

MISE AU POINT D'UN DISPOSITIF D'ANALYSE THERMIQUE HAUTE PRESSION (2 GPa) APPLICATION A L'ETUDE DES SYSTEMES QUATERNAIRES $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-H}_2\text{O}$ ($M = \text{Li, Na, K}$)

M. Saidi et G. Coffy

LABORATOIRE DE PHYSICO-CHEMIE MINÉRALE III, URA CNRS n^o 116, 43, BD. DU 11 NOVEMBRE 1918, 69622 VILLEURBANNE CEDEX, FRANCE

(Reçu le Juin 19, 1990)

An apparatus for thermal analysis operating up to 500°C temperature and up to 2 GPa, pressure using a conventional piston-cylinder device, is described.

A few results concerning solid phases of the quaternary systems $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-H}_2\text{O}$ ($M = \text{Li, Na, K}$) studied under 2.10^8 Pa pressure, are discussed.

Ce travail entre dans le cadre d'une étude systématique de systèmes quaternaires $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-M}_2\text{O-H}_2\text{O}$ (avec $M = \text{Li, Na, K}$) qui peuvent se décomposer chacun en cinq systèmes quaternaires et dix systèmes ternaires.

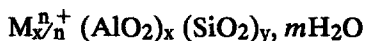
Plusieurs d'entre eux ont fait l'objet d'un grand nombre de publications en raison de leur importance capitale tant du point de vue pratique que théorique. C'est le cas, en particulier des systèmes ternaires $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O}$ qui a des applications en céramique, en cimenterie, en verrerie et en géologie. La plupart des résultats bibliographiques sont rassemblés dans des recueils de diagrammes d'oxydes et de céramiques [1-5].

Pour notre part, nous avons pensé que les systèmes quaternaires, faisant intervenir l'eau comme constituant, pouvaient apporter des renseignements utiles dans la préparation des zéolithes à base de silicates et de phosphosilicates d'aluminium, même si celles-ci se présentent très souvent comme des phases métastables à l'intérieur du diagramme d'équilibre. Les zéolithes sont en effet préparées par synthèse hydrothermale [6] à partir de différents constituants susceptibles de se solubiliser en solution acide ou basique et de générer des ions silicate et aluminium nécessaires à l'édification du squelette de la zéolithe; ce sont, par exemple, des gels de silice et d'alumine,

*John Wiley & Sons, Limited, Chichester
Akadémiai Kiadó, Budapest*

de la kaolinite, des aluminates etc... Leurs applications sont bien connues dans l'industrie pétrochimique comme catalyseurs et tamis moléculaires et leurs synthèses sont presque toujours protégées par des brevets.

Nous avons abordé ce travail en nous limitant tout d'abord à l'étude de coupes isopléthiques à l'intérieur des systèmes quaternaires $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-H}_2\text{O}$ qui correspondent aux domaines de préparation des zéolithes aluminosilicates de formule générale:



où n est la valence du cation échangeable.

Nous avons pour cela utilisé une méthode de synthèse sous pression et sans phase gazeuse associée à des mesures de radiocristallographie. Il est bien connu, en effet, que la pression favorise les réactions solide-solide; on peut donc ainsi espérer mettre en évidence les différentes phases solides intervenant dans les coupes étudiées.

Méthodes expérimentales

**Appareillage*

L'appareil utilisé au cours de cette étude est un dispositif générateur de pression de type piston-cylindre. Il a été mis au point au laboratoire. Une vue partielle est représentée figure 1. Il permet aussi bien d'effectuer des synthèses sous pression (volume de l'échantillon 3 cm^3) que des mesures d'analyse thermique directe dans une gamme allant de 0 à 2 GPa et un domaine allant de la température ambiante jusqu'à 500° . Il comporte trois parties essentielles:

Générateur haute pression: il se compose d'un vérin pneumatique CPOAC de 500 mm de diamètre, monté sur un bâti métallique. Il est alimenté avec de l'air comprimé par l'intermédiaire d'un compresseur sous une pression au plus égale à 10^6 Pa . Un circuit pneumatique et des boutons de commande permettent la montée et la descente du piston.

L'échantillon est comprimé entre un mandrin (A), fixé au plateau supérieur (B) et un mandrin (C) lié au plateau inférieur (D), mobile et solidaire du piston de verin. Le mouvement est guidé par quatre grosses colonnes métalliques montées sur le bâti du vérin et qui ne sont pas représentées sur la figure.

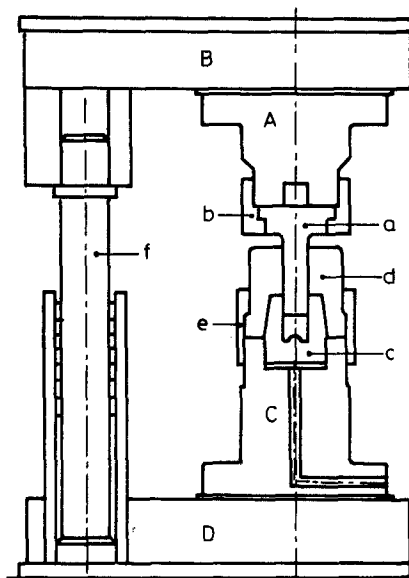


Fig. 1 Appareil d'analyse thermique sous pression

Enceintes de mesure: elles se composent de trois parties. Un piston (*a*), amovible par l'intermédiaire d'une bague de serrage (*b*), est fixé au mandrin supérieur. Le cylindre (*c*) contient l'échantillon en son centre. Un doigt de gant permet de placer la soudure du thermocouple au sein de l'échantillon. Une chemise massive (*d*) solidarise le cylindre au mandrin inférieur par l'intermédiaire d'une bague de serrage (*e*).

En jouant sur le diamètre du piston et sur l'épaisseur du cylindre, il est possible alors de construire plusieurs enceintes permettant de travailler sous de moyennes pressions (≤ 1 GPa) ou de plus fortes pressions (≤ 2 GPa).

L'échantillon lui-même est placé dans une capsule à fond plat en PTFE, en aluminium, ou en argent. Celle-ci est renversée à l'intérieur du cylindre, ce qui assure l'étanchéité et permet l'application de la surface libre du produit sur le fond du cylindre.

Quatre colonnes métalliques (*f*), montées dans des cylindres de guidage à billes permettent de maintenir la parfaite verticalité du piston lors de la compression. Un système de butée supérieure évite l'écrasement total de la capsule.

Régulation thermique: un four cylindrique commercial vient se placer autour de l'enceinte de mesure. La montée en température est commandée

par un thermocouple chromel-alumel relié à un système de régulation électronique.

Étalonnage: pour tenir compte des forces de friction qui interviennent au cours des compressions, nous avons établi des courbes d'étalonnage exprimant la pression résultante sur l'échantillon en fonction de la pression imposée au vérin. Pour cela, nous avons utilisé la fusion des métaux: In, Sn et Bi [7-9].

Mesures

Les composés utilisés au cours de cette étude sont les produits commerciaux MERCK chimiquement purs.

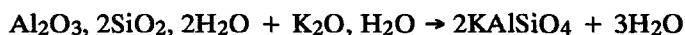
Les échantillons sont préparés en boîte à gants par pesée des constituants et, dans le cas de cette étude, ils sont placés dans des capsules de PTFE. Ils sont ensuite comprimés sous $2 \cdot 10^8$ Pa, chauffés jusqu'à 250° et maintenus plusieurs heures à cette température. Après refroidissement, ils sont analysés par radiocristallographie.

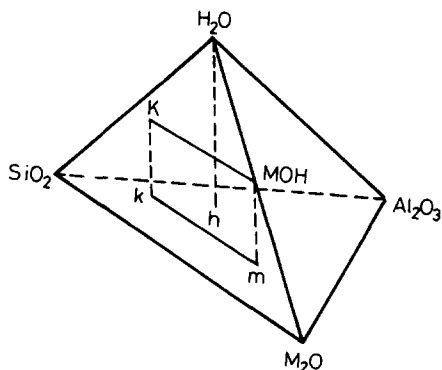
Résultats et discussion

Le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_2\text{O-H}_2\text{O}$ comprend les points représentatifs des nombreuses phases que sont les composés minéraux naturels comme les argiles, les feldspaths etc., ainsi que des zéolithes [6]. On peut représenter les isothermes-isobares dans un tétraèdre régulier dont chaque sommet correspond à un constituant pur (Fig. 2). A l'intérieur de ce système nous avons effectué des coupes K-MOH. *K* représente la kaolinite (ou kaolin) de formule $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-2SiO}_2\text{-2H}_2\text{O}$ qui est une argile naturelle. *h*, *k* et *m* sont les projections de H_2O , *K* et MOH sur la face $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-M}_2\text{O}$. Les résultats seront présentés pour les différents systèmes dans l'ordre KOH, NaOH et LiOH correspondant à une réactivité décroissante.

Coupe kaolin-KOH

L'exploitation des diagrammes de diffraction *X* par recherche automatisée sur banques de données montre qu'il ne se forme qu'une seule phase solide: KAlSiO_4 [10] (kaliophilite) et correspondant à la réaction:



Fig. 2 Systèmes quaternaires $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-M}_2\text{O-H}_2\text{O}$

Celle-ci apparaît pour des compositions faibles en KOH et le kaolin disparaît complètement pour des mélanges dont la composition est supérieure à 30% en masse de KOH, ce qui est en conformité avec la stoechiométrie de la réaction (Fig. 3). Au-delà, la phase solide est en équilibre avec une solution de KOH dans l'eau.

Les quantités relatives des produits de la réaction sont estimées à partir de l'intensité des pics principaux des diagrammes de diffraction X.

La projection des résultats sur le plan $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$ est donnée Fig. 4, dans laquelle s représente KAlSiO_4 .

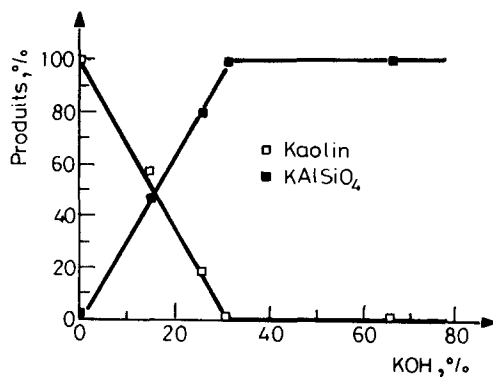


Fig. 3 Coupe kaolin-KOH. Résultats expérimentaux

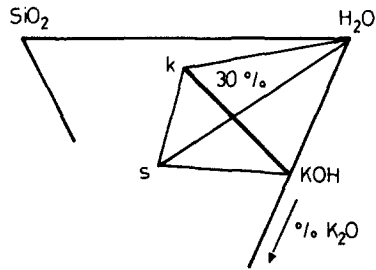


Fig. 4 Projection de la coupe kaolin-KOH sur le plan $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-H}_2\text{O}$

Coupe kaolin-NaOH

Le long de cette coupe, trois composés se manifestent que l'on peut écrire en se rapportant à une mole d' Al_2O_3 (Fig. 5):

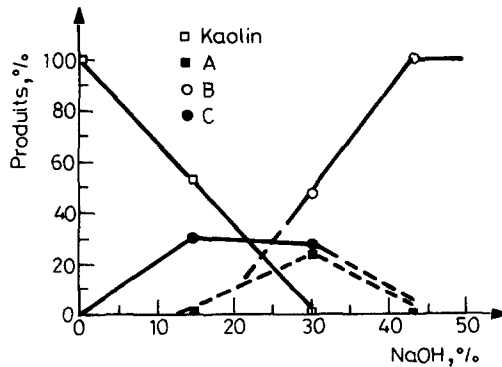
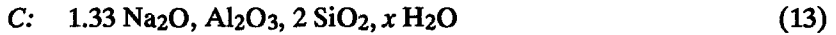
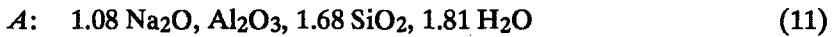


Fig. 5 Coupe kaolin-NaOH. Résultats expérimentaux

Pour tenir compte de la règle des phases qui impose au maximum quatre phases en équilibre dans un quaternaire (à P et T constants), on doit supposer que le système est hors d'équilibre pour certains mélanges, ce qui conduit à la projection présentée Fig. 6, dans laquelle les composés apparaissent selon une teneur croissante en sodium.

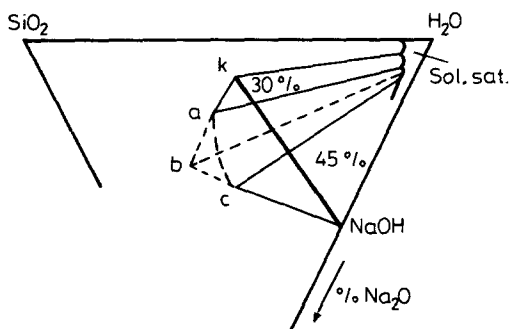


Fig. 6 Projection de la coupe kaolin-NaOH sur le plan $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$

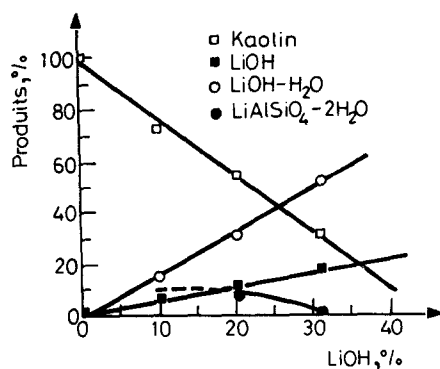


Fig. 7 Coupe kaolin-LiOH. Résultats expérimentaux

Coupe kaolin-LiOH

L'hydroxyde de lithium réagit assez mal avec le kaolin et il est délicat de donner une interprétation globale des résultats expérimentaux (Fig. 7). Le seul composé qui se manifeste est le silicate double hydraté, LiAlSiO_4 ,

2H₂O [14]. Sa stoechiométrie correspond à un rapport Si/Al = 1 comme le kaolin. Cependant, l'indexation des diagrammes de diffraction *X* montrent tous la formation de silice sous forme quartz en quantité non négligeable. On a affaire à nouveau à un système hors d'équilibre dans lequel il y a destruction partielle de la structure du kaolin avec formation de quartz et d'alumine amorphe et l'hydroxyde restant réagit avec l'eau pour former le monohydrate LiOH, H₂O. Une représentation des résultats serait alors très voisine de celle de la coupe K-KOH en remplaçant KOH par LiOH, H₂O.

Conclusion

Ce travail nous a permis, grâce à un dispositif de synthèse sous pression mis au point au laboratoire, de préparer des phases de silicates doubles d'aluminium et d'alcalins. En particulier, une phase type zéolithe a pu être mise en évidence.

D'autres mesures utilisant des pressions plus élevées sont actuellement en cours de réalisation.

Bibliographie

- 1 E. M. Levin, H. F. Mc Murdie et F. P. Hall, Phase diagrams for ceramists. Part I, Amer. Ceramic Soc. Inc., 1956.
- 2 E. M. Levin et H. F. Mc Murdie, Phase diagrams for ceramists. Part II, Amer. Ceramic Soc. Inc., 1959.
- 3 E. M. Levin, C. R. Robbins et H. F. Mc Murdie, Phase diagrams for ceramists. Supplement Amer. Ceramic Soc., Inc., 1969.
- 4 A. M. Alper, High Temperature Oxides (4 vol). Materials Science and Technology, 1970.
- 5 Toropov et coll., Phase diagrams of silicate systems. Handbook. Third Issue: Ternary systems. Document NTIS AD 787517, 1974.
- 6 R. M. Barrer, Hydrothermal chemistry of zeolites, Academic Press, 1982.
- 7 P. W. Richter et J. B. Clark, High Pressure Science and Technology, Pergamon Press, Vol. 1, 1979.
- 8 P. Fieffe-Prevost, High Pressure Science and Technology, Pergamon Press, Vol. 1, 1979.
- 9 D. L. Decker, High Pressure Science and Technology, Pergamon Press, Vol. 1, 1979.
- 10 L. Cook et coll, Am. Mineral 62 (1977), 1180.
- 11 G. Grigor'eva et coll, Inorg. Mater., (USSR) 8, (1972) 1304.
- 12 V. Sazhin et Pankeeva, Soviet Progress in Chemistry, 32 (1971) 43.
- 13 M. Gorokaya et S. Filatov, Leningrad University, Private Communication, 1985.
- 14 Kerr, Z. Krist., 139 (1974) 186.

Zusammenfassung — Es wird eine Apparatur für die Thermoanalyse bis 500°C und bis zum Druck von 2 GPa beschrieben. Dabei wird ein herkömmliches Kolben-Zylinder-Gerät verwendet. Einige Ergebnisse bezüglich der Festphasen des quaternären Systemes SiO₂-Al₂O₃-M₂O-H₂O (*M* = Li, Na, K) bei einem Druck von 2 · 10⁸ Pa wurden beschrieben.