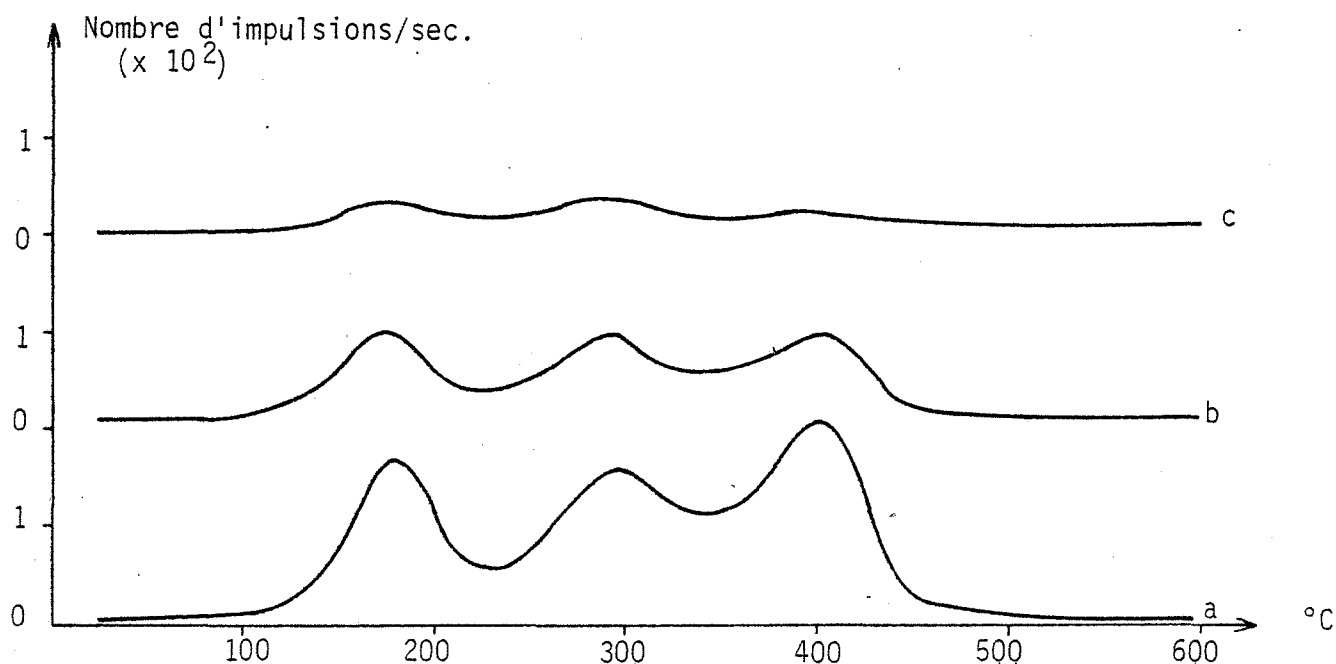


Figure 54. Evolution de l'EETS avec la durée du traitement au vibrobroyeur "AUREC"

a : 10 s ; b : 20 s ; c : 30 s

Les pics des thermogrammes correspondent en position à ceux observés après traitement de l'anhydrite dans un broyeur planétaire. Par contre, les intensités sont bien plus faibles, même pour des échantillons broyés nettement moins longtemps que les produits précédents c'est-à-dire au broyeur planétaire.

Remarque : Le produit avant broyage présente un pic unique et d'intensité importante à 425°C suivi d'un épaulement vers 550°C. Quand on compare les thermogrammes d'EETS du produit avant et après broyage, il semble que les défauts mis en évidence sont très différents. En fait, nous estimons que les pics du produit broyé (300 et 400°C) correspondent sans doute à ceux du produit non broyé mais décalés d'une centaine de degrés vers les basses températures. En effet, dès les premiers instants d'un broyage même

modéré, on enregistre un déplacement de la position des maxima, décalage qui se stabilise très rapidement.

Mais ce phénomène peut être lui aussi attribué à une différence d'épaisseur des couches minces déposées sur la coupelle d'inox : lorsque les particules sont assez grosses, il faut déposer une épaisseur assez importante de solide et il existe alors un fort gradient thermique entre la température lue (thermocouple situé sous la coupelle) et la température de la région exoémissive (surface visible de l'échantillon).

I.3) REACTIVITE VIS A VIS DE L'EAU.

La réactivité vis à vis de l'eau des anhydrites est souvent contrôlée par calorimétrie isotherme. Les mesures de chaleur d'hydratation effectuées n'ont pas permis de déceler des effets thermiques suffisamment importants pour poursuivre cette étude. De plus, une analyse par diffraction X des produits stoppés (après un contact de 2 heures avec l'eau) ne révèle pas la présence de gypse.

Pour suivre la cinétique de dissolution de l'anhydrite, nous avons donc utilisé la conductimétrie en milieu aqueux et la granulométrie.

31 - CONDUCTIMETRIE.

Les essais ont été réalisés sur des suspensions agitées et dont le rapport eau/solide est égal à 20. Il semble cependant que la vitesse d'agitation n'ait pas d'influence notable sur la mesure de la conductivité.

Nous voyons (fig 55) que la vitesse de dissolution diminue lorsque la température de cuisson de l'anhydrite augmente. Nous avons représenté sur la même figure la courbe relative à la dissolution du gypse.

Pour tous les essais, mais avec des échéances de temps très différentes, nous avons remarqué que la concentration en ions issus de la dissolution de l'anhydrite devenait supérieure à celle provenant de la dissolution du gypse. Cependant, nous n'avons jamais noté une décroissance

de la concentration (même après de longues échéances de temps) comme dans le cas de l'hydratation des liants calciques.

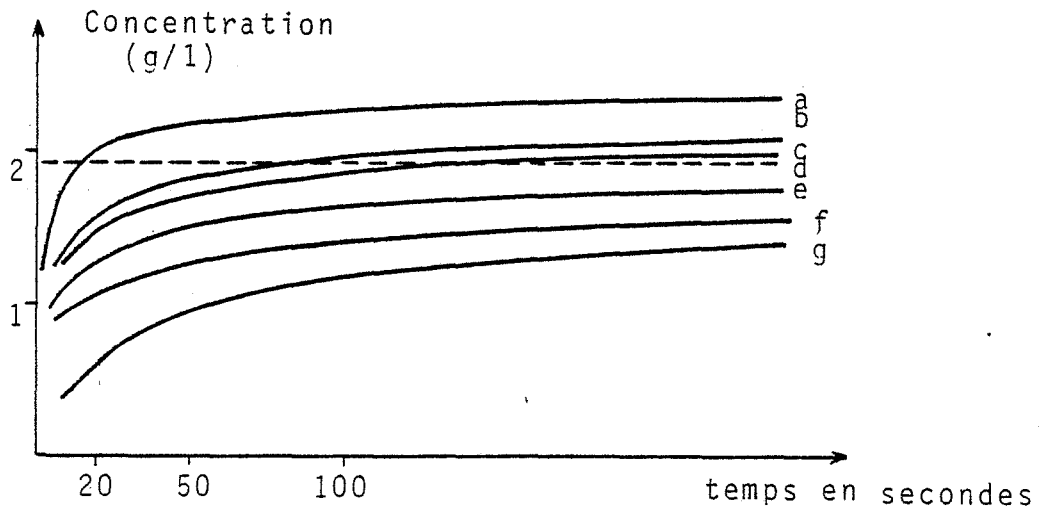


Figure 55 : Evolution de la cinétique de dissolution des différentes préparations.

-----Solubilité du $\text{Ca SO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$

a : 500°C ; b : 600°C ; c : 700°C
D : 800°C ; e : 900°C ; f : 1000°C

32 - GRANULOMETRIE.

Le granulomètre à laser utilisé nous permet de suivre l'évolution de la répartition granulométrique d'un échantillon en fonction du temps.

Tous les solides, après cuisson présentent une courbe de répartition granulométrique dont le maximum se situe toujours à des valeurs supérieures à $10 \mu\text{m}$. Par contre, dès que les échantillons sont mis au contact de l'eau, la position du maximum évolue vers les fines particules (fig 56). Ce phénomène est relativement peu marqué pour les produits préparés aux plus basses températures, mais il s'accroît au fur et à mesure que l'on élève la température de cuisson :

- l'anhydrite cuite à 1000°C présente une courbe de répartition granulométrique avec un maximum aux alentours de $50 \mu\text{m}$. Cette courbe se modifie considérablement dès

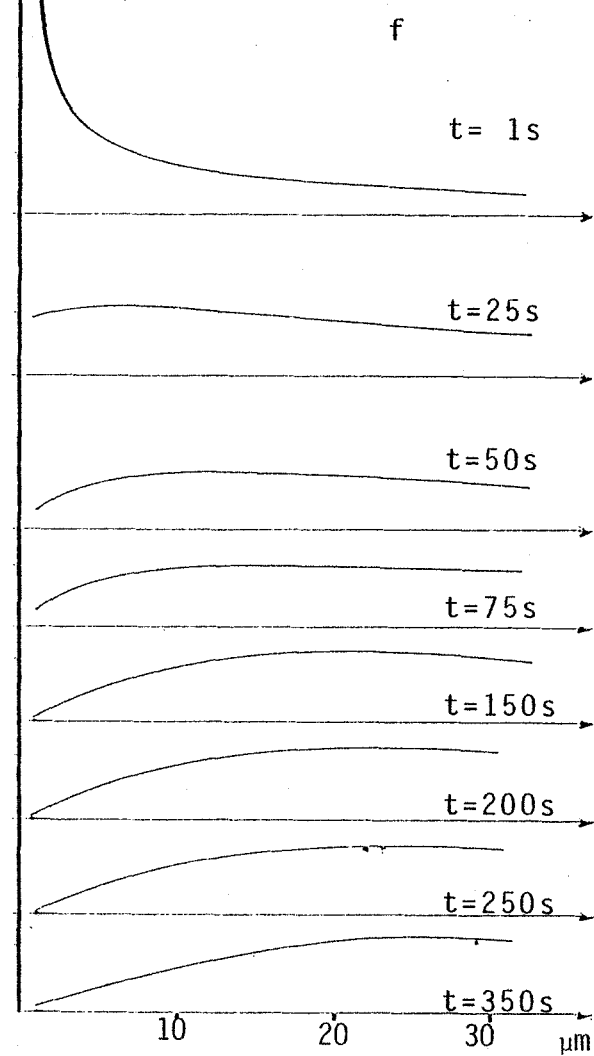
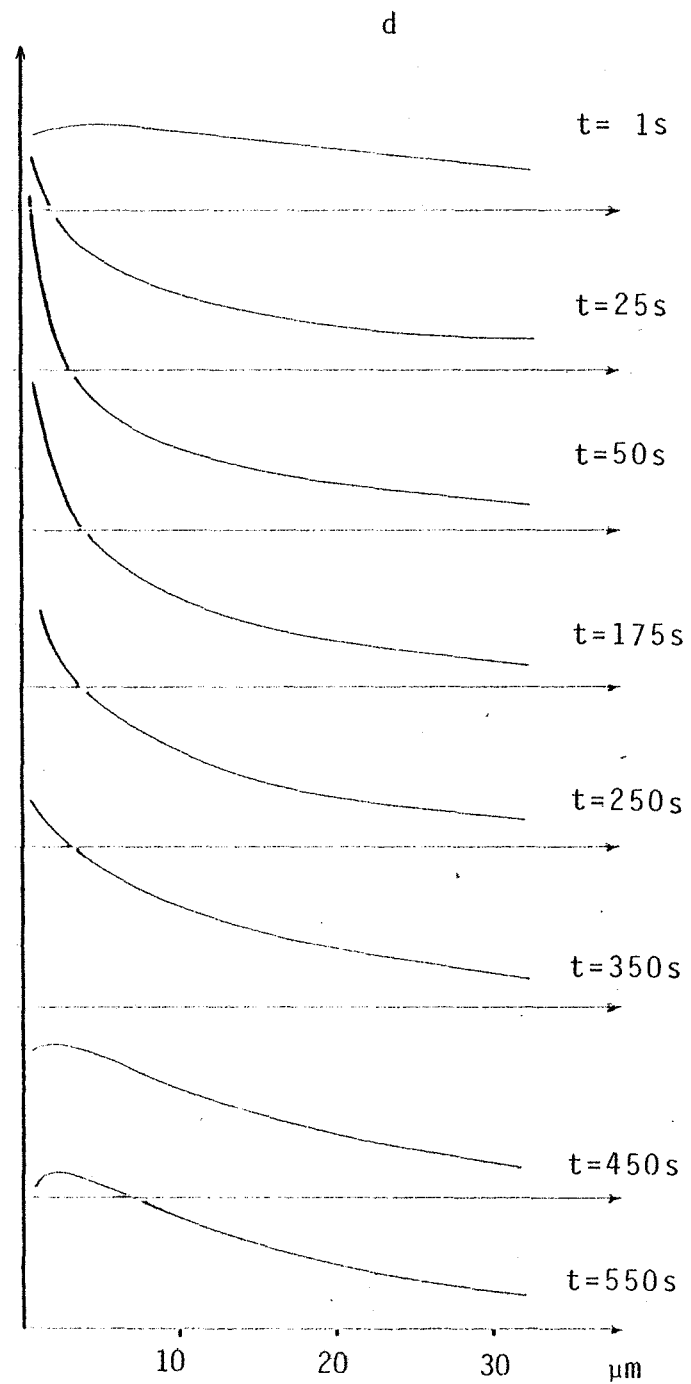
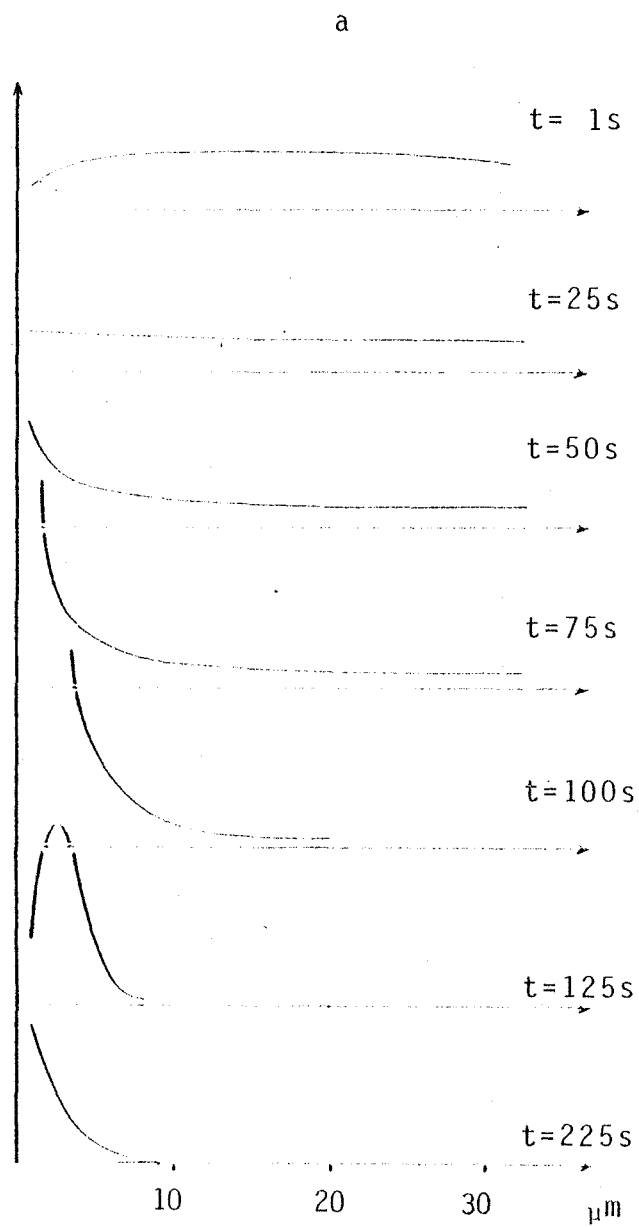


FIG.56 : Dissolution des grains d'anhydrite suivie par granulométrie.

a : 500°C ; d : 800°C ; f : 1000°C

que le produit est mis au contact de l'eau, elle devient monotone décroissante dans le domaine 1 - 100 μm . Cette anhydrite se fragmente vraisemblablement dès sa mise au contact de l'eau avant que les plus fines particules disparaissent progressivement comme le prévoient les lois de la thermodynamique (99).

- Ce phénomène est moins marqué pour l'anhydrite obtenue à 500°C. Pendant les premiers instants suivant sa mise au contact du milieu aqueux, la courbe de répartition granulométrique présente encore un maximum mais l'évolution de cette courbe est totalement inversée par rapport à celle de l'anhydrite obtenue à 1000°C : au lieu d'observer une diminution du nombre de fines particules, on constate une augmentation de celui-ci. Il semble donc qu'il y ait encore fragmentation de certains grains durant la dissolution du produit et non plus seulement lors de sa mise au contact de la phase aqueuse.

Nombre de grains du solide après sa mise au contact de l'eau.

Le tableau 49 montre que le nombre de grains contenus dans un gramme de solide diminue lorsque l'on élève la température de cuisson de l'anhydrite (seul le produit obtenu à 800°C présente une anomalie par rapport à cette variation).

Par contre lorsque l'on mesure le nombre de grains du solide après sa mise en solution, on remarque qu'il y a inversion de cette évolution : le nombre de grains augmente avec la température de cuisson.

| Température de cuisson (°C) | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 | 1000 |
|---------------------------------------------------|-----|-----|------|------|------|------|
| Nombre de grains ($\times 10^9 \text{ g}^{-1}$) | 6,9 | 3,6 | 11,1 | 18,7 | 53,4 | 74,4 |

Figure 57 : Nombre de grains du solide après mise au contact de l'eau.

Cette variation s'explique par le fait que plus le solide est déshydraté à haute température plus il se fragmente au contact de l'eau.

Remarque : Ces résultats sont assez approximatifs car les répartitions granulométriques ont été mesurées environ 1 s après la mise en contact et nous avons négligé la dissolution d'une partie du solide.

33 - COUPLAGE DES RESULTATS DE CONDUCTIMETRIE ET DE GRANULOMETRIE.

La conductimétrie nous fournit des renseignements sur l'évolution de la solution avec le temps. Quant à la granulométrie, elle nous donne des informations sur la variation du rayon des grains du solide et donc sur son volume dans la suspension.

Les espèces ioniques libérées par la dissolution du gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) sont les mêmes que celles mises en solution par l'anhydrite. Nous connaissons la solubilité du gypse et donc le nombre d'ions Ca^{++} et SO_4^{--} lorsque son palier de solubilité est atteint.

Un calcul simple nous permet donc de savoir à chaque instant la masse d'anhydrite dissoute si l'on admet que l'intensité du signal de conductimétrie est proportionnel aux nombres des ions Ca^{++} et SO_4^{--} (le pH étant considéré comme constant). On en déduit la masse de la phase solide encore présente dans la suspension.

La mesure de la granulométrie au cours de la dissolution nous fournit une courbe de répartition et connaissant la masse du solide non dissous au même instant, on peut en déduire le nombre de grains. Cette expérience a été réalisée sur l'anhydrite cuite à 1000°C et les résultats consignés dans le tableau suivant.

| Temps (secondes) | Masse (mg) | X | N | Nombre total de grains ($\times 10^7$) |
|----------------------|---------------|-------|------|---------------------------------------------|
| mesuré dans l'alcool | 8 | 76,94 | 2,04 | 0,15 |
| 1 | 7,13 | 48,77 | 0,56 | 53,0 |
| 25 | 6,44 | 40,58 | 1,09 | 8,9 |
| 50 | 5,96 | 38,21 | 1,33 | 4,0 |
| 75 | 5,62 | 37,96 | 1,41 | 3,0 |
| 100 | 5,36 | 37,08 | 1,50 | 2,2 |
| 150 | 4,98 | 36,15 | 1,63 | 1,4 |
| 200 | 4,67 | 35,69 | 1,74 | 0,98 |
| 300 | 4,24 | 36,32 | 1,86 | 0,61 |
| 400 | 3,96 | 36,44 | 1,91 | 0,50 |

Figure 58 : Evolution du nombre de grains de la suspension en fonction du temps.

On constate qu'il y a une diminution constante du nombre de grains même après les premiers instants, car sur ce produit cuit à 1000°C, la fragmentation des grains est pratiquement immédiate. On remarque que la dimension moyenne des grains ($\approx X$) diminue avec le temps.

34 - EETS DES PRODUITS STOPPES.

Nous avons travaillé selon le protocole opératoire suivant. Dans un premier temps, le solide (0,5 g) est déposé dans 5 cm³ d'eau durant 1 mn. La suspension est ensuite filtrée sur verre fritté et le solide est repris par 20 cm³ d'éther. Ce solvant est éliminé par filtration puis le solide est de nouveau lavé avec 20 cm³ d'acétone.

La reproductibilité des essais est assez médiocre, mais les différences observées entre les spectres EETS des produits initiaux et ceux des produits après stoppage sont significatives.

| Température de cuisson (°C) | EETS du produit initial (I_i) | EETS du produit stoppé (I_f) | $\frac{I_f}{I_i}$ (%) |
|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------|
| 600 | 420 000 | 5 000 | 1,2 |
| 700 | 670 000 | 30 000 | 4,5 |
| 800 | 900 000 | 250 000 | 27,8 |
| 900 | 730 000 | 350 000 | 47,9 |
| 1 000 | 570 000 | 320 000 | 56,1 |

Les thermogrammes des produits stoppés sont généralement caractérisés par un pic unique, situé vers 400°C et comme l'indique le tableau ci-dessus d'intensité nettement plus faible.

Le produit préparé à 600°C se dissout suivant une cinétique assez rapide et les défauts se trouvant à sa surface sont presque totalement éliminés. Lorsque l'on élève la température de cuisson, on diminue la vitesse de passage en solution des ions du solide et par conséquent la vitesse de disparition des défauts.

Remarque : Il convient de tenir compte également de la fragmentation des grains de l'anhydrite lorsqu'elle est au contact de l'eau. Ce phénomène est équivalent à un broyage et doit donc diminuer l'intensité des pics d'EETS des produits cuits aux plus hautes températures.

I.4) CONCLUSION ET DISCUSSION.

Le rôle joué par la température de cuisson sur les propriétés de l'anhydrite se traduit :

- soit par une variation monotone de caractéristiques telles que : surface spécifique et cinétique de dissolution,
- soit par une évolution non uniforme des caractéristiques suivantes : granulométrie et émission exoelectronique thermo-stimulée.

Pour cette dernière propriété, nous observons que la courbe variation du signal EETS en fonction de la température de cuisson passe par un maximum vers 800°C, ce qui peut s'interpréter de la manière suivante.

Entre 500 et 800°C, des défauts sont créés à la surface du produit et leur nombre augmente avec la température de cuisson. Au-dessus de 800°C intervient le mécanisme de frittage des grains, phénomène révélé par les observations microscopiques et les mesures granulométriques. Ce phénomène entraîne la migration des défauts vers la zone de frittage où ils sont consommés.

Il faut souligner le comportement inhabituel des grains d'anhydrite qui éclatent au contact de l'eau. Pour le produit cuit à 500°C, ce phénomène est peu marqué, mais l'élévation de la température de cuisson, et donc de trempe, provoque son augmentation.

Cependant, comme la surface spécifique du produit, ce facteur ne semble pas avoir d'influence sur la vitesse de dissolution de l'anhydrite.

Après quelques secondes de contact avec l'eau, l'émission exoélectronique des produits diminue considérablement. D'une part, les défauts se trouvant à la surface des grains sont détruits à cause de la dissolution et d'autre part, la cassure des grains fait apparaître des surfaces qui ne sont pas exoémissives.

Ce dernier point est à rapprocher du phénomène de broyage qui lui aussi provoque une diminution de l'émission exoélectronique thermosstimulée.

Ces résultats ne sont que partiels ; en effet, des paramètres aussi importants que la pression de vapeur d'eau ou la vitesse de refroidissement, bien que fixés, n'ont pas fait l'objet d'une étude systématique.

II) HYDRATATION D'UNE ANHYDRITE NATURELLE.

Le sulfate de calcium se trouve dans la nature sous deux formes :

- le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui cristallise dans le système monoclinique
- l'anhydrite (CaSO_4) cristallisant dans le système orthorhombique.

Le gypse est la matière première utilisée pour la fabrication du plâtre alors que l'anhydrite est employée en cimenterie. De nombreuses recherches ont été effectuées afin de valoriser l'anhydrite en la transformant en gypse.

L'hydratation est souvent très lente et nécessite la présence d'activateurs dont les mécanismes d'action sont très mal connus.

II.1) CARACTERISATION DU SOLIDE INITIAL.

L'anhydrite étudiée provient du gisement de Tarascon-sur-Ariège. Son analyse chimique élémentaire est la suivante :

| CaO | SO ₃ | MgO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CO ₂ | K ₂ O | Na ₂ O |
|-------|-----------------|------|--------------------------------|--------------------------------|-----------------|------------------|-------------------|
| 33,15 | 48,95 | 2,55 | 0,55 | 0,25 | 3,60 | 0,29 | 0,18 |

Outre les différentes impuretés contenues dans cette anhydrite, on note par analyse radiocristallographique la présence de gypse (environ 3 %).

Après broyage le solide a une surface Blaine de 4000 cm²/g. Il possède une très forte triboémission (fig 59) caractérisée par deux pics situés respectivement à 370°C (I) et 410°C (II) et un épaulement vers 480°C (III). Bien que l'anhydrite non broyée ait le même thermogramme, le broyage améliore considérablement la reproductibilité des essais, phénomène souvent observé sur les solides pulvérulents (33-100).

Cette triboémission peut avoir des origines diverses (irradiation naturelle, contraintes d'origine géologique ou dues aux transformations d'un des constituants). Malgré des essais complémentaires nous n'avons pu déterminer l'origine du phénomène.

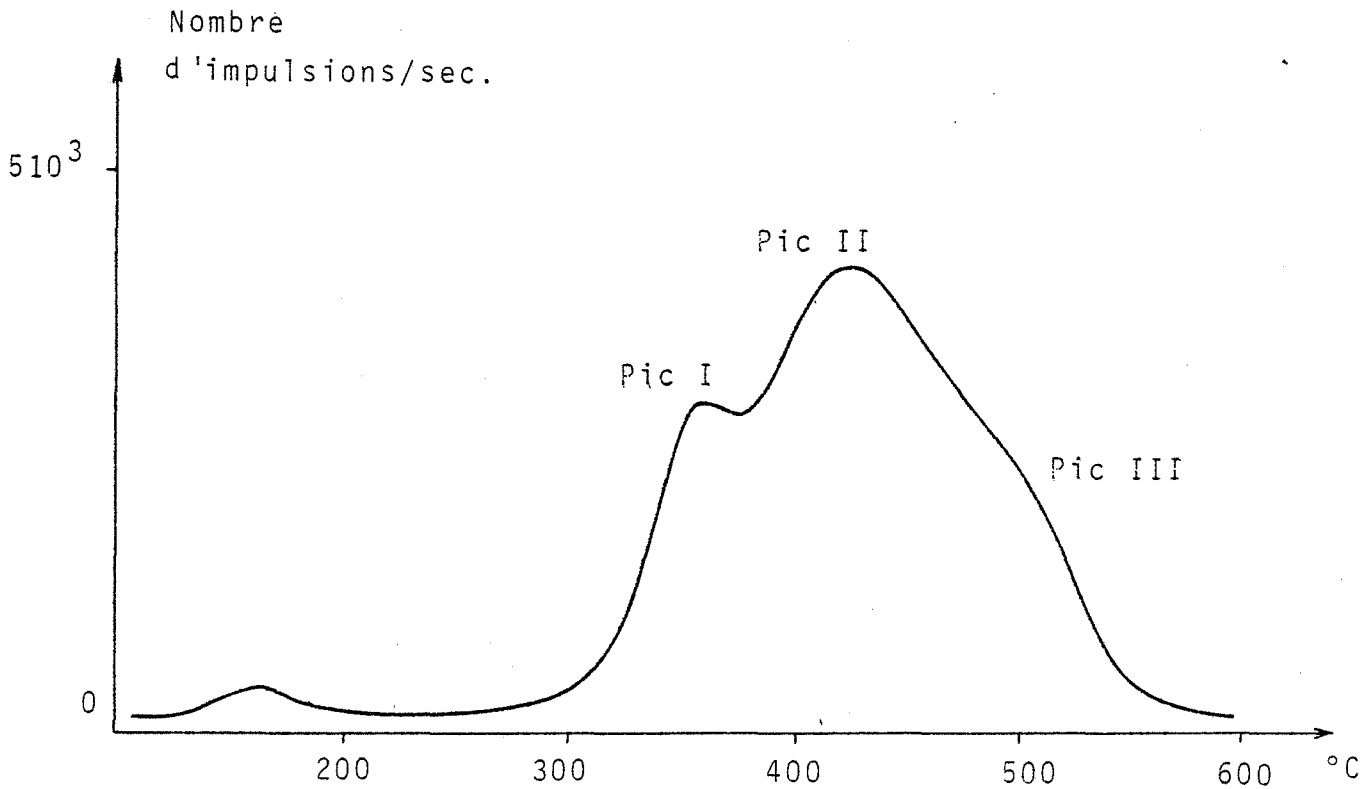


FIG.59: Triboémission de l'anhydrite naturelle

Dans les conditions habituelles d'excitation cette anhydrite ne présente pas d'émission exoélectronique, contrairement aux anhydrites de synthèse obtenues à des températures supérieures à 500°C.

II.2) HYDRATATION PAR DES SOLUTIONS DE NATURES DIFFERENTES.

L'hydratation de l'anhydrite étant particulièrement lente, on utilise très souvent des "activateurs" (101-103). Dans cette étude nous avons choisi :

- le sulfate de sodium et le sulfate de potassium qui sont les adjuvants classiques du plâtre et de l'anhydrite (104-105).
- le chlorure de calcium qui n'est pas d'un emploi usuel mais qui est considéré comme un activateur de l'hydratation du semihydrate (106).

Quatre solutions sont utilisées pour l'hydratation :

- eau pure
- eau + chlorure de calcium (0,1 M)

- eau + sulfate de potassium (0,1 M)
- eau + sulfate de sodium (0,1 M).

La mesure de la variation de la conductivité électrique de la solution au cours de l'hydratation, qui habituellement procure des résultats intéressants, n'a pas pu être utilisée du fait de la présence d'impuretés solubles.

21 - CALORIMETRIE.

L'évolution de la réaction est suivie par calorimétrie isotherme. La masse de solide initial est de 1 g et le rapport eau/solide de 0,5.

Après 45 mn d'hydratation, la réaction est stoppée par ajout de 20 cm³ d'acétone puis la suspension est filtrée. L'opération est renouvelée une seconde fois.

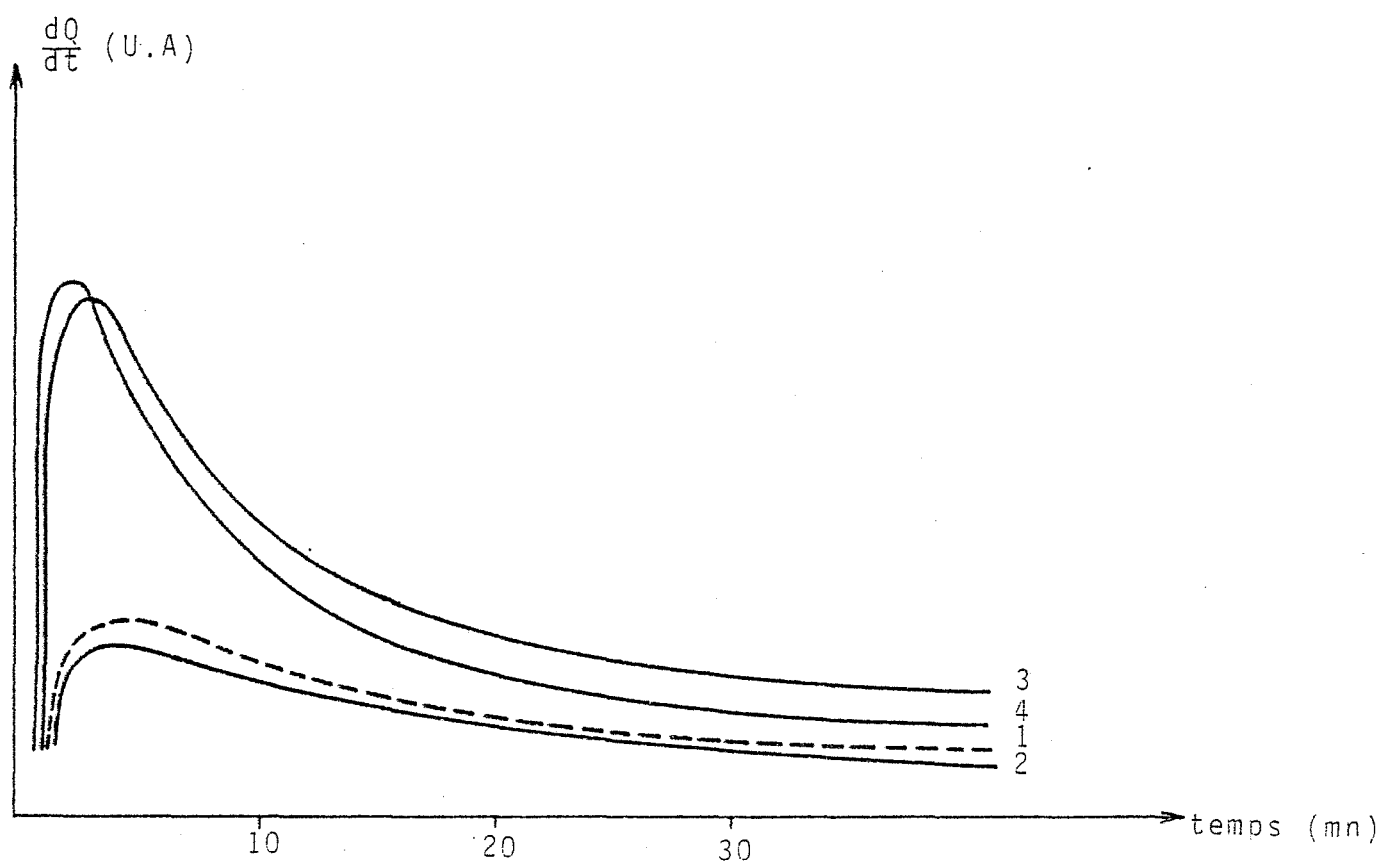


FIG. 60: Influence de la nature de la solution sur l'hydratation de l'anhydrite naturelle

- | | |
|------------------------------------|-------------------------------------|
| 1) - eau pure | 2) - eau + CaCl_2 |
| 3) - eau + K_2SO_4 | 4) - eau + Na_2SO_4 |

L'hydratation de l'anhydrite, par l'eau pure, est peu importante (fig 60). L'ajout de chlorure de calcium dans la solution ne modifie pas le signal calorimétrique.

Par contre l'ajout de sulfate de sodium ou de potassium l'augmente considérablement. Cependant en aucun cas on observe de prise même après de longues échéances d'hydratation (24 h).

L'intensité du signal calorimétrique associé à l'hydratation de l'anhydrite est encore très inférieure à celui de l'hydratation du semi-hydrate.

22 - ETUDE DU SOLIDE OBTENU APRES STOPPAGE.

221 - Analyse par diffraction X.

Après hydratation, on observe en aucun cas la présence des adjuvants solides.

Dans le tableau ci-dessous, nous avons rassemblé les résultats concernant l'évolution des intensités relatives de deux raies de diffraction du gypse présent dans l'anhydrite en fonction de la nature de la solution.

| Solides | I_{020}/I_0 | I_{002}/I_0 |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|
| non hydraté | 3 | 7 |
| eau pure | 8 | 10 |
| eau + CaCl_2 | 1,5 | 0 |
| eau + K_2SO_4 | 17 | 19 |
| eau + Na_2SO_4 | 7 | 1,5 |
| Ces intensités relatives sont calculées par rapport à la raie la plus intense I_0 de l'anhydrite [raie (020) + (002)] $d_{hkl} = 3,499 \text{ \AA}$ | | |

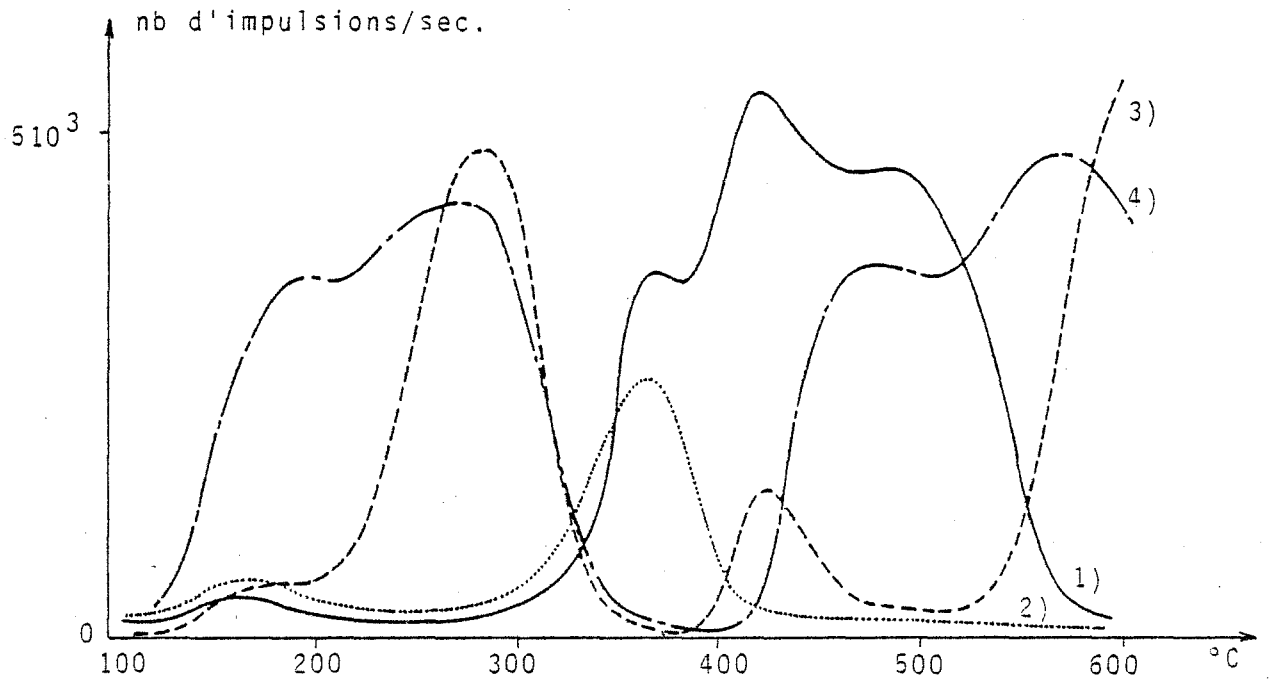


FIG.61: Influence de la nature de la solution sur la triboémission du CaSO_4 naturel

1) eau pure

2) eau + CaCl_2

3) eau + K_2SO_4

4) eau + Na_2SO_4

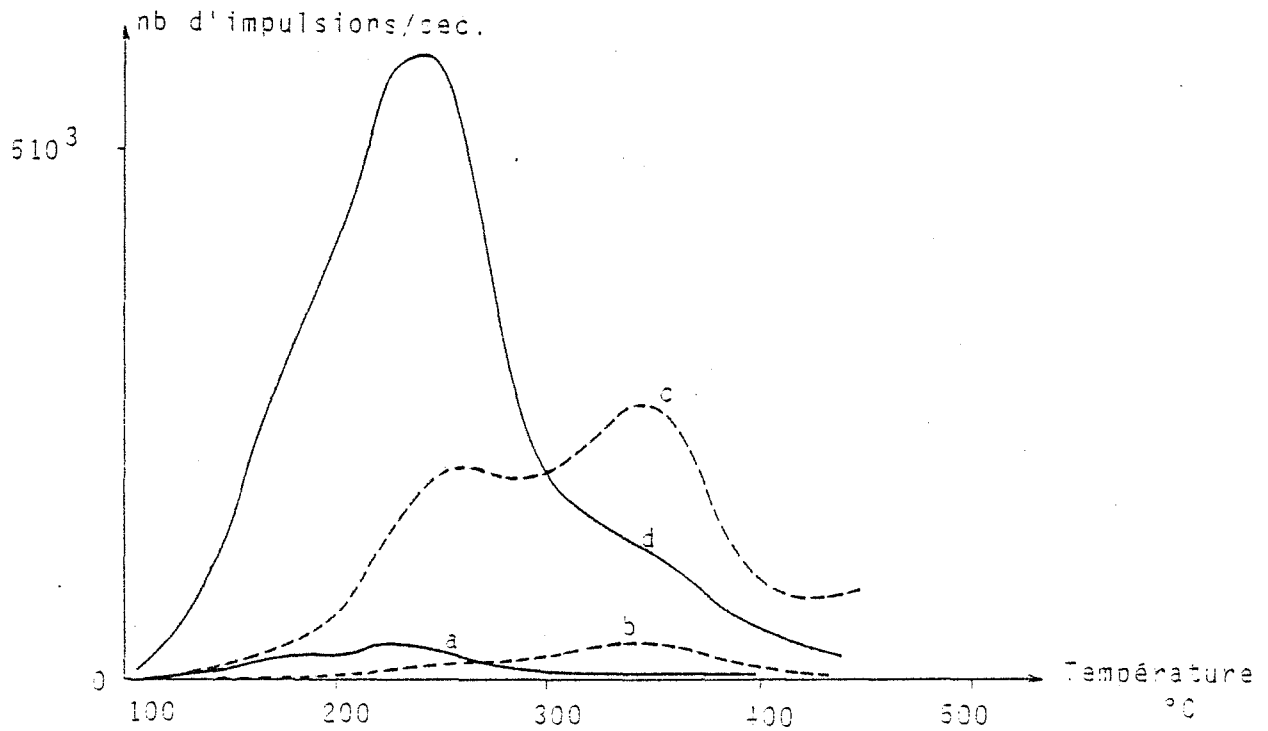


FIG.62: Influence de la nature de la solution sur l'EETS de l'anhydrite naturelle

a : K_2SO_4 pur

b : Na_2SO_4

c : CaSO_4 (K_2SO_4)







d : CaSO_4 (Na_2SO_4)

Dans un gypse pur, la raie la plus intense est la (020) . (107). On constate dans le solide initial et dans le solide en cours d'hydratation que parfois la raie la plus intense du diffractogramme du gypse n'est plus la raie (020) mais la raie (002).

222 - Emission exoélectronique.

L'hydratation provoque une variation importante des thermogrammes de triboémission et d'émission exoélectronique (fig 61 et 62).

L'évolution des courbes de triboémission (fig 61) est reportée dans le tableau ci-dessous.

| Pic | | I | II | III | Autres pics |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Température des pics (anhydrite non hydratée) | | 370 | 410 | 480 | |
| Evolution de la hauteur du pic après hydratation | sans adjuvant |  |  |  | |
| | CaCl_2 |  | 0 | 0 | |
| | K_2SO_4 | 0 |  | 0 | 280°C |
| | Na_2SO_4 | 0 | 0 |  | 180°C - 270°C - 560°C |

Les différences importantes des thermogrammes de triboémission ne sont pas dues à la présence des phases solides pures des adjuvants (CaCl_2 , Na_2SO_4 , K_2SO_4). En effet ces solides mis au contact de l'eau puis séchés ne présentent pas de triboémission.

Les adjuvants ont donc un rôle important sur la nature des défauts présents dans le solide après hydratation.

Le produit hydraté par l'eau sans adjuvant ou contenant du

chlorure de calcium ne présente pas d'EETS, contrairement à l'anhydrite naturelle hydratée par des solutions de sulfate de potassium ou de sodium :

- avec K_2SO_4 (fig 62) on observe deux pics situés à 250 et 340°C
- avec Na_2SO_4 (fig 62) on note un seul pic important à 240°C entouré par deux épaulements à 180 et 350°C.

Il convient de signaler que ces deux sels purs présentent des pics d'EETS que l'on retrouve dans les thermogrammes de l'anhydrite dopée hydratée. Cependant l'intensité des pics de sels purs reste inférieure à celle observée dans l'anhydrite hydratée (fig 62).

II.3) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN K_2SO_4 DE LA SOLUTION.

Le sulfate de potassium étant l'adjuvant le plus utilisé il nous est apparu intéressant d'étudier l'influence de sa concentration sur l'hydratation de l'anhydrite. Les concentrations utilisées sont les suivantes :

- 1°) $2 \cdot 10^{-3}$ M
- 2°) $2 \cdot 10^{-2}$ M
- 3°) 10^{-1} M
- 4°) $5 \cdot 10^{-1}$ M

31 - CALORIMETRIE.

Le signal calorimétrique augmente avec la teneur en K_2SO_4 de la solution (fig 63).

Au-delà d'une teneur supérieure à $5 \cdot 10^{-1}$ M en K_2SO_4 il n'est plus possible d'effectuer des essais calorimétriques. Un mauvais mouillage lors de l'hydratation rend les expériences peu reproductibles.

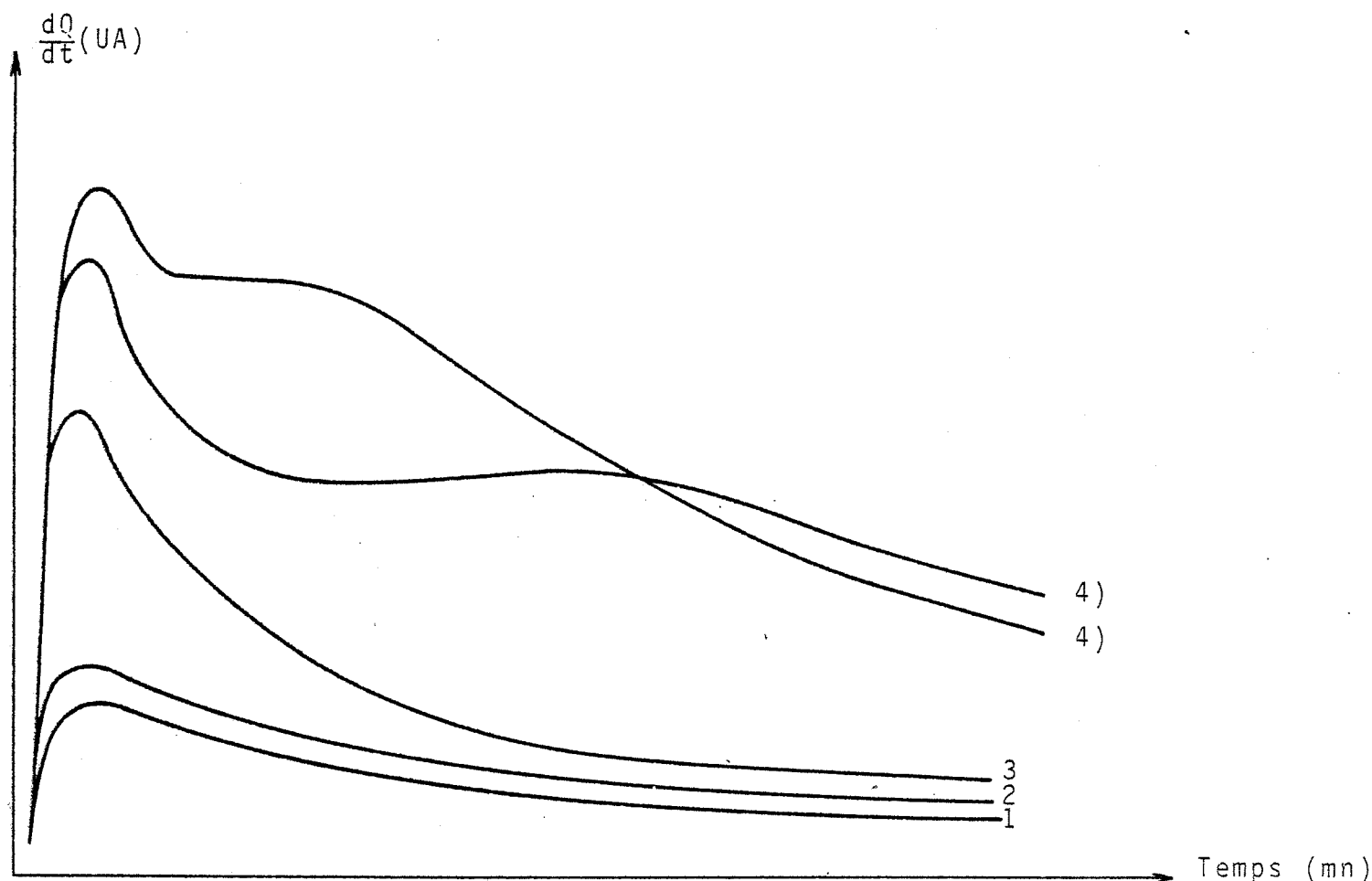


FIG.63: Influence de la concentration en K_2SO_4 sur l'hydratation de l'anhydrite

1) $2 \cdot 10^{-3} M$ 2) $2 \cdot 10^{-2} M$ 3) $10^{-1} M$ 4) $5 \cdot 10^{-1} M$

32 - CARACTERISATION DES SOLIDES HYDRATES.

Nous avons conservé les mêmes conditions expérimentales. Tous les solides obtenus présentent de la triboémission et de l'émission exoélectronique lorsque la teneur en sulfate de potassium est supérieure à $2 \cdot 10^{-3} M$. Pour des teneurs égales à $5 \cdot 10^{-1} M$, on remarque sur les diffractogrammes X la présence des pics de la syngenite ($CaSO_4$, K_2SO_4 , H_2O) déjà signalée par d'autres auteurs (104).

321 - Triboémission

Les résultats obtenus (fig 64) sont rassemblés dans le tableau suivant.

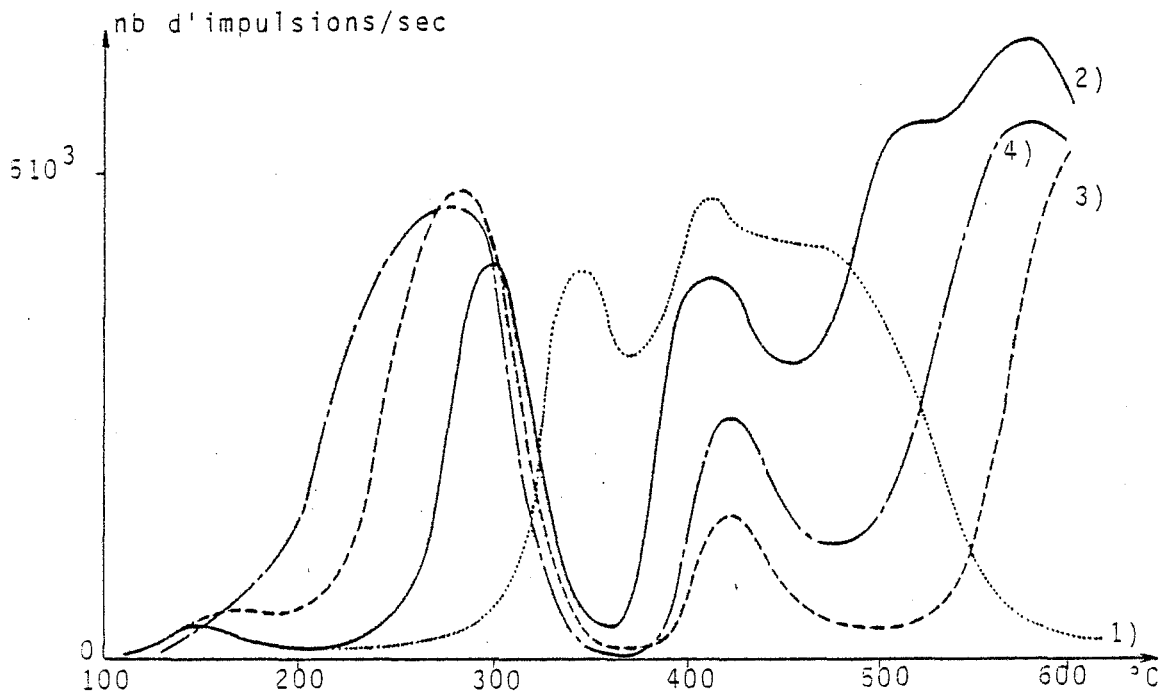


FIG 64 : Influence de la concentration en K_2SO_4 sur la triboémission de l'anhydrite naturelle

1) $210^{-3}M$ 2) $210^{-2}M$ 3) $10^{-1}M$ 4) $510^{-1}M$

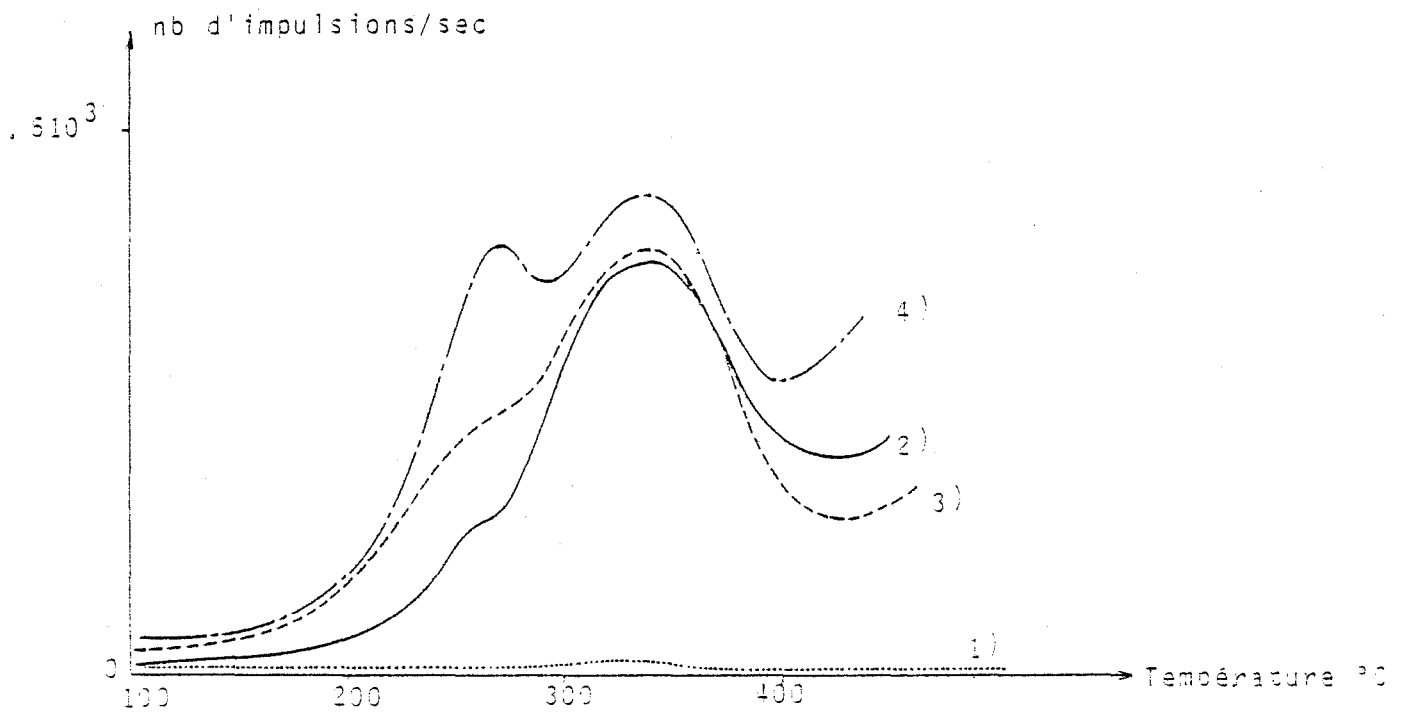


FIG.65: Influence de la concentration en K_2SO_4 sur l'EETS de l'anhydrite naturelle:

1) $210^{-3}M$ 2) $210^{-2}M$ 3) $10^{-1}M$ 4) $510^{-1}M$

| Concentration de la solution | Pic I | Pic II |
|---------------------------------|----------|-----------|
| 0 | 370 | 410 |
| 2.10^{-3} | 345 | 410 |
| 2.10^{-2} | 300 | 410 |
| 10^{-1} | 285 | 420 |
| 5.10^{-1} | 270 | 415 |

L'intensité et la position du pic I évoluent avec la concentration en K_2SO_4 , tandis que la position du pic II reste inchangée. Au delà de 500°C le "bruit de fond" ayant considérablement augmenté il n'est plus possible de comparer les résultats.

On constate donc qu'une augmentation de la concentration en K_2SO_4 de la solution modifie progressivement la nature des défauts associés au pic I et ne change que le nombre des défauts révélés par le pic II.

322 - Emission exoélectronique

Pour des concentrations inférieures ou égales à 2.10^{-3} M on n'observe pas d'émission exoélectronique. Pour des teneurs supérieures, on obtient un pic situé vers 340°C, qui reste constant quelle que soit la teneur en adjuvant. Ce pic n'est pas dû au sulfate de potassium pur (cf fig 65). Un épaulement apparaît à 260°C pour une concentration de 2.10^{-2} M et se transforme progressivement en pic (5.10^{-1} M).

Le protocole de stoppage par l'acétone fait précipiter de nombreux composés. Aussi il nous est apparu indispensable de vérifier que ces solides précipités n'avaient pas de triboémission ou d'EETS. Pour cela, après hydratation le solide est filtré. L'ajout d'acétone dans le filtrat provoque la précipitation d'un solide dans lequel on note la présence de syngénite. Ce solide ne possède pas de triboémission et son EETS est très faible.

La triboémission et l'EETS permettent donc bien une caractérisation des défauts de l'anhydrite.

II.4) CONCLUSION.

Certains cations (K^+ , Na^+) ont un rôle important sur la cinétique d'hydratation de l'anhydrite naturelle par leur influence sur l'activité de la phase liquide. De plus une caractérisation fine des produits stoppés en cours d'hydratation montre que les adjuvants modifient considérablement le nombre et la nature des défauts du solide.

L'interprétation de l'influence des activateurs sur la cinétique d'hydratation doit donc faire intervenir non seulement une modification de l'activité de la phase liquide, mais aussi une variation des propriétés du solide en cours de réaction.

CHAPITRE IV

FLUORURE DE LITHIUM

CHAPITRE IV

FLUORURE DE LITHIUM

Nous avons étudié le broyage de l'alumine α , matériau connu pour sa grande dureté. Nous allons maintenant examiner dans ce chapitre l'influence des traitements mécaniques sur le fluorure de lithium, composé présentant de l'émission exoélectronique (32-108), mais possédant des caractéristiques mécaniques très différentes de celles de l'alumine.

Le fluorure de lithium cristallise dans une structure simple (cubique) ce qui nous permettra dans une étude ultérieure d'établir des corrélations entre ses propriétés exoémissives et l'analyse des profils de ses raies de diffraction X.

Bien que l'étude qui suit soit à caractère fondamental, le fluorure de lithium n'est pas dépourvu d'applications industrielles. Il est utilisé entre autre comme fondant au cours de l'élaboration de certaines céramiques.

I) PROTOCOLE OPERATOIRE.

Le produit employé est synthétisé par MERCK ; sa surface spécifique B.E.T. est de $0,25 \text{ m}^2/\text{g}$. Sa répartition granulométrique est large, toutes les particules sont inférieures à $80 \mu\text{m}$ avec un pourcentage maximal entre 10 et $20 \mu\text{m}$.

L'observation au microscope électronique à balayage (fig 68 a) montre des cristaux cubiques aux arêtes vives. La diffraction des rayons X ne permet pas de déceler de phases étrangères.

Les essais de broyage sont réalisés avec deux broyeurs différents : le broyeur planétaire et le vibrobroyeur AUREC dont les caractéristiques ont été décrites précédemment.

Le protocole opératoire est identique pour les deux broyeurs :

- la masse initiale est de 10 g,
- le broyage est interrompu toutes les 10 mn afin de disperser la poudre et de refroidir l'ensemble.

La durée maximale de broyage est de 140 mn pour le broyeur planétaire et de 60 mn pour le vibrobroyeur.

II) CARACTERISTIQUES DU SOLIDE BROYE.

Quelles que soient la nature du broyeur et la durée du broyage, il n'apparaît pas d'évolution du spectre de diffraction des rayons X, hormis un élargissement des raies de diffraction.

II.1) EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE B.E.T.

Après 140 mn de broyage planétaire, on obtient une surface d'environ $4 \text{ m}^2/\text{g}$ (fig 66 a).

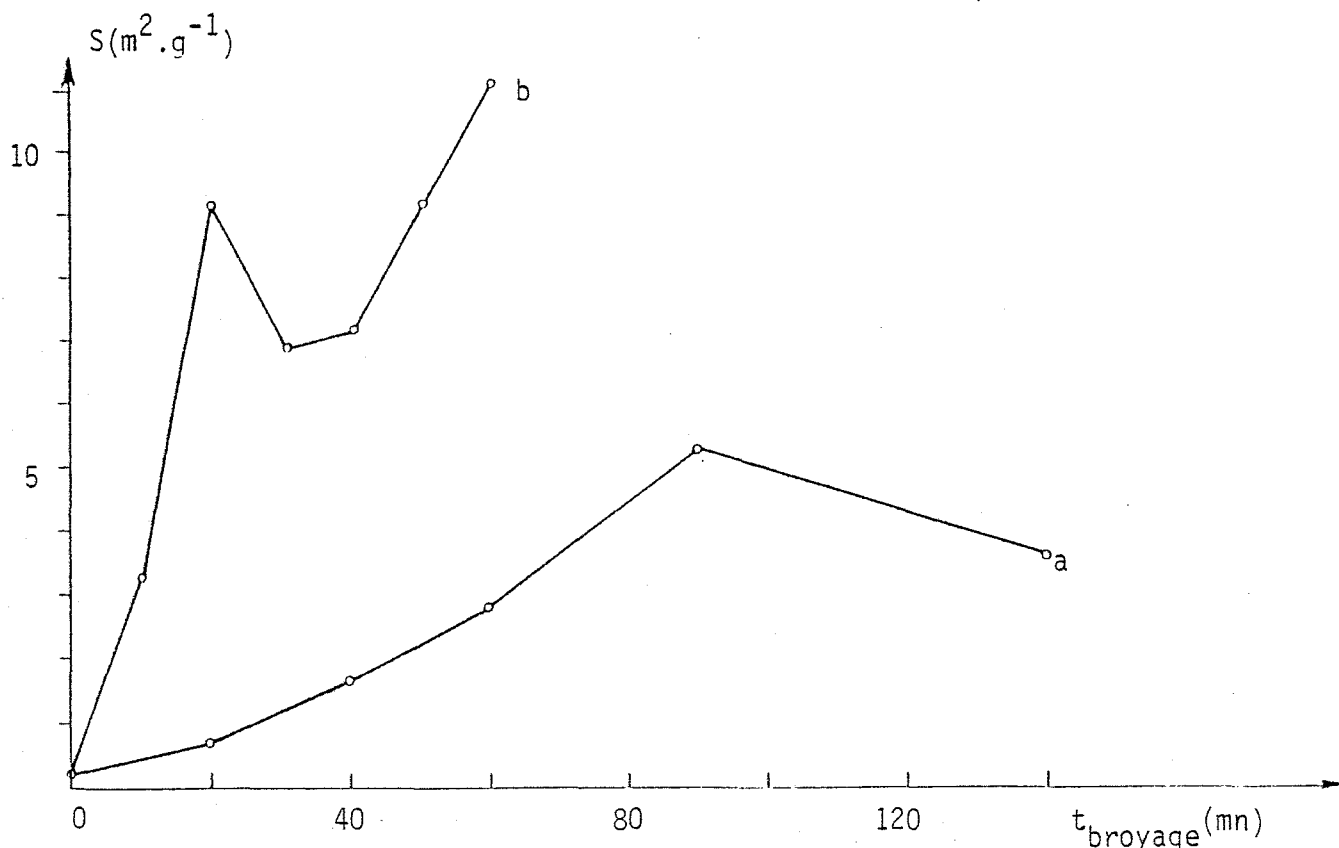


Figure 66 : Evolution de la surface B.E.T. du fluorure de lithium avec le temps de broyage : a - broyeur planétaire
b - broyeur Aurec

Avec le vibrobroyeur, on atteint, après 60 mn de traitement, une aire spécifique de $11 \text{ m}^2/\text{g}$ (fig 66 b). On peut, dans les deux cas, malgré quelques imperfections, considérer les courbes comme monotones croissantes.

II.2) EVOLUTION DE LA GRANULOMETRIE.

La loi de répartition granulométrique employée est celle de ROSIN-RAMMLER. Le fluorure de lithium étant soluble dans l'eau, nous l'avons dispersé dans l'éthanol.

En fonction de la durée du traitement au broyeur planétaire, on observe (fig 67) un resserrement de la répartition granulométrique et une augmentation du nombre des fines particules. A partir de 20 mn de broyage, il n'y a plus d'évolution de la répartition granulométrique, et le maximum se situe vers $8 \mu\text{m}$.

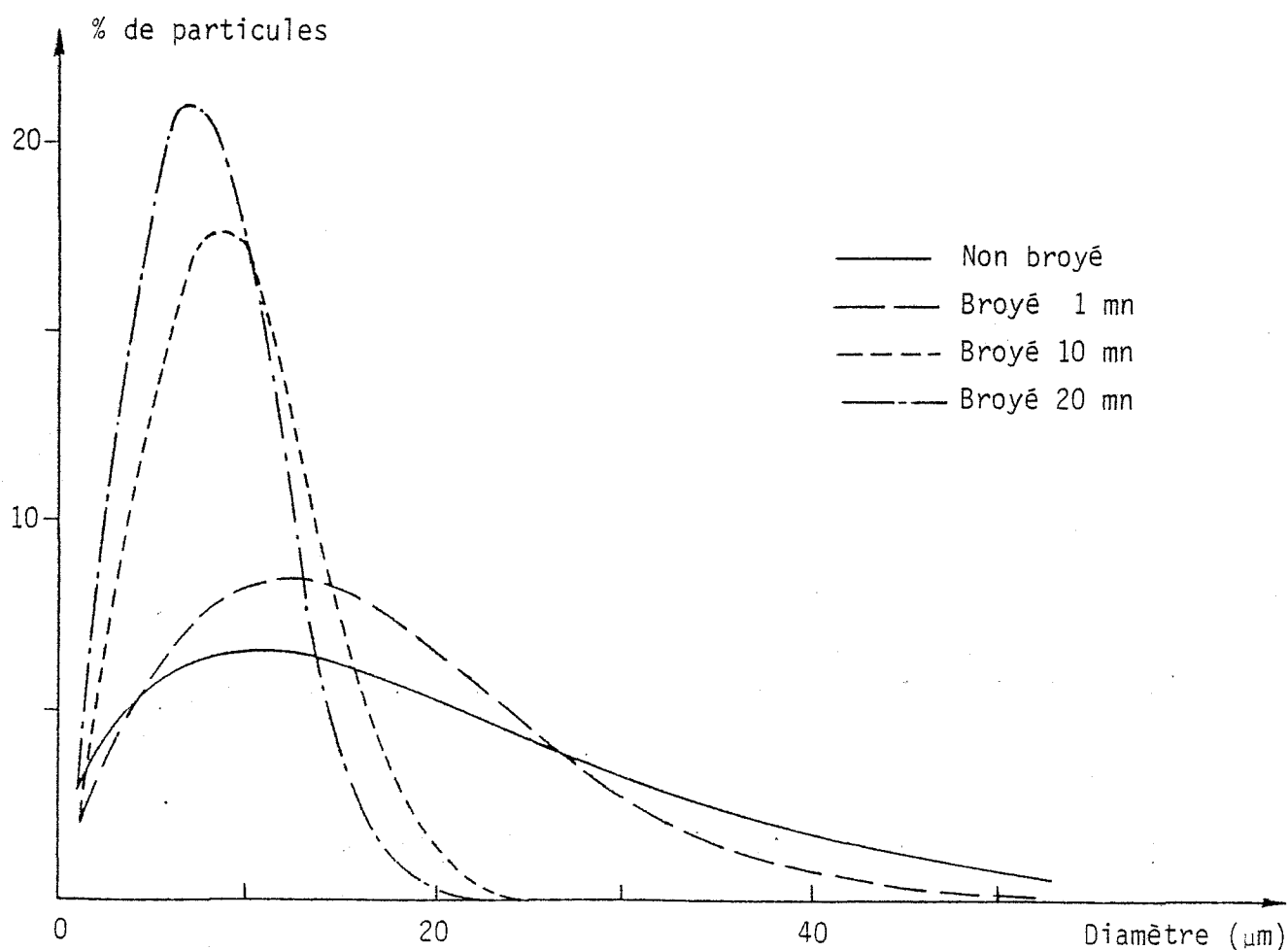
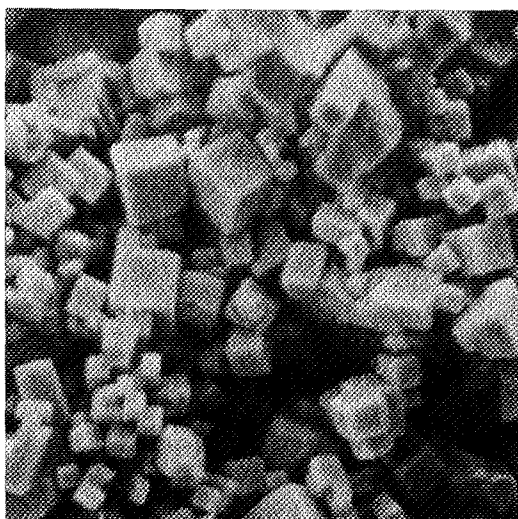
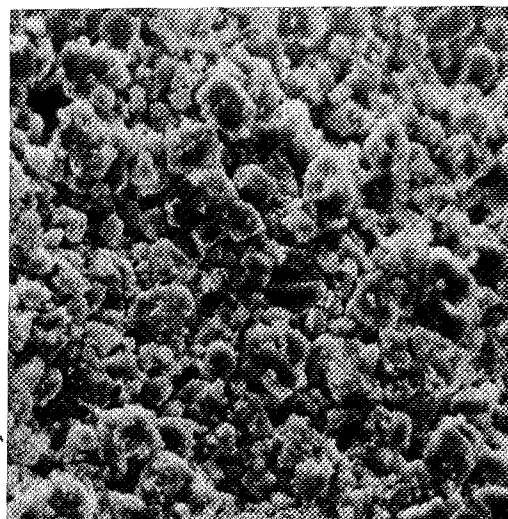


Figure 67 : Répartition granulométrique du fluorure de lithium en fonction du temps de broyage (broyeur planétaire).



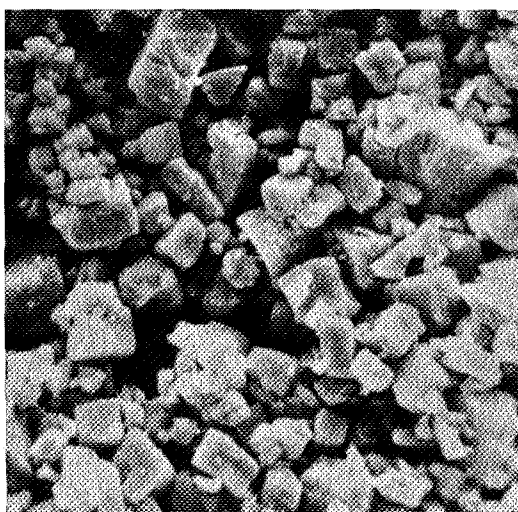
10 μ m

a. Non broyé



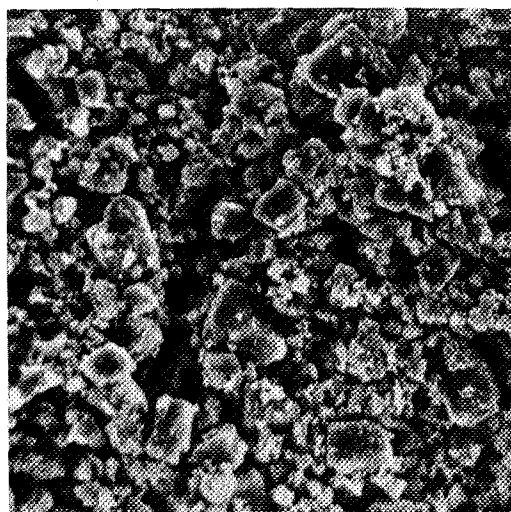
10 μ m

b. Broyeur Aurec : 1 mn



10 μ m

c. Broyeur planétaire :
20 mn



10 μ m

d. Broyeur planétaire :
100 mn

Figure 68. - Observation au microscope à balayage.

Avec le vibrobroyeur AUREC, pour une durée de 1 mn de traitement, le maximum se situe déjà vers 5 μm . Pour des durées supérieures, les cristaux ont un diamètre inférieur à 2 μm .

II.3) OBSERVATION EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE.

Le broyeur planétaire provoque la cassure des grosses particules et l'érosion modérée des fines (fig 68 c) qui s'accroît avec la durée du broyage (fig 68 d).

Avec le vibrobroyeur AUREC, au bout d'une minute, on n'observe plus que de fines particules érodées (fig 68 b).

L'analyse des résultats obtenus au moyen de ces techniques, permet de caractériser un broyage d'un point de vue morphologique. Dans cette optique, le vibrobroyeur AUREC est le plus efficace. L'étude de la cinétique de dissolution des produits broyés doit permettre également de mettre en évidence d'éventuelles différences.

II.4) EMISSION EXOELECTRONIQUE THERMOSTIMULEE.

Etant donné la mauvaise tenue mécanique des échantillons obtenus par la méthode classique, nous avons dû utiliser une autre technique : le fluorure de lithium pulvérulent est mis en suspension dans l'acétone, puis déposé par enduction sur un fritté en inox (voir chapitre I).

41 - EVOLUTION DE LA TRIBOEMISSION.

Les échantillons obtenus avec le broyeur planétaire présentent deux pics de triboémission situés respectivement à 180 et 280°C (fig 69). La durée du broyage ne modifie pas la position de ces pics. Le premier, ayant une très faible intensité, il n'a pas été possible de faire des mesures quantitatives sur celui-ci. Nous avons représenté sur la figure 70, l'évolution de la surface du second pic de triboémission en fonction de la durée du broyage.

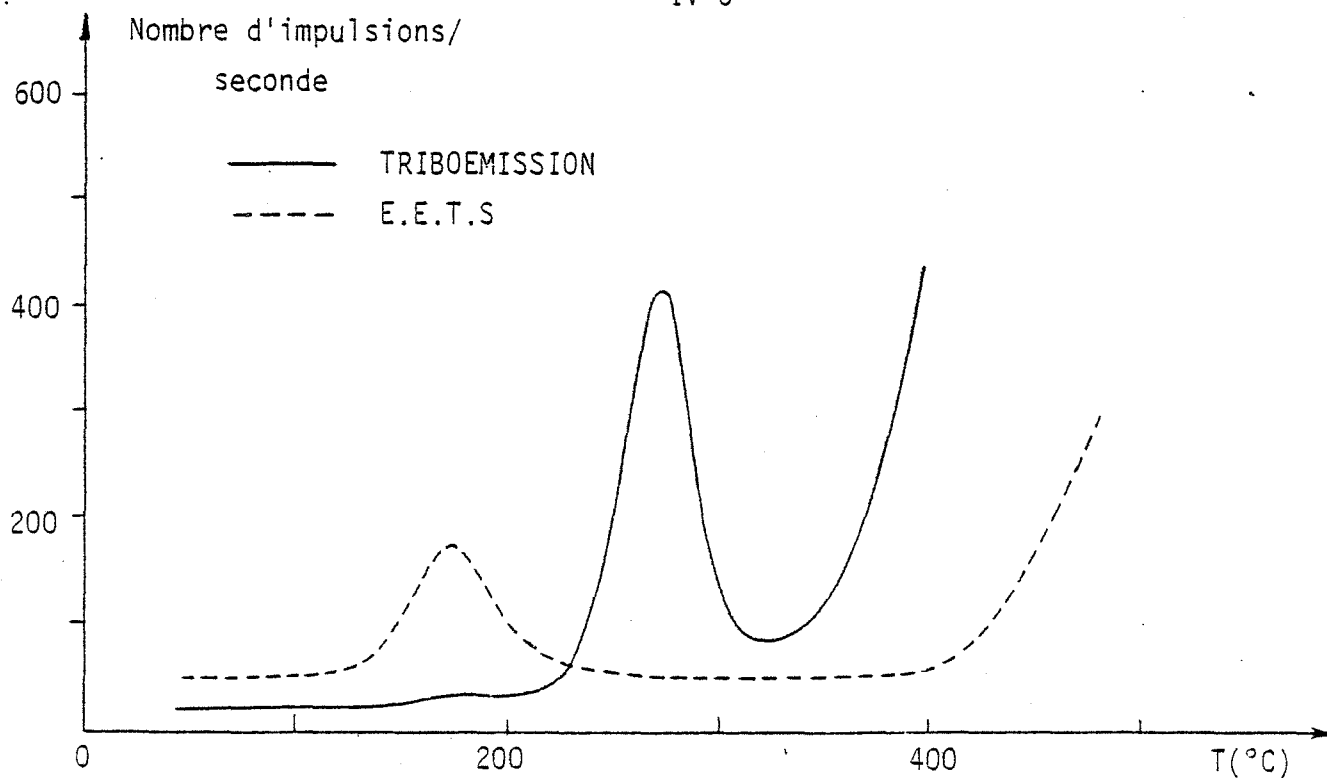


Figure 69 : Courbes de triboémission et d'E.E.T.S du fluorure de lithium (broyage 5mn avec le broyeur planétaire).

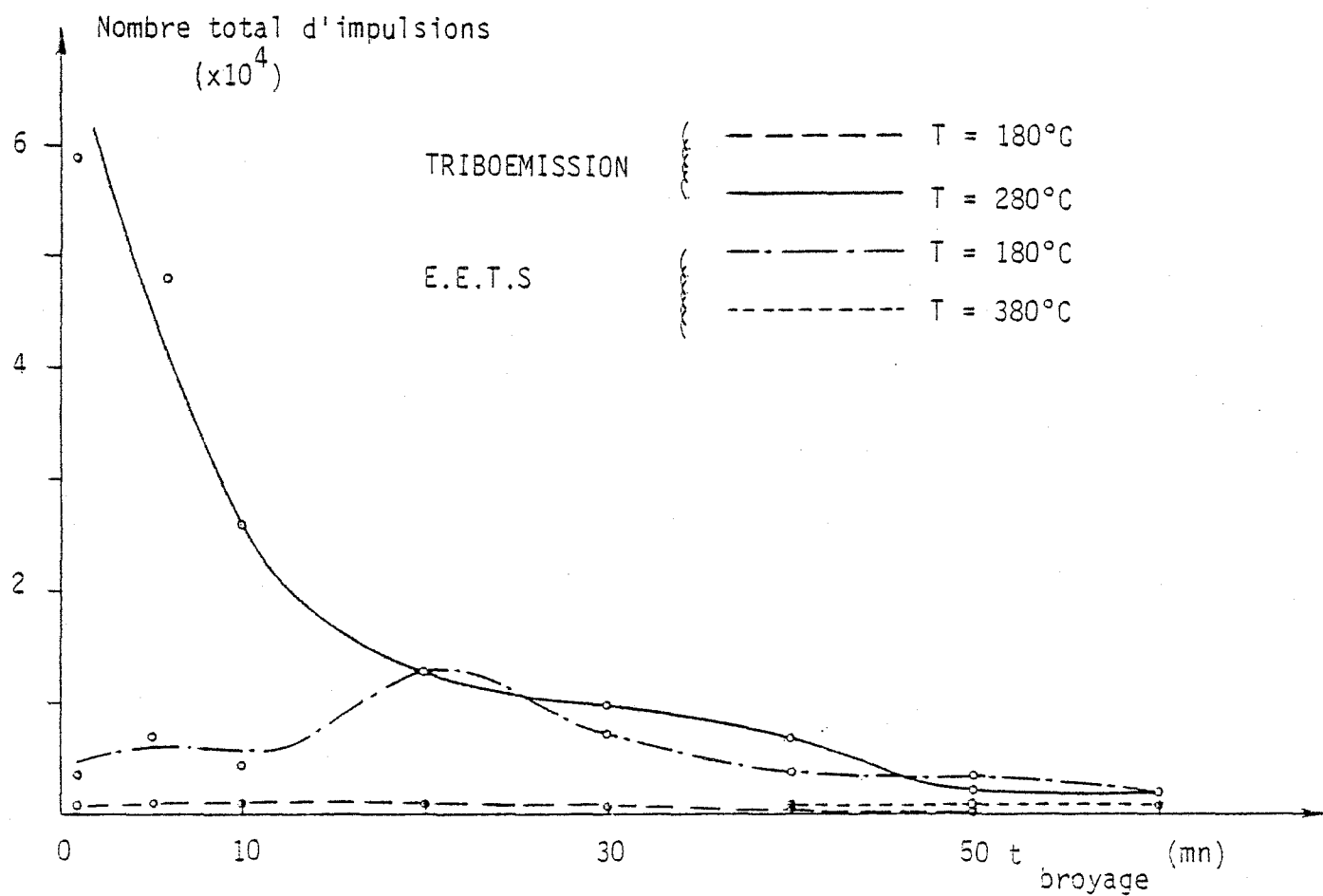


Figure 70 : Influence du temps de broyage sur la surface des pics de triboémission et d'E.E.T.S (broyeur planétaire).

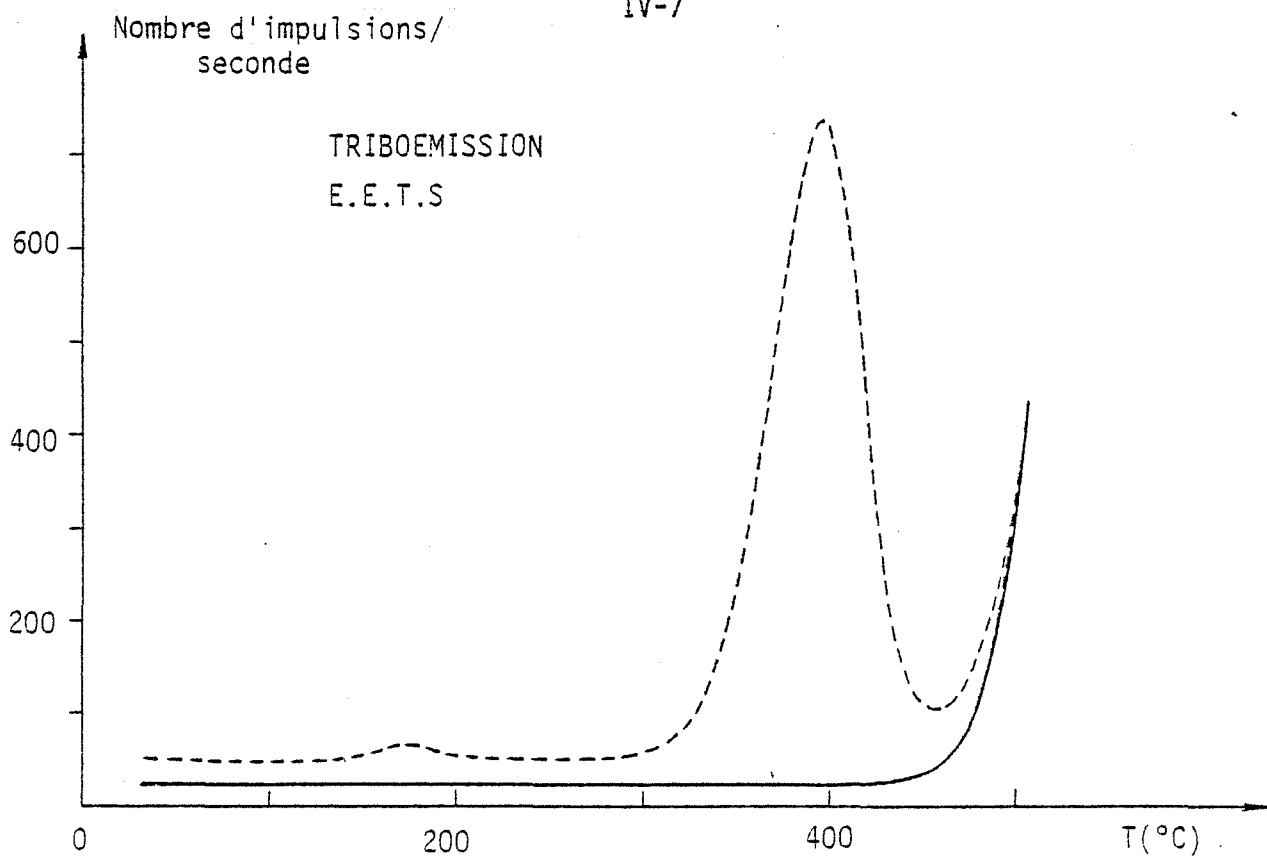


Figure 71. Courbes de triboémission et d'E.E.T.S du fluorure de lithium.
(broyage 10 mn avec le vibrobroyeur AUREC).

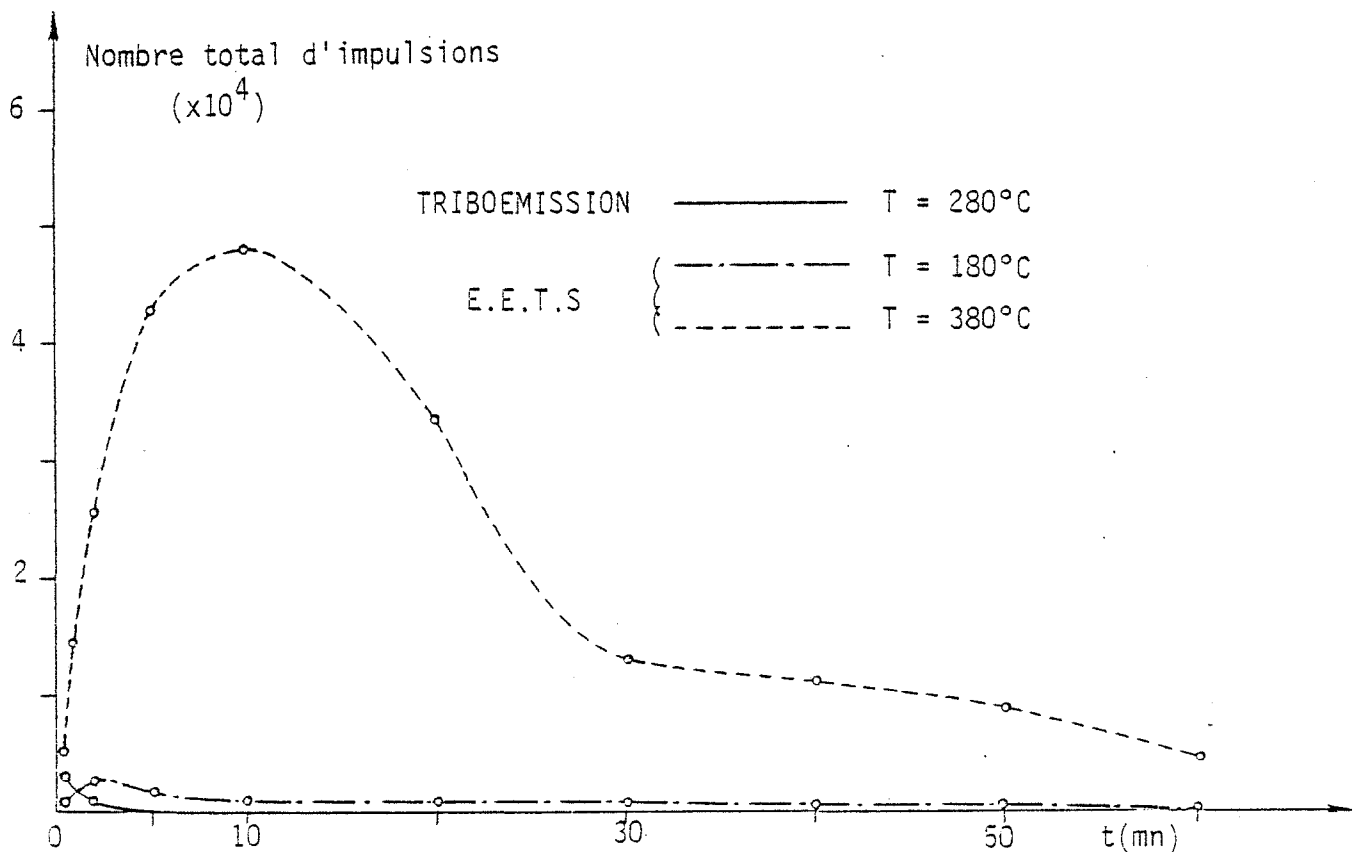


Figure 72. Influence du temps de broyage sur la surface des pics de
triboémission et d'E.E.T.S (vibrobroyeur AUREC).

Les essais sur le fluorure de lithium non broyé, de reproductibilité insuffisante, n'ont pas été représentés sur cette courbe. Celle-ci est monotone décroissante et on remarque une très forte diminution de l'intensité de la triboémission pour des broyages compris entre 1 et 20 mn. Après 50 mn de broyage, la triboémission est devenue faible, de l'ordre de grandeur de celle d'un fluorure de lithium traité quelques instants (30 s) au vibrobroyeur AUREC. Avec celui-ci, le signal disparaît à partir de 2 mn (fig 72).

42 - EVOLUTION DE L'EETS.

Le fluorure de lithium broyé avec le broyeur planétaire présente un pic d'EETS vers 180°C (fig 69). L'évolution de la surface de ce pic est fonction de la durée du broyage. Le signal semble présenter une légère augmentation jusqu'à 20 mn ; au delà, il décroît (fig 70).

Pour des durées de broyage supérieures à 30 mn, on décèle un autre pic vers 380°C (fig 70). On retrouve, avec les produits obtenus au vibrobroyeur AUREC, ces deux pics (fig 71).

Le premier pic (180°C) est détectable jusqu'à une durée de broyage de 20 mn. Par contre, le second pic (380°C) augmente considérablement durant les dix premières minutes de broyage, puis décroît (fig 72).

II.5) ELARGISSEMENT DES RAIES DE DIFFRACTION DES RAYONS X.

L'élargissement du profil d'un pic de diffraction est la conséquence de deux effets :

- l'effet d'appareillage,
- l'effet de la taille et des imperfections cristallines des domaines diffusants qui constituent l'échantillon (109).

Le traitement rigoureux des informations obtenues au moyen de cette technique, nécessite le travail de spécialistes. Aussi nous nous contenterons, pour l'instant, d'aborder uniquement l'aspect qualitatif du phénomène et nous présenterons les résultats bruts sans aucune correction.

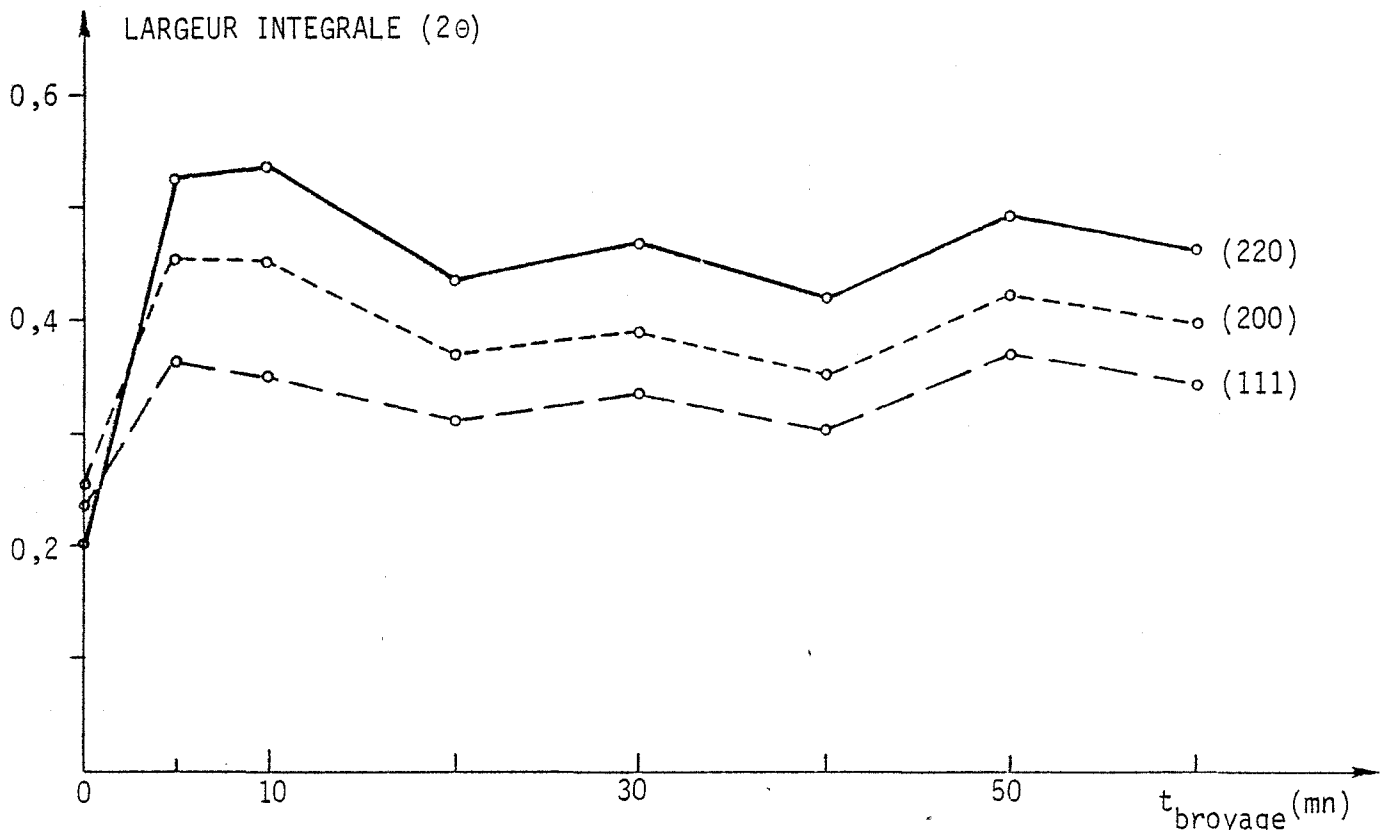


Figure 73 : Evolution de la largeur intégrale des raies de diffraction du fluorure de lithium en fonction du temps de broyage (broyeur planétaire).

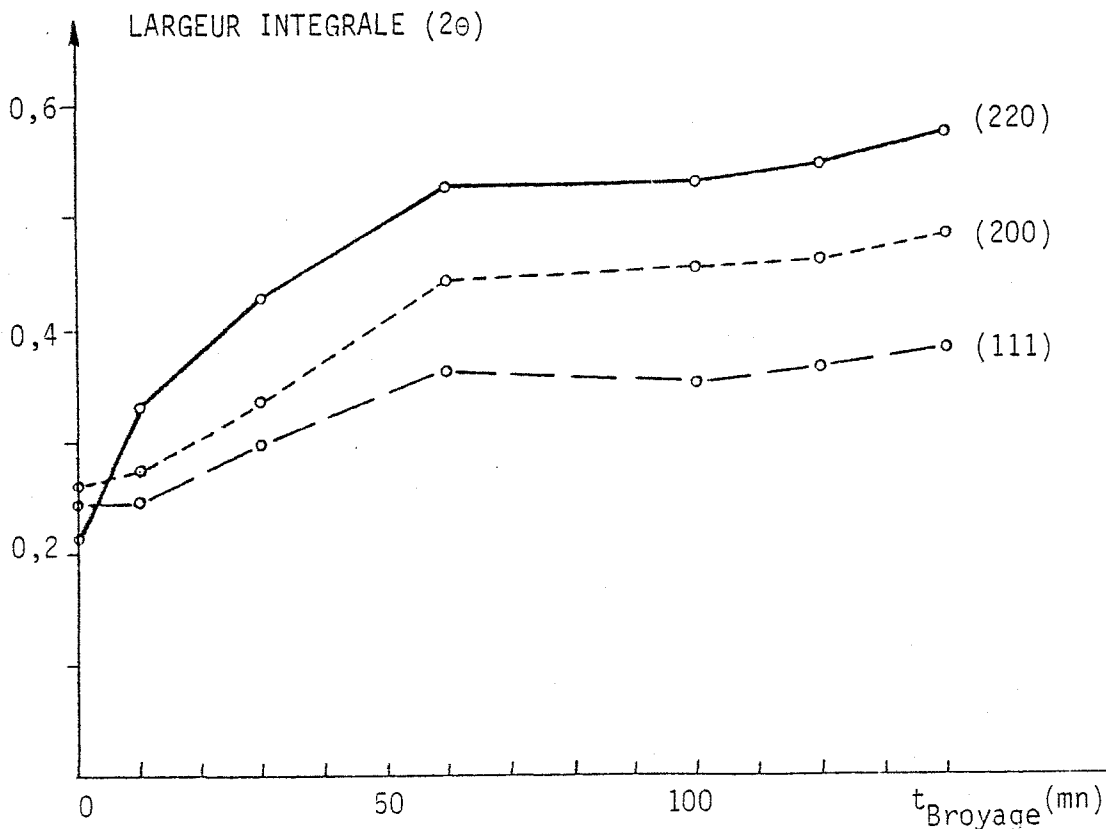


Figure 74 : Evolution de la largeur intégrale des raies de diffraction du fluorure de lithium en fonction du temps de broyage (vibrobroyeur Aurec).

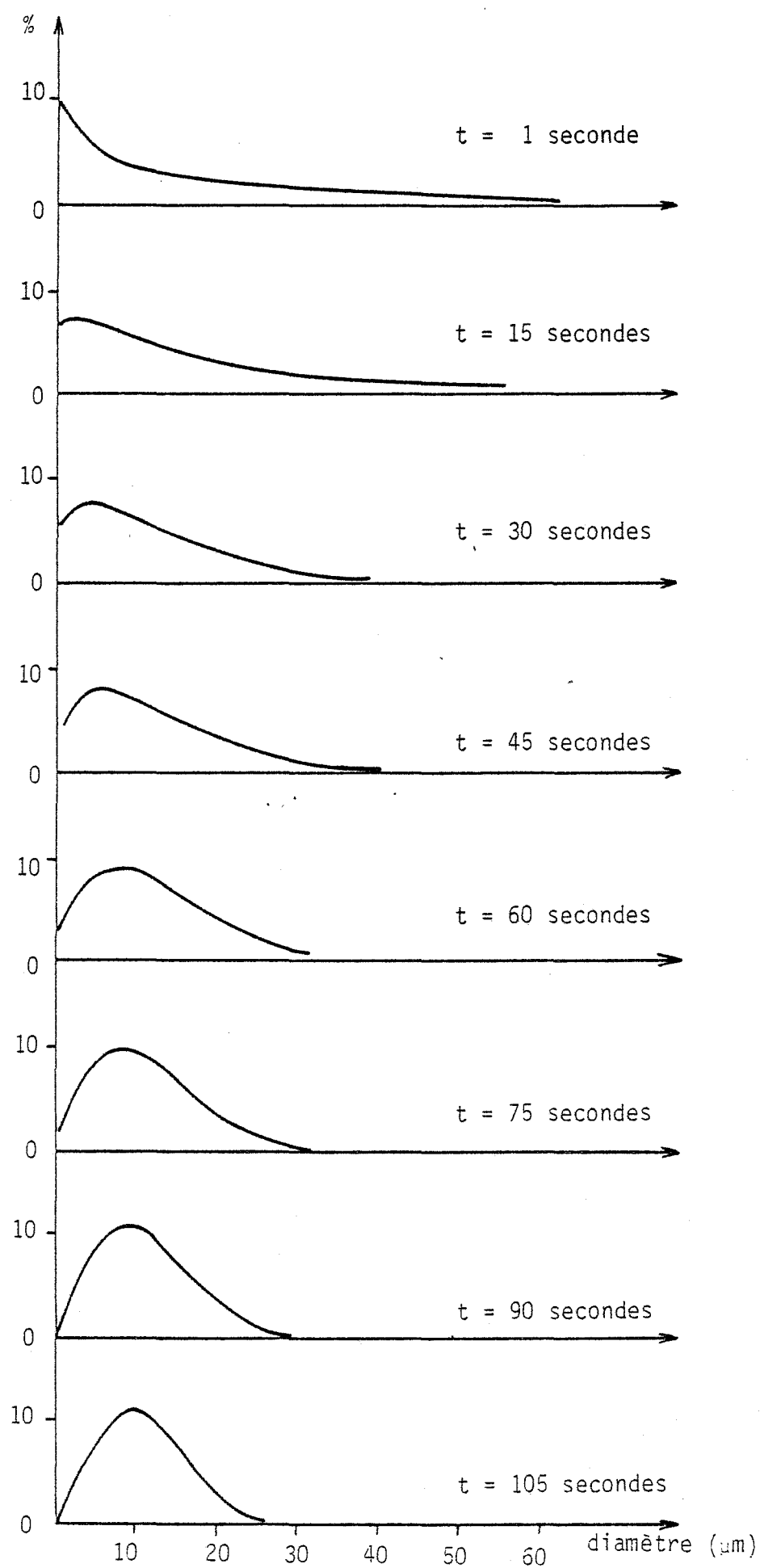


Figure 75 : Evolution de la granulométrie du LiF non broyé durant sa dissolution.

Les largeurs intégrales ont été mesurées sur trois raies de diffraction [(111), (200) et (220)].

Pour le broyage "planétaire" (fig 73), on observe un élargissement progressif des raies de diffraction avec la durée du broyage.

Pour le broyage "AUREC" (fig 74), on note une évolution rapide aux premiers instants du broyage (5 mn) puis une stabilisation du phénomène.

Si l'on excepte les dix premières minutes de broyage, on remarque que le broyage "planétaire" provoque un élargissement des raies de diffraction supérieur à celui obtenu avec le vibrobroyeur "AUREC".

II.6) DISSOLUTION DU FLUORURE DE LITHIUM.

Comme pour tous les solides ioniques, la mise au contact du fluorure de lithium avec un solvant provoque la destruction progressive du cristal et l'apparition d'ions F^- et Li^+ .

Nous avons donc suivi la cinétique de dissolution de deux façons différentes :

- soit par l'étude de l'évolution de la phase solide : granulométrie,
- soit par l'analyse de la phase aqueuse : conductimétrie, pH-métrie, mesure de la concentration de l'une des espèces ioniques.

61 - GRANULOMETRIE.

Ces essais ont été réalisés sur le solide non broyé. Par rapport aux mesures effectuées dans l'alcool, nous constatons une évolution notable de la répartition granulométrique durant les premiers instants du contact eau-solide : on observe en effet un nombre très important de fines particules (fig 75).

Compte tenu de son moment dipolaire, l'eau a un pouvoir dispersant important et la variation observée peut correspondre à deux phénomènes distincts :

- dispersion des amas,
- cassure de certains grains.

Ce phénomène bien que surprenant n'est pas un cas isolé. Nous l'avons déjà rencontré dans le cas de certaines anhydrites (voir chapitre III).

Le nombre de fines particules décroît ensuite régulièrement au cours de la dissolution.

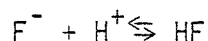
62 - ELECTRODE SPECIFIQUE AUX IONS FLUORURES.

* Nous avons utilisé l'électrode "94-09" d'ORION RESEARCH. Le pH de la solution évoluant dans un domaine satisfaisant, il n'a pas été nécessaire de fixer la force ionique. Le protocole opératoire est le même que celui utilisé en conductimétrie.

Dans ces conditions tous les essais donnent des résultats identiques : quel que soit le temps de broyage du fluorure de lithium, on constate qu'un équilibre est atteint dès que l'eau est entièrement versée (≈ 1 s). La concentration des ions F^- de la solution est constante au cours de la dissolution du solide.

63 - pH-METRIE.

Il est connu que les ions F^- réagissent avec les ions H^+ suivant la réaction :



Il y a donc consommation d'ions H^+ au cours de la dissolution du fluorure de lithium.

On constate sur la figure 76 une augmentation du pH durant les premiers instants. Il diminue ensuite légèrement avant d'atteindre une valeur constante.

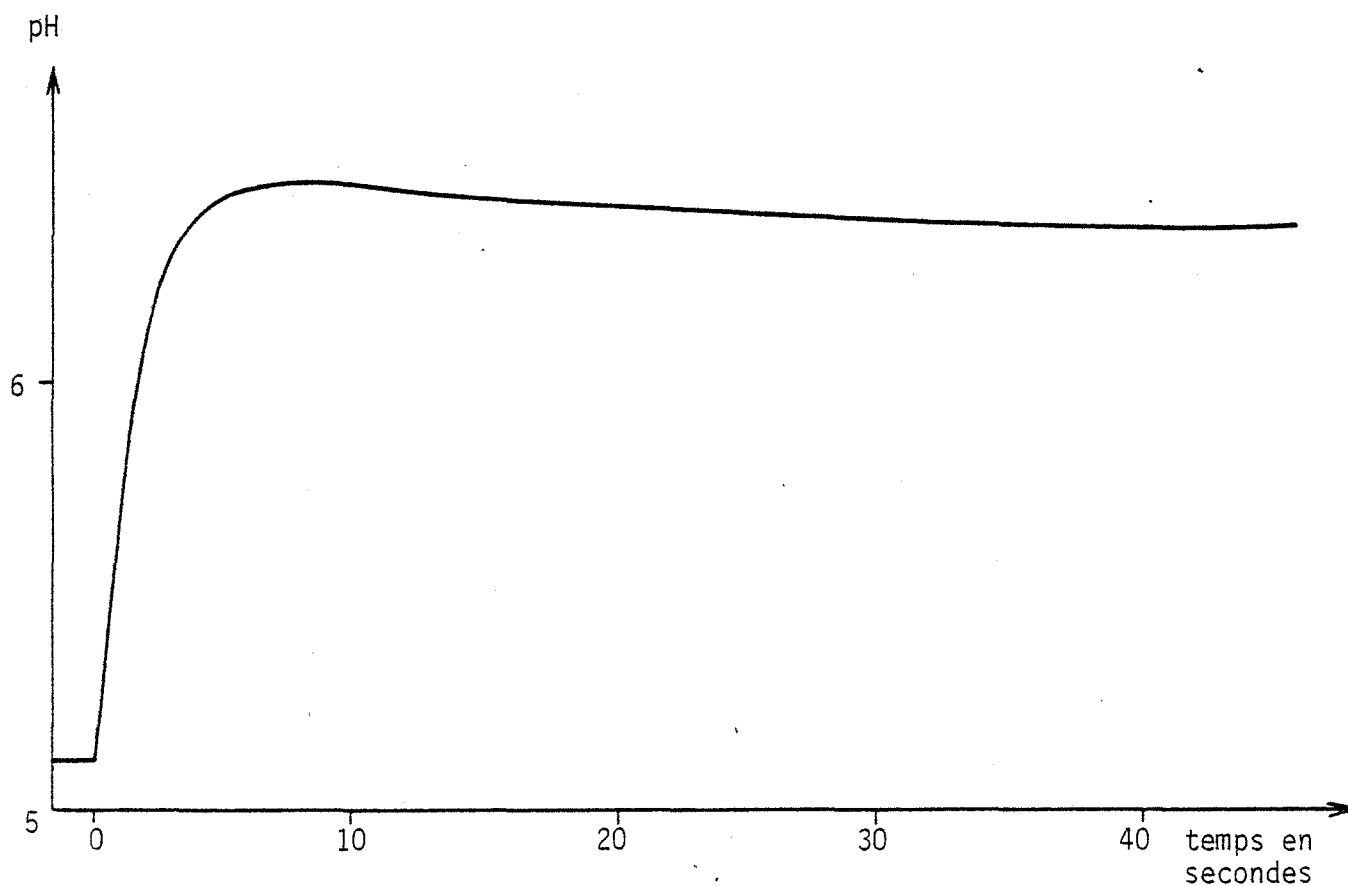


Figure 76 : Evolution du pH au cours de la dissolution du LiF non broyé.

64 - CONDUCTIMETRIE.

Les essais sont effectués sous agitation magnétique et le rapport eau/solide est fixé à 30.

Avec le broyeur planétaire, la cinétique de dissolution est fortement influencée par la durée du broyage (fig 77). Au delà de 60 mn de broyage, on n'observe plus d'évolution de la concentration maximale.

Dès les premiers instants du broyage (1 mn) avec le vibrobroyeur AUREC, la cinétique de dissolution ne progresse plus. Dans tous les cas, la concentration maximale est supérieure à celle obtenue avec les solides traités au moyen du broyeur planétaire.

Lorsque le produit est fortement broyé (plus d'une minute avec le vibrobroyeur et plus de 40 mn avec le broyeur planétaire), on note une sursaturation de la solution par rapport à la concentration d'équilibre

obtenue au bout de plusieurs heures. Celle-ci correspond à la solubilité du fluorure de lithium dans l'eau (1,33 g/l) (110-111). Ce phénomène de sursaturation a déjà été observé sur des solides broyés (3) ou ayant subi des traitements thermiques comme l'anhydrite (chapitre III).

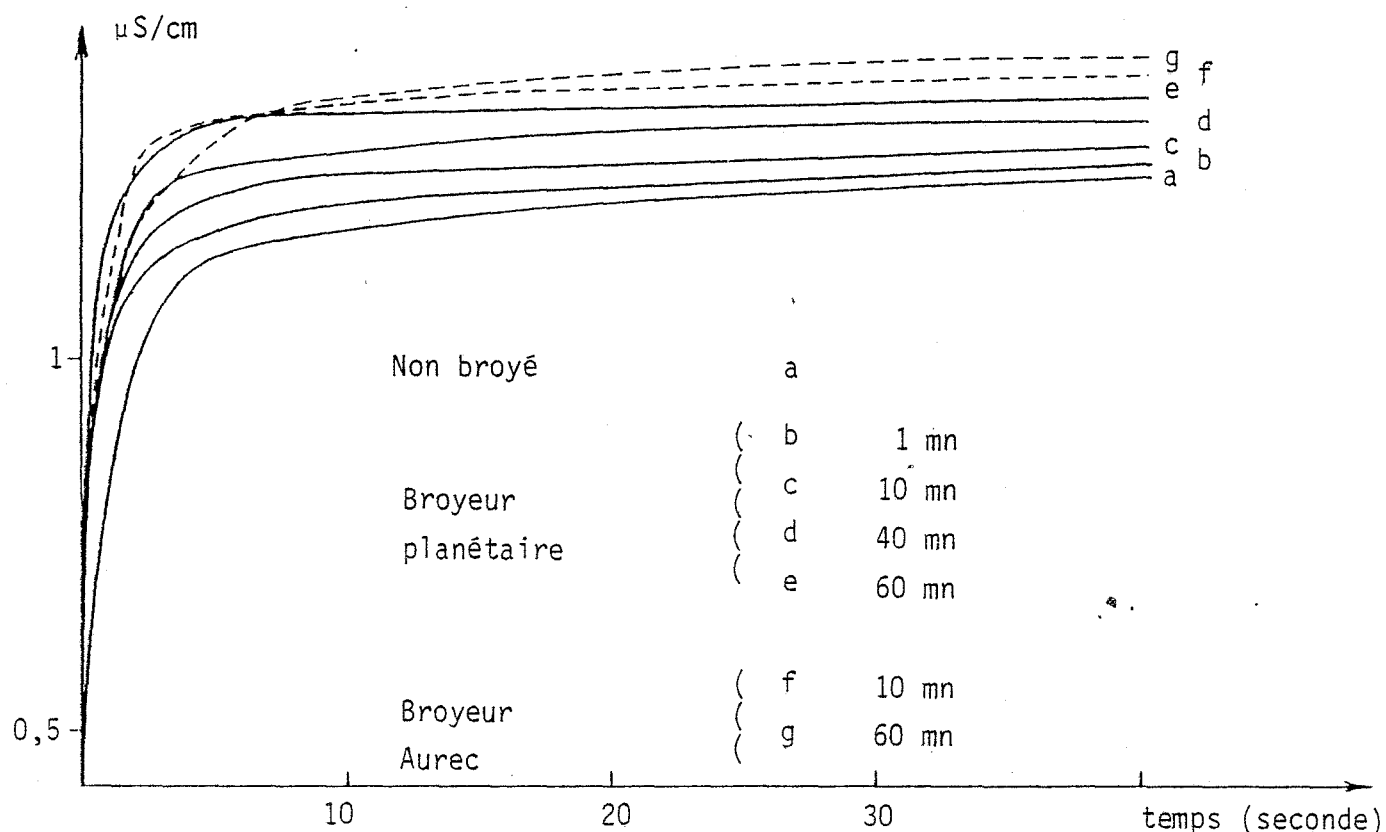


Figure 77 : Evolution des courbes de conductimétrie du fluorure de lithium en fonction du temps de broyage.

Remarque : Le produit initial ne présente pas de pic EETS. Cependant une dissolution partielle provoque l'apparition des deux pics observés après broyage. Il semble donc que broyage et dissolution mettent à jour des surfaces porteuses des mêmes défauts.

65 - CONCLUSION SUR LA DISSOLUTION DU LiF.

L'ion F^- réagit avec les espèces ioniques en solution suivant les réactions classiques :



La conductimétrie nous apporte une indication globale sur le nombre des ions en solution ; ce qui se traduit par l'équation suivante (équation I) :

$$\chi = \Lambda_{\text{F}^-} [\text{F}^-] + \Lambda_{\text{Li}^+} [\text{Li}^+] + \Lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] + \Lambda_{\text{H}^+} [\text{H}^+] + \Lambda_{\text{HF}_2^-} [\text{HF}_2^-]$$

La résolution complète du système d'équations issues des équilibres chimiques est complexe. Il est donc nécessaire de faire quelques approximations. Nous avons mesuré la concentration des ions Li^+ dans un domaine compris entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $5 \cdot 10^{-2}$ mole/l. Le pH varie alors entre 5 et 6,5.

On peut donc évaluer les différents termes de l'équation I :

- $[\text{F}^-] = \text{constante}$
d'après les résultats fournis par l'électrode spécifique
- $\Lambda_{\text{Li}^+} = 38,6 \quad \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$
le terme $\Lambda_{\text{Li}^+} [\text{Li}^+]$ varie donc de 0,8 à 2
- $\Lambda_{\text{OH}^-} = 198,3 \quad \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$
le terme $\Lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-]$ varie donc de $2 \cdot 10^{-7}$ à $6,3 \cdot 10^{-6}$
- $\Lambda_{\text{H}^+} = 349,8 \quad \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$
le terme $\Lambda_{\text{H}^+} [\text{H}^+]$ varie donc de $3,5 \cdot 10^{-3}$ à $1,1 \cdot 10^{-6}$
- nous n'avons pu trouver dans la littérature la valeur du coefficient $\Lambda_{\text{HF}_2^-}$. Cependant la conductivité électrique équivalente de l'ion F^- étant de $55,4 \quad \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{l}$ on peut supposer que le terme $\Lambda_{\text{HF}_2^-}$ doit être encore plus faible.

De plus la valeur des constantes K_1 et K_2 montre que la concentration $[\text{HF}_2^-]$ est faible par rapport à celle des ions F^- . Le terme

$\Lambda_{\text{HF}_2^-} [\text{HF}_2^-]$ est donc négligeable.

On obtient l'équation suivante :

$$x(t) = \Lambda_{\text{Li}^+} [\text{Li}^+](t) + \text{constante}$$

On constate donc que la valeur de la conductivité est affine de la concentration de la solution en ions lithium.

Compte tenu de ce résultat, nous avons vérifié la validité de certaines lois empiriques les plus couramment appliquées lors de la dissolution des solides.

On peut décomposer cette réaction en trois étapes (112) :

- adsorption du solvant
- réaction d'interface
- transport des produits de la réaction hors de la zone réactionnelle à travers une couche limite de diffusion.

La réaction d'adsorption de l'eau sur le solide est en général négligée. Si le phénomène limitant est la diffusion, la cinétique de la réaction obéit à la loi de NERNST (113) :

$$\ln \frac{C_E - C(t)}{C_E} = -Kt \quad (\text{équation A})$$

avec C_E concentration à l'équilibre.

Un certain nombre de lois empiriques ont été développées lorsque la vitesse de la réaction d'interface ne peut plus être considérée comme rapide. Des auteurs (114) ont montré par exemple que le mécanisme de la dissolution de certains sulfates de métaux bivalents suivait une équation du type :

$$\frac{dC}{dt} = K[C_E - C(t)]^2$$

après intégration :

$$\frac{1}{C_E} - \frac{1}{C_E - C(t)} = -Kt \quad (\text{équation B})$$

La cinétique de la réaction est très rapide. Pour avoir un nombre suffisant de points, nous avons stocké dans un microordinateur les valeurs de la conductivité électrique de la solution à raison d'un point toutes les 0,2 s.

Les programmes informatiques nécessaires au traitement des données ont été rassemblés en annexe.

Les coefficients de corrélation pour les deux modèles A et B sont pour tous les essais supérieurs à 0,97. Faute de modèle mathématique plus élaboré, il est possible d'utiliser indifféremment l'une des deux formules.

III) ANALYSE DES RESULTATS ET CONCLUSION.

Au cours de cette étude, nous avons montré que pour des durées de broyage identiques, il existe des différences importantes entre ces deux types de broyage.

Ces différences se traduisent par :

- des écarts de surface spécifique B.E.T.,
- des morphologies de grains dissemblables,
- des tailles limites de particules assez différentes (8 μm pour le broyage "planétaire" et inférieur à 2 μm pour le broyage "AUREC"),
- des modifications de cinétique de dissolution.

Le broyage a deux effets essentiels :

- la diminution de la taille des particules,
- la création de défauts (contraintes).

La triboémission du fluorure de lithium diminue avec la durée du broyage "planétaire" et le signal obtenu avec les produits traités au vibrobroyeur "AUREC" sont très faibles. Avec l'alumine, la courbe représentant la triboémission en fonction de la durée du broyage présente au contraire un maximum (voir chapitre II).

Nous avons émis précédemment l'hypothèse que la stabilité des défauts est en relation avec la taille des particules. La triboémission du

solide doit donc diminuer lorsque la taille des grains ne permet plus de stocker les contraintes.

Le fluorure de lithium est un solide plus friable et d'une dureté moindre que l'alumine. On peut donc penser que dès les premiers instants du broyage l'effet dû à la faible taille des grains l'emporte sur celui dû à la création des défauts.

L'EETS quant à elle, met en évidence deux types de défauts dans le fluorure de lithium. Ces défauts apparaissent soit après broyage, soit après dissolution partielle du solide. On peut émettre deux hypothèses sur la provenance de ces défauts :

- ils sont présents dans le coeur des grains, mais trop éloignés de la surface pour être détectés sur le produit initial,
- ils sont créés lors du traitement.

Il faut aussi signaler le fait que les défauts du fluorure de lithium révélés par EETS évoluent d'une manière très différente de ceux de l'alumine et de l'anhydrite.

En effet, pour ces deux derniers produits, les traitements mécaniques ne contribuent qu'à la diminution du nombre des défauts, tandis qu'avec le fluorure de lithium, on peut observer une augmentation du nombre des défauts dans les premiers instants du broyage. De plus, les deux types de broyeurs ont un effet différent sur l'évolution des deux types de défauts avec la durée du traitement mécanique.

L'examen des photographies de microscopie électronique à balayage montre, lors du broyage "planétaire", qu'il y a d'abord fragmentation des plus grosses particules, puis érosion des fines. Avec le vibrobroyeur AUREC, dès les premiers instants, on observe uniquement de fines particules érodées.

On peut donc envisager les hypothèses suivantes :

- le premier pic EETS, révélé par le broyage "planétaire" semble lié principalement à la fragmentation des cristaux.
- l'érosion, effet principal du vibrobroyeur AUREC fait apparaître le second pic EETS.

CONCLUSION

CONCLUSION

L'essentiel de ce travail a porté sur l'étude de solides choisis parmi des matériaux présentant un grand intérêt industriel ou parmi des composés minéraux pouvant par leur analogie de comportement, améliorer les connaissances de certains processus. Nous avons donc examiné :

- l'alumine, dont les applications sont nombreuses (préparation de liants hydrauliques, catalyseur de réaction, synthèse de l'aluminium, dosimétrie de rayonnements,...).
- l'anhydrite, adjuvant de ciments, stabilisateur des sols et qui peut être substituée au gypse pour la fabrication du plâtre.
- le fluorure de lithium, ayant quelques applications pratiques, mais qui a été choisi pour son intérêt sur le plan fondamental.

Nous avons mis en évidence l'influence de divers facteurs sur la nature des gels d'alumines et sur leurs produits de déshydratation. On remarque en particulier que la nature des défauts de structure de l'alumine α est liée à celle des impuretés chimiques du gel ainsi qu'à la composition de l'atmosphère gazeuse au cours de la cuisson. Le nombre de ces défauts détectés par l'émission exoélectronique thermostimulée évolue avec la température d'obtention mais cette évolution dépend également de la nature des impuretés chimiques contenues dans le gel initial.

Comme nous l'avons vu précédemment, l'alumine est un matériau utilisé entre autres en dosimétrie de rayonnements (30). Cette application présente certaines difficultés notamment au niveau de la sensibilité des échantillons.

Nous avons montré que le mode de synthèse joue un rôle très important sur le pouvoir exoémissif et explique ainsi les variations observées sur la sensibilité des différentes alumines.

La température de cuisson a aussi une grande influence sur le nombre des défauts superficiels de l'anhydrite. En effet, on constate qu'il est maximum pour une température d'environ 800°C.

On peut noter également que les anhydrites cuites à des températures élevées (plus de 700°C) se fragmentent lors de leur mise en contact avec l'eau sans toutefois que leur cinétique de dissolution en soit accélérée.

Quant aux défauts détectés sur le fluorure de lithium ils ont un comportement très différent de ceux des deux autres solides étudiés. En effet, dans les premiers instants du broyage, leur nombre augmente alors que dans les deux cas précédemment étudiés on observe une diminution.

Cette recherche a donc permis de mettre en évidence l'influence du mode de synthèse et des traitements mécaniques ou thermiques sur les défauts de surface des solides détectés au moyen de techniques originales. Elles ne permettent pas de définir la nature exacte des défauts, cependant leur emploi simple et l'obtention presque immédiate de résultats présentent incontestablement un grand intérêt pour une caractérisation rapide des solides et permettent ainsi de suivre leur évolution en fonction des traitements subis (thermiques, mécaniques, irradiations ...).

Quelques essais de thermodésorption ont montré tout l'intérêt que présentait cette technique pour l'étude des phases adsorbées. Les corrélations que l'on pourra effectuer entre les résultats recueillis par cette méthode d'analyse et l'émission exoélectronique thermostimulée permettront certainement d'améliorer la connaissance des défauts de surface des solides.

Lors de la poursuite de ce travail, il sera intéressant de comparer les renseignements fournis par la mesure de la triboémission ou de l'EETS et ceux obtenus par l'analyse des profils de raies de diffraction d'un solide. Cette technique permet de séparer les influences respectives de la taille des grains et des contraintes or, nous avons constaté que ces deux facteurs jouaient un rôle important sur les signaux d'émission exoélectronique.

ANNEXES

ANNEXE I

GRANULOMETRE

Le faisceau d'un laser hélium-néon est diffracté par une suspension de la poudre à analyser et il est ensuite focalisé sur une série de détecteurs photoélectriques concentriques.

Lorsque les grains de l'échantillon ont tous le même diamètre, on observe des anneaux de diffraction dont le plus petit permet de calculer le rayon des grains :

$$r = \frac{1,22 \lambda}{a}$$

r : rayon du premier anneau sombre

λ : longueur d'onde (0,63 μm)

a : rayon des grains.

L'intensité de la tache centrale permet d'obtenir la concentration en grains.

Si l'échantillon est constitué de grains de différents diamètres, les anneaux de diffraction s'étalent en couronnes. En mesurant l'étalement et l'énergie de ces couronnes on peut, par le calcul, obtenir la valeur des différents diamètres.

Lorsque la poudre analysée présente une répartition granulométrique continue, ce procédé devient très complexe et l'on préfère utiliser une autre méthode.

En fixant à priori la forme de la répartition granulométrique, on peut calculer l'intensité lumineuse que recevrait chacune des diodes. Un microordinateur minimise la différence entre la lumière reçue effectivement et celle calculée.

Trois modèles sont utilisés ; pour chacun d'eux X et N sont les paramètres optimisés par le calculateur :

- ROSIN RAMMLER

$$R = \exp \left[-\left(\frac{d}{X}\right)^N \right]$$

où R représente le pourcentage en masse des grains de diamètre inférieur à d.

- LOG NORMAL

$$L_d = \frac{1}{\ln(N) \times \sqrt{2\pi}} \exp \frac{[\ln(d) - \ln(X)]^2}{2 \ln(N)^2}$$

où L_d représente le poids des grains de diamètre d.

- NORMAL

$$n_d = \frac{1}{N \sqrt{2\pi}} \exp \frac{(d - X)^2}{2 N^2}$$

où n_d représente le poids des grains de diamètre d.

Le microordinateur nous délivre les paramètres X et N et un nombre compris entre 1 et 10 qui représente la différence entre la lumière effectivement reçue et celle calculée.

On constate en général que cette différence est importante lorsque l'on utilise la répartition NORMAL. La distribution ROSIN RAMMLER a été développée pour modéliser la répartition granulométrique du charbon broyé. En fait, ce modèle s'applique également à de nombreux autres solides, broyés ou non (115).

La signification physique des paramètres X et N est la suivante :

- 63,2 % ($1 - 1/e$) des grains ont un diamètre inférieur à X
- N mesure la largeur de la répartition granulométrique.

Lorsque N est constant les variations du coefficient X nous fournissent donc des indications sur les variations du diamètre moyen des grains du solide étudié.

La distribution LOG NORMAL s'applique bien aux produits broyés ou aux produits de faibles dimensions. Dans ce cas X représente la moyenne géométrique de la distribution.

ANNEXE II

CALCUL DU NOMBRE DE GRAINS DE LA SUSPENSION

Ce programme a été développé pour calculer le nombre de grains d'une suspension dont la répartition granulométrique a été mesurée avec le modèle ROSIN RAMMLER :

$$R(d) = \exp \left[-\left(\frac{d}{X}\right)^N \right]$$

où R représente le pourcentage en masse de grains de diamètre inférieur à d.

Le pourcentage de grains de diamètre compris entre d_1 et d_2 (avec $d_1 > d_2$) est donc égal à $R(d_2) - R(d_1)$.

Le nombre de grains compris dans cette tranche granulométrique est égal à :

$$N_d = \frac{M \times [R(d_2) - R(d_1)]}{\frac{4}{3} \pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 \times D}$$

où M est la masse totale du solide en suspension

D est la densité du solide

d est le diamètre des grains (pour les calculs, nous avons pris $d = d_2$).

```

10 ! CALCUL DU NOMBRE DE GRAINS
20 ! PAR RESOLUTION DE :
30 !  $X = \exp(-((d/X)^N))$ 
40 ! MODELE ROSIN RAMMLER
50 !  $N_i = M \cdot R_i / ((4/3) \cdot \pi \cdot r^3 \cdot D)$ 
60 GCLEAR
70 DIM R(102), P(102), N(102)
80 DIM F#(353)
90 F#="000,2X,00,0,2X,0,00E,2X,0,00E"
100 K=0 @ R(0)=1
110 DISP "MASSE DE SOLIDE?(G)"
120 INPUT M
130 DISP "DENSITE?(G/CM3)"
140 INPUT D
150 DISP "NOM DU PRODUIT?"
160 INPUT Q$
170 DISP "VALEUR DES COEFF X, N?"
180 INPUT X, N
190 PRINT Q$
200 PRINT "X="; X; " N="; N
210 PRINT ""
220 ! PAS SUP LE DIAMETRE: 1μ

230 R8=EXP(-((101/X)^N))
240 DISP "IL RESTE:"; R8*M; "G"
250 FOR I=1 TO 101
260 R(I)=EXP(-((I/X)^N))
270 P(I)=R(I-1)-R(I)
280 N(I)=P(I)*M*3/((4*PI*(I/2)^3*
    D#.0000000000001)
290 K=K+N(I)
300 NEXT I
310 PRINT "NOMBRE DE GRAINS:"
320 PRINT USING "0,00E" ; K
330 PRINT "  %      NOMBRE
    Masse Cum"
340 FOR J=0 TO 19
350 P=0 @ N=0 @ J1=5
360 FOR K=1 TO J1
370 P=P+P(J*J1+K)
380 N=N+N(J*J1+K)
390 NEXT K
400 PRINT USING F# ; J1*(J+1).10
    Q*P.N.M*(1-R((J+1)*J1))
410 NEXT J
420 FEN 1
430 END

```


ANNEXE III

DISSOLUTION DU FLUORURE DE LITHIUM

La courbe représentant la conductivité en fonction du temps a été stockée dans la mémoire du microordinateur à raison d'un point toutes les 0,2 secondes.

Le transformateur analogique-digital dont nous disposons transforme la gamme 0 - 10 V en 4096 points. Les chiffres "machines" mesurant la conductivité de la phase aqueuse ont été divisés par 4,096 avant d'être stockés.

Dans ces conditions, à l'équilibre de dissolution du LiF, on note une valeur de la conductivité égale à $3,643 \mu\text{S}$ et le chiffre "machine" est égal à 360,6.

Les équations A et B (page IV-16) ont été traitées dans les programmes suivants

- Saisie des données :

```
10 FOR I=1 TO 10
20 OUTPUT 10 ; "C"
30 ENTER 10 USING "4X,3A,4X,3A"
   : X$,Y$
40 Y=HTD(Y$) @ X=HTD(X$)
50 DISP X,Y
60 NEXT I
70 DIM T(500),Y(500)
75 GCLEAR
80 SCALE 0,100,0,1000
90 XAXIS 0,10
100 YAXIS 0,100
110 PENUP
120 MOVE 0,0
130 OUTPUT 10 ; "C"
140 ENTER 10 USING "4X,3A,4X,3A"
   : X$,Y$
150 IF HTD(Y$)/4.096<10 THEN 130

170 BEEP
180 SETTIME 0,0
190 FOR I=1 TO 500
200 OUTPUT 10 ; "C"
210 ENTER 10 USING "4X,3A,4X,3A"
   : X$,Y$
220 Y(I)=HTD(Y$)/4.096
230 T(I)=TIME
240 DRAW T(I),Y(I)
250 IF TIME<.2*I THEN 250
260 NEXT I
270 DISP "NOM. DU PRODUIT?"
280 INPUT P$
290 CREATE P$,1.8500
300 ASSIGN# 1 TO P$
310 PRINT# 1,1 ; T(),Y()
320 ASSIGN# 1 TO *
330 END
```

- Modèle A :

```

10 PRINT "RESOLUTION DE -Kt=LOG
(C1-C)/C1"
20 PRINT "LES CHIFFRES SONT DON
NES EN          CHIFFRES 'MACHINE
'"
30 PRINT "360.6=3.643 MICROSIEM
ENS          =SOLUBILITE
OU LIF"
40 GCLEAR
50 DIM T(500),Y(500),Z(500)
60 DIM W#[C30],C1(20),N1(20),N(2
0),R(20)
70 DISP "NDM?"
80 INPUT N#
90 DISP "NDM A IMPRIMER?"
100 INPUT W#
110 PRINT
120 PRINT W#
130 PRINT
140 ASSIGN# 1 TO N#
150 READ# 1,1 : T(),Y()
160 ASSIGN# 1 TO *
170 SCALE 0,60,0,400
180 XAXIS 0,10
190 YAXIS 0,100
200 PENUP @ MOVE T(1),Y(1)
210 FOR I=1 TO 300
220 DRAW T(I),Y(I)
230 NEXT I
240 FOR Q=1 TO 20
250 DISP "CONSTANTE C1=?"
260 INPUT C1(Q)
270 C1=C1(Q)
280 IF C1<Y(90) THEN DISP "TROP
PETIT" @ GOTO 250
290 PENUP
300 MOVE 0,0
310 FOR I=1 TO 90
320 Z(I)=LOG((C1-Y(I))/C1)
330 NEXT I
340 X1=0
350 Y1=0
360 X2=0
370 Y2=0 @ Y3=0
380 M1=1.E40 @ L1=M1 @ M=-1.E40
1 @ L=M
390 M=-1.E40 @ L=M
400 DISP "NUMERO DU 1er POINT?"
410 INPUT N1(Q)
420 DISP "NUMERO DU DERNIER POIN
T?"
430 INPUT N(Q)
440 N=N(Q) @ N1=N1(Q)
450 CLEAR
460 FOR I=N1 TO N
470 M=MAX(M,Z(I))
480 L=MAX(L,T(I))
490 M1=MIN(M1,Z(I))
500 L1=MIN(L1,T(I))
510 X1=X1+T(I)

```

```

520 Y1=Y1+Z(I)
530 Y2=Y2+T(I)*Z(I)
540 Y3=Y3+Z(I)*Z(I)
550 X2=X2+T(I)*T(I)
560 NEXT I
570 K1=N-N1+1
580 A=(Y2-X1*Y1/K1)/(X2-X1*X1/K1
)
590 B=Y1/K1-A*X1/K1
600 R4=(Y2*K1-X1*Y1)^2
610 R3=(K1*X2-X1*X1)*(K1*Y3-Y1*Y
1)
620 R2(Q)=R4/R3
630 CLEAR
640 DISP " C1      N1      N      COEF ERR
"
650 FOR W=1 TO Q
660 DISP C1(W);";N1(W);";N(W);
";R2(W)
670 NEXT W
680 SCALE L1-(L-L1)/10,L+(L-L1)/
10,M1-4*(M-M1)/10,M+(M-M1)/1
0
690 GCLEAR
700 XAXIS M1,(L-L1)/10,L1,L+(L-L
1)/10
710 YAXIS L1,(M-M1)/10,M1,M+(M-M
1)/10
720 PENUP
730 FOR I=N1 TO N
740 PLOT T(I),Z(I)
750 PENUP
760 NEXT I
770 PENUP
780 IF A<0 THEN 790 ELSE 820
790 PLOT L1,L1*A+B
800 DRAW (M1-B)/A,M1
810 GOTO 850
820 M2=M+(M-M1)/10
830 PLOT L1,L1*A+B
840 DRAW (M2-B)/A,M2
850 MOVE L1-(L-L1)/20,M1-(M-M1)/
11
860 LABEL "XMIN="&VAL$(L1)
870 MOVE L1-(L-L1)/20,M1-(M-M1)/
11-(M-M1)/10
880 LABEL "XMAX="&VAL$(L)
890 MOVE L1-(L-L1)/20,M1-(M-M1)/
11-2*(M-M1)/10
900 LABEL "YMIN="&VAL$(M1)
910 MOVE L1-(L-L1)/20,M1-(M-M1)/
11-3*(M-M1)/10
920 LABEL "YMAX="&VAL$(M)
930 DISP "VOULEZ VOUS RECOMMENCE
R AVEC          LA MEME COURSE?(O-
N)"
940 INPUT G#
950 IF G#="O" THEN 960 ELSE 970
960 NEXT Q
970 PRINT "CONSTANTE C1=";C1
980 PRINT "CONSTANTE K=";-A
990 PRINT
1000 PRINT "COEF.ERREUR=";R2(Q)
1010 PRINT "ILS SONT EXPRIMES EN
NOMBRE MACHINE"
1020 END

```

- Modèle B :

```

10 PRINT "RESOLUTION DE  $K_t = -(C_1 - C_0) \sim -1 + 1/C_1$ "
20 PRINT "LES CHIFFRES SONT DONNES EN CHIFFRES 'MACHINE'"
30 PRINT "360.6=3.643 MICROSIEMENS =SOLUBILITE DU L1F"
40 GCLEAR
50 F=0
60 DIM T(500),Y(500),X(500),Z(500)
80 DISP "NOM?"
90 INPUT N$
100 PRINT N$
110 ASSIGN# 1 TO N$
120 READ# 1,1 : T(),Y()
130 ASSIGN# 1 TO #
140 F=F+1
150 SCALE 0.90,0.400
160 XAXIS 0.10
170 YAXIS 0.100
180 PENUP
190 MOVE 0,0
200 FOR I=1 TO 90
210 DRAW I,Y(I)
220 NEXT I
230 X1=0
240 Y1=0
250 X2=0
260 Y2=0 @ Y3=0
270 M1=1.E401 @ L1=M1
280 M=-1.E401 @ L=M
290 N1=20
300 N=80
310 FOR I=N1 TO N
320 Z(I)=T(I)
330 X(I)=T(I)/Y(I)
340 NEXT I
350 FOR I=N1 TO N
360 M=MAX(M,Z(I))
370 L=MAX(L,X(I))
380 M1=MIN(M1,Z(I))
390 L1=MIN(L1,X(I))
400 X1=X1+X(I)
410 Y1=Y1+Z(I)
420 Y2=Y2+X(I)*Z(I)
430 Y3=Y3+Z(I)*Z(I)
440 X2=X2+X(I)*X(I)
450 NEXT I
460 K1=N-N1+1
470 A=(Y2-X1*Y1/K1)/(X2-X1*X1/K1)
480 B=Y1/K1-A*X1/K1
490 R4=(Y2*K1-X1*Y1)^2
500 R3=(K1*X2-X1*X1)*(K1*Y3-Y1*Y1)
510 R2=R4/R3
520 PRINT "C1=";A
530 PRINT "K=";1/(A*B)
540 SCALE L1-(L-L1)/10,L+(L-L1)/10,M1-4*(M-M1)/10,M+(M-M1)/10
550 GCLEAR
560 XAXIS M1,(L-L1)/10,L1,L+(L-L1)/10
570 YAXIS L1,(M-M1)/10,M1,M+(M-M1)/10
580 PENUP
590 FOR I=N1 TO N
600 PLOT X(I),Z(I)
610 PENUP
620 NEXT I
630 PENUP
640 IF A<0 THEN 650 ELSE 680
650 PLOT L1,L1*A+B
660 DRAW (M1-B)/A,M1
670 GOTO 710
680 M2=M+(M-M1)/10
690 PLOT L1,L1*A+B
700 DRAW (M2-B)/A,M2
710 MOVE L1-(L-L1)/20,M1-(M-M1)/11
720 LABEL "XMIN="&VAL$(L1)
730 MOVE L1-(L-L1)/20,M1-(M-M1)/11-(M-M1)/10
740 LABEL "XMAX="&VAL$(L)
750 MOVE L1-(L-L1)/20,M1-(M-M1)/11-2*(M-M1)/10
760 LABEL "YMIN="&VAL$(M1)
770 MOVE L1-(L-L1)/20,M1-(M-M1)/11-3*(M-M1)/10
780 LABEL "YMAX="&VAL$(M)
790 WAIT 2000
800 PRINT "COEFF DE DETERMINATION=";R2
810 GCLEAR
820 PRINT ""
830 SCALE 0.90,0.400
840 XAXIS 0.10
850 YAXIS 0.100
860 MOVE 0,0
870 FOR I=1 TO 90
880 DRAW I,Y(I)
890 NEXT I
900 MOVE 0,0
910 FOR I=1 TO 90
920 DRAW I,A-1/(1/A-T(I)/(A*B))
930 END

```


BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- (1) P. FIERENS, J. TIRLOCQ,
J.P. VERHAEGEN Cement and Concrete Research, 1973 ,
3, 227
- (2) M. TRIOLLIER Thèse, Grenoble 1979
- (3) P. GALTIER Thèse, Saint-Etienne 1981
- (4) J. RANDALL, M. WILKINS Proc. Roy. Soc., 1945, A 184, 366
- (5) G. PORTAL Thèse, Toulouse 1975
- (6) J.C.Mc LENNAN Phil. Mag., 1902, 3, 195
- (7) J. KRAMER Der metallische Zustand, Vandenhoech
and Rupprecht, 1950
- (8) J. KRAMER Z. Physik, 1949, 125, 739
- (9) H. NASSENSTEIN Z. Naturforsch., 1955, 10 a, 944
- (10) J. KRAMER Z. Physik, 1951, 129, 34
- (11) A. BOHUN Czech. J. Phys., 1956, 6, 141
- (12) G. GOURGE, W. HANLE Acta Phys. Austr., 1957, 10, 427
- (13) G. HOLZAPFEL Vacuum, 1972, 22, 467
- (14) P. KELLY Phys. Rev., 1972, B5, 749
- (15) A. SCHARMANN, W.KRIEGSEIS "Exoelectron Emission", Proc. 34 th
Intern Meeting Société de chimie physique,
Microscopic Aspects of Adhesion and
Lubrication, Paris, Sept. 1981, 489
- (16) B. SUJAK Acta Phys. Pol., 1961, 20, 969
- (17) J. DRENCKHAN, H. GROSS,
H. GLAEFEKE Phys. Stat. Sol., 1970, 2, K51
- (18) H.J. FITTING, H. GLAEFEKE,
W. WILD, M. FRANKE,
W. MÜLLER Exp. Tech. Phys., 1979, 27, 13
- (19) R. MENOLD Z. Physik., 1960, 156, 499
- (20) W. KRIEGSEIS, A. SCHARMANN Phys. Stat. Sol., 1975, 29, 407
- (21) A. SCHARMANN, G. SEIBERT Z. Physik, 1965, 183, 249
- (22) J.A. RAMSEY J. Appl. Phys., 1966, 37, 452
- (23) R.A. POWELL, W.E. SPICER,
J.C.Mc MENAMIN Phys. Rev. B, 1972, 6, 3056
- (24) I.V. KRYLOVA Phys. Stat. Sol., 1971, 7, 359
- (25) I.V. KRYLOVA Z. Chemie, 1973, 13, 415
- (26) H. HIERELMAIR, H. MÜLLER Z. Physik, 1958, 153, 642
- (27) J.S. NAGPOL, R.B. GAMMAGE Rad. Effects, 1973, 20, 215

- (28) I.V. KRYLOVA, V.I. SVITOV Phys. Stat. Sol., 1976, 37, K9
- (29) I.V. KRYLOVA, V.I. SVITOV Proc. 5 th Symp. Exoelectron Emission and Dosimetry, 1976, 54
- (30) M. PETEL Thèse, Toulouse 1976
- (31) J. KRAMER Z. Angew. Phys. 1966, 20, 411
- (32) B. TATAH Thèse, Grenoble 1982
- (33) B.GUILHOT, M. PETEL, A.M. ROGER, G. THOMAS Ann. Chim. Fr. 1981, 6, 549
- (34) R. LALAUZE, J.C. LE THIESSE, M. SOUSTELLE Congrès Calorimétrie et Analyse Chimique, Genève, 29-30 Mars 1982, Vol 13
- (35) R.J. CVETANOVIC, Y. AMENOMIYA Catal. Rev., 1972, 6 (1), 21
- (36) G. PANNETIER, P. SOUCHAY Cinétique Chimique, Masson et Cie Ed, Paris, 1964, p 55
- (37) FRITSCH Documentation
- (38) AUREC FRANCE Documentation
- (39) V.A. KOPEIKIN Kolloid. Zh., 1977, 39 (1), 158
- (40) PA HO HSU Soil Sci. Soc. Americ. Proc., 1966, 30, 173
- (41) PA HO HSU Soil Sci., 1979, 127 (4), 219
- (42) PA HO HSU Soil Sci., 1967, 103 (2), 101
- (43) B. OZIMEK, J. ORZECOWIAK, B. RADOMYSKI React. Kin. Catal. Lett., 1980, 13 (4), 311
- (44) H. THIBON, J. CHARRIER, R. TERTIAN Bull. Soc. Chim. Fr. 1951, 18, 384
- (45) Y. TRAMBOUZE, M. PERRIN C. R. Acad. Sci., 1953, 236, 1261
- (46) G. ERVIN, E.F. ORBAM J. Geol., 1951, 59, 381
- (47) D. PAPEE, R. TERTIAN, R. BIAIS Bull. Soc. Chim., 1958, 2, 1301
- (48) T. SATO, S. IKOWA, F. OZAWA J. Chem. Technol. Biotechnol., 1980, 30 (5), 225
- (49) H.B. WEISER, W.O. MILLIGAN Chem. Rev., 1939, 25, 1
- (50) M.C. GASTUCHE, A. HERBILLON Bull. Soc. Chim., 1962, 243, 1404
- (51) J. PAWLACZYK, Z. KOKOT, A. MACIALOWICZ Pol. J. Pharmacol. Pharm., 1980, 32 (5), 793
- (52) K.F. KWONG, P.M. HUANG Clays Clay Miner., 1975, 23, 164
- (53) C.J. SERNA, J.L. WHITE, L.S. HEM J. Pharm. Sci., 1978, 67 (8), 1179
- (54) T. KOTANIYAWA, M. YAMAMOTO, M. UTIYAMA, H. MATTORI, K. TANABE Appl. Catalysis, 1981, 1, 185
- (55) W.H. GITZEN "Alumina as a Ceramic Material", 1970, The American Ceramic Society, p 17
- (56) S.J. WILSON, J.D.C. Mc CONNELL J. Solid State Chem., 1980, 34 (3), 315

- (57) S.J. WILSON, J.D.C. Mc CONNELL, J. Mat. Sci., 1980, 15 (12), 3081
M.H. STACEY
- (58) E. CALVET, H. THIBON, Mem. Soc. Chim., 1956, 21, 225
G. PIALAT
- (59) T. SATO, F. OZAWA, S. IKOMA Therm. Anal. Icta 80, 181
- (60) J. MAYET, J. ROUQUEROL, Bull. Soc. Chim., 1966, 9, 2805
J. FROISSARD, B. IMELIK
- (61) J. ROUQUEROL, F. ROUQUEROL, J. Catal., 1975, 36, 99
M. GANTEAUME
- (62) S.L. DOLE, R.W. SCHEIDECKER, Mat. Sci. Eng., 1978, 32 (3), 277
L.E. SHIERS, M.F. BERARD,
O. HUNTER
- (63) M. TAKASE, T. SATA Yogyo Kyokai-Shi, 1980, 88 (4), 212
- (64) P.A. BADKAR, J.E. BAILEY J. Mat. Sci., 1976, 11 (10), 1794
- (65) S.J. WILSON, M.H. STACEY Vide, couches minces, 1980, 201 (Suppl.
Proc. Int. Vac. Cong. 8 th V 2), 490
- (66) A.C.D. CHAKLADER J. Amer. Ceram. Soc., 1978,
61 (5-6), 252
- (67) S.K. MEHTA, K. SUDERSHAN, Phys. Med. Biol., 1978, 23 (3), 471
S. SENGUPTA
- (68) D.W. COOKE, H.E. ROBERTS, J. Appl. Phys., 1978, 49 (6), 3451
C. ALEXANDER
- (69) A.V. PUJATS, M.J. SPRINGIS, Phys. Stat. Sol., 1980, 62 (1), 85
J.A. VALBIS
- (70) D.R. RAO, B.N. DAS J. Mat. Sci., 1979, 14 (1), 19
- (71) C. OSTROWSKI, J. MOCKNIAK, Silikattechnik, 1981, 32 (6), 185
J. MALINOWSKI
- (72) K.H. LEE, J.H. CRAWFORD Phys. Rev. B, 1979, 19 (6), 3217
- (73) S.K. MEHTA, S. SENGUPTA Phys. Med. Biol., 1977, 22 (5), 863
- (74) C.F. YEN, R.L. COBLE J. Amer. Ceram. Soc., 1979,
62 (1-2), 89
- (75) A. BOHUN Czech. J. Phys., 1962, B 12, 328
- (76) W. SCHKENK Phys. Stat. Sol., 1976, 33, 217
- (77) W. MAENHOUT-VAN DER VORST V ème Symposium E.E. (ZVIKOV 1976), 175
- (78) A. SCHARMANN VI ème Symposium E.E. (AHRENSHOOP 1979),
28
- (79) M. TAKASE, T. SATA Yogyo Kyokai-Shi, 1980, 88 (4), 212
- (80) S.S. KISTLER Nature G.B., 1931, 127, 741
- (81) J. MATHIEU Thèse, Lyon 1957
- (82) E.H. KASTNING USPOC1 2, 153 , 392, Janvier 1946
- (83) C. HOANG VAN Thèse, Lyon 1968
- (84) R. TERTIAN, D. PAPEE J. Chim. Phys., 1958, 341

- (85) R. NAUMANN, D. PETZOLD, J. Therm. Anal., 1979, 15, 47
F. PAULIK, J. PAULIK
- (86) G. PAJONK, M. REPELLIN, Bull. Soc. Chim. , 1976, 9-10, 1333
S.J. TEICHNER
- (87) C. HOANG VAN, S.J. TEICHNER Bull. Soc. Chim. , 1969, 5, 1498
- (88) R. COLLONGUES Ext. Abstr. Meet. - Int. Soc.
Electrochem. 28 th, 1977, 2, 464
- (89) B. GUILHOT, J.F. HUGO, 7 ème Congrès International de la
A. MATHIEU, A. PETIT Chimie des ciments, Paris 1980,
3, V 140
- (90) P. GALTIER, B. GUILHOT, 7 ème Congrès International de la
M. MURAT, A. BACHIORRINI, Chimie des ciments, Paris 1980,
A. NEGRO 2, II 214
- (91) J.J. GARDET, B. GUILHOT, Bull. Soc. Chim., 1970, 3, 827
J. PIOT, M. SOUSTELLE
- (92) J.J. GARDET, B. GUILHOT, Cem. Concr. Res., 1976, 6, 193
M. SOUSTELLE
- (93) M.J. RIDGE, H. SURKEVICIUS, Aust. J. Chem., 1964, 17, 1197
M. GOTO
- (94) M. TRIOLLIER, B. GUILHOT Cem. Concr. Res., 1978, 8, 311
- (95) G.A. BERTOLDI Zement-Kalk-Gips, 1976, 29 (10), 469
- (96) W.L. LAS, R.J. MATTHEWS, Nucl. Inst. and Meth., 1980, 175, 1
T.G. STOEBE
- (97) C. EGGERMONT, A. MASARD, J. Belge Radiol., 1970, 53, 212
R. JACOBS, O. SEGERT
- (98) G. HOLZAPFEL, R. NINK Int. Symp. Exoelectron. Emiss. Dosim.,
1973, 133
- (99) R. DEFAY, I. PRIGOGINE Tension Superficielle et Adsorption
Ed. Dessier, Liège, 1951
- (100) D. TURPIN, J.F. HUGO, "Etude du broyage du fluorure de lithium
B. GUILHOT par EETS" Ann. Chim. Fr. (sous presse)
- (101) J. OTTEMANN "Baustoff Anhydrit", Berlin Est, Verlag
Technick, 1942
- (102) H. GRIMME Zement-Kalk-Gips, 1962, 7, 285
- (103) T. WIEDMAN Zement-Kalk-Gips, 1960, 7, 293
- (104) M. MURAT "Structure, cristallographie et réac-
tivité des sulfates de calcium" Colloques
Internationaux de la R.I.L.E.M., 1977
- (105) M.J. RIDGE, H. SURKEVICIUS J. Appl. Chem., 1961, 11, 427
- (106) M.J. RIDGE, H. SURKEVICIUS, J. Appl. Chem., 1962, 12, 252
K.I. LARDNER
- (107) Powder Diffraction file 6-0046, 6-0047

- (108) J. WOLLBRANDT, U. BRÜCKNER, E. LINKE With Intern. symp. "Exoelectron Emission and Applications" AHRENSHOOP 1979, II, 137
- (109) A. NONAT Thèse, Dijon 1981
- (110) P. PASCAL Nouveau Traité de Chimie Minérale, 2 ème édition MASSON Paris, 1966, II, 62
- (111) C.B. STUBBLEFIELD, R.O. BACH J. Chem. Eng. Data, 1972, 17 (4), 491
- (112) M. SOUSTELLE Conférence sur les systèmes solide-liquide, Turin, 1982
- (113) W. NERNST Z. Phys. Chem., 1904, 47, 52
- (114) S.T. LIU, G.H. NANCOLLAS J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, 33, 2311
- (115) B. BEKE Revue des matériaux de construction 1974, 689, 216

AUTORISATION DE SOUTENANCE

VU les dispositions de l'article 3 de l'arrêté du 16 avril 1974,

VU les rapports de présentation de M. GUILHOT et M. MATHIEU

M. Jean-François HUGO

est autorisé à présenter une thèse en soutenance pour l'obtention
du diplôme de DOCTEUR-INGENIEUR, spécialité Chimie minérale physique

Fait à Saint-Etienne, le 30 novembre 1982

Le Directeur de l'EMSE,

A handwritten signature in dark ink, consisting of several overlapping, stylized strokes, positioned above the printed name M. MERMET.

M. MERMET.

