

## **ANALYSE DE L'ETAT D'AMORPHISATION DE LA METAKAOLINITE. ETUDE PAR CALORIMETRIE DE DISSOLUTION**

D. MATHURIN et M.EL. CHBIHI

*Laboratoire de Thermochimie Minérale associé au C.N.R.S. No. 116 I.N.S.A., 20, avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)*

M. MURAT

*Laboratoire des Solides et Matériaux Minéraux I.N.S.A., 20, avenue A. Einstein, 69621 Villeurbanne Cedex (France)*

(Reçu le 18 juillet 1985)

### **ABSTRACT**

The enthalpies of solution in hydrofluoric acid of metakaolinites, obtained by thermal dehydroxylation of kaolinite in the temperature range 450–950°C, have been measured calorimetrically. They are minimum for dehydroxylation at 720–800°C. The result confirms previous observations about obtaining metakaolinite with optimum reactivity when hydrated with calcium hydroxide as chemical activator.

### **RESUME**

Les enthalpies de dissolution dans l'acide fluorhydrique de métakaolinites préparées par déshydroxylation d'un kaolin à différentes températures ont été déterminées par calorimétrie. Elles présentent une valeur minimale pour une déshydroxylation du kaolin effectuée entre 720 et 800°C. Ce résultat confirme les travaux antérieurs concernant les conditions d'obtention d'une métakaolinite à réactivité optimale dans la réaction d'hydratation avec activation à l'hydroxyde de calcium.

### **INTRODUCTION**

Au cours d'un traitement thermique à l'air, les minéraux argileux font l'objet d'un certain nombre de transformations structurales successives mettant en jeu la déshydroxylation ou déshydratation du solide, puis la formation de phases dites "phases haute température" [1]. Certaines argiles conduisent, par déshydroxylation à des phases intermédiaires ou transitoires présentant un état de désorganisation très marqué du réseau cristallin. Ce phénomène concerne en particulier la kaolinite et l'halloysite, l'antigorite et le chrysotyle, la montmorillonite, le talc, la vermiculite et certaines chlorites [2,3].

Ces phases à structure cristallographiquement désorganisée ont généralement une grande réactivité chimique et présentent en particulier une certaine hydraulicité ou pouvoir pouzzolanique (consolidation et durcissement après mélange avec de l'eau et de l'hydroxyde de calcium jouant le rôle d'activateur chimique) [4].

L'analyse semi-quantitative de l'état de désorganisation du réseau cristallin, donc de la réactivité, des phases intermédiaires et des pouzzolanes naturelles et artificielles peut faire appel à de nombreuses techniques expérimentales dont la diffraction de rayons X [5], la spectrographie d'absorption infra-rouge [6], ou bien à des tests de réactivité tels que le suivi de la cinétique de fixation de l'hydroxyde de calcium en milieu aqueux [7] ou de la cinétique de dissolution dans les acides mesurée par gravimétrie [8], conductimétrie [9] ou calorimétrie [10]. Cette dernière méthode a été utilisée par Jambor [10] pour déterminer de façon rapide l'activité pouzzolanique de différents solides, dont la métakaolinite, par l'étude de l'évolution de la chaleur dégagée lors de leur dissolution jusqu'à l'échéance d'une heure dans un mélange acide nitrique-acide fluorhydrique, et la détermination du résidu insoluble.

Nous avons repris cette méthode calorimétrique pour essayer de caractériser l'état d'amorphisation de la métakaolinite par mesure de son enthalpie de dissolution dans l'acide fluorhydrique, et établir ainsi une corrélation entre cette donnée et l'activité pouzzolanique manifestée par le solide en fonction de sa température de préparation par déshydroxylation du kaolin.

## APPAREILLAGE

Les mesures des enthalpies de dissolution ont été effectuées à 25°C dans un calorimètre LKB 8700. La cellule de mesure de 100 cm<sup>3</sup> en polytétrafluoroéthylène (PTFE) a été réalisée au laboratoire. L'ampoule, également en PTFE, qui contient le produit à dissoudre, est fixée à l'extrémité de l'agitateur vertical; son ouverture s'effectue par déplacement d'un piston lorsque l'agitateur est descendu au contact du fond de la cellule [11].

## PRODUITS ET REACTIFS UTILISES

Les échantillons de métakaolinite utilisés sont ceux pour lesquels a été étudiée l'hydraulicité en fonction de l'état d'amorphisation [6]. Ils ont été obtenus en chauffant une kaolinite commerciale (argile BS<sub>2</sub> fournie par la Société Argiles et Minéraux à Montguyon-Charente) en lit fixe à différentes températures. Cette kaolinite contient environ 1% de quartz, un peu de TiO<sub>2</sub> et des ions ferrique probablement substitués à l'aluminium dans la couche

TABLEAU 1  
Analyse de l'argile BS<sub>2</sub>

| Constituant                    | %    | Constituant       | %   |
|--------------------------------|------|-------------------|-----|
| Perte au feu                   | 13,2 | CaO               | 0,1 |
| SiO <sub>2</sub>               | 47,6 | MgO               | 0,1 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 35,5 | Na <sub>2</sub> O | 0,1 |
| TiO <sub>2</sub>               | 1,6  | K <sub>2</sub> O  | 0,1 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 1,5  |                   |     |

octaédrique, ce qui explique son mauvais état de cristallinité (Tableau 1) [12].

Dans un but de simplification, la kaolinite de départ sera supposée avoir uniquement une teneur en quartz de 2%.

La technique calorimétrique que nous avons utilisée n'est précise que si la dissolution est suffisamment rapide (5 min au plus). Dans le cas contraire, la fin de la période réactionnelle est très difficile à déterminer, et il est pratiquement impossible de mesurer l'effet thermique de façon correcte (l'incertitude peut dépasser 10% de la valeur trouvée). C'est pourquoi plusieurs essais de dissolution ont été initialement effectués dans différents milieux afin de déterminer les conditions optimales. La nature aluminosilicatée des solides étudiés nous a incités à choisir des solutions contenant de l'acide fluorhydrique.

La dissolution dans une solution d'acide nitrique 2 mol l<sup>-1</sup> contenant par litre 50 ou 100 cm<sup>3</sup> d'acide fluorhydrique à 48% en poids est toujours trop lente. L'augmentation de la teneur en acide fluorhydrique favorisant la vitesse de dissolution (Tableau 2), nous nous sommes orientés vers l'utilisation de solutions d'acide fluorhydrique plus concentrées. Suite à ces essais, les dissolutions ont été effectuées dans de l'acide fluorhydrique 14,4 mol l<sup>-1</sup> obtenu en diluant de moitié l'acide concentré commercial Carlo Erba à 48% en poids.

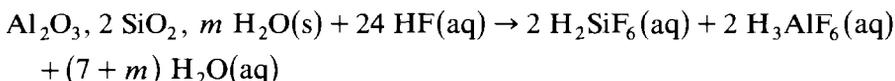
TABLEAU 2  
Essais préliminaires de dissolution

| Concentration de la solution d'acide fluorhydrique (mol l <sup>-1</sup> ) | Echantillon dissous (température d'obtention) et observations   |
|---|---|
| 7   | 500°C: fin de dissolution lente, mais courbe expérimentale exploitable<br>732°C: dissolution rapide<br>987°C: fin de dissolution trop lente |
| 14,4  | Dissolution relativement rapide pour $t < 837^\circ\text{C}$  |

## RESULTATS EXPERIMENTAUX ET CALCULS

En moyenne, une dizaine de dissolutions sont effectuées sur des prises de l'ordre de 20 à 25 mg pour chaque échantillon.

La réaction de dissolution d'un métakaolin peut schématiquement être présentée sous la forme



avec  $0 \leq m \leq 2$  ( $m = 2$  pour la kaolinite de départ).

Lors de la dissolution, la concentration en acide fluorhydrique du milieu réactionnel diminue donc pour deux raisons:

- (1) consommation de HF nécessaire à la formation de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  et  $\text{H}_3\text{AlF}_6$ ;
- (2) dilution de la solution à la fois par l'eau formée lors de la réaction entre l'acide et les oxydes et par l'apport d'eau résiduelle dans le métakaolin.

La comparaison des résultats expérimentaux ne pouvant se faire directement que pour l'unité de masse (masses molaires des métakaolins différentes), nous avons effectué les corrections nécessaires pour l'obtention des enthalpies molaires de dissolution (rapportées à  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Des remarques précédentes, ressort donc la nécessité de connaître la teneur en eau pour chaque échantillon, et de déterminer l'effet thermique parasite dû à la dilution de l'acide.

### Calcul des corrections à effectuer

#### Détermination des masses molaires

Les masses molaires  $M$  des différents échantillons et les valeurs de  $m$

TABLEAU 3

Enthalpie de dissolution de la métakaolinite

| Temp. de cuisson (°C) | $m$  | Masse molaire, $M$ (g) | $-\Delta H_{\text{sol}}$ ( $\text{J g}^{-1}$ ) | $[-\Delta H_{\text{sol}}]_m$ ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) | Corrections $-\Delta H_{\text{dil}} - \Delta H_2$ | $[-\Delta H_{\text{sol}}]_m$ corrigée ( $\text{kJ mol}^{-1}$ ) |
|-----------------------|------|------------------------|--|---|---|--|
| Kaolin de départ      |      |                        |  |   |   |  |
|                       | 2    | 263,3                  | 2058,6   | 542,03  | $37,2 + 12,3 = 49,5$                              | 492,5  |
| 500                   | 0,84 | 242,4                  | 2471,0   | 586,96  | $36,7 + 12,3 = 49,0$                              | 550,0  |
| 590                   | 0,32 | 233,0                  | 2822,3   | 657,59  | $36,5_3 + 12,3 = 48,8$                            | 608,8  |
| 638                   | 0,14 | 229,8                  | 2915,4   | 669,93  | $36,4_5 + 12,3 = 48,7$                            | 621,2  |
| 682                   | 0,04 | 228,0                  | 2966,5   | 676,34  | $36,4_2 + 12,3 = 48,7$                            | 627,2  |
| 732                   | 0,04 | 228,0                  | 2976,3   | 678,59  | $36,4_2 + 12,3 = 48,7$                            | 629,9  |
| 764                   | 0,04 | 228,0                  | 2968,5   | 676,83  | $36,4_2 + 12,3 = 48,7$                            | 628,1  |
| 805                   | 0,04 | 228,0                  | 2935,5   | 669,29  | $36,4_2 + 12,3 = 48,7$                            | 620,6  |
| 837                   | 0    | 227,3                  | 2867,3   | 651,74  | $36,4 + 12,3 = 48,7$                              | 603,0  |
| 926                   | 0    | 227,3                  | 2682,4   | 609,70  | $36,4 + 12,3 = 48,7$                              | 561,0  |

correspondantes (Tableau 3) sont obtenues à partir des pertes de poids observées à haute température jusqu'à déshydratation complète. Comme nous l'avons signalé précédemment, nous supposons que la seule impureté dans la kaolinite initiale est la présence de quartz, d'où la formule générale



*Effet thermique  $\Delta H_{\text{dil}}$  dû à la dilution de HF*

La méthode générale de calcul [13] permettant l'estimation des effets thermiques résultant de la dilution d'un acide soit par consommation d'acide, soit par formation de l'eau, est ici utilisée. Pour une mole de métakaolin  $\text{Al}_2\text{O}_3, 2 \text{SiO}_2, m \text{H}_2\text{O}$  dissoute dans une solution d'acide fluorhydrique (HF,  $x\text{H}_2\text{O}$ ), l'effet thermique total s'exprime sous la forme

$$\Delta H_{\text{dil}} = h(m + 7 + 24x)$$

Pour une valeur de  $x$  voisine de 3,5 la valeur de

$$h = \frac{d[\Delta H_f^0(\text{HF}, x \text{H}_2\text{O}, 298, 15 \text{K})]}{dx}$$

est obtenue voisine de  $-400 \text{ J mol}^{-1}$  [14]. L'effet thermique global  $\Delta H_{\text{dil}}$  par mole de métakaolin est donc voisin de

$$-400(m + 7 + 24 \times 3,5) = -400(91 + m) \text{ J mol}^{-1}$$

Nous pouvons remarquer que l'eau résiduelle du métakaolin a un effet pratiquement négligeable puisque les valeurs de  $m$  sont toujours inférieures à 0,85, exception faite pour la kaolinite de départ.

*Effet thermique  $\Delta H_2$  dû à la présence de quartz dans la kaolinite de départ*

Le quartz contenu dans le kaolin se dissout selon



L'enthalpie de cette réaction est de l'ordre de  $-140 \text{ kJ}$  [15,16], soit un effet thermique  $\Delta H_2$  voisin de  $-12,3 \text{ kJ}$  par mole de métakaolin.

*Résultats expérimentaux*

Le Tableau 3 contient les différentes valeurs permettant d'obtenir l'enthalpie de dissolution du métakaolin en tenant compte des différentes corrections effectuées. Sur la Fig. 1 sont reportées les valeurs de l'enthalpie de dissolution en fonction de la température de déshydroxylation de la kaolinite. L'incertitude sur chaque point peut être estimée comme étant de l'ordre de  $\pm 10 \text{ kJ mol}^{-1}$ .

L'allure de la courbe est sensiblement identique à celle obtenue par l'un d'entre nous [6] en reportant les valeurs des résistances mécaniques en

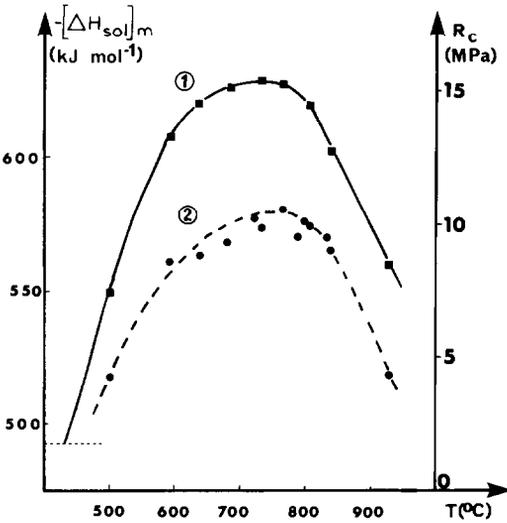


Fig. 1. Enthalpie de dissolution de la métakaolinite (1) et résistances mécaniques à 28 jours des liants de métakaolinite activée à l'hydroxyde de calcium (2) en fonction de la température de déshydroxylation de la kaolinite.

compression pure à 28 jours obtenues sur des minicylindres de liant de métakaolinite activée à l'hydroxyde de calcium (rapport massique 50/50) en fonction de la température de déshydroxylation de la kaolinite de départ. On constate que pour une déshydroxylation entre 700 et 800°C, on obtient à la fois un optimum de résistance mécanique et un maximum d'exothermicité lors de la dissolution du métakaolin dans l'acide fluorhydrique.

Pour des températures inférieures à 700°C, la variation de l'enthalpie de dissolution résulte de la superposition de deux effets endothermiques: déshydratation du kaolin et changement de l'état d'amorphisation de la métakaolinite.

A partir de 800°C, le début de recristallisation de la métakaolinite se traduit à la fois par une diminution de la réactivité du solide (diminution des résistances mécaniques du liant activé à l'hydroxyde de calcium) et une dissolution moins exothermique.

Il est intéressant de remarquer que l'extrapolation de la courbe donnant la variation de l'enthalpie de dissolution jusqu'à la valeur correspondant à la dissolution de la kaolinite donne une température de 440°C pour le début de la déshydroxylation de la kaolinite, température en accord avec celles relevées dans la littérature.

La différence entre les enthalpies de dissolution de la kaolinite et du métakaolin chauffé à 926°C est du même ordre de grandeur que celle obtenue par Klever et Kordes [17].

## CONCLUSION

Ce type d'investigation relativement rapide qui conduit à une caractérisation assez précise de la réactivité (donc de l'état de désorganisation du réseau cristallin) du métakaolin en fonction des conditions de déshydroxylation du kaolin, pourrait être généralisé à deux autres points fondamentaux concernant les minéraux argileux, à savoir:

- (1) analyse de la formation des phases haute température résultant de la recristallisation thermique des composés transitoires à structure désordonnée;
- (2) essai de détermination quantitative de l'état d'amorphisation des composés transitoires (type métakaolin) en fonction des caractéristiques cristallochimiques des minéraux de départ.

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 S. Caillere, S. Henin et M. Rautureau, *Minéralogie des Argiles*, 2ème edn., Masson, Paris, 1982.
- 2 G. Sabatier, *J. Chim. Phys., Phys., Biol.*, 52 (1955) 60.
- 3 J. Lemaitre, A.J. Leonard et B. Delmon, *Bull. Minéral.*, 105 (1982) 501.
- 4 R. Sersale, 7ème Congrès Int. Chimie des Ciments, Vol. I, Paris, 1980, Septima, Paris, 1980, pp. IV-1/3 à IV-1/21.
- 5 J. Millet, R. Hommey et F. Brivot, *Bull. Liaison Labo. P. & Ch.*, 92 (1977) 101.
- 6 M. Murat et A. Bachiorrini, *Bull. Minéral.*, 105 (1982) 543.
- 7 L. Chapelle, *Rev. Mater. Constr. Trav. Publics*, 512 (1958) 136.
- 8 E. Raask et M.C. Bhaskar, *Cem. Concr. Res.*, 5 (1975) 363.
- 9 M. Murat, Y. Arnaud, M. El Moussaouiti et C. Comel, *Silic. Ind.*, 49 (1984) 127.
- 10 J. Jambor, *Rev. Mater. Constr. Trav. Publics*, 564 (1962) 240.
- 11 P. Germain, G. Perachon et J. Thourey, *J. Fluorine Chem.*, 11 (1978) 555.
- 12 O. Lietard, Thèse, Nancy, 1977.
- 13 J. Bousquet, B. Bonnetot, P. Claudy, D. Mathurin et G. Turck, *Thermochim. Acta*, 14 (1976) 357.
- 14 G.K. Johnson, P.N. Smith et W.N. Hubbard, *J. Chem. Thermodyn.*, 5 (1973) 793.
- 15 N.B.S. Tables of Thermodynamic Properties, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 11 (1982) Suppl. 2.
- 16 M.V. Kilday et E.J. Prosen, *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, 77 (1973) 205.
- 17 K. Klever et E. Kordes, Veroeff. Kaiser-Wilhelm-Inst. Silikatforsch. Berlin-Dahlem, 3 (1930) 17.