

Université de Limoges

**École Doctorale Sciences et Ingénierie en Matériaux, Mécanique,
Énergétique et Aéronautique (ED 522)**

Laboratoire de Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS)

Thèse pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université de Limoges
Discipline : Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

Présentée et soutenue par
Julie PEYNE

Le 11 septembre 2017

**ÉTUDE DES MATIERES PREMIERES ARGILEUSES UTILISEES
DANS LES BRIQUES EN TERRE CUITE : DE L'AMELIORATION
DU PROCEDE A LA REVALORISATION DES DECHETS**

Thèse dirigée par Sylvie ROSSIGNOL

Co-encadrée par Emmanuel JOUSSEIN

JURY :

Rapporteurs :

Mme Jocelyne BRENDLE, Professeur des Universités, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse

Mme Vanessa PREVOT, Chargée de recherche (HDR), Institut de Chimie de Clermont Ferrand

Examineurs :

M. Xavier BOURBON, Ingénieur Recherche et Développement, ANDRA, Châtenay-Malabry

M. Jean François CARON, Directeur de Recherche, Ecole des Ponts Paris Tech

Mme Jenny TELLIER, Chargée de Recherche, SPCTS, Limoges

M. Philippe THOMAS, Directeur de Recherche, SPCTS, Limoges

M. Emmanuel JOUSSEIN, Maître de Conférences, GRESE, Université de Limoges

Mme Sylvie ROSSIGNOL, Professeur des Universités, SPCTS, ENSIL-ENSCI, Limoges

Invités :

Mme Julie DOUDEAU, Responsable Carrière, Bouyer Leroux Structure, Colomiers

M. Jérôme GAUTRON, Directeur Industriel, Bouyer Leroux, La Séguinière

« En essayant continuellement, on finit par réussir. Donc :
plus ça rate, plus on a de chances que ça marche. »

Les Shadoks

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du laboratoire de Sciences des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS) à Limoges, en collaboration avec la société Bouyer Leroux. Je tiens donc à remercier Monsieur Thierry Chartier, directeur du SPCTS de m'avoir accueillie au sein de ce laboratoire lors de mes travaux de thèse. Je remercie aussi Monsieur Roland Besnard, Président Directeur Général de Bouyer Leroux de m'avoir confié cette mission de recherche.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Madame Jocelyne Brendlé, professeur des Universités à l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, et Madame Vanessa Prévot, chargée de recherche à l'IC de Clermont Ferrand d'avoir été rapporteurs de ces travaux, à Monsieur Philippe Thomas, directeur de recherche au SPCTS de Limoges d'avoir accepté de présider mon jury de thèse ainsi que Monsieur Xavier Bourbon, ingénieur de recherche et développement à l'ANDRA, Monsieur François Caron, directeur de recherche à l'Ecole des Ponts Paris Tech, et Madame Jenny Tellier, chargée de recherche au SPCTS de Limoges pour leur participation au jury.

Je voudrais également adresser mes plus sincères remerciements à ma directrice de thèse, Madame Sylvie Rossignol, pour sa disponibilité, sa détermination et sa confiance au cours de ces trois années de thèse. Merci de m'avoir donné le goût de la recherche scientifique, merci pour le temps et l'énergie dépensés à l'exploitation des résultats. Je remercie aussi Monsieur Emmanuel Joussein, mon co directeur de thèse.

Je souhaite également remercier Monsieur Jérôme Gautron, directeur industriel et Madame Julie Doudeau, responsable carrière chez Bouyer Leroux, pour leur encadrement, le temps consacré à mes travaux, et leur accueil lors de mes différents déplacements à La Séguinière ou à Colomiers. Je n'oublie pas non plus Monsieur Claude Marty, pour ses nombreux conseils pratiques, pour avoir répondu à mes nombreuses questions, pour sa gentillesse et sa bonne humeur. Je souhaite aussi saluer l'ensemble des personnes que j'ai pu croiser lors de mes déplacements.

J'adresse mes remerciements aussi à Julie Cornette, Florence Delautier et Maggy Colas du SPCTS, pour les manipulations de spectroscopie Raman, UV Visible et IRTF, pour leur gentillesse et pour leur disponibilité. Bien évidemment, je n'oublie pas Raphael Serra, pour les manipulations MEB et MET. Merci pour ta réactivité, ta disponibilité et pour nos longues discussions ! J'exprime ma gratitude à l'ensemble du personnel du SPCTS et du CEC, qui m'a permis de réaliser l'ensemble des manipulations et surtout ma thèse dans les meilleures conditions : Mickael, Sandra, Sylvestre, Bertrand, Jean Michel, Stéphane, Pamela...

Je remercie aussi Monsieur Jesus Sanz et Madame Isabel Sobrados pour leur accueil chaleureux à l'ICMM à Madrid, mais également pour leur aide et leur gentillesse.

Je remercie aussi Monsieur Alexandre Autef et Monsieur Gilles Gasgnier, de l'entreprise Imerys Ceramics pour le temps qu'ils ont consacré à la caractérisation par fluorescence X de mes (nombreux !) échantillons.

J'ai aussi une pensée particulière aux enseignants et à mes amis de l'ENSCI. C'est grâce à cette expérience de trois ans, qui m'a permis d'appréhender le monde des matériaux céramiques et que j'ai pu découvrir notamment l'Angleterre (mon futur pays d'accueil !) et

Prague... Ah Prague ! Que de souvenirs ! Merci aux ERASMUS de l'ICT de Prague, et particulièrement aux frenchies : Marion, Julie, Mfleur, Lucile !

Je remercie toutes les personnes que j'ai croisées au travail et qui m'ont permis d'égayer ces trois années : Aurélie, Sophie, Perrine, Jérémie, Jérémy, Elias, Antoine, Omar, Ahmed... et les autres !

J'aimerais particulièrement m'adresser aux personnes de l'équipe GEO, que j'ai côtoyées chaque jour et qui ont permis de rendre ces trois années, une très belle expérience de vie.

- Laëticia, la sérieuse du bureau RB036 (sisiiii). Merci d'avoir su répondre à l'ensemble de mes questions, j'ai beaucoup appris grâce à tes conseils, mais merci surtout pour ta gentillesse. On savait toujours à qui demander quand on avait un problème...
- Najet, la rigolote. Merci tout simplement pour ta bonne humeur et pour nos discussions de filles !
- William, l'ancien. Merci pour ta sympathie et tes LOL cats.
- Marie, je n'oublierai pas nos petites soirées, restos et marches du soir. Merci de m'avoir supportée ces derniers mois notamment ! Courage, tu es la prochaine sur la liste maintenant !
- Sylvain, le vrai collègue BLS. Merci pour ton sens de l'humour, nos sorties running, nos discussions sportives et pour ton aide sur les dernières manip.
- Colin, le petit nouveau. Merci d'avoir égayé ce bureau RB036 ! Maintenant, c'est bientôt ton tour ne t'inquiète pas...
- Rémi, merci pour ton aide ces derniers mois (Colin aussi !), pour ta bonne humeur (quoi que, pas tous les jours hein !).
- Ameni, merci pour tes conseils, pour tes relectures (désolé !). Je n'oublierai pas notre déplacement à Madrid ! Heureusement que tu étais là !!!

Colin, Rémi, Ameni : JAMAIS, *je n'oublierai notre (longue !) aventure à Grenade ! Et quelle aventure ! Heureuse d'avoir pu participer à ce congrès avec vous ! Il faisait chaud, mais on a tenu, HEIN RÉMI !!*

- Lila, la meilleure des stagiaires, devenue ensuite collègue de bureau, mais aussi amie. La maman du groupe ! Merci pour ton aide précieuse dans la dernière ligne droite de ces travaux.
- Hélène, la petite dernière de l'équipe. J'ai été très contente de te connaître.

Je pense aussi très fort à mon équipe de basket de l'AL Bénévent. Quelle famille ! Quel club ! Cette année en N3 fut (très) dure... Mais tellement enrichissante ! Je me rappellerai toujours de ce dernier match à domicile ! Après 20 ans de bons et loyaux services au club, vous allez tous me manquer, mais je reviendrai vous voir jouer... !

Je ne peux pas finir sans remercier ma famille : mes parents, ma sœur Emilie et David, ma grand-mère et Pierre, pour leur soutien, leur présence et leurs encouragements sans faille, sans qui tout cela n'aurait été possible. Petite pensée à Séraphin, sans qui ces trois dernières semaines auraient été très longueeeeeees ! Merci aussi à ma belle-famille pour leur accueil et leurs encouragements. Mention spéciale à Laurence, qui a relu tout mon manuscrit... merci !

Je garde le meilleur pour la fin, je n'ai pas de mots pour exprimer ma reconnaissance pour toi, Rémi. Merci de m'avoir supportée tous les jours (même à distance), merci pour ton soutien, merci de m'aider à me surpasser pour suivre mes rêves.... Sans toi, je n'y serais pas arrivée. Après du temps passé dans les transports pour se retrouver (Merci Ryan Air), des heures au téléphone pour se raconter nos journées, à nous le départ pour une nouvelle aventure... à deux, cette fois !

INTRODUCTION GENERALE.....1**CHAPITRE I**

I. INTRODUCTION.....	10
II. MELANGES ARGILEUX DANS L'INDUSTRIE	10
1. Généralités.....	10
2. Utilisation des mélanges argileux	10
3. Influence des matières premières argileuses et des impuretés	14
III. LES ARGILES	16
1. Généralités.....	16
2. Structure des minéraux argileux et classification.....	16
3. Caractéristiques physico-chimiques, données structurales et thermiques.....	20
IV. LES GEOPOLYMERES.....	29
1. Généralités.....	29
2. Rôle des matières premières.....	32
3. Etude des matériaux géopolymères poreux.....	35
V. OBJECTIFS DE L'ETUDE	36
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	37

CHAPITRE II

I. INTRODUCTION.....	48
II. LES DIFFERENTES MATIERES PREMIERES UTILISEES.....	48
1. Les argiles et leurs préparations	48
2. Billes et liants géopolymères	49
III. NOMENCLATURES.....	54
IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	55
1. Caractérisations physico-chimiques.....	55
2. Caractérisations structurales.....	58
3. Caractérisations en température	65
4. Caractérisations des propriétés d'usage	67
IV. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	68

CHAPITRE III

I. INTRODUCTION.....	74
II. LES DIFFERENTS GISEMENTS DU MELANGE ARGILEUX	74
1. Données physico-chimiques.....	74
2. Corrélations physico-chimiques.....	77
3. Etudes structurales	80
4. Comportement en température	85
III. LE MELANGE ARGILEUX UTILISE DANS LA PRODUCTION	90
1. Données physico-chimiques.....	90
2. Caractérisations thermiques	92

IV. ETUDE DE CAS D'UN GISEMENT PROBLEMATIQUE.....	95
1. Données physico-chimiques.....	97
2. Caractérisations structurales.....	97
3. Comportement en température	100
V. CONCLUSIONS.....	103
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	103

CHAPITRE IV

I. INTRODUCTION.....	110
II. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE : ROLE DU FER	111
1. Couleur et spectroscopie UV-Visible.....	111
2. Comportement en température	115
3. Analyse structurale.....	116
III. INFLUENCE DE LA MINERALOGIE : ETUDE DE MELANGES EXPERIMENTAUX KAOLINS-MUSCOVITE	120
1 Données physico-chimiques.....	120
2 Données structurales	125
IV. DISCUSSION ET MODELE PROPOSE	127
1 Courbes de type abaque	127
2 Identification du rôle du fer.....	130
3 Modèle proposé.....	139
V. VALIDATION DE LA RECHERCHE POUR L'INDUSTRIE	141
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	143

CHAPITRE V

I. INTRODUCTION.....	150
II. IMPACT DES PRECURSEURS SOLIDES : INFLUENCE DU CALCIUM	150
1. Les différentes sources aluminosilicates	150
2. Faisabilité et influence du calcium sur les réactions de polycondensation	152
III. IMPACT DES PRECURSEURS LIQUIDES	158
1. Caractérisations des solutions de silicate	158
2. Analyse in situ : spectroscopie IRTF	160
3. Caractéristiques des produits consolidés.....	163
IV. MODELE THEORIQUE	165
V. APPLICATIONS INDUSTRIELLES	167
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	169
VII. PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES	172

CONCLUSION GENERALE.....	241
--------------------------	-----

ANNEXES	247
---------------	-----

INTRODUCTION GENERALE

L'industrie du bâtiment représente à elle seule plus de 43 % de la consommation de l'énergie mondiale et contribue à un quart des émissions de gaz à effet de serre. Elle est alors une des principales responsables de la consommation d'énergie globale. Les différentes réglementations françaises, européennes, et mondiales exigent ces industries à s'adapter et à innover constamment, pour produire des matériaux susceptibles de répondre à ces enjeux sociétaux et environnementaux. Ainsi, par exemple, les industries des matériaux en terre cuite (briques de parois, briques de mur ou encore tuiles) doivent répondre aux réglementations thermiques (RT 2020, bâtiment à Energie Positive), acoustiques et sismiques. A l'avenir, en 2050, l'état français a conclu de réduire de 75 % l'émission de gaz à effet de serre, concernant les bâtiments. Une innovation dans l'usage de matériaux ultra-performants est alors indispensable. Les multiples exigences dues aux nombreuses et contraignantes réglementations ont conduit au développement de produits de briques à géométrie complexe. Pour le développement de ces produits, différents facteurs primordiaux sont à contrôler tels que la ressource en matière première, le processus de fabrication et le recyclage. Dans ce contexte, l'entreprise Bouyer Leroux, leader français sur le marché des briques de mur, briques de cloison et conduits de fumée, a initié un projet de recherche et d'innovation (thèse CIFRE). Celui-ci a pour vocation de réduire à la fois son impact sur l'environnement et plus généralement de préserver cette place de leader, dans un contexte de concurrence de plus en plus internationale.

Les matières premières argileuses utilisées sont issues de carrières proches des sites de production, afin de limiter l'impact énergétique et économique du au transport de celles-ci. Le mélange final utilisé en production **est le plus souvent composé de multiples minéraux argileux, issus de différents sites d'extraction, augmentant alors la complexité de la compréhension du comportement des argiles dans le procédé industriel.** Les principaux minéraux argileux dans un mélange industriel de briques sont la kaolinite, l'illite, la muscovite et des minéraux secondaires comme la calcite, le fer, et le quartz qui y sont très fortement représentés. Le processus de fabrication des briques est un processus simple, avec des étapes de préparation du mélange, d'extrusion à travers une filière, d'un séchage dans une étuve puis une cuisson dans un four tunnel. A ce stade, seul **la production de déchets après l'étape de cuisson implique une question quant à la valorisation de ces déchets.** Pour l'ensemble des autres étapes, le mélange peut être recyclé dans ce même cycle. Les déchets sont faiblement recyclés dans de nouvelles applications innovantes, et apportent ainsi peu

d'intérêt et de plus-value pour l'entreprise. Par conséquent, il semblerait intéressant de valoriser ces déchets en tant que source aluminosilicate dans les liants géopolymères. Ces nouveaux matériaux, en développement intensif depuis une vingtaine d'années, s'intègrent de plus parfaitement dans le développement durable. Ils sont synthétisés à des faibles températures et sont simplement la résultante d'une réaction entre une solution de silicate et une source aluminosilicate (essentiellement des argiles ou aussi des déchets industriels). Il serait aussi fortement intéressant, d'évaluer une autre voie de mise en forme de ces liants géopolymères, sous forme de billes, pour développer de nouveaux matériaux pour la construction.

Des précédents essais industriels ont démontré l'augmentation de l'apparition de rebus de 5 à 40 %, après l'étape de cuisson (avec une apparition de fissures importantes), sans pour autant avoir changé les paramètres industriels et le mélange argileux, mettant ainsi en évidence l'influence des matières premières. La qualité de ces matières premières et leur aptitude à la fabrication de briques de mur complexes sont des facteurs clés pour la fabrication de produits sans déchets. Les techniques de caractérisation classiques des laboratoires industriels ne permettent pas de déterminer l'impact de la présence des minéraux argileux sur les taux de déchets. La connaissance avancée de l'ensemble des matières argileuses paraît alors être primordiale dans le but de satisfaire les enjeux économiques.

Par conséquent, ce mémoire s'articule autour de cinq chapitres. Le premier est consacré à une recherche bibliographique sur le processus de fabrication des briques en terre cuite et à l'influence de ces matières premières sur celui-ci, ainsi que sur la synthèse des agrégats légers de billes d'argiles expansées. Dans un second chapitre, les différentes matières premières étudiées ainsi que les différentes préparations des échantillons et techniques de caractérisations physico-chimiques, structurales, thermiques et mécaniques sont présentées. La troisième partie concerne la présentation de l'ensemble des résultats des matières premières identifiées comme néfastes et favorables à la production de briques en terre cuite. Dans un quatrième chapitre, des abaques ainsi qu'un modèle théorique et des hypothèses concernant l'influence des minéraux argileux sur la production de déchets ont été développés. Puis, le chapitre cinq correspond à une synthèse des différents résultats concernant la valorisation des matières premières/déchets de briques en terre cuite dans des nouveaux matériaux de type géopolymère, et dans lequel un modèle de réaction ainsi qu'une nouvelle application pour ces déchets a été déterminée. Ces travaux ont fait l'objet de l'écriture de

quatre publications et sont regroupées dans ce dernier chapitre. Finalement, une conclusion fera la synthèse de l'ensemble des résultats obtenus au cours de ces trois années de thèse.

ACL1 : J. Payne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol, Feasibility of producing geopolymer binder based on a brick clay mixture, *Ceramics International*, Volume 43, Issue 13 (Septembre 2017), p 9860-9871.

ACL2 : J. Payne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol, Influence of calcium addition on brick clay based geomaterials: a thermal and FTIR spectroscopy study, *Construction and Building Materials* (2017), accepted

ACL3 : J. Payne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol, Influence of silicate solution preparation on geomaterials based on brick clay materials, *Journal of Non Crystalline Solids* (2017), in press DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.017

ACL4 : J. Payne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol, Development of low temperature lightweight geopolymer aggregate, from industrial waste, in comparison with high temperature processed aggregates, submitted to *Journal of Cleaner Production*

ACT5 : J. Payne, E. Joussein, G. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol, Effect of Alkali Cations on the polycondensation reaction, *Developments in Strategic Ceramic Materials II : A collection of Papers presented at the 40th International Conference on Advanced Ceramics and Composites*, Volume 37, Issue 7 (2017)

Article de vulgarisation : J. Payne, N. Saidi, A. Gharzouni, L. Vidal, E. Joussein, S. Rossignol, La connaissance des liants géopolymères et quelques exemples, *Hors Série 19 Mines et carrières*, n°240 (Octobre 2016)

CHAPITRE I

Synthèse bibliographique

I. INTRODUCTION	10
II. MELANGES ARGILEUX DANS L'INDUSTRIE	10
1. Généralités.....	10
2. Utilisation des mélanges argileux	10
a. Dans les briques et tuiles	10
b. Argiles expansées	14
3. Influence des matières premières argileuses et des impuretés	14
III. LES ARGILES.....	16
1. Généralités.....	16
2. Structure des minéraux argileux et classification	16
a. Les minéraux phylliteux	18
b. Les minéraux fibreux.....	20
c. Les minéraux interstratifiés	20
3. Caractéristiques physico-chimiques, données structurales et thermiques	20
a. Caractéristiques physico-chimiques	21
b. Caractéristiques structurales	22
c. Comportement en température.....	29
IV. LES GEOPOLYMERES	29
1. Généralités : définition, formation et structure du matériau	29
2. Rôle des matières premières.....	32
a. Sources aluminosilicates.....	32
b. Solutions alcalines	33
3. Etude des matériaux géopolymères poreux	35
V. OBJECTIFS DE L'ETUDE	36
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	37

I. INTRODUCTION

Depuis des siècles, l'argile est au cœur de l'industrie, dans les matériaux de construction notamment. Ainsi, la première partie de ce chapitre est dédiée à l'étude des mélanges argileux utilisés au sein de la production de briques et aussi dans l'industrie des argiles expansées. Dans une seconde partie, un rappel bibliographique sur les caractéristiques physico-chimiques, structurales et thermiques des minéraux argileux sera établi afin d'adapter celles-ci à l'étude des mélanges argileux. Pour finir, la dernière partie est une synthèse sur un nouveau type de matériau : les matériaux géopolymères, dans lesquels les mélanges argileux présentent un réel intérêt.

II. MELANGES ARGILEUX DANS L'INDUSTRIE

1. Généralités

Les argiles au sens large sont utilisées depuis des milliers d'années et jouent un rôle prédominant dans un grand nombre de secteurs d'activités. Les industries sont particulièrement intéressées par ces matériaux en raison de l'abondance de la ressource et leur facilité d'accès, le grand nombre de types d'argiles différentes, de leurs propriétés physico-chimiques spécifiques mais aussi par leur faible coût [1]. Leur gamme d'utilisation est variée. Il est alors commun d'employer des argiles (de type kaolin, ou encore illite) dans la formulation de peinture, dans les insecticides, dans les industries pharmaceutiques et cosmétiques [2]. Elles restent tout de même le principal composant des céramiques [3] : pour les arts de la table (grès, vitreux, porcelaine), dans les carreaux, le ciment, les terres cuites, et dans la construction avec les billes d'argiles expansées par exemple, comme le montre la **Figure 1**. Dans la suite, le domaine des briques et tuiles et l'utilisation des argiles dans les billes d'argiles expansées sera davantage détaillé.

2. Utilisation des mélanges argileux

a. Dans les briques et tuiles

Composition

La production de certaines briques complexes en forme notamment (pour diminuer la conductibilité thermique et la porosité) nécessitent l'usage d'agents porogènes tels que des sciures, des déchets de bois... [4]. Par exemple, pour un mélange argileux fournissant des produits de briques avec une masse volumique de 1700 kg/m^3 , l'ajout de 15 % de sciure diminue celle-ci à 1500 kg/m^3 [5].

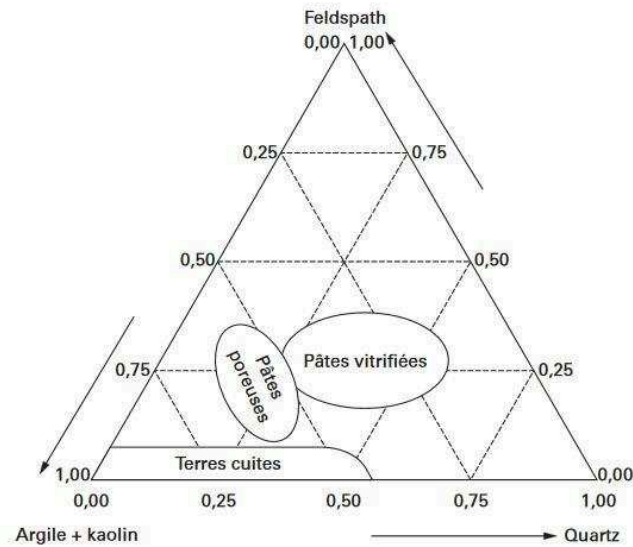


Figure 1. Triangle des compositions des céramiques silicatées et domaine de composition, *d'après [6]*

Depuis les années 1990, il faut noter aussi que de nombreuses recherches ont permis de démontrer l'usage des matériaux argileux des briques [7] comme matrice pour développer de nouveaux matériaux à base de déchets de différentes productions, dans un but ultime de développement durable et pour des raisons de protection de l'environnement. Une importante diversité de déchets a aussi été introduite comme des cendres volantes [8], des déchets miniers [9], des déchets de construction [10, 11], des boues de papeteries [12], des déchets de thé [13]...

Fabrication des briques en terre cuite

Le processus de fabrication des briques en terre cuite est détaillé en **Figure 2** [14]. Quatre étapes demeurent fondamentales dans la réalisation de briques cuites : la préparation du mélange argileux, la mise en forme par extrusion, le séchage, et pour finir, la cuisson.

- **La préparation du mélange**

Après extraction en carrière des différentes argiles composant le mélange argileux de production, celles-ci sont homogénéisées grâce à la réalisation d'un mille feuilles [5]. Le mélange homogénéisé est ensuite concassé puis broyé pour être finalement dirigé dans les trémies où les différents additifs nécessaires à l'obtention d'une plasticité satisfaisante sont ajoutés. Une partie de l'eau de façonnage est alors ajoutée. Une étape supplémentaire d'homogénéisation (de quelques semaines) est alors réalisée avec la cave à terre, étape dite

« d'enfossage ou de pourrissage », qui permet d'augmenter les propriétés plastiques du mélange.

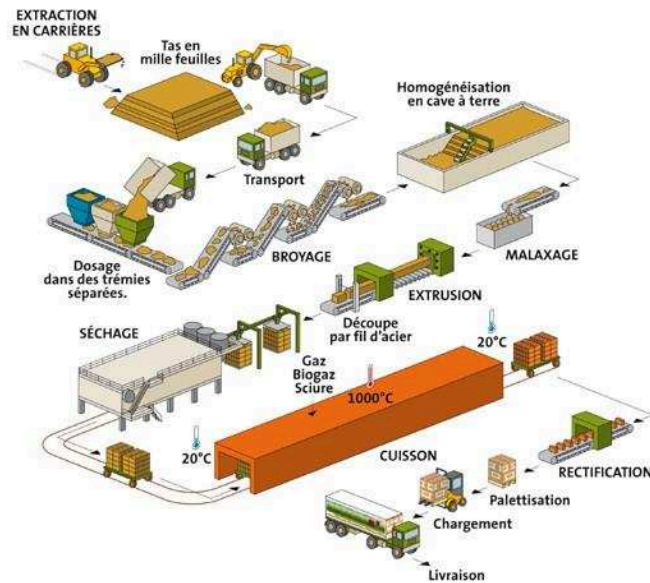


Figure 2. Processus de fabrication des briques en terre cuite [14]

▪ **La mise en forme**

Le mélange argileux est alors malaxé avec l'addition progressive d'eau (jusqu'à 30 % d'eau de façonnage – le pourcentage d'eau de façonnage varie selon la technicité du produit désiré), puis et ensuite extrudé au travers une filière.

▪ **Le séchage**

L'eau de façonnage doit être éliminée avant l'étape de cuisson afin de limiter l'apparition de défauts et de casses sur les briques et de diminuer le taux d'humidité à 1 – 2 % dans le produit [15]. Le séchage des minéraux argileux est composé de deux phases : la première, qui est accompagnée d'un retrait de la pièce entre 4 et 8 %, qui est caractéristique de l'évacuation de l'eau dans la pièce (avec une vitesse de séchage rapide) et la seconde, qui n'est pas accompagnée de variation dimensionnelle, caractéristique de l'évaporation de l'eau à partir de la surface de la pièce (avec une vitesse de séchage beaucoup plus lente). Ce mécanisme de séchage est particulièrement étudié par les courbes de Bigot [16]. La première phase de séchage est alors caractérisée par une variation linéaire entre le retrait et l'humidité relative, tandis que la seconde est caractérisée par une variation non linéaire. En résumé, l'étape de séchage est alors très importante et critique pour la qualité du produit final. Elle dure entre 1 et 72 h selon le type de séchoir utilisé. Néanmoins, le plus classique dans les usines de briques reste le séchoir tunnel.

▪ **La cuisson**

L'étape de cuisson, essentiellement réalisée dans des fours tunnels, permet de donner aux briques leurs qualités (mécaniques, thermiques, résistance aux intempéries...). Selon la composition des mélanges argileux, la température maximale est entre 900 et 1100 °C. La maîtrise de cette étape réside dans l'homogénéité de la température dans l'ensemble du four.

Problèmes rencontrés

Principalement, les défauts apparaissent après l'étape de cuisson. Un excès de retrait de la pièce lors du séchage, supérieure à 8 %, entraîne des fissures internes néfastes pour l'étape de cuisson [17]. De plus, la non maîtrise des proportions du mélange argileux dans la production de briques entraîne plus favorablement l'apparition de fissures. En effet, une proportion trop importante en minéraux dits argileux rend le séchage plus difficile, tandis qu'une proportion de minéraux associés tels que le quartz diminue la cohésion, conduisant tous deux à des formations de fissures, comme le souligne la **Figure 3**. D'autres problèmes comme des casses de produits peuvent apparaître après la cuisson, dus notamment à des variations volumiques trop importantes. De plus, une répartition non homogène de la température de cuisson dans le four tunnel peut provoquer une insuffisance de cuisson et rendre les briques moins résistantes au gel.

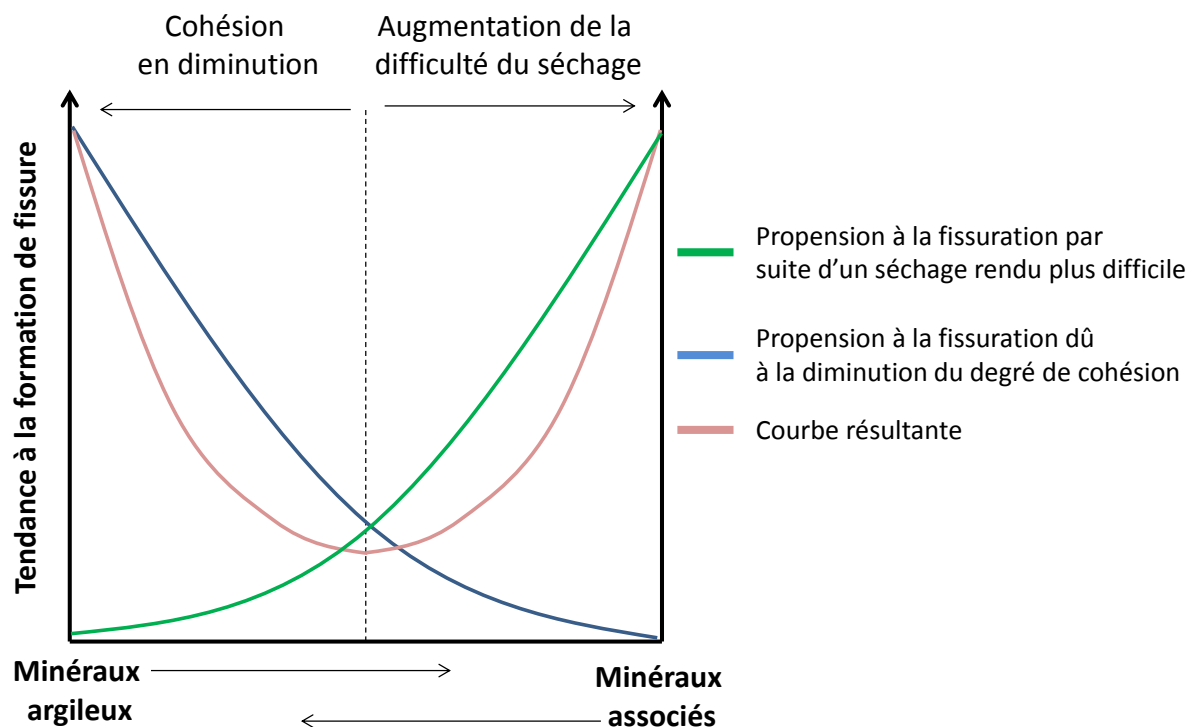


Figure 3. Tendance à la formation de fissures lors du séchage en fonction des caractéristiques de la matière première [27]

Le contrôle de l'apparition de défauts après l'étape de cuisson est un paramètre clé à maîtriser dans la production de briques en terre cuite.

b. Argiles expansées

Les billes d'argiles expansées ont la particularité de pouvoir être industrialisées à partir de différents types de matériaux comme des argiles, ou à base de différents types de roches comme le granite ou encore les schistes [18, 19, 20]. De nombreuses études ont aussi démontré l'utilisation de déchets de production comme des déchets de bauxite [21], des cendres volantes [22] dans la production de billes d'argiles expansées. La principale utilisation de ces matériaux se trouve dans le domaine de la construction avec la fabrication de bétons allégés. Néanmoins, des applications telles que l'isolation thermique et acoustique, agricoles ou encore géotechniques avec l'usage d'un remblai allégé sont possibles [23].

La production de ces billes d'argiles est réalisée par une première étape d'extrusion au travers d'une filière de « bâtonnets » de matières premières, dirigés ensuite vers un four rotatif, à une température maximale entre 900 et 1400 °C [24]. Le processus d'expansion nécessite une source minimum de gaz dans les matières premières. A la température de réalisation, le flux visqueux permet de piéger le gaz. Cette source de gaz peut être multiple comme un ajout de matière organique, comme le décrit L.B. Alfred et al. [24]. Par ailleurs, Riley [25] a aussi démontré qu'une teneur importante en hématite, pyrite et dolomite pouvait être nécessaire pour fournir des gaz de type SO₂ et CO₂, lors de leur transformation thermique pour obtenir une expansion suffisante.

Les propriétés physico-chimiques des billes d'argile expansée varient fortement avec la composition de celles-ci mais possèdent des masses volumiques comprises entre 0,8 et 2,0 g/cm³, des ruptures à la compression entre 960 et 1920 kg/m³, une résistance au feu, une résistance thermique élevée...

L'inconvénient principal de ces produits est le prix élevé de fabrication, dû notamment à la calcination à haute température.

3. Influence des matières premières argileuses et des impuretés

La problématique des mélanges argileux dans la production de briques en terre cuite réside dans l'hétérogénéité de ceux-ci par la présence d'une multitude de composés argileux (kaolinite, illite) mais aussi de composés secondaires tels que le quartz, les oxydes et hydroxydes de fer, les carbonates... [26]. Les propriétés des produits de briques de terre cuite

sont directement liées à la composition chimique du mélange argileux. Ainsi, le **Tableau 1** résume l'influence principale de chaque élément chimique sur la production et sur les produits après cuisson.

Tableau 1. Influence des éléments chimiques sur la production et sur les briques après cuisson

Espèces	Matières premières	Influence sur la production et les produits après cuisson
SiO ₂	Quartz Argiles (kaolinite, illite, muscovite)	Élément principal du mélange Apporte la rigidité de l'ensemble
Al ₂ O ₃	Argiles (kaolinite, illite, muscovite)	Améliore la plasticité
α-FeOOH γ-FeOOH Fe ₂ O ₃	Goethite Lépidocrocite Hématite	Couleur rougeâtre après cuisson Agissent comme fondants grésant
Na ₂ O K ₂ O	Plagioclases (albite, anorthite) Argiles (smectite, illite, muscovite)	Agissent comme fondants grésant
SO ₄ ²⁻ S ²⁻	Gypse Pyrite	Induit la formation de SO ₂ dans les fumées de cuisson Formation d'efflorescence sur les produits
CaO MgO	Chaux, Dolomite Magnésie	Modifie la couleur (du rougeâtre au jaune) Améliore les propriétés mécaniques Forte perte au feu et porosité fine Grains de chaux résiduels sur les produits possible

Il est à noter que la présence de minéraux tels que la muscovite (présentant une structure lamellaire), doit être limitée afin de réduire la formation de fissures lors du façonnage. Par ailleurs, les minéraux de type smectite (ou interstratifiés de type illite-smectite par exemple) peut rendre l'étape de séchage plus difficile (due à une augmentation du retrait et de la rétention capillaire) [26]. Les recherches bibliographiques n'ont pas permis de trouver d'études sur l'influence du taux de fer et du type de celui-ci (oxydes et hydroxydes de fer) dans la production de briques en terre cuite. A l'exception de l'évaluation de l'aspect visuel

(i.e. couleur des briques), aucune relation entre la qualité des briques et le type de fer dans les argiles n'a alors été déterminée.

Le contrôle des matières premières est un facteur important dans le processus de fabrication des briques en terre cuite.

III. LES ARGILES

Les argiles présentent des propriétés intrinsèques remarquables leur permettant un usage dans de nombreuses applications industrielles [2].

1. Généralités

Avant de détailler les caractéristiques physico-chimiques et structurales des argiles, il est intéressant de définir la notion d'argile. La définition du mot « argile » est dépendante du domaine scientifique considéré et n'est donc pas unique. Pour des géologues et pédologues, les argiles sont définies par leur taille, la limite étant fixée à 2 μm [27] ou leurs structures (i.e. lamellaires donc des phyllosilicates). Pour les autres domaines scientifiques, l'argile est principalement définie par sa propriété de plasticité quelle que soit sa taille [28] ou par son comportement lors d'un traitement thermique.

L'argile est un constituant du sol, provenant de l'altération chimique (par hydrolyse) et biochimique progressive de la roche contenant divers minéraux primaires tels le quartz, feldspaths, plagioclases, oxydes variés ou des micas. Ainsi, le sol sera composé du reste des minéraux primaires non altérés ou non altérables dans les conditions supergènes comme le quartz, et des minéraux secondaires comme les argiles d'altération ou néoformées et des oxyhydroxydes de fer de très petites tailles [29]. Les minéraux argileux sont des aluminosilicates lamellaires (appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés) structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres généralement siliciques SiO_4 et/ou d'octaèdres AlO_6 avec une structure en feuillets (cas des kaolinites ou de la pyrophyllite).

2. Structure des minéraux argileux et classification

Les minéraux argileux sont des silicates dans lesquels les cations silicium Si^{4+} et aluminium Al^{3+} (le plus généralement) sont associés à des anions O^{2-} et à des radicaux $(\text{OH})^-$. La structure des minéraux argileux est caractérisée par une ossature d'anions O^{2-} (occupant les sommets des tétraèdres et octaèdres) ou $(\text{OH})^-$ (sommets des octaèdres), jointifs, dans laquelle les cations Al^{3+} et Si^{4+} sont dispersés dans les sites octaédriques et tétraédriques [30]. Des

cations de tailles variables (Fe^{3+} , Mg^{3+} , Fe^{2+}) peuvent aussi occuper les positions tétraédriques ou octaédriques.

L'ensemble de ces éléments constitue alors des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) qui s'agencent pour constituer des feuillets, séparés par des espaces interfoliaires vides dans lesquels se placent différents cations (ou encore de l'eau) [31]. Les feuillets sont liés par cohésion (par des forces de Van der Waals) et éventuellement des liaisons hydrogènes entre les groupes hydroxyles de la couche octaédrique et les anions de la couche tétraédrique (**Figure 4 (A, B)**).

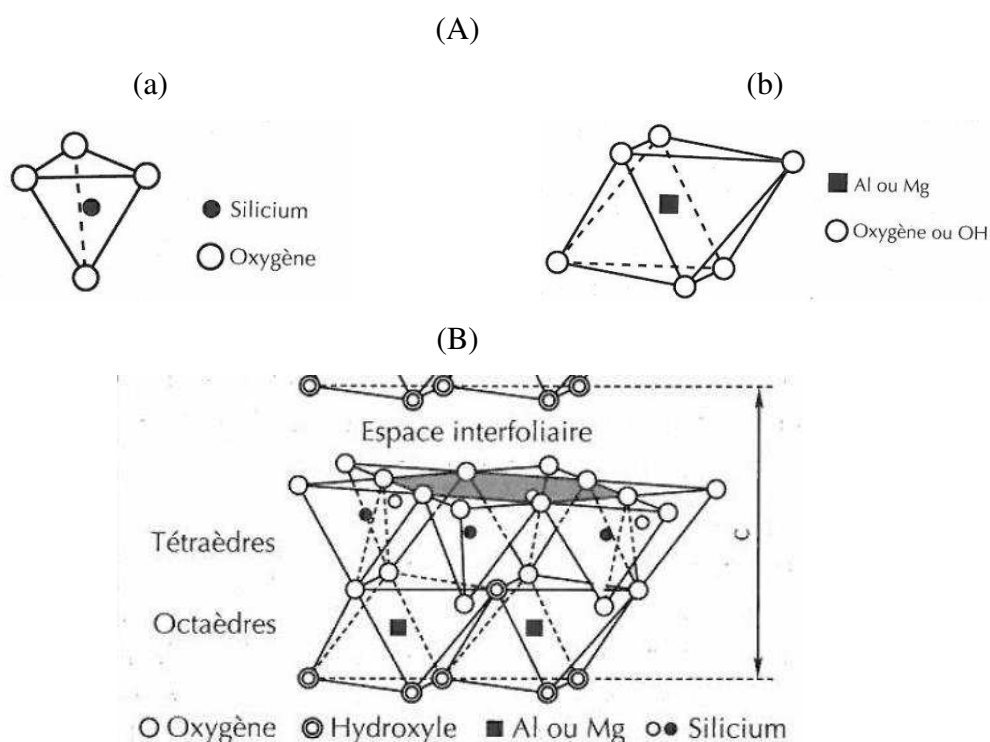


Figure 4. (A) Eléments structuraux des minéraux argileux : (a) tétraèdre et (b) octaèdre [32] et (B) Agencement des tétraèdres et des octaèdres selon [32]

Les différents types d'argiles se distinguent par la structure et la composition des feuillets, et par la nature des éléments dans l'espace interfoliaire (eau, cations K^+ , Na^+ , Ca^{2+} ...). La classification des minéraux argileux est alors complexe car de multiples critères peuvent être pris en compte (charge du feuillet, nombre de cations métalliques dans la structure, agencement des feuillets tétraédriques et octaédriques...). Selon l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA), la classification classique s'appuie sur les données structurales et précisément sur l'agencement des tétraèdres et octaèdres [27]. Trois grandes

familles sont regroupées : (i) les minéraux phylliteux, (ii) les minéraux fibreux et (iii) les minéraux interstratifiés.

a. Les minéraux phylliteux

Les minéraux phylliteux sont les minéraux les plus répandus sur terre et restent les plus étudiés. Ils sont composés de feuillets dans lesquels les tétraèdres occupés par des cations T sont liés aux octaèdres par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyles communs. Ils peuvent être classés selon l'empilement des couches à l'intérieur du feuillet : les minéraux de type 1/1 (TO), 2/1 (TOT) et 2/1/1 (TOTO) (**Tableau 2**).

Exemple des minéraux argileux 1/1 (TO)

D'après A. Bouchet et al. [30], la couche octaédrique (dont les sites sont occupés par des aluminiums) est reliée à la couche tétraédrique (dont les sites sont occupés par du silicium) par les oxygènes libres des tétraèdres. La neutralité du feuillet est assurée par un site vacant (feuillet dioctaédrique). Un des minéraux argileux de type 1/1 le plus répandu sur terre est la kaolinite, de formule structurale $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Dans une structure idéale d'un minéral argileux 1/1, ceux-ci sont arrangés selon un réseau hexagonal. Dans la couche T, chaque tétraèdre SiO_4^{4-} est relié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets formant des cavités hexagonales, tandis que le quatrième est relié à la couche octaédrique. Les feuillets T et O sont liés ensemble par les actions conjuguées des forces de Van der Waals et celles dues à une liaison hydrogène entre les plans de deux feuillets consécutifs et adjacents, avec atomes d'oxygène et les groupements hydroxyles d'autre part (**Tableau 2**).

Exemple des minéraux argileux 2/1 (TOT)

Les minéraux argileux 2/1 sont composés de feuillets élémentaires constitués d'une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques. La particularité dans ces minéraux réside dans la possibilité des substitutions cationiques dans les différentes couches entraînant alors des déficits de charge. Différents types de smectites peuvent ainsi être obtenues comme la smectite dioctaédrique de type montmorillonite et de formule structurale générale $Si_4O_{10}(Al_{2-y}Mg)(OH)_2, M^+_y$ (avec y la charge négative, localisée au niveau octaédrique).

Tableau 2. Classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement [33]

Type de feuillets	Schéma des modèles structuraux des différents phyllosilicates	Nature du minéral
1/1 (TO)	<p>Feuillets TeOc</p> <p>c = 7,1 Å</p>	<p>Kaolinite Halloysite Serpentine</p>
2/1 (TOT)	<p>Feuillets TeOcTe</p> <p>c = 10 à 12 Å</p>	<p>Pyrophyllite Talc Montmorillonite Illite - Muscovite Vermiculite</p>
2/1/1 (TOTO)	<p>Feuillets TeOcTe-Oc</p> <ul style="list-style-type: none"> ● Silicium ■ Al ou Mg ○ Oxygène ⊙ Hydroxyle <p>c = 14 Å</p>	<p>Chlorite</p>

Le déficit de charge va être compensé par des cations échangeables en position interfoliaire comme le Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ ou Na^+ . Dans d'autres cas, cette substitution peut être au niveau tétraédrique (Si^{4+} remplacé par un ion Al^{3+}) ou mixtes. En fonction de la valeur de la charge, du type de cation compensateur plus ou moins hydratés, et de l'organisation en couche dans l'interfoliaire, la distance inter réticulaire du minéral va ainsi varier. Par exemple, pour une charge comprise entre 0,6 et 0,3 par unité formulaire, deux à trois couches d'eau (et cations associés) peuvent être présentes dans l'espace interfoliaire. Ce type de minéraux correspond au groupe des chlorites.

Exemple des minéraux argileux 2/1/1 (TOTO)

Les minéraux de type 2/1/1 sont composés d'une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, ainsi que d'un interfeuillelet constitué par une couche d'octaèdre. Le

groupe des chlorites, de formule générale $(X,Y)_{4-6}(Si,Al)_4O_{10}(OH,O)_8$ présente cette structure (avec X et Y pouvant varier entre $Fe^{2+,3+}$, Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Li^+ ou encore Ti^{4+}).

b. Les minéraux fibreux

Les argiles dites fibreuses sont caractérisées par une structure particulière en « pseudo-feuillets », c'est-à-dire par la présence de feuillets discontinus. Les sépiolites ($Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 6H_2O$) et palygorskites ($(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)_4 \cdot (H_2O)$) sont les minéraux majoritaires présentant cette organisation cristalline comprenant des canaux [34] (**Figure 5**). Ces minéraux présentent alors des couches de tétraèdre de silicium qui ont un oxygène apical périodiquement inversé. Les couches tétraédriques sont liées aux couches des octaèdres qui sont discontinues dans le plan (010) et continues et allongées dans la direction (001). Les sites octaédriques sont occupés principalement par du magnésium (des substitutions Al^{3+} et Fe^{3+} sont possibles).

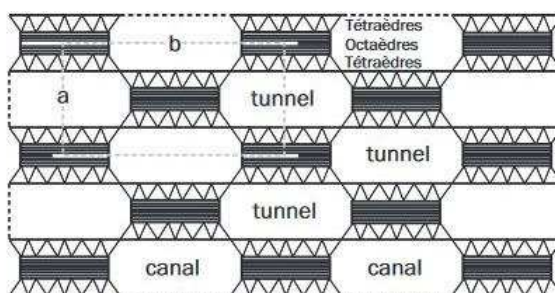


Figure 5. Schéma de la section *perpendiculaire d'une fibre de sépiolite d'après [32]*

c. Les minéraux interstratifiés

Cette famille est constituée par des minéraux présentant un empilement de feuillets de différentes natures, de manière régulière ou non. Dans les sols, il est courant de retrouver des empilements irréguliers. Les plus courants dans les conditions supergènes et donc dans les sols sont les interstratifiés I-S (illite-smectite) ou interstratifiés K-S (kaolinite-smectite).

La diversité des minéraux argileux en mélange rend complexe les différentes caractérisations.

3. Caractéristiques physico-chimiques, données structurales et thermiques

La diversité des minéraux argileux rencontrés dans la nature implique des techniques de caractérisation spécifique à l'étude de ces minéraux.

a. Caractéristiques physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques importantes dans le domaine des minéraux argileux sont principalement l'étude des particules (distribution de la taille, formes, cristallinité), de la composition chimique globale et de la charge de surface des particules (capacité d'échange cationique, valeurs de pH). L'étude des propriétés directement liées aux caractéristiques précédentes telles que la plasticité et la viscosité est aussi un critère important. Une technique simple permettant d'évaluer les aptitudes technologiques des argiles est l'étude de la distribution en tailles des particules argileuses. En effet, il s'agit d'un critère prépondérant. Les techniques de granulométrie classique par tamisage et par granulomètre laser ou sédigraphes sont les méthodes les plus employées pour la détermination de ces paramètres. Selon la distribution granulométrique, les argiles seront utilisées soit pour les briques soit pour les tuiles. Ainsi, Winkler et Niesper [35] ont délimité les compositions de mélange de production dans l'industrie terre cuite selon l'application (briques perforées, briques pleines, tuiles) (**Figure 6**). En effet, dans un mélange de production, il est nécessaire d'utiliser différentes classes texturales : les argiles (granulométrie $< 2 \mu\text{m}$) sont mélangées à des textures limons ($2 - 20 \mu\text{m}$), sable ($20 - 200 \mu\text{m}$) ou graviers ($> 2 \text{mm}$). Le sable et le gravier sont appelés « dégraissant » et limitent les propriétés plastiques du mélange et apportent la rigidité du produit.

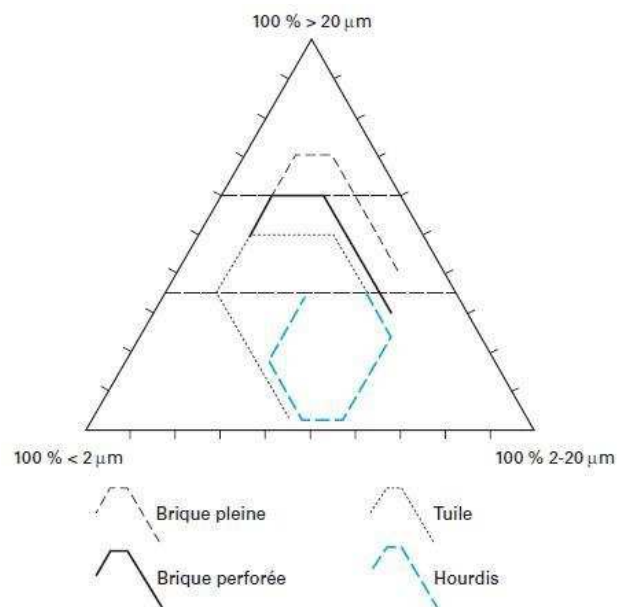


Figure 6. Diagramme de Winkler et Niesper [35]

La distribution en taille des particules, la composition chimique et notamment la forte plasticité en relation avec le comportement rhéologique de certaines argiles permettent l'utilisation de celles-ci au sein des applications pour des tuiles et pour des carreaux de

porcelaine [36, 37]. Il a été démontré que la fraction la plus fine ($< 0,2 \mu\text{m}$) notamment en terme d'impact de la distribution en taille des particules, joue un rôle prépondérant sur la plasticité et sur les variations dimensionnelles des tuiles. La détermination de la surface spécifique des argiles ou encore de la capacité d'échange cationique (CEC), liées directement aux particules, est primordiale pour l'étude de la viscosité de suspensions argileuses. M. Raimondo et al. (2001) [38] ont étudié notamment l'influence de la valeur de surface spécifique sur les limites d'Atterberg (limite de liquidité et de plasticité) pour onze argiles utilisées dans la production de brique. Il a été démontré que les valeurs de surface spécifiques se corrélaient de manière linéaire aux limites de plasticité et de liquidité **Figure 7 (a, b)**. Pour des argiles fortement plastiques, les valeurs de surface spécifique sont élevées, ceci étant lié directement à la teneur en particules fines et donc à la composition du mélange en minéraux argileux.

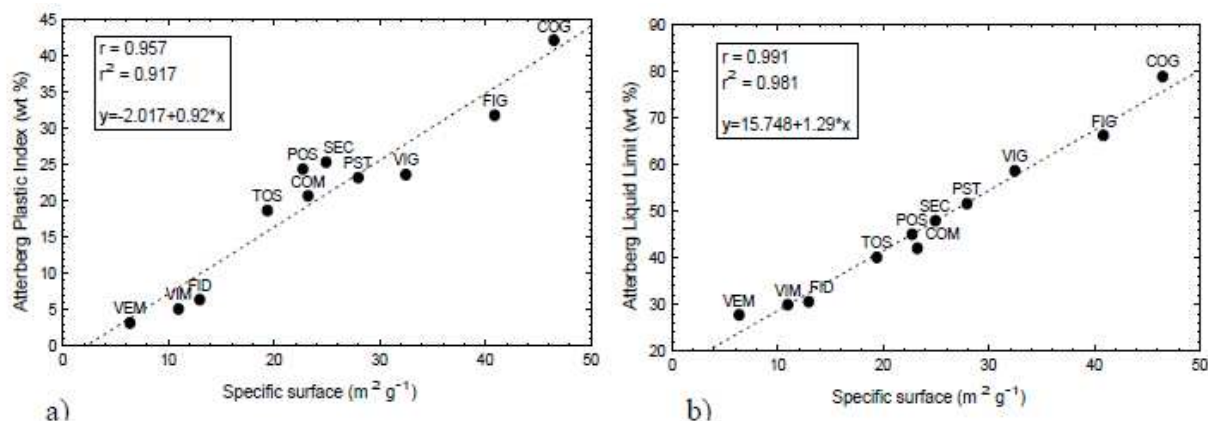


Figure 7. Corrélation entre les valeurs de surface spécifique et (a) la limite de plasticité et (b) la limite de liquidité [38]

b. Caractéristiques structurales

La détermination de la minéralogie des argiles est une étape importante dans le choix des futures applications industrielles notamment compte tenu de la diversité des minéraux argileux [39, 40, 41]. Différentes techniques de caractérisation structurale sont employées pour obtenir à la fois des informations minéralogiques et cristallographiques : la diffraction des rayons X, la spectroscopie à transformée de Fourier (IRTF), spectroscopie ultraviolet-visible (UV-Vis) ou encore la résonance magnétique nucléaire (RMN).

Diffraction des rayons X

Chaque étude associée à la caractérisation de minéraux argileux est associée systématiquement à l'étude structurale par diffraction des rayons X. Il existe plusieurs types

de préparations d'échantillons permettant d'obtenir différentes informations : la préparation pour l'analyse du bulk, soit des fractions dites grossières et celle en lame orientée [42] pour l'analyse des fractions argileuses ($< 2 \mu\text{m}$). La préparation en poudre du bulk permet d'évaluer la présence des phases argileuses et surtout celle des minéraux secondaires ou accessoires tels que le quartz, la dolomite, la calcite, les oxydes de fer. La préparation en lame orientée, par un dépôt d'une suspension d'argile sur une lame, favorise la détermination des minéraux argileux en augmentant les réflexions (00 ℓ) soit en utilisant des traitements (chauffage à 550 °C ou éthylène glycol). Par exemple, les minéraux de la famille de la kaolinite se déstabilisent à 550 °C ou encore la présence de smectite peut être mise en évidence par un traitement à l'éthylène glycol [43]. En effet, la différenciation des minéraux argileux est principalement basée sur les distances réticulaires (00 ℓ). Ainsi, en lame orientée, les réflexions (001) sont renforcées grâce à l'empilement des particules selon ce même plan [44]. Plus spécifiquement, le traitement à l'hydrazine permet de distinguer la kaolinite de la chlorite [45, 46], mais a tendance à être de moins en moins utilisé compte tenu des meilleures résolutions des nouveaux diffractomètres. De plus, le traitement à l'éthylène glycol induit le « gonflement » des minéraux smectitiques. Citons par exemple l'étude d'A. Bennour et al. (2015) [47] qui caractérise à la fois la fraction grossière (bulk) par une préparation classique de poudre en évitant toute orientation particulière des argiles [48] et la fraction dite fine ($< 2 \mu\text{m}$) par une préparation en lame orientée, sur laquelle différents traitements ont été réalisés (EG-Ethylène Glycol et H-Hydrazine) (**Figure 8a**). Ces différentes caractérisations ont permis d'évaluer l'aptitude des argiles dans l'industrie céramique [49].

Par ailleurs, l'étude par diffraction des rayons X donne des indications supplémentaires sur la structure des minéraux argileux et notamment de la kaolinite, comme l'indiquent P. Aparicio et E. Galan dans leur étude sur huit kaolins de différents ordres structuraux [50]. Les auteurs se sont concentrés sur l'étude de différentes méthodes d'évaluation de la cristallinité de la kaolinite dans ces kaolins (indice de Hinckley, indice de Stoch ou encore indice de Hughes et Brown). Il a été montré que ces facteurs sont le plus souvent erronés par la présence d'autres minéraux types feldspath, quartz ou oxyde de fer. Entre deux minéraux fortement et faiblement ordonnés, les différences sont importantes sur les diffractogrammes comme le montre la **Figure 8b**, d'après l'étude de Hill [52].

De nombreuses autres études relatives à la cristallinité de la kaolinite, dont notamment celle de N.M. Mestdagh et al. (1980) [51], ont mis en évidence l'influence de la teneur totale

en fer, mais aussi celle du fer dans la structure et du fer en défaut de surface sur la cristallinité de la kaolinite (**Figure 9**). Il est montré que l'augmentation du fer total est associée avec une exponentionalité décroissante de l'indice de cristallinité.

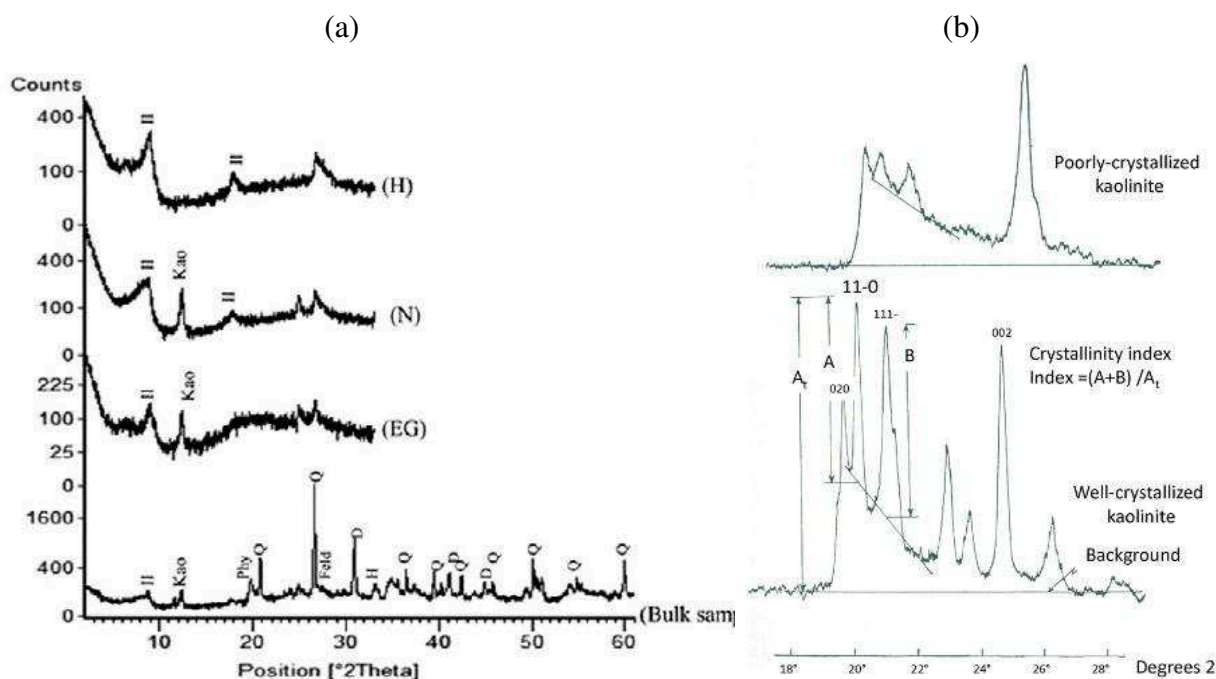


Figure 8. Exemples de (a) diffractogramme pour une même matière première argileuse selon [47], avec EG-éthylène glycol, N-Naturel et H-Hydrazine et (b) de deux diffractogrammes d'une kaolinite à faible cristallinité et haute cristallinité [52]

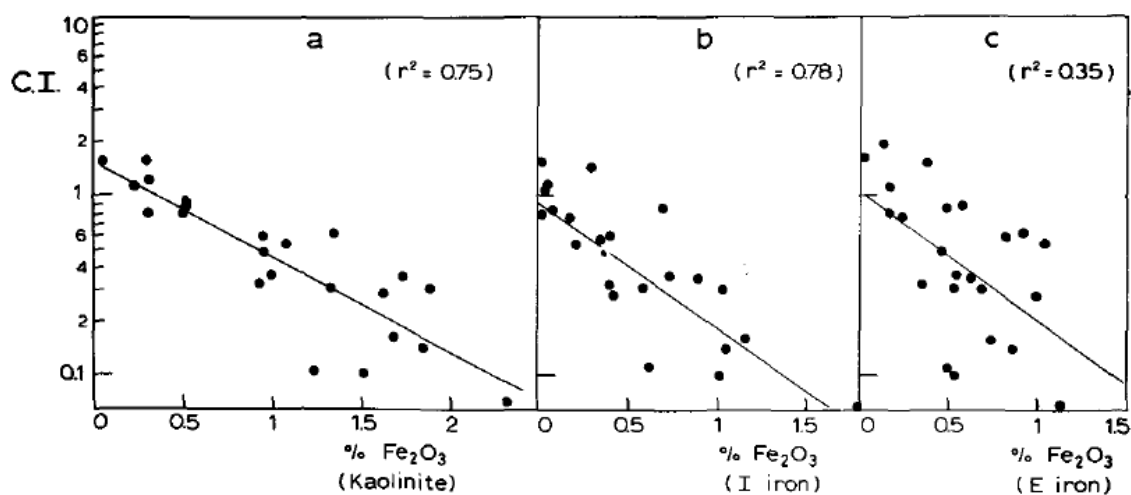


Figure 9. Influence du taux de fer (a) total, (b) présent en surface de la kaolinite et (c) celui associé dans la structure de la kaolinite sur le logarithme de l'indice de cristallinité (CI) déterminé par DRX

Spectroscopie IRTF

La spectroscopie infrarouge est la technique la plus ancienne dans l'identification des minéraux argileux [53]. Par exemple pour des minéraux de la famille comme la kaolinite et la dickite qui présentent la même composition (polymorphe), mais avec une structure cristalline différente, des différences apparaissent entre les différents spectres notamment dans la région de vibration des liaisons OH (**Figure 10**).

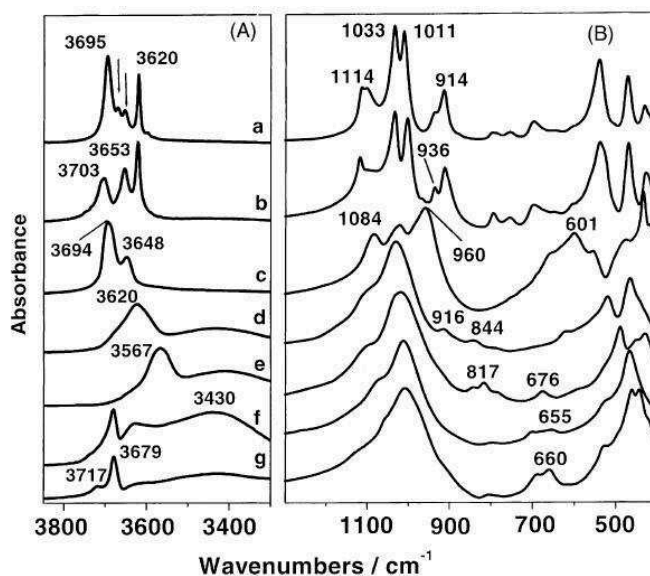


Figure 10. Exemples de spectres infrarouge de différents minéraux argileux dans la région de vibration (A) des liaisons OH et (B) 1300 400 cm^{-1} pour a – kaolinite, b – dickite, c – chrysotile, d – montmorillonite, e – nontronite, f – hectorite et g - saponite [54]

Par analogie avec l'étude précédente, la présence de fer dans la structure des kaolinites est aussi détectée par spectroscopie infrarouge, comme le souligne l'étude réalisée par T. Delineau et al. [55]. Les auteurs ont ici mis en évidence l'influence du fer sur la présence de défauts dans la structure de la kaolinite par la spectroscopie IRTF et par la résonance paramagnétique électronique (RPE). En effet, les auteurs ont observé deux bandes à 3598 et 875 cm^{-1} dues, respectivement, à la vibration de déformation des OH et à la vibration de déformation dans l'environnement octaédrique du fer Fe^{3+} dans la structure de la kaolinite.

Spectroscopie UV

La distinction des minéraux secondaires tels que les oxohydroxydes de fer dans les argiles par des techniques de diffraction de rayons X ou encore par spectroscopie infrarouge sont complexes dues notamment à la faible taille des oxydes de fer, et à leur faible cristallinité. De plus, ces oxydes sont le plus souvent en faible quantité par rapport aux minéraux argileux

[56]. Depuis des années, la caractérisation des minéraux argileux issus du sol prend en compte la couleur, qui est caractéristique essentiellement de la présence des oxydes de fer, avec des couleurs rouges très foncées pour l'hématite et une couleur ocre pour des hydroxydes tels que la goethite [57]. La **Figure 11A** présente les spectres d'absorption des oxohydroxydes de fer majoritairement présents en association avec les minéraux argileux.

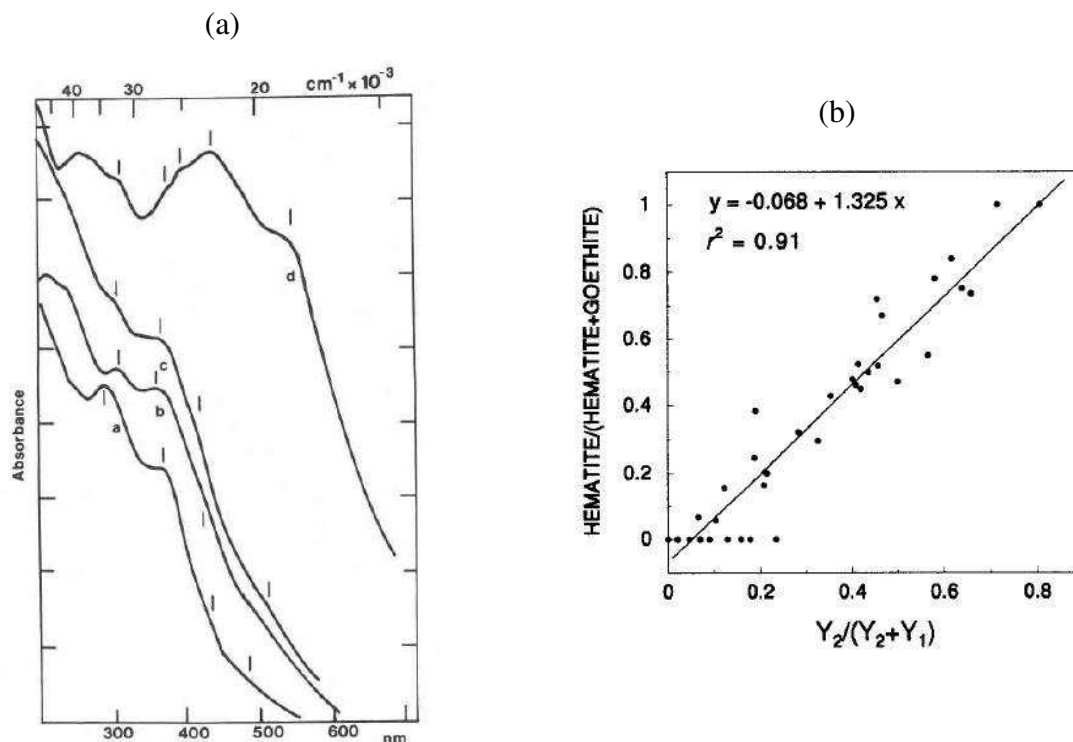


Figure 11. (A) Spectres d'absorption dans le visible et le proche UV de (a) la goethite, (b) la lépidocrocite, (c) la maghémite et (d) l'hématite [58] et (B) corrélation entre le rapport des quantités d'hématite et de goethite en fonction des amplitudes des bandes associées à la goethite et à l'hématite en réflexion diffuse [59]

Les contributions observées à 430, 360-380, and 290-310 nm correspondent respectivement aux transitions électroniques ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$; ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E$ (4D) et ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (4P). Une observation d'une contribution entre 485 – 550 nm est due à l'excitation de la transition ${}^6A_1 + {}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ (4G) + 4T_1 (4G) d'une paire d'atomes Fe – Fe. A des énergies plus élevées, c'est-à-dire à des nombres d'ondes inférieurs à 270 nm, les contributions sont synonymes d'une transition de transfert de charge entre ligand-métal. Les travaux de Scheinost et al. (1998) [59] ont distingué et quantifié, grâce à la réflexion diffuse par spectroscopie UV – Visible, la présence d'hématite et de goethite dans 56 sols comme le montre la **Figure 11B**.

Plus récemment, les études menées par A. Santos Rabelo de Souza Bahia et al. [60] ont permis de poursuivre la quantification des oxydes de fer dans les sols par cette technique, révélant un grand intérêt dans la cartographie des oxydes dans les sols. De plus, M.C. Zurita Ares et al. [61] ont révélé que cette technique pouvait convenir dans la détermination des futures applications industrielles des argiles, en évaluant le taux d'oxyde de fer pour des argiles et en justifiant l'emploi de celle-ci pour des applications de briques ou de pigments.

Résonnance magnétique nucléaire

La résonnance magnétique nucléaire pour les minéraux argileux est une technique qui permet de renseigner sur les environnements des atomes de silicium (^{29}Si) et d'aluminium (^{27}Al). La revue de la littérature a permis de noter les principales contributions relatives aux atomes d'aluminium hexacoordinés (Al^{VI}), pentacoordinés (Al^{V}) et tétracoordinés (Al^{IV}) [62] (**Figure 12**). A titre d'exemple, parmi les différents minéraux argileux, la kaolinite de structure T-O est caractérisée par une contribution de l'aluminium en environnement octaédrique [63]. La littérature fait état de différentes positions dépendant de l'acquisition et aussi de l'ordre structural [64, 65, 66]. Il est mentionné dans la littérature des positions à 1 et -6 ppm [67] attribuées aux atomes d'aluminium [6]. La déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite a été également étudiée [68, 69] et révèle la transformation d'une quantité d' Al^{VI} en Al^{IV} et Al^{V} , respectivement à 3, 65 et 27 ppm.

Les micas, de structure T-O-T, vont présenter deux contributions relatives à l'aluminium en coordinence tétraédrique et octaédrique, respectivement entre 50 et 80 ppm et entre 1 et 4 ppm [70,71]. Le traitement en température des micas induit la formation d' Al^{V} et d' Al^{IV} , au détriment des Al^{VI} (à 30, 60 et 0 ppm respectivement) [71]. Concernant les minéraux de type feldspath [72], la principale contribution est observée entre 50 et 65 ppm, correspondant à l' Al^{IV} .

Compte tenu de l'ensemble de ces contributions, il est difficile d'obtenir des informations concernant un mélange composé de multiples minéraux argileux. De plus, il peut exister des interactions dans ces minéraux argileux avec des composés à base de fer comme la goéthite ou encore l'hématite.

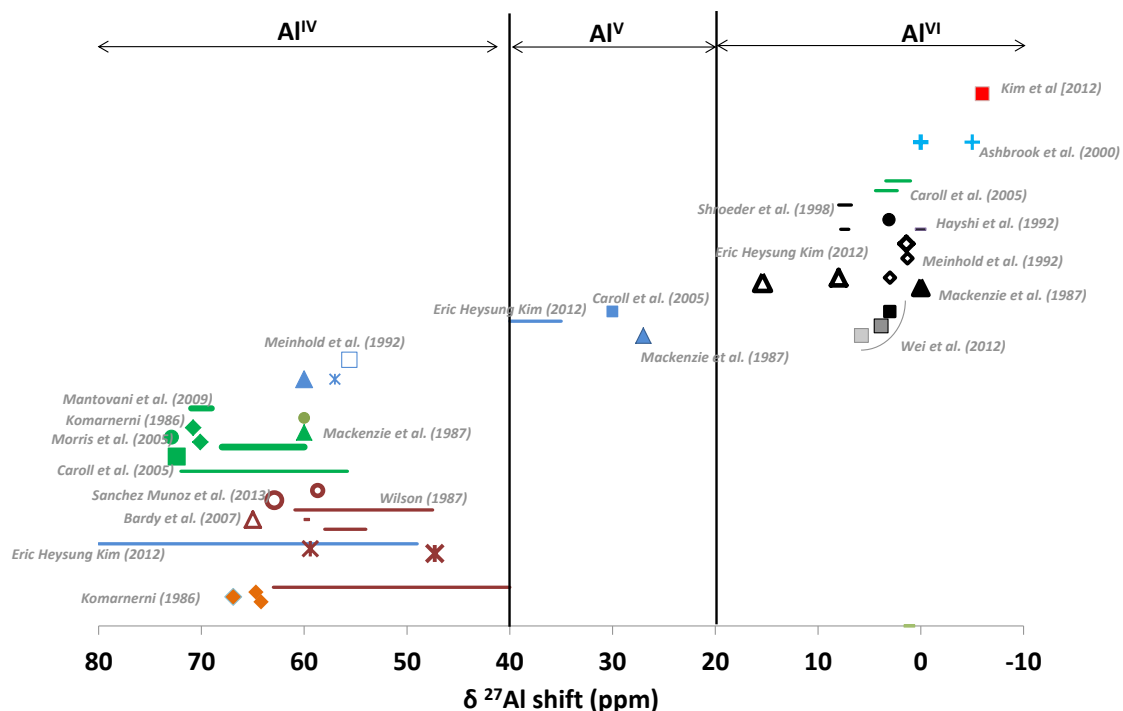


Figure 12. Déplacement chimique de l' Al^{27} suivant les environnements structuraux pour les minéraux — kaolinite, — métakaolinite, — illite/muscovite, — feldspath, — Al-goethite, — kaolinite+goethite (mélange), — kaolinite+goethite (association) et — autres composés comme saponite, sandinite [73, 74, 75, 76, 77]

Les travaux de Mackenzie et al. [78] ont reporté l'effet des transformations thermiques des muscovites par spectroscopie RMN du silicium et de l'aluminium et ont démontré à partir des données RMN que les impuretés de fer augmentaient le phénomène de recristallisation et favorisaient les transformations de mullite en corundon. Bardy et al. [79], en étudiant la spéciation de l'aluminium dans ces fractions granulométriques, ont relevé des modifications dans les largeurs à mi-hauteur [80, 81]. L'influence de la goethite dans des mélanges de kaolin-goethite en mélange, ou bien en réaction avec ce kaolin a aussi été étudiée [82]. Suivant la réaction de la goethite avec une kaolinite, il peut être observé soit des contributions des Al^{VI} similaires pour la goethite en mélange avec le kaolin soit un déplacement de cette dernière contribution de 3,04 à 5,76 ppm pour la goethite en interaction avec la kaolinite. De plus, dans les sols, les atomes de fer sont présents sous différentes formes et peuvent être notamment sous forme de goethite avec des substitutions d'atomes d'aluminium. L'étude de Kim et al. [83] révèle une contribution notamment pour la goethite dopée en aluminium à -6 ppm pour les Al^{VI} .

c. Comportement en température

Les analyses thermiques permettent de suivre les différentes transformations au sein des argiles, se produisant avec ou sans perte de masse, associée à une libération ou non à une consommation d'énergie. Classiquement, les minéraux argileux sont caractérisés par :

- (i) une perte de masse entre 25 et 120 °C, associée au départ de l'eau libre [84].
- (ii) une perte de masse entre 120 et 200 °C, liée au départ de l'eau physisorbée.
- (iii) une perte de masse entre 300 et 650 °C, associée à un pic endothermique sur le flux de chaleur, caractéristique du départ de l'eau structurale, c'est-à-dire des groupements OH de structure et appelé communément déshydroxylation [85].

Les argiles utilisées dans le domaine de construction présentent une part importante de kaolinite qui se transforme en métakaolinite, désordonnée et amorphe. Selon l'origine de la kaolinite, la cristallinité de celle-ci, la présence de défauts structuraux, la déshydroxylation apparaît à des températures plus ou moins faibles [86]. De plus, ces phénomènes sont dépendants aussi des conditions expérimentales de l'analyse (vitesse de montée en température, pression partielle de vapeur d'eau) [87].

(iv) A plus haute température, l'apparition d'une transformation de phase liée à la mullite [87] et au flux visqueux plus ou moins riche en silice est observée. Ces variations sont à corréluer à la présence des éléments Na₂O et K₂O dans le mélange qui abaissent la température de l'eutectique entre SiO₂-Al₂O₃ [88].

L'ensemble des données physico-chimiques, structurales et thermiques des différentes matières premières sera indispensable afin d'évaluer les caractéristiques des argiles utilisées en production.

IV. LES GEOPOLYMERES

Depuis les années 1950, un nouveau type de matériau a été introduit par V.D. Glukhovsky [89] : les matériaux activés par solution alcaline. L'intérêt sur ces nouveaux matériaux, appelés géopolymères a décuplé ces vingt dernières années. Leurs intéressantes propriétés mécaniques, thermiques notamment leur confèrent un réel intérêt dans le domaine de la construction [90].

1. Généralités : définition, formation et structure du matériau

Les matériaux géopolymères sont des gels d'aluminosilicates amorphes, de formule chimique générale $M^+_n\{(SiO_2)_z,AlO_2\}_n,wH_2O$ avec n, le degré de polymérisation, z le rapport

molaire Si/Al et M^+ le cation monovalent. La formation de ces matériaux résulte de la dissolution d'une source aluminosilicate par l'attaque d'une solution alcaline, à basse température (< inférieure à 100 °C) [91]. Au sein du mélange réactionnel, les réactions de polycondensation et de géopolymérisation sont responsables de la formation d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 , qui conduit à la consolidation et à l'obtention des propriétés désirées telles que les propriétés mécaniques.

Le mécanisme de formation est étudié par de nombreux auteurs et est résumé par trois étapes : la dissolution / hydrolyse, la réorganisation des oligomères et la polycondensation [91, 92] comme le montre la **Figure 13**. Il est caractérisé par une cinétique rapide. Ainsi, des techniques de caractérisations adaptées doivent être employées pour pouvoir caractériser les différentes étapes.

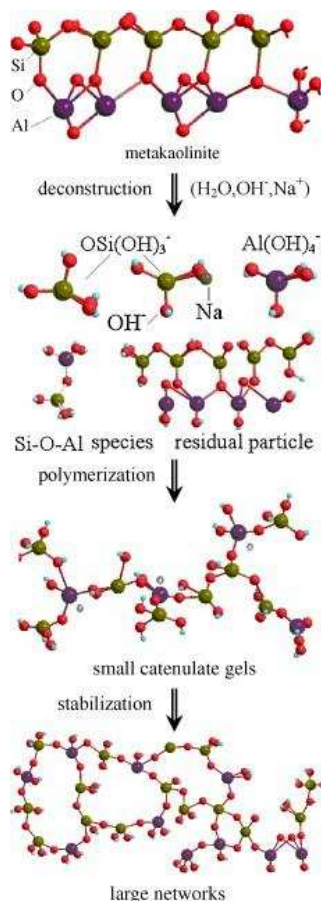


Figure 13. Description des différentes étapes de géopolymérisation, d'après [93]

L'analyse thermique différentielle et thermogravimétrique est une alternative à la caractérisation de la formation des géopolymères. En effet, des études menées par Autel et al. [98] ont permis d'établir quatre zones lors de l'étude de la courbe de flux thermique des

échantillons géopolymères en cours de formation (à 70 °C pendant 2 h), liées à la réorganisation des espèces dans le mélange, à la dissolution du métakaolin, à la formation d'oligomères et enfin à la réaction de polycondensation. Par analogie, Gharzouni et al. [96] ont récemment mis en évidence par analyse thermique qu'une solution alcaline de forte réactivité diminue l'énergie associée à la formation des oligomères. De plus, il a été prouvé que selon le cation alcalin et le taux d'eau initial de la solution alcaline, le taux d'eau consommé et piégé dans la structure finale était différent. Ce processus de formation est établi principalement pour un matériau de type métakaolin. Ainsi selon la réactivité de la source aluminosilicatée et de sa composition ainsi que de celle de la solution alcaline, le processus sera impacté. D'autres types de techniques structurales, comme la spectroscopie RMN de ^{27}Al et ^{29}Si , ont été mis en œuvre dans l'étude de la formation des matériaux géopolymères. Ainsi, Rahier et al. [94] ont observé une diminution de la concentration des espèces OH^- en début de réaction, qui est à l'origine de la formation d'un composé aluminosilicate intermédiaire conduisant à la formation du matériau géopolymère. Au laboratoire, la compréhension des phénomènes de formation du matériau géopolymère a été conduite principalement par la spectroscopie infrarouge. L'évolution de la bande de la vibration d'élongation des Si-O-Si dans le temps permet d'observer les substitutions des liaisons Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al, caractéristiques de la réaction de polycondensation. Ces substitutions sont suivies par le déplacement de la bande Si-O-Si dans le temps vers des longueurs d'onde plus faibles. Les études précédentes [95] ont démontré que selon la valeur de déplacement de cette bande ainsi que la valeur de pente associée, il était possible de caractériser la réaction de géopolymérisation, comme le démontre la **Figure 14** [96]. En effet, la réactivité de la matière première va conditionner le type de réseau géopolymère formé.

La compréhension des interactions entre les différentes matières premières avec simultanément la maîtrise des réactions de polycondensation et de géopolymérisation est primordiale.

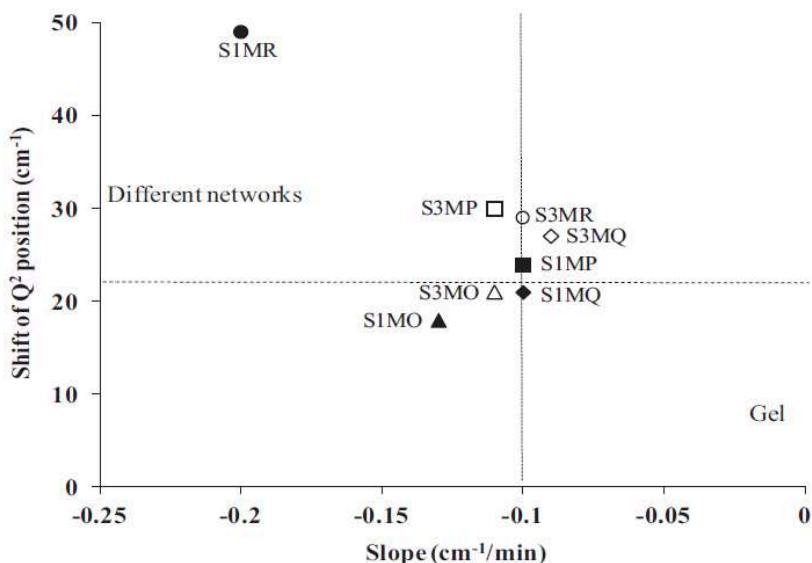


Figure 14. Evolution de la valeur de déplacement de la bande Si-O-M, Q^2 (M = Si, Al) obtenue par la spectroscopie FTIR en fonction de la valeur de pente pour différents métakaolins (MR,MQ,MO) et différentes solutions alcalines (S1,S3) de réactivité différente *d'après l'étude de Gharzouni et al. [96]*

2. Rôle des matières premières

Gharzouni et al. [97] se sont particulièrement intéressés à l'étude des différentes matières premières afin de contrôler les réactions de géopolymérisation. Les auteurs ont alors démontré que la réactivité de la matière première contrôle à la fois la distribution et la taille des pores mais aussi que plus les matières premières sont réactives, plus un réseau de type géopolymère est obtenu. Ainsi, il est essentiel de déterminer les caractéristiques des matières premières pour la formulation et l'obtention des géopolymères.

a. Sources aluminosilicates

Les géopolymères sont synthétisés à partir d'une variété de sources aluminosilicates : de matériaux dits purs comme le métakaolin [98] ou encore le kaolin [99], d'argiles brutes ou d'argiles calcinées [100] ou à partir de coproduits industriels tels que les cendres volantes [101, 102], les laitiers de hauts fourneaux [103, 104], les résidus miniers [105] ou encore les déchets de construction [106]. Récemment, une étude a même démontré l'usage de sols lunaires et martien pour la réalisation de géopolymères pour préparer les futures constructions [107]. Les matières premières naturelles présentent un fort intérêt d'un point de vue économique et écologique, et sont alors grandement étudiées [108, 109]. De nombreux

auteurs se sont intéressés à l'activation des matières premières naturelles, comme les argiles, par un traitement thermique [110, 111]. La calcination entraîne la déshydroxylation totale des argiles, mais doit rester à des températures inférieures à 900 °C afin d'éviter la formation de phases cristallines comme des spinelles qui rendraient l'étape de dissolution au cours de la géopolymérisation plus difficile [110]. La synthèse de matériaux géopolymères à partir de matériaux argileux est rendue difficile de par leur complexité minéralogique, le plus souvent riche en phases secondaires telles que le quartz, les feldspaths, les plagioclases, l'hématite ou encore la goéthite. Ainsi, la variabilité des compositions des minéraux argileux complique leur mise en œuvre dans la synthèse de matériaux géopolymères comme le soulignent Kaps et al. [112]. De plus, ces matériaux présentent des impuretés de type quartz, calcium, ou encore sous forme de fer, pouvant modifier les propriétés finales des matériaux géopolymères.

La compréhension du rôle des impuretés dans les matières premières aluminosilicates reste donc un point important à contrôler dans le cadre du contrôle des propriétés finales du matériau consolidé. Allali et al. [113] ont ainsi étudié le rôle de matières premières à base de calcium (calcite CaCO_3 et chaux Ca(OH)_2) en interaction avec des solutions de silicates de sodium. Les travaux ont pu démontrer la formation de nouvelles bandes Si-O-Ca par spectroscopie infrarouge et de nouvelles phases hydratées par diffraction des rayons X, lors de la dissolution de la calcite par des solutions de silicate de sodium. Parallèlement, les études menées par Granizo et al. [114] ont démontré que l'introduction de calcium sous forme d'hydroxyde, dans des mélanges réactifs contenant du métakaolin en présence d'une solution alcaline induisait la formation d'un réseau inorganique alcalin de type $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{Na}_2\text{H}_4\text{O}_{10}$.

D'autres auteurs ont révélé que l'introduction d'une quantité modérée de calcite (CaCO_3) ou de dolomie en substitution du métakaolin (jusqu'à 20 % massique) dans des compositions de géopolymères augmente favorablement les propriétés mécaniques [115]. Une substitution trop importante conduit à la rupture du réseau géopolymère et à la diminution du taux d'aluminosilicate dans le mélange, réduisant significativement les propriétés mécaniques du produit consolidé.

Les matières premières contenant des phases secondaires réagissent différemment dans des mélanges réactifs de géopolymère.

b. Solutions alcalines

Depuis de nombreuses années, les solutions de silicate sont employées dans de nombreux domaines industriels, tels que la biologie, la géologie, dans les liants, les formulations de

peinture, les défloculants, les émulsifiants... [116,117,118]. De plus, la solution de silicate est l'une des deux matières premières dans l'élaboration des matériaux géopolymères. Ainsi, une étude approfondie de ces solutions de silicate apparaît comme primordiale, puisque les réactions de polycondensation sont régies par la réactivité des matières premières.

Une solution de silicate est composée d'eau et de cation alcalin sous la forme M_2O (avec $M = K, Na, Li$). En raison de son importante utilisation dans l'industrie, la structure des solutions de silicate a été largement étudiée par des techniques spectroscopiques comme la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN de ^{29}Si) [119], infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et plus récemment Raman [123]. La structure est classiquement décrite par la notation Q_n avec Q l'atome de silicium en coordinence tétraédrique et n représente le nombre d'atomes d'oxygène pontant et $(4-n)$ le nombre d'atomes d'oxygène non pontant [25]. Les espèces anioniques majoritairement détectées par les différentes techniques de spectroscopie sont détaillées dans la **Figure 15 (a, b)**.

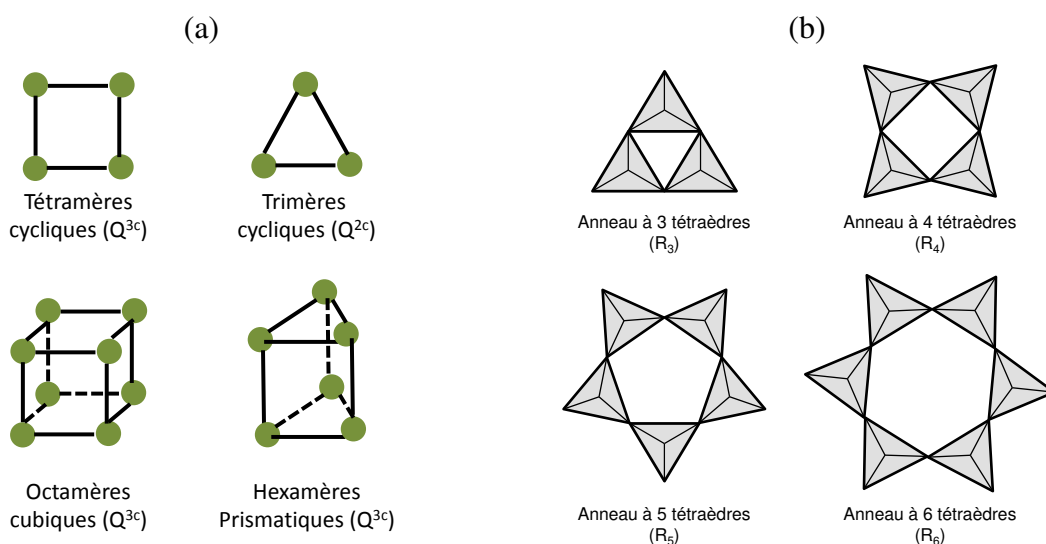
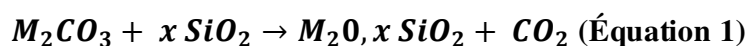


Figure 15. Représentation schématique (a) de quelques espèces Q^n cycliques et (b) des anneaux observés dans les solutions de silicate

Les solutions de silicates commerciales sont le plus souvent synthétisées par la voie de la dissolution d'un verre de silice par action de l'eau ou de la vapeur [120]. Ce verre de silice est préalablement obtenu par la fusion à haute température (1500 °C) d'un carbonate ou d'un sulfate alcalin (M_2CO_3 ou K_2SO_4 avec $M = Na, K$) et de sable SiO_2 selon l'équation 1. Une autre méthode de synthèse des solutions de silicate est la dissolution de silice colloïdale dans une solution alcaline (équation 2).





Les études réalisées par Autel et al [121] et Gharzouni et al. [122] ont démontré que pour une solution de silicate de potassium, avec un même ratio Si/M, les mêmes espèces anioniques sont détectées. Néanmoins, L. Vidal et al. [123] ont démontré par des caractérisations spectroscopiques (RMN et plus récemment Raman) des variations en termes de structure d'espèces anioniques selon les méthodes de préparation. Naturellement, le type de cation alcalin utilisé dans la synthèse des solutions de silicate influe sur les espèces siliceuses que ce soit sur leur taille, sur leur quantité comme le démontre l'étude de Halasz et al. [124]. L'augmentation de la taille des cations alcalins conduit alors à une quantité plus importante d'espèces Q^{2C} et Q^{3C} dans la solution [125]. De même, Melkior et al. [126] ont déterminé que les cations K^+ présentaient une plus grande mobilité que les cations Na^+ , en raison de leur rayon de Stokes, en relation avec leur sphère d'hydratation plus petite pour le cation sodium. Au sein des matériaux géopolymères, il a été vérifié que des cations de tailles plus élevées augmentaient le degré de condensation durant la phase de la formation des structures aluminosilicates, due en particulier à la densité de charge de Na^+ et de K^+ [127]. Xu et al. [128] ont vérifié que pour un mélange réactif à base de kaolinite, la présence de cations Na^+ (comparé à K^+) modifie la cinétique de la dissolution des espèces siliceuses et alumineuses de la structure.

Les entités structurales au sein des solutions alcalines vont impacter les interactions avec la source aluminosilicate lors des réactions de polycondensation.

3. Etude des matériaux géopolymères poreux

Depuis ces vingt dernières années, la problématique liée au réchauffement climatique a conduit à de nombreuses études notamment dans l'innovation de matériaux pour la réduction de la consommation d'énergie, comme les matériaux isolants. Plus particulièrement, le domaine du bâtiment et de la construction se sont particulièrement intéressés au développement de matériaux légers en bétons avec l'utilisation de granulats légers, afin de réduire le poids de la structure, et donc le transfert de chaleur, préservant ainsi l'énergie. De nombreuses études concernant les bétons allégés ont été menées [129, 130, 131]. Les bétons allégés utilisent principalement des granulats naturels (pierre ponce, laitier volcanique) ou des granulats artificiels (argile expansée, cendre volante, schiste expansé...), onéreux à synthétiser. A l'heure actuelle, les granulats légers sont employés soit seuls ou soit dans des

ciments classiques. Il n'existe pas de produit commercialisé, ou encore d'étude sur l'intégration de ceux-ci dans des compositions de briques en terre cuite par exemple.

Un nouveau type de matériau poreux s'est développé à partir des liants géopolymères légers, encore appelés mousses géopolymères. Ces composés sont synthétisés le plus souvent par un moussage direct à partir de l'ajout d'un agent porogène (dans le mélange solution alcaline et source aluminosilicate) tel que l'eau oxygénée [132], l'aluminium ou le silicium libre [133], le carbure de silicium [134] ou encore la fumée de silice [135]. Concernant ce dernier agent porogène, une certaine quantité de gaz dihydrogène est créée lors de la réaction du silicium libre en présence du milieu basique, créant ainsi une porosité au sein du matériau à squelette géopolymère.

Récemment, Dembovska et al. (2017) [136] ont utilisé différents coproduits industriels (résidu de métakaolin, de calcin, des déchets d'aluminium) dans la production de matériaux légers pour de futures applications dans les matériaux de construction. Des matériaux dont la conductivité thermique et la contrainte à rupture variant respectivement entre 0,14 et 0,15 W/m.K et entre 1,1 et 2,0 MPa ont été obtenues.

Les coproduits industriels présentent un réel intérêt dans la production des matériaux légers.

V. OBJECTIFS DE L'ETUDE

Ce projet a pour particularité d'identifier les spécificités des minéraux argileux issus de différentes carrières afin de faciliter leur utilisation dans le but de minimiser les déchets. Pour répondre à cette problématique, il faut connaître la minéralogie et la composition des minéraux argileux afin de pouvoir prédire leur comportement dans différentes applications. Par conséquent, il s'agit de déterminer le lien entre la composition chimique et la structure de ces minéraux argileux pouvant interagir en différents contextes.

Afin de répondre au mieux aux différentes applications, les axes d'études ont été :

- (i) D'établir les diverses spécificités des différents prélèvements de chaque carrière et de les confronter,
- (ii) De réaliser des mélanges expérimentaux afin de définir des abaques pour une application donnée telle que la fabrication de brique,
- (iii) D'envisager une revalorisation des déchets industriels dus aux défauts de fabrication en tant que liants géopolymères.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] H. H. Murray, Applied clay mineralogy, Volume 2, Occurrences, Processing and Applications of Kaolins, Bentonites, Palygorskites, Sepiolite and common Clays, 1st Edition, Elsevier Science, Chapter 2, Elsevier Science (2007), p 30.
- [2] H.H. Murray, Overview-clay mineral applications, Applied Clay Science 5 (1991), p 379-395.
- [3] J.F. Burst, The application of clay minerals in ceramics, Applied Clay Science 5 (1991), p 421-443.
- [4] D. Eliche-Quesada, FA. Corpas Iglesias, L. Perez-Villajero, FJ. Iglesias-Godino, Recycling of sawdust, spent earth from oil filtration, compost and marble residues for brick manufacturing, Constr. Build. Mater 34 (2012), p 275-284.
- [5] M. Kornmann, Matériaux de terre cuite - Matières de base et fabrication, Dossier techniques de l'ingénieur (c905) (2009)
- [6] P. Blanchart, Les céramiques silicatées, Article issu de : Matériaux ; bois ; verre ; céramique et textile, Dossier techniques de l'ingénieur (v4800) (2014)
- [7] L. Zhang, Production of bricks from waste materials - a review, Construction and Building Materials 47 (2013), p 643-655.
- [8] X. Lingling, G. Wei, W. Tao, Y. Nanru, Study on fired bricks with replacing clay by fly ash in high volume ratio, Construction and Building Materials 9 (2005), p 243-247.
- [9] Y. Chen, Y. Zhang, Y Zhao, S. Bao, Preparation of eco friendly construction bricks from hematite tailings, Construction and Building Materials 25 (2011), p 2107-2011.
- [10] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, C. Zanelli, Recycling PC and TV waste glass in clay bricks and roof tiles, Waste Manage 29 (2009), p 1945-1951.
- [11] I. Demir, M. Orban, Reuse of waste bricks in the production line, Building Environment 38 (2003), p 1451-1455.
- [12] M. Sutcu, S. Akkurt, The use of recycled paper processing residue in making porous brick with reduced thermal conductivity, Ceramics International 35 (2009), p 2625-2631.
- [13] I. Demir, An investigation on the production of construction brick with processed waste tea, Building Environment 41 (2006), p 1274-1278.
- [14] N. Aubert, Document interne entreprise BOUYER LEROUX (2014)
- [15] E. Mancuhan, S. Ozen, P. Sayan, S. T. Sargut, Experimental investigation of green brick shrinkage behavior with Bigot's curves, Drying Technology (2016), p 1535-1545.
- [16] A. Bigot, Retrait au Séchage des Kaolins et Argiles. Rep Acad Sci Paris (1921)
- [17] Y. Itaya, MR. Hasalan, Drying ceramics. Drying Technology 14 (1996), p 1011-1040.
- [18] A.M. Mohamed Soltan, W.A. Kahl, F.A. El Raoof, B.A.H. El Kaliouby, M.A.K. Serry, N.A. Abdel-Kader, Lightweight aggregates from mixtures of granites wastes with clay, Journal of Cleaner Production 117 (2016), p 139-149.
- [19] Y. Kim, JH. Kim, K.G. Lee, S.G. Kang, Recycling of dust wastes as lightweight aggregates, Journal of Ceramic Processing Research 6 (2005), p 91-94.
- [20] R. De'Gennaro, P. Cappelletti, G. Cerri, M. De'Gennaro, M. Dondi, A. Langella, Napolitan Yellow Tuff as raw material for lightweight aggregates in lightweight structural concrete production, Applied Clay Science 28 (2005) p 309-319.

- [21] C.J. Molineux, D.J. Newport, B. Ayati, C. Wang, S.P. Connop, J.E. Green, Bauxite residue (Red mud) as a pulverised fuel ash substitute in the manufacture of lightweight aggregate, *Journal of Cleaner Production* 112 (2016), p 401-408.
- [22] G. Baykal, A.G. Doven, Utilization of fly ash by pelletization process: theory, application areas and research results, *Resources, Conservation and Recycling* 30 (2000), p 59-77.
- [23] G. Segard, Etude de l'expansion d'argiles dans une flamme, Thèse de Doctorat, Université de Lille, Spécialité : Géologie appliquée (1980)
- [24] L.B. Alfred, D.P. Bryan and D.R. Hacks, Lightweight Aggregates, *Industrial Minerals & Rocks: Commodities, Markets and Uses*, Society for Mining, Metallurgy and Exploration (2006), p 181-190.
- [25] C.M. Riley, Relation of chemical properties to the bloating of clays, *American Ceramic Society* 34 (1951), p 121-128.
- [26] J. Sigg, Les produits de terre cuite, Editions Septima - Paris (1991) p 135.
- [27] S.W. Bailey, Summary of recommendations of AIPEA nomenclature committee on clays minerals, *American Mineralogist* 65 (1980), p 1-7.
- [28] S. Guggenheim, R.T. Martin, Definition of clay and clay mineral: Joint report of the aipea nomenclature and CMS nomenclature committees, *Clays and Clay Minerals* 43 (1995), p 255-256.
- [29] N. Abidi, Interactions argiles naturelles - effluents teinturiers - Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants, Thèse de doctorat, Spécialité : Géochimie de l'Environnement, Université de Strasbourg (2015)
- [30] A. Bouchet, A. Meunier, P. Sardini, Minéraux argileux : structure cristalline, identification par diffraction de rayons X, *Mémoire* 23 (2000)
- [31] S. Caillière, S. Hénin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles*, Volume 1, Masson (1982).
- [32] M. Rautureau, S. Caillière, S. Hénin, *Les argiles*, Seconde édition - Editions Septima, (2004)
- [33] A. Baron, A. Bernard, F. X. Deloye, J. Louvrier, J. Millet, R. Sierra, I. Voïnovitch, Ed. Eyrolles, *Analyse minéralogique des sols argileux* Paris (1971)
- [34] K. Brauner, A. Presinger, Struktur und Entstehung des Sepioliths. *Tschermak's Mineralogische und Petrographische Mitteilungen* 6 (1956), p 120-140.
- [35] H.G.F. Winkler, *Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft* 31 (1954), p 337.
- [36] C. Zanelli, C. Iglesias, E. Dominguez, D. Gardini, M. Raimondo, G. Guarini, M. Dondi, Mineralogical composition and particle size distribution as a key to understand the technological properties of Ukrainian ball clays, *Applied Clay Science* (2015), p 102-110.
- [37] M. Dondi, G. Guarini, M. Raimondo, F. Salucci, Influence of mineralogy and particle size on the technological properties of ball clays for porcelainized stoneware tiles, *Tile & Brick International* 20 (2003), p 2-11.
- [38] M. Raimondo, M. Cocchi, G. Dircetti, M. Dondi, A. Ulrici, P. Zannini, Plasticity of brick clays: comparison of several empirical tests and correlation with mineralogical composition and particle size distribution, *Proceedings of the 12th International Clay Conference*, Bahia Blanca Argentina, *A Clay Odyssey* (2001), p 301-307.
- [39] M. Ben M'Barek Jemai, A. Sdiri, E. Errais, J. Duplay, I. Ben Saleh, M. Faouzi Zagrarni, S. Bouaziz, Characterization of the Ain Khmouda halloysite (western Tunisia) for ceramic industry, *Journal of African Earth Sciences* 11 (2015), p 194-201.
- [40] T. Siméon Kabre, K. Traore, P. Blanchart, Mineralogy of clay raw material from Burkina Faso and Niger used for ceramic wares, *Applied Clay Science* 12 (1998), p 463-477.

- [41] I. K. Oikonomopoulos, M. Perraki, N. Tougiannidis, T. Perraki, H. Uwe Kasper, M. Gurk, Clays from Neocene Achlada lignite deposits in Florina basin (Western Macedonia, N. Greece): a prospective resource for the ceramics industry, *Applied Clay Science* 103 (2015), p 1-9.
- [42] R. Mosser-Ruck, K. Devineau, D. Charpentier, M. Cathelineau, Effects of EG saturation protocols on XRD patterns : a critical review and discussion, *Clays and Clay Minerals* 53, (2005), p 631-638.
- [43] A. Bouchet, A. Lajudie, F. Rassineux, A. Meunier, R. Atabek, Mineralogy and kinetics of alteration of a mixed layer kaolinite/smectite in nuclear waste disposal simulation experiment (Stripa site, Sweden), *Applied Clay Science* 7 (1992), p 113-123.
- [44] Médard Thiry, Noelia Carrillo, Christine Franke, Nelly Martineau, Dossier de technique de préparation des minéraux argileux en vue de l'analyse par diffraction des Rayons X et introduction à l'interprétation des diagrammes (2013)
- [45] K. Wada and H. Yamada, Hydrazine intercalation-intersalation for differentiation of kaolin minerals from chlorites, *American Mineralogist Journal* 53 (1968), p 334-339.
- [46] M.L. Jackson and F.H Abdel Kader, Kaolinite intercalation procedure for all sizes and types with X ray diffraction spacing distinctive from other phyllosilicates, *Clays and Clay Minerals* 26 (1978), p 81-87.
- [47] A. Bennour, S. Mahmoudi, E. Srasra, N. Hatira, S. Boussen, M. Ouaja, F. Zargouni, Identification and traditional ceramic application of clays from the Chouamekh region in south eastern Tunisia, *Applied Clay Science* 118 (2015), p 212-220.
- [48] G.W. Brindley, The X-ray Identification and Crystal Structures of Clay Minerals, Chapt. I. (ed. G. Brown), Mineralogical Society of London (1961).
- [49] C. Manoharan, P. Sutharsan, S. Dhanapandian, R. Venkatachalapathy, Characteristics of some clay materials from Tamilnadu, India, and their possible ceramic uses, *Ceramica* 58 (2012), p 412-418.
- [50] P. Aparicio, E. Galan, Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements, *Clays and Clays Minerals* (1999) p 12-27.
- [51] M. M. Mestdagh, L. Vielvoye and A. J. Herbillon, Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content, *Clays and Clay Minerals* 15 (1980).
- [52] H.G. Dill, Kaolin: soil, rock and ore. From the mineral to the magmatic, sedimentary and metamorphic environments, *Earth - Science Reviews* 161 (2016), p 16-129.
- [53] V.C. Farmer, The Infrared Spectra of Minerals, Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, Series: Mineralogical Society Monograph 4 (1974)
- [54] J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies Review, *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003), p 1-10.
- [55] T. Delineau, T. Allard, JP. Muller, O. Barres, J. Yvon, JM Cases, FTIR reflectance vs EPR studies of structural iron in kaolinites, *Clays and Clay Minerals* 42 (1994), p 308-320.
- [56] R.M. Cornell, U. Schwertmann, The iron oxides, structure, properties, reactions, occurrences and uses, Wiley VCH (2003), p 439
- [57] J.M. Bigham, E.J. Ciolkosz, Soil colour. *Soil Sci. Soc. Am. Spec. Publ* 31, Madion WI (1993)
- [58] D.M. Sherman, T.D. Waite, Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV, *American Mineralogist* 70 (1985), p 1262-1269.
- [59] A.C. Scheinost, A. Chavernas, V. Barron and J. Torrent, Use and limitations of second derivate diffuse reflectance spectroscopy in the visible to near infrared range to identify and quantify Fe oxide minerals in Soils, *Clays and Clay Minerals* 46 (1998), p 528-539.

- [60] A. Santos Rabelo de Souza Bahia, J. Marques Jr., D. Silva Siqueira, Procedures using diffuse reflectance spectroscopy for estimating hematite and goethite in Oxisols of Sao Paulo, Brazil, *Geoderma Regiona* 5 (2015), p 150-156.
- [61] M.C. Zurita Ares, M.R. Pérez, L. Quesada Carballo, J.M. Fernandez, Assessment of clays from Puertollano for their use in fine ceramic by diffuse reflectance spectroscopy, *Applied Clay Science* 108 (2015), p 135-143.
- [62] A.A. Barreto Maia, R. Simoes Angelica, R. de Freitas Neves, H. Pollman, C. Straub, K. Saalwachter, Use of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinite from Brazilian Amazon kaolin wastes, *Applied clay science* 87 (2014), p 189-196.
- [63] J.G. Thompson, ^{29}Si and ^{27}Al nuclear magnetic resonance spectroscopy of 2:1 clay minerals, *Clay Minerals* 19 (1984), p 229-236.
- [64] R.H. Meinhold, H. Atakul, T.W. Davies and R.C.T. Slade, Flash calcination of kaolinite studied by DSC, TG and MAS NMR, *Journal of thermal analysis* 38 (1992), p 2053-2065.
- [65] A.A. Barreto Maia, R. Simoes Angelica, R. de Freitas Neves, H. Pollmann, C. Straub, K. Saalwachter, Use of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR to study thermal activation of kaolinites from Brazilian Amazon kaolin wastes, *Applied Clay Science* 87 (2014), p 189-196.
- [66] J. Rocha and J. Klinowski, ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spinning NMR studies of the thermal transformation of Kaolinite, *Physics and Chemistry of Minerals* 17 (1990), p 179-186.
- [67] T. Watanabe, H. Shimizu, K. Nagasawa, A. Masuda, H. Saito, ^{29}Si and ^{27}Al MAS/NMR study of the thermal transformations of kaolinite, *Clay Minerals* 22 (1987), p 37-48.
- [68] N. Benharrats, M. Belbachir, A.P. Legrand, JB. D'espinoze de la caillerie, ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR study of the zeolitization of kaolin by alkali leaching, *Clay Minerals* 38 (2003), p 49-61.
- [69] J. Rocha and K. Klinowski, ^{29}Si and ^{27}Al magic angle spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite, *Physics and Chemistry of Minerals* 17 (1990), p 179-186.
- [70] C.P. Herrero, J. Sanz, JM. Serratos, Si, Al distribution in micas: analysis by high resolution NMR spectroscopy, *Journal of Physics C: Solid State Physics* 18 (1989), p 13-22.
- [71] D.L. Carroll, T.F. Kemp, T.J. Bastow, M.E. Smith, Solid-state NMR characterization of the thermal transformation of a Hungarian white illite, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 28 (2005), p 31-43.
- [72] L. Sanchez-Munoz, J. Sanz, I. Sobrados, Z. Gan, Medium range order in disordered K-feldspars by multinuclear NMR, *American Mineralogist*, Volume 98 (2013), p 2115-2131
- [73] R.H. Meinhold, H. Atakul, T.W. Davies, R.C.T. Slade, Flash calcination of kaolinite studies by DSC TG and MAS NMR, *Journal of thermal analysis* 38 (1992), p 2053-2065
- [74] M. Mantovani, A. Escudero, A.I. Becerro, Application of ^{29}Si and ^{27}Al MAS NMR spectroscopy to the study of the reaction mechanism of kaolinite to illite/muscovite, *Clays and Clay Minerals* 57 (2009), p 302-310.
- [75] E. Heysung Kim, Understanding effects of silicium/aluminium ratio and calciumhydroxide on chemical composition, nanostructure and compressive strength for metakaolin geopolymer, PhD thesis, University of Illinois (2012)
- [76] S. Hayashi, T. Ueda, K. Hayamizu, E. Akiba, NMR study of kaolinite, *The Journal of Physical Chemistry A* 96 (1992), p 10922-10928.
- [77] S. E. Ashbrook, J. McManus, K.J.D. Mackenzie, S. Wimperis, Multiple Quantum and cross polarized ^{27}Al MAS NMR of mechanically treated mixtures, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), p 6408-6416.
- [78] K.J.D. Mackenzie, I.W.M. Brown, C.M. Cardile, R.H. Meinhold, The thermal reactions of muscovite studied by high resolution solid state ^{29}Si and ^{27}Al NMR, *Journal of Materials Science* 22 (1987), p 2645-2654.

- [79] M. Bardy, C. Bonhomme, E. Fristch, J. Maquet, R. Hajjar, T. Allard, S. Derenne, G. Calas, Al speciation in tropical podzols of the upper Amazon Basin: A solid state ^{27}Al MAS and MQMAS NMR study, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 (2007), p 3211-3222
- [80] P.A. Schroeder, R.J. Pruett, Fe ordering in kaolinite: Insights from ^{29}Si and ^{27}Al NMR MAS spectroscopy, *American Mineralogist* 81 (1996), p 81-86.
- [81] JM. Gaité, P. Ermakoff, T. Allard, JP. Muller, Paramagnetic Fe^{3+} : a sensitive probe for disorder in kaolinite, *Clays and Clay minerals* 45 (1997), p 496-505
- 82 S. Wei, W. Tan, W. Zhao, Y. Yu, F. Liu, L. K. Koopal, Microstructure, Interaction mechanisms and stability of binary systems containing goethite and kaolinite, *Soil Chemistry* 76 (2012), p 389-398.
- 83 J. Kim, A. J. Illot, D.S. Middlemiss, N.A. Chernova, N. Pinney, D. Morgan, C.P. Grey, ^{2}H and ^{27}Al Solid State NMR Study of the local environments in Al doped 2-line ferrihydrite, goethite and lepidocrocite, *Chemistry of materials* 11 (2015), p 3966-3978.
- [84] B. Baran, T. Ertuk, Y. Sarikaya, T. Alemdaroglu, Workability test methods for metals applied to examine a workability measure (plastic limit) for clays, *Applied Clay Science* 20 (2001), p. 53-63.
- [85] M. Hajaji, S. Kacim, M. Boulmane, Mineralogy and firing characteristics of a clay from the valley of Ourika (Morocco), *Applied Clay Science* 21 (2002), p. 203-212.
- [86] H.H. Murray, Structural variations of some kaolinites in relation to dehydrated halloysite, *American Mineralogist* 39 (1954), p 97 - 109.
- [87] G.L. Nana Koumtoudji Lecomte, Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite, Thèse de doctorat, Spécialité : Matériaux céramiques et traitement de surface, Université de Limoges, (Décembre 2004)
- [88] A.M. Alper, Phase Diagrams in Advanced Ceramics, Chapter II, Academic Press (1995), p 50.
- [89] V.D. Glukhovsky, Soil silicate-based products and structures. Gosstroizdat Publish. Kiev, USSR (1957).
- [90] P.N. Lemougna, K. Wang, Q. Tang, U.C. Melo, X.M. Cui, Recent developments on inorganic polymers synthesis and applications, *Ceramics International* 42 (2016), p 15142-15159.
- [91] J. Davidovits, Geopolymer: Chemistry and Applications, 2nde édition Institut Géopolymère, St-Quentin, (2008)
- [92] H. Xu, Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals, PhD thesis, Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia (2001)
- [93] X. Yao, Z. Zhang, H. Zhu, Y. Chen, Geopolymerization process of alkali - métakaolinite characterized by isothermal calorimetry, *Thermochimica Acta* 493 (2009), p 49-54.
- [94] H. Rahier, J. Wastiels, M. Biesemans, R. Willem, G. Van Assche, B. Van Mele, Reaction mechanism, kinetics and high temperature transformations of geopolymers, *Materials Science* 42 (2007), p 2982-2996.
- [95] X.X. Gao, A. Autef, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol, Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin : existence of domains in the Al-Si-K/O ternary diagram, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 65 (2013), p 220-229.
- [96] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on the geopolymer formation, *Journal of Non Crystalline Solids* 410 (2015), p 127-134.
- [97] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 511 (2016), p 212-221.

- [98] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several network, *Journal of Colloid and Interface Science* 408 (2013), p 43-53.
- [99] M.A. Longhi, E.D. Rodriguez, S.A. Bernal, J.L. Provis, A.P. Kirchleim, Valorisation of a kaolin mining waste for the production of geopolymers, *Journal of Cleaner Production* 115 (2016), p 265-272.
- [100] N. Essaidi, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of calcinations temperature of Tunisian clays on the properties of geopolymers, *Applied Clay Science* (2013), p 251-261.
- [101] W.D.A. Richard, R. Williams, J. Temuujin, A. Van Riessen, Assessing the suitability of temperatures applications, *Materials Science and Engineering: B* 528 (2011), p 3390-3397.
- [102] F. Messina, C. Ferone, F. Colangelo, R. Cioffi, Low temperature alkaline activation of weathered fly ash: Influence of mineral admixtures on early age performance, *Construction and Building Materials* 86 (2015), p 169-177.
- [103] I. Ismail, S.A. Bernal, J.L. Provis, R. San Nicolas, S. Hamdam, J.S.J. Van Deventer, Modification of phase evolution in alkali activated blast furnace slag by the incorporation of fly ash, *Cement and Concrete Composites* 45 (2014), p 125-135.
- [104] H. Xu, W. Gong, L. Syltebo, K. Izzo, W. Lutze, I.L. Pegg, Effect of blast furnace slag grades on fly ash based geopolymer waste forms, *Fuel* 133 (2014), p 125-135.
- [105] F. Pacheto-Torgal, J. Castro-Gomes, S. Jalali, Investigations about the effect of aggregates on strength and microstructures of geopolymeric mine waste mud binders, *Cement and Concrete Research* 37 (2007), p 933-941.
- [106] K. Komnitsas, D. Zaharaki, A. Vlachou, G. Bartzas, M. Gealetakis, Effect of synthesis parameters on the quality of construction and demolition wastes (CDW) geopolymers, *Adv. Powder Technology* 26 (2015), p 368-376.
- [107] A. Alexiadis, F. Alberini, M.E. Meyer, Geopolymers from lunar and Martian soil simulants, *Advances in Space Research* 59 (2017), p 490-495.
- [108] M.B. Ogyndiran, S. Kumar, Synthesis and characterization of geopolymer from Nigerian Clay, *Applied Clay Science* 108 (2015), p 173-181.
- [109] C. Ferone, B. Ligiori, I. Capasso, F. Colangelo, R. Cioffi, E. Cappelletto, R. Di Maggio, Thermally treated clay sediments as geopolymer source material, *Applied Clay Science* 107 (2015), p 195-204.
- [110] T. Seiffarth, T. Hohmann, M. Posern, K. Kaps, Effect of thermal pre-treatment conditions of common clays on the performance of clay based geopolymeric binders, *Applied Clay Science* 73 (2013), p 35-41.
- [111] A. Buchwald, M. Hohmann, C. Kaps, The suitability of different clay resources in respect to form geopolymeric binders, *Applied Clay Science* 46 (2009), p 300-304.
- [112] C. Kaps, A. Buchwald, Property controlling influences on the generation of geopolymeric binders based on clay, 3rd International Conference on Geopolymers, G. C. Luckey, Melbourne, Australia (2002)
- [113] F. Allali, E. Joussein, N. Idrissi Kandri, S. Rossignol, The influence of calcium content on the mixture of sodium silicate with different additives : Na_2CO_3 , NaOH and $\text{AlO}(\text{OH})$, *Construction and Building Materials* (2016), p 588-598.
- [114] M.L. Granizo, S. Alonso, M.T. Blanco-Varela, A. Palomo, Alkaline activation of metakaolin: effect of calcium hydroxide in the products of reaction, *Journal of the American Ceramic* 85 (2002), p 225-231.
- [115] C. K. Yip, J.L. Provis, G.C. Lukey, J.S.J. Van Deventer, Carbonate mineral addition to metakaolin based geopolymers, *Cement and Concrete Composites* 30 (2008), p 979-985.

- [116] J.G. Vail, Soluble Silicates, Ed. ACS Monograph Series, Reinhold Publishing Co. NY, (1952)
- [117] H.E. Bergna, W.O. Roberts, Colloidal Silica, Surfactant Science Series 131, CRC Taylor & Francis, Boca Raton, London, NY, Chapter 26 (2006), p 295-311.
- [118] J. Wiegmann, The chemistry of silica. Solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, *Acta Polymerica* 31 (1980), p 406-416.
- [119] R.K. Harris, J. Jones, C.T.G. Knighsn, Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions: Part II. Isotopic enrichment, *Journal of Molecular Structure* 69 (1980), p 95-103.
- [120] M.T. Tognonvi, D. Massiot, A. Lecomte, S. Rossignol, J.-P. Bonnet, Identification of solvated species present in concentrated and dilute sodium silicate solutions by combined ²⁹Si NMR and SAXS studies, *Journal of Colloid and Interface Science* 352 (2010), p 309-315.
- [121] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, The effect of an activation solution with siliceous species on the chemical reactivity and mechanical properties of geopolymers, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 73 (2014), p 250-259.
- [122] A. Autef, Formulation géopolymère: influence des rapports molaires Si/K et Si/Al sur les réactions de polycondensation au sein des gels aluminosilicatés, Ph.D. Thesis, University of Limoges (2013)
- [123] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Sanz, I. Sobrados, J.L. Gelet, J. Abso, S. Rossignol, Controlling the reactivity of silicate solution; A FTIR, Raman and NMR study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 503 (2016), p 101-109.
- [124] I. Halasz, M. Agarwal, R. Li, N. Miller, What can vibrational spectroscopy tell about the structure of dissolved sodium silicates?, *Microporous and Mesoporous Materials* 135 (2010), p 74-81.
- [125] P. Steins. Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères. Thèse de doctorat, Université de Limoges (2014)
- [126] T. Melkior, S. Yahiaoui, D. Thoby, S. Motellier, V. Barthès, Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock. *Physics and Chemistry of the Earth* 32 (2007), p 453-462.
- [127] McCormick, A. V.; Bell, T. The Solution Chemistry of Zeolite Precursors. *Catal. Rev. Sci. Eng.* (1989), p 31-97.
- [128] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, Effect of alkali metals on the preferential géopolymérisation of stilbite/kaolinite mixtures, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 40 (2001), p 3749-3756.
- [129] Y. Ke, Caractérisation du comportement mécanique de bétons de granulats légers : expérience et modélisation, Thèse de doctorat, spécialité : Génie Civil, Université de Cergy Pontoise (Décembre 2008)
- [130] S. Real, M. da Gloria Gomes, J.A. Bogas, B. Ferrer, Thermal conductivity of structural lightweight aggregate concrete, *Magazine of Concrete Research* 68 (2016), p 798-808.
- [131] H. Oktay, R. Yumrutas, A. Akpolat, Mechanical and thermophysical properties of lightweight aggregate concretes, *Construction and Building Materials* 96 (2015), p 217-225.
- [132] V. Vaou, D. Panias, Thermal insulating foamy geopolymers from perlite, *Minerals Engineering* 23 (2010), p 1146-1151.
- [133] J.L. Bell, W.M. Kriven, Preparation of ceramic foams from metakaolin-based geopolymer gels, *Developments in Strategic Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings*, John Wiley & Sons (2009), p 97-111.
- [134] V. Medri, A. Ruffini, Alkali-bonded SiC based foams, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012), p 1907-1913.

- [135] J. Henon, A. Alzina, J. Absi, D.S. Smith, S. Rossignol, Porosity control of cold consolidated geomaterial foam: temperature effect, *Ceramics International* 38 (2012), p 77-84.
- [136] L. Dembovska, D. Bajare, V. Ducman, L. Korat, G. Bumanis, The use of different by products in the production of lightweight alkali activated building materials, *Construction and Building Materials* 135 (2017), p 315-322.

CHAPITRE II

Matières premières,
protocoles expérimentaux et
techniques de caractérisation

I. INTRODUCTION	48
II. LES DIFFERENTES MATIERES PREMIERES UTILISEES.....	48
1. Les argiles et leur préparation	48
a. Argiles issues des différentes carrières.....	48
b. Préparation des argiles.....	48
2. Billes et liants géopolymères	49
a. Précurseurs liquides	49
b. Précurseurs solides	52
III. NOMENCLATURES	54
IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION	55
1. Caractérisations physico-chimiques.....	55
a. Analyse de la distribution en taille des particules	55
b. Mesure de la valeur de pH.....	55
c. Mesure de la valeur de surface spécifique	56
d. Mesure de la capacité d'échange cationique	56
e. Demande en eau (valeur de mouillabilité).....	57
f. Mesure de la masse volumique	57
g. Analyse chimique par fluorescence X.....	57
2. Caractérisations structurales.....	58
a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	58
b. Spectroscopie Raman	60
c. Spectroscopie ultraviolet – visible (UV-Vis)	60
d. Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	62
e. Microscopie électronique à balayage.....	63
f. Diffraction des rayons X	64
3. Caractérisations en température	65
a. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie.....	65
b. Analyse dilatométrique.....	67
4. Caractérisations des propriétés d'usage	68
a. Test de compression.....	68
b. Test d'écrasement pour les billes géopolymères	68
V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	69

I. INTRODUCTION

Ce chapitre présente l'ensemble des matières premières utilisées durant ces travaux. Les protocoles expérimentaux associés à la préparation des argiles, à la préparation des solutions de silicate ainsi que la synthèse des liants et billes géopolymères sont détaillés. Ce chapitre décrit de plus les techniques de caractérisations physico-chimiques, structurales et thermiques. Pour la suite de l'étude, le terme argile réfère aux matériaux argileux extrait et non aux argiles minéralogiques ou granulométriques. Dans ces derniers cas, ce sera précisé.

II. LES DIFFERENTES MATIERES PREMIERES UTILISEES

1. Les argiles et leur préparation

a. Argiles issues des différentes carrières

Les argiles caractérisées lors de l'étude proviennent de différents sites de production (La Séguinière et Saint Martin des Fontaines), localisés à quelques dizaines de kilomètres, dans l'ouest de la France (**Figure 1**). Pour l'usine de La Séguinière, deux carrières sont étudiées (LS et LT) et pour le site de Saint Martin des Fontaines, trois carrières (BRI, SM et SC) en plus du mélange de fabrication (Br). Pour la carrière SC, deux types de carrière Pour chaque carrière, plusieurs échantillonnages ont été réalisés et sont détaillés dans le **Tableau 1**. Dans le cadre de l'étude des matériaux géopolymères à base d'argiles, le mélange de fabrication de Saint Martin des Fontaines (Br) a été utilisé.

b. Préparation des argiles

Afin de caractériser les argiles des différentes carrières, les fractions granulométriques $< 2 \mu\text{m}$, $< 40 \mu\text{m}$, $40-80 \mu\text{m}$ et $80-125 \mu\text{m}$ sont préparées selon les protocoles présentés dans la **Figure 2 (a, b, c)**.

La préparation des argiles dites bulk¹ (**Figure 2a**) consiste en une étape d'extraction en carrière, puis de séchage et de broyage à l'aide d'un broyeur à cylindres (1 mm).

L'étape traditionnelle dans la caractérisation des minéraux argileux réside dans l'extraction de la fraction $< 2 \mu\text{m}$. Cette étape est réalisée par de multiples saturations et centrifugations et est basée sur la loi de Stokes (en considérant les particules sphériques) (**Figure 2b**). Les argiles bulk, tamisées à 1 mm sont d'abord prélevées puis saturées avec une solution de chlorure de sodium 1M. L'argile est mise en contact au minimum trois fois avec cette solution avec une étape de centrifugation et de sonication entre chaque mise en contact. Les chlorures sont éliminés par la suite par des lavages à l'eau déionisée. Cette étape est réalisée au minimum

¹ Bulk : extrait du prélèvement argileux, broyé à 1 mm

cinq fois avec un cycle de sonication et de centrifugation entre chaque lavage. Les argiles sont mises en suspension avec de l'eau déionisée dans des allonges de contenant $V = 1$ L. Selon la loi de Stokes (**équation 1**), les particules avec un diamètre inférieur à $2 \mu\text{m}$ sont récupérées et cette étape est réitérée plusieurs fois.

$$v = \sqrt{\frac{4}{3} \times \frac{dg}{C_d} \times \frac{\Delta\rho}{\rho_f}} \text{ (Equation 1)}$$

avec v , vitesse de chute ; $\Delta\rho$, différence de masse volumique entre solide (ρ_d) et fluide (ρ_f) ; d , diamètre de la particule, C_d , *coefficient d'entraînement par traction (dépendant du fluide et de la forme des particules et g , accélération de la pesanteur.*

Pour obtenir les fractions granulométriques $< 40 \mu\text{m}$, $40 - 80$ et $80 - 125 \mu\text{m}$, les argiles bulk sont déliantées dans l'eau puis tamisées avec des tamis correspondant (**Figure 2c**).

2. Billes et liants géopolymères

a. Précurseurs liquides

Différentes solutions de silicates de potassium, de sodium et mixtes (sodium et potassium) ont été utilisées lors de la synthèse des liants et billes géopolymères. Deux modes de préparation des solutions ont été étudiés : des solutions commerciales et des solutions préparées au laboratoire. Les solutions commerciales et laboratoires étudiées présentent des caractéristiques identiques pour un mode de préparation fixe. Les données associées à ces solutions sont présentées dans le **Tableau 2**. Pour exemple, la nomenclature associée à la solution $^{0,58}_a\text{SiK}_K$ correspond à une solution de rapport molaire final Si/M à 0,58 ; avec SiK, la solution initiale de potassium et K en indice indique l'ajout de potassium (sous forme d'hydroxyde de potassium).

Les solutions commerciales sont des solutions de silicate de potassium ou de sodium dans lesquelles sont ajoutés l'hydroxyde de potassium ou de sodium, afin de diminuer le rapport molaire Si/M de la solution. Les solutions de silicates préparées au laboratoire sont synthétisées à partir de la dissolution d'hydroxyde de potassium et/ou de sodium dans de l'eau osmosée, par agitation magnétique. Puis, la silice amorphe (Cabosil M5) est ajoutée à cette solution. L'influence du cation alcalin ($M = \text{Na}$ et/ou K) ainsi que le mode de préparation de la synthèse des solutions de silicate ont été étudiés.

L'influence du cation alcalin a été évaluée par la préparation de solutions de silicates pures et mixtes, en dissolvant des pastilles d'hydroxydes alcalins MOH, différents de la solution de silicate commerciale, et en ajoutant deux types d'hydroxydes (sous forme de pastilles) dans la préparation de solution laboratoires.

Tableau 1. Aspects et nomenclature des différents échantillons argileux étudiés

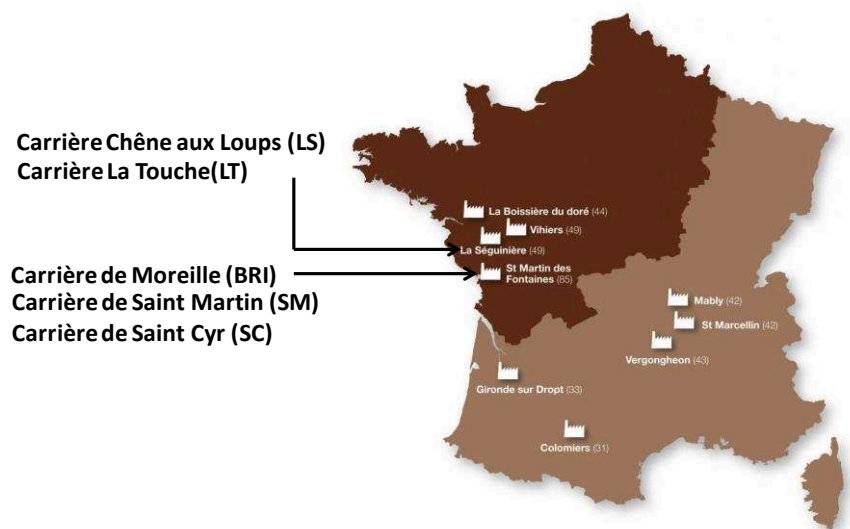


Figure 1. Localisation des différentes carrières

Site d'étude	Carrières	Nombre d'échantillons w = [1 ; 18])	Aspect des échantillons
La Séguinière	Chêne aux Loups (LS)	13 échantillons : LSw	
	La Touche (LT)	18 échantillons : LTw	
Saint-Martin des Fontaines	BRI	1 échantillon : BRI	
	Saint Martin, site du baiser (SM)	8 échantillons : SMw	
	Saint Cyr (SC – SCC ou SCF)	5 échantillons : SCw	

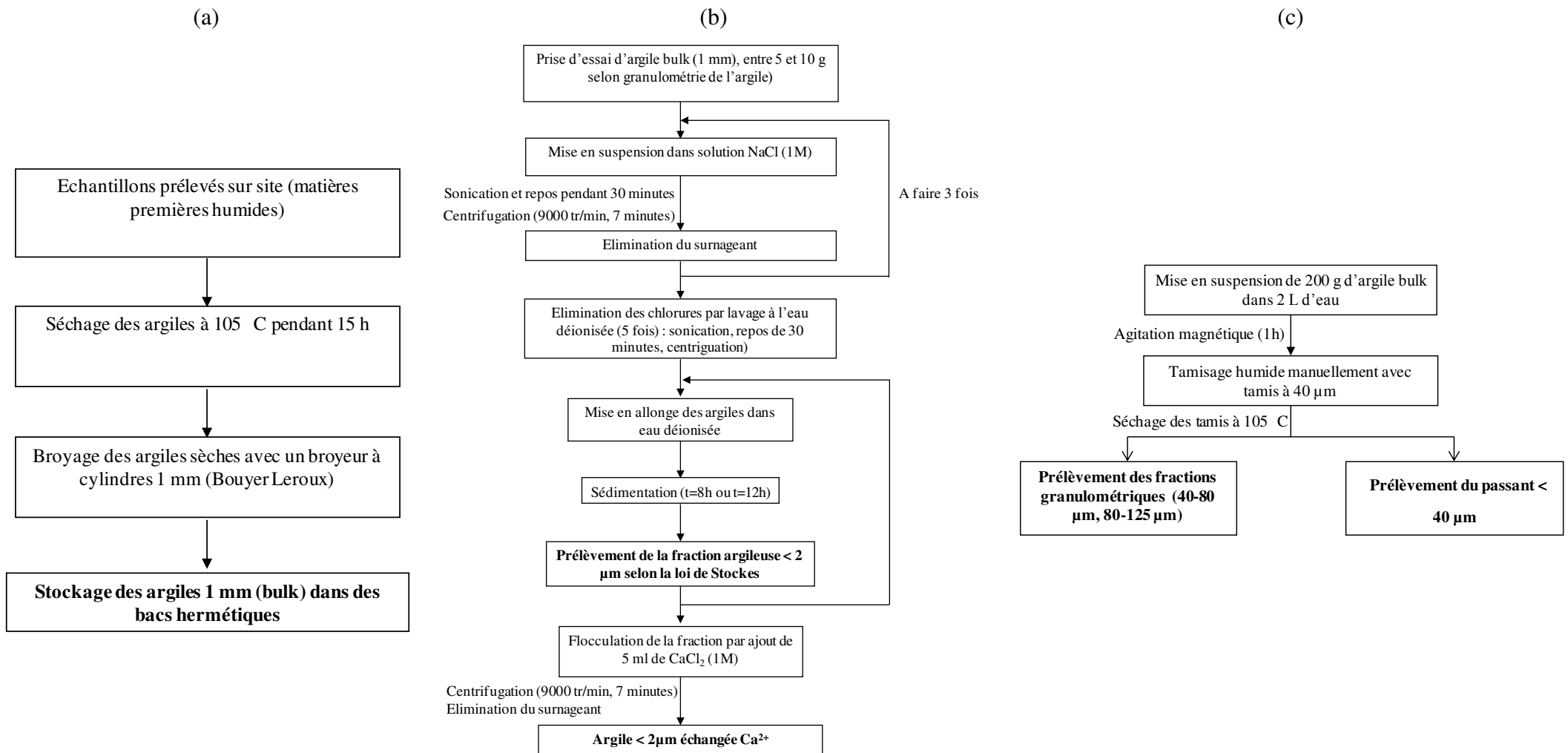


Figure 2. Protocoles expérimentaux de préparation des matières premières pour les analyses (a) du bulk, (b) de la fraction argileuse < 2 µm et (c) des fractions granulométriques < 40 µm, 40-80 µm et 80-125 µm définies lors de l'étude

Tableau 2. Caractéristiques des solutions de silicate (M = Na et/ou K ; a = C, commercial et L, laboratoire)

Solution	Si/M (théorique) (M = Na et/ou K)	H ₂ O (% massique)	Nomenclature (a = C/L)	Masse volumique (g/cm ³)
Silicate de potassium	0,58	65	${}_{a}^{0,58}\text{SiK}_K$	1,35 (C) 1,31 (L)
	0,51	55	${}_{a}^{0,51}\text{SiK}_K$	1,56 (C) 1,43 (L)
Silicate de sodium	0,72	56	${}_{a}^{0,72}\text{SiNa}_{Na}$	1,51 (C) 1,51 (L)
Silicate mixte	0,58	68	${}_{a}^{0,58}\text{SiK}_{Na}$	1,34 (C) 1,32 (L)
	0,51	56	${}_{a}^{0,51}\text{SiK}_{Na}$	1,56 (C) 1,45 (L)
	0,72	53	${}_{a}^{0,72}\text{SiNa}_K$	1,52 (C) 1,44 (L)

b. Précurseurs solides

Pour la synthèse des liants et des billes géopolymères, quatre types de matières premières aluminosilicatées ainsi que quatre types d'ajouts ont été employés. Les données associées sont détaillées dans le **Tableau 3**.

Différents mélanges réactifs (de liants géopolymères denses et poreux, pour les billes) ont été réalisés et les protocoles associés sont présentés dans la **Figure 3 (a, b)**.

Dans le but d'étudier la faisabilité de mise en œuvre des liants géopolymères à partir d'un mélange argileux de fabrication de briques en terre cuite, des mélanges réactifs à base de mélanges briques à différentes températures sont réalisés (Br, Bc et Pr) (**Figure 3a**). Br correspond au mélange de fabrication issu directement de l'usine de fabrication (et donc broyé à 1 mm) tandis que Bc est ce même mélange issue d'une calcination à l'aide d'un four électrique traditionnel (5°C/ min jusqu'à 750 °C pendant 5h). Pour déterminer l'influence de calcium dans ce mélange Br, de la calcite synthétique est ajoutée à Br, et est ensuite calcinée à 750 °C.

Tableau 3. Caractéristiques des matières premières solides pour la synthèse des solutions de silicate, des liants et billes géopolymères (m, pourcentage massique)

	Nom	Fournisseur	Caractéristique	D ₅₀ (µm)	Si/Al
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	Pureté : 97,0 %	0,2	
Hydroxyde de potassium	KOH		Pureté : 85,2 %		
Silice amorphe	Cabosil M5		Pureté : 99,9 %		
Métakaolin	M-1000 (M1)	Imerys	SiO ₂ : 55,0 % _m Al ₂ O ₃ : 40,0 % _m	5,3	1,17
	M-1200 (M2)	Imerys	SiO ₂ : 55,0 % _m Al ₂ O ₃ : 39,0 % _m	8,0	1,19
	Argeco rose (M5)	Argeco	SiO ₂ : 59,9 % _m Al ₂ O ₃ : 35,3 % _m	21,0	1,44
Argiles brutes et calcinées	Mélanges de fabrication (Br)	Bouyer – Leroux	SiO ₂ : 66,0 % _m Al ₂ O ₃ : 16,0 % _m	18,0	3,4
	Mélanges de fabrication calcinée (Bc)		Fe ₂ O ₃ : 7,0 % _m CaO : 2,0 % _m K ₂ O : 2,0 % _m	21,0	
	Poudre de rectification (Pr)		7,0		
	Mélange de fabrication calcinée et modifiée (Bc _{Ca})	Bouyer-Leroux	SiO ₂ : 66,0 % _m Al ₂ O ₃ : 16,0 % _m Fe ₂ O ₃ : 7,0 % _m CaO : 4,0 % _m K ₂ O : 2,0 % _m	21,0	3,4
Additifs	Carbonate de calcium CaCO ₃ (Ca)	Ceradel	Pureté 99,9 %		
	Dolomite (Dol)		CaCO ₃ : 50 % _m MgCO ₃ : 50 % _m		
	Chamotte (Cha)		SiO ₂ : 40,0 % _m Al ₂ O ₃ : 60,0 % _m		
Agent porogène	Fumée de silice (SF)	Ferropem	SiO ₂ : 97,2 % _m Si : 0,39 % _m		

La poudre de rectification Pr est la matière première issue de l'étape de rectification des briques en terre cuite dans l'usine et correspond au mélange de fabrication qui a été calciné à une température maximale de 960 °C. Comme le décrit la **Figure 3a**, les matières premières sèches sont dissoutes dans les solutions de silicate (préparées au laboratoire ou commerciales) à l'aide d'une agitation avec un malaxeur pendant 5 minutes. Le mélange réactif est par la suite coulé dans des pots en polystyrène (H = 70 mm et Ø = 35 mm) puis placé à l'étuve à 70 °C pendant 24 h pour accélérer les réactions de polycondensation.

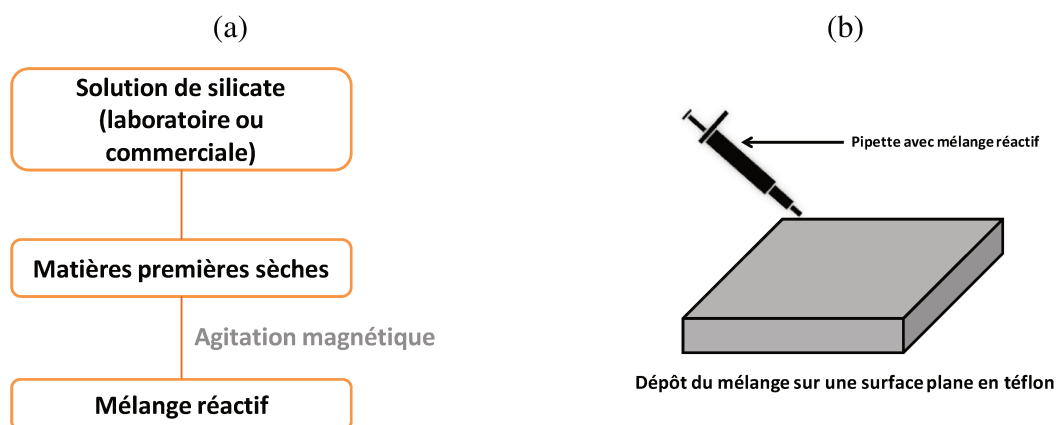


Figure 3. Protocole de synthèse (a) des mélanges réactifs pour les liants géopolymères et (b) des billes géopolymères

Pour l'étude des matériaux poreux, l'ajout de fumée de silice (SF) et de renforts de type dolomie, carbonate de calcium, métakaolin est réalisé simultanément à l'ajout du mélange brique dans les solutions de silicate commerciales. Ensuite, le mélange est déposé à l'aide d'une pipette sur une plaque en téflon puis placé à l'étuve à 70 °C pendant 24 h, comme le présente la **Figure 3b**.

III. NOMENCLATURES

Plusieurs nomenclatures ont été utilisées pour désigner à la fois les argiles étudiées, les solutions de silicate ainsi que les liants et billes géopolymères. Les nomenclatures sont reportées dans le **Tableau 4**.

Tableau 4. Nomenclature des différents échantillons

Echantillonnage	Nomenclature
Argiles	Nc_w
Solutions de silicate	${}^a_bSiM_{M'}$
Liants géopolymères	$({}^a_bSiM_{M'})A$
Billes géopolymères	${}^{FDS}Si_{Na}^{0,6}B_xC_y$

Les différents paramètres sont :

- « N », le type d'argile étudié (N = LS, LT, SC, BRI, SM ou encore Br, Bc et Pr),
- « c », le numéro d'échantillonnage des argiles (avec c = [1-18] pour certaines carrières),
- « w », la fraction granulométrique étudiée (w = bulk, < 2 µm, 2-5 µm, 40-80 µm, < 40 µm ou 80-125 µm),
- « a », le rapport molaire Si/M final de la solution de silicate commerciale ou laboratoire,

- « **b** », le type de préparation de la solution de silicate (b = C pour commercial et L pour laboratoire),
- « **SiM** », avec M le cation initiale de la solution commerciale utilisée (M = Na ou K)
- « **M'** », le cation inséré dans la solution par les pastilles d'hydroxyde alcalins (M = Na ou K),
- « **A** », la source initiale de matières premières aluminosilicatée (X = Br, Bc, BcCa),
- « **B** » et « **C** », les types de matières sèches (aluminosilicates et/ou additifs) employés dans la formulation des billes géopolymères
- « **x** » et « **y** », les pourcentages massiques respectivement des matières sèches B et C par rapport au taux de solution

IV. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

1. Caractérisations physico-chimiques

a. Analyse de la distribution en taille des particules

Les analyses granulométriques ont permis d'évaluer la distribution en taille des particules dans un échantillon. La granulométrie par tamisage est la technique la plus simple à mettre en œuvre et la moins coûteuse. Ces mesures de granulométrie par tamisage sont réalisées à l'aide de tamis de différentes tailles (40, 80, 125, 250, 500 μm et 1 mm), en voie liquide, avec au préalable une étape de déliantage. Une masse de 200 g d'argile est mélangée à un volume de 2 L d'eau chaude par un agitateur de 50 W pendant une heure. Ensuite, à l'aide d'une table vibrante, le mélange est versé sur la colonne de tamis et la limpidité de l'eau est vérifiée après chaque tamis. Puis, les tamis sont mis à l'étuve à 110 °C pendant 14 heures. L'essai permet d'évaluer les différents taux de fractions granulométriques et le dégraissant (fraction massique supérieure à 40 μm) de l'argile. Ce dernier critère, défini selon **l'équation 2**, est primordial dans la réalisation des mélanges d'argile pour la fabrication des briques cuites.

$$\% \text{ dégraissant} = \frac{\text{masse refus sec} > 40 \mu\text{m}}{\text{masse prise essai humide}} \times \frac{H - 100}{100} \times 100 \text{ (Equation 2),}$$

avec H, humidité de l'argile

Cette caractéristique est très importante par la suite pour la détermination de la composition du mélange de fabrication. La partie inférieure à 40 μm est ensuite analysée au laboratoire par un granulomètre laser (en voie liquide), de type MALVERN (UK) (Modèle : Mastersizer MMS ; Année : 1996 ; Lentille : 300RF ; Plage granulométrique : 0,05-880 μm).

b. Mesure de la valeur de pH

La mesure de la valeur de pH d'une argile est déterminée selon la norme NF ISO ISO 10390 : Qualité du sol – détermination du pH [1]. La méthode instrumentale consiste à

réaliser une suspension de sol dilué à 1 : 5 (v/v) dans de l'eau osmosée. Les argiles en solution ont tendance à sédimenter rapidement : la suspension est alors mise en agitation pendant trente minutes avant la mesure. Cette technique permet (i) d'éviter une modification structurale, qui pourrait être obtenue avec l'utilisation d'un bain à ultrasons et (ii) d'avoir une solution en équilibre avec le solide.

Pour suivre l'évolution de la valeur de pH au cours de la réaction de géopolymérisation, les échantillons sous forme de mélange réactif sont placés dans des tubes ($\varnothing = 35$ mm et H = 70 mm) et recouverts d'eau en conservant un rapport de masse constant pour chaque mesure ($m_{\text{géopolymère}}/m_{\text{eau}} = 0,12$). L'électrode est ensuite placée dans l'eau et la valeur de pH est relevée après 3 minutes. Les mesures des valeurs de pH sont réalisées avec l'appareil Schott Instrument Lab860 à 25 °C (équipé d'une électrode pour pH basique pour suivre l'évolution des mélanges réactifs).

c. Mesure de la valeur de surface spécifique

La surface spécifique d'une poudre représente la dimension totale de sa surface réelle rapportée à sa masse [2]. La méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller) consiste à déterminer le volume d'azote nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. A partir de la quantité d'adsorbat, de la dimension des molécules adsorbées et de leur possibilité d'arrangement, la surface du solide responsable de l'adsorption est évaluée en utilisant le modèle de calcul dit de BET.

Les mesures de surface ont été obtenues avec un appareil Micrometrics de type Flow Sorb II 2300. Le gaz utilisé est l'azote et les mesures seront effectuées à 77 °K. Les cellules ont d'abord été pesées à vide. Les échantillons sont ensuite placés dans ces cellules. Avant chaque mesure, ils sont dégazés afin d'éliminer les molécules d'eau à la surface. Après dégazage à 250 °C pendant 24 h, ces cellules sont plongées dans l'azote liquide.

d. Mesure de la capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) représente la quantité maximale d'ions susceptible d'être échangée sur un solide en présence d'un excès d'ions en solution [3], c'est à dire la charge nécessaire pour atteindre l'électroneutralité de l'échantillon.

La méthode de détermination de la capacité d'échange cationique est décrite dans **NF X 31-130** : Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et cations extractibles [4]. La théorie est détaillée en **Annexe II.A**. Pour cette technique, la prise d'essai de l'échantillon d'argile (bulk) est d'une masse de 5 g auquel un volume de 50 mL de solution de chlorure de cobaltihexamine ($\text{Co}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$) a été ajouté : la solution est agitée pendant une heure, puis filtrée. Le cobalt restant dans le filtrat est dosée par spectroscopie visible. La valeur de CEC

correspond à la valeur de cobalt ajouté initialement moins la valeur de cobalt restant dans le filtrat. Elle est mesurée en $\text{m}\ddot{\text{e}}\text{q}.100\text{g}^{-1}$ ou $\text{cmol}_{(+)}.\text{kg}^{-1}$.

e. Demande en eau (valeur de mouillabilité)

La demande en eau d'une poudre (exprimée en $\mu\text{L}/\text{g}$) correspond au volume d'eau qui peut être adsorbé par un gramme de poudre jusqu'à saturation. A cet équilibre, l'ensemble peut être représenté comme une association de particules dont les porosités intrinsèques et interparticulaires sont comblées par le liquide. Cette grandeur dépend directement de la granulométrie, de la surface spécifique et de la morphologie des particules composant la poudre. Elle permet ainsi de caractériser la réactivité de la poudre vis-à-vis du liquide utilisé.

L'évaluation de cette valeur de demande en eau est effectuée selon la procédure suivante : un gramme d'argile est pesé puis déposé sur une lame de verre. A l'aide d'une micropipette, l'eau osmosée est ajoutée à la poudre microlitre par microlitre jusqu'à saturation visuelle de l'argile.

f. Mesure de la masse volumique

L'usage d'un pycnomètre à hélium est préconisé pour déterminer la masse volumique d'un corps. La méthode consiste à remplir toute la porosité interne et externe en faisant pénétrer un fluide (ici l'hélium), à l'intérieur de la couche de particules.

Les mesures de masse volumique apparente pour les argiles sont réalisées avec un pycnomètre à hélium de type Micrometrics Accupyc 1330. La cellule de mesure à utiliser possède un volume de $1,3332 \text{ cm}^3$. Le résultat pour chaque poudre à analyser est obtenu à partir de cinq mesures de masse volumique sur une même poudre.

g. Analyse chimique par fluorescence X

La spectrométrie à fluorescence X (XRF) permet l'identification et la quantification des éléments atomiques. Le principe de la technique est basé sur l'interaction rayonnement-matière. Un faisceau X est bombardé sur l'échantillon, ainsi la matière réémet de l'énergie sous forme, entre autres, de rayons X : c'est la fluorescence X. Le spectre en énergie (eV) émis est alors caractéristique de la composition de l'échantillon.

Pour réaliser l'analyse chimique par fluorescence X, la détermination de la quantité d'eau dans l'échantillon est réalisée par une mesure de perte au feu (perte de masse après un cycle de calcination à $1050 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 h). Ensuite, les échantillons sous forme de poudre sont au préalable broyés puis tamisés à $63 \mu\text{m}$ pour éviter des infondus dans la suite de la préparation. Puis, un mélange composé d'une masse de 1,5 g d'échantillon, de 9 g de borate de lithium anhydre ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) et de 250 μL de bromure de lithium est porté à température afin d'obtenir

une perle de verre. Cette perle est alors analysée par un analyseur chimique par fluorescence X, avec l'appareil S4 Explorer de Bruker.

2. Caractérisations structurales

a. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est basée sur le phénomène d'absorption qui se produit lorsqu'un rayonnement infrarouge traverse le matériau à étudier. Celui-ci est alors absorbé sélectivement, en fonction des vibrations excitées dans l'échantillon. En effet, chaque molécule ou groupement constituant le matériau possède des niveaux de vibrations correspondant à des énergies précises. Lorsque la molécule est excitée à son énergie de vibration propre, elle absorbe l'énergie incidente, permettant ainsi l'étude des différentes liaisons présentes dans le matériau. Cette technique permet d'identifier les différents composés et les différentes interactions chimiques dans le matériau. Les solutions de silicate ainsi que les matériaux géopolymères vont induire un grand nombre de liaisons possibles telles que Si-O-Al, Si-O, Si-O-M, O-Si-O, possédant chacune différent mode vibrationnel. Il est également possible de déterminer les liaisons dues notamment à la présence de cations $\text{Fe}^{2,3+}$, Ca^{2+} , Mg^{2+} , au niveau des bandes associées aux groupes hydroxyles OH des différentes argiles (voir tableau récapitulatif des contributions en **Annexe II-B**, à partir de [5, 6, 7, 8, 9, 10]). Les mesures par spectroscopie infrarouge ont été réalisées sur un appareil ThermoFischer Scientific Nicolet 380 selon différents modes.

Pour l'analyse des matériaux argileux, celle-ci est réalisée en mode transmission, des pastilles ($\varnothing = 13 \text{ mm}$) sont réalisées par pressage uniaxial à 150 kp/cm^2 à partir d'un mélange contenant une masse de 150 mg de KBr et de 1 mg de produit à analyser (matière séchée à $105 \text{ }^\circ\text{C}$) (**Figure 4a**). Les acquisitions sont réalisées entre 4000 et 500 cm^{-1} , le nombre de scans est de 64 et la résolution de 4 cm^{-1} . Le logiciel OMNIC (Nicolet Instrument) est utilisé pour l'acquisition et le traitement des données. Le dioxyde de carbone de l'air produisant des perturbations du signal entre 2400 et 2280 cm^{-1} , une ligne droite est substituée à cette portion du spectre afin d'éliminer ce bruit de fond. Une correction automatique de la ligne de base et une normalisation des spectres sont de plus effectuées afin de permettre la comparaison des différents résultats.

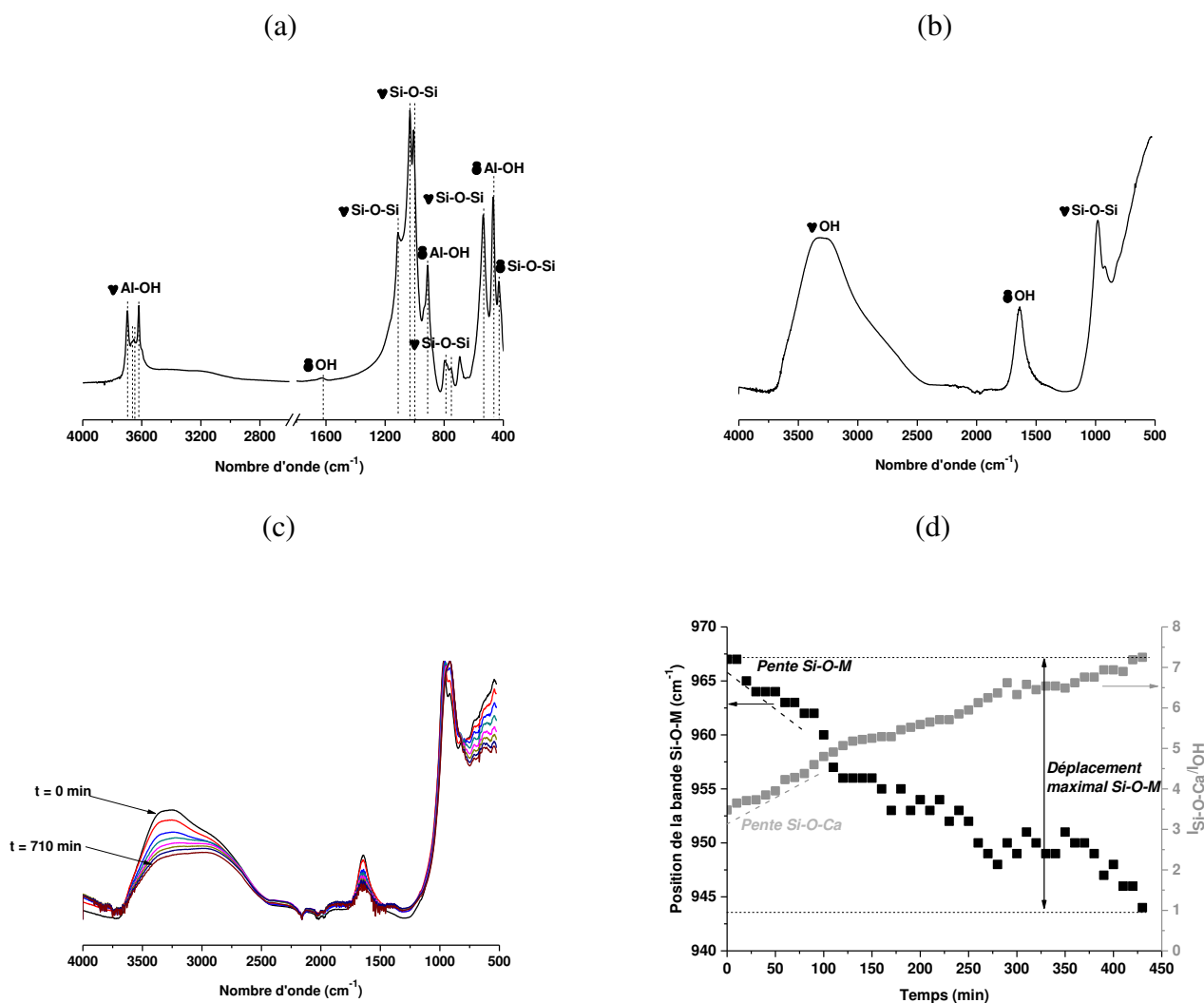


Figure 4. Spectres IRTF de (a) l'argile LS4_{bulk}, (b) la solution de silicate ^{0,58}C_{Si}K_K, (c) suivi de la formation du mélange réactif (^{0,51}C_{Si}K_K)Bc_{ref+0,67} et (d) évolution de la position de la bande Si-O-M et du rapport des intensités I_{Si-O-Ca}/I_{OH} en fonction du temps

Concernant l'étude des solutions, celles-ci sont analysées par des mesures ponctuelles en mode ATR, en déposant quelques gouttes de solution sur le diamant (**Figure 4b**). Puis des analyses in situ, au cours du temps, lors de la formation des liants sont réalisées en déposant quelques gouttes du mélange réactif sur le diamant (**Figure 4c**). Les acquisitions se déroulent toutes les 10 minutes pendant 13 heures. L'évolution des liaisons au sein du matériau est ainsi décrite par la superposition des 72 spectres. Après le traitement des spectres, l'évolution de la position de la bande Si-O-M (avec M = Si ou Al) est tracée au cours du temps, traduisant la substitution des liaisons Si-O-Si par des liaisons Si-O-Al. La pente de la courbe durant les premières minutes de la réaction traduit la cinétique de substitution de ces liaisons. De plus,

l'évolution de l'intensité des liaisons Si-O-Ca peut être tracée pour des matériaux constitués par des impuretés de calcium, traduisant la réaction entre le silicate et le calcium (**Figure 4d**).

b. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman permet de caractériser le matériau à partir de son interaction avec une source excitatrice monochromatique de type laser. L'appareil utilisé est un spectromètre Raman Horiba Jobin Yvon T64000.

L'analyse des solutions de silicate est réalisée à l'aide d'un montage spécifique pour les liquides avec un réseau triple 1800. Les acquisitions sont effectuées entre 300 et 1400 cm^{-1} . Le temps d'acquisition est de 60 accumulations de 15 secondes sur chaque domaine spectral et la puissance de sortie du laser est de 300 mW (30 mW sur l'échantillon). Les spectres obtenus sont traités puis décomposés à l'aide du logiciel Wire (Renishaw) (**Figure 5**). Un tableau récapitulatif des contributions pour les solutions de silicate, à partir de la littérature [11, 12, 13, 14, 15, 16] est détaillé en **Annexe II-C**.

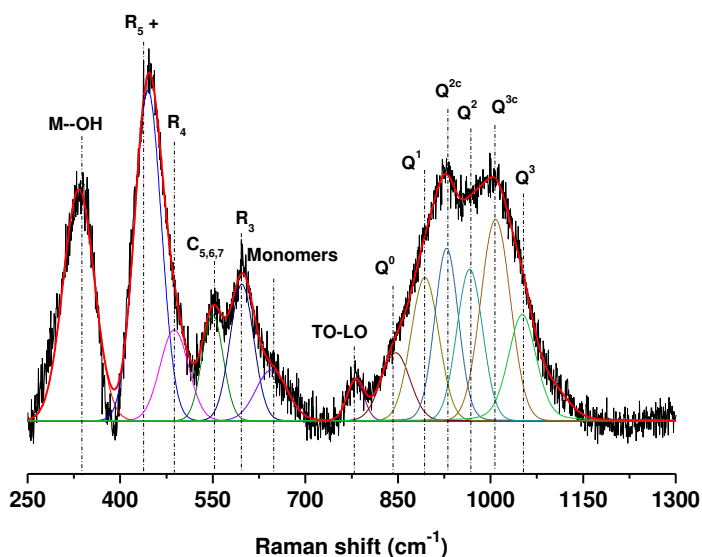


Figure 5. Exemple de décomposition de spectre Raman obtenue pour la solution ${}^{0,72}\text{C}\text{SiNaNa}$

c. Spectroscopie ultraviolet – visible (UV-Vis)

La spectroscopie ultraviolet - visible est une technique basée sur l'interaction d'un rayonnement UV avec la matière. La spectroscopie ultraviolet – visible est basée sur l'interaction d'un rayonnement de photons, dont les longueurs d'onde sont comprises dans le domaine UV (100 – 400 nm), Visible (400 – 800 nm) et proche infrarouge (800 – 1400 nm), avec de la matière. Les échantillons soumis à ces longueurs d'onde sont caractérisés par des transitions électroniques spontanées et caractéristiques des ions présents. Les électrons de

valence sont alors excités par ces rayonnements électromagnétiques. Cette technique permet à la fois de déterminer qualitativement la présence des ions de différents degrés d'oxydations tels que le fer II ou encore le fer III, mais aussi de déterminer leur environnement au sein de la matière. Dans l'étude des minéraux opaques, tels que les oxydes de fer, l'étude des spectres en mode réflexion est le plus classiquement utilisée. Des spectres de réflexion diffuse sont alors obtenus (**Figure 6a**), et renseignent sur les coefficients de diffusion et d'absorption des échantillons. Ces paramètres sont le plus souvent étudiés au travers de la fonction de Kubelka Munk [17,18], définie par l'**équation 3** (ou encore appelée fonction de rémission) (**Figure 6b**) ou au travers de la dérivée seconde de celle-ci (**Figure 6c**), R représentant la réflexion.

$$f(R) = \frac{(1 - R)^2}{2R} \text{ (Equation 3)}$$

L'acquisition des spectres de réflexion diffuse est réalisée entre 200 – 2500 nm⁻¹, avec un pas de 5 nm et un temps d'acquisition par pas de 0,5 seconde. Les spectres de réflexion diffuse obtenus sont traités sous le logiciel Origin V8. Pour tracer la dérivée seconde de la fonction de rémission, celle-ci est lissée avec la méthode Adjacent Averaging (5 points), puis la fonction dérivée de degré 2 du logiciel est utilisée. Les contributions observées pour les oxydes de fer les plus communément observés dans les sols sont détaillées en **Annexe II-D**.

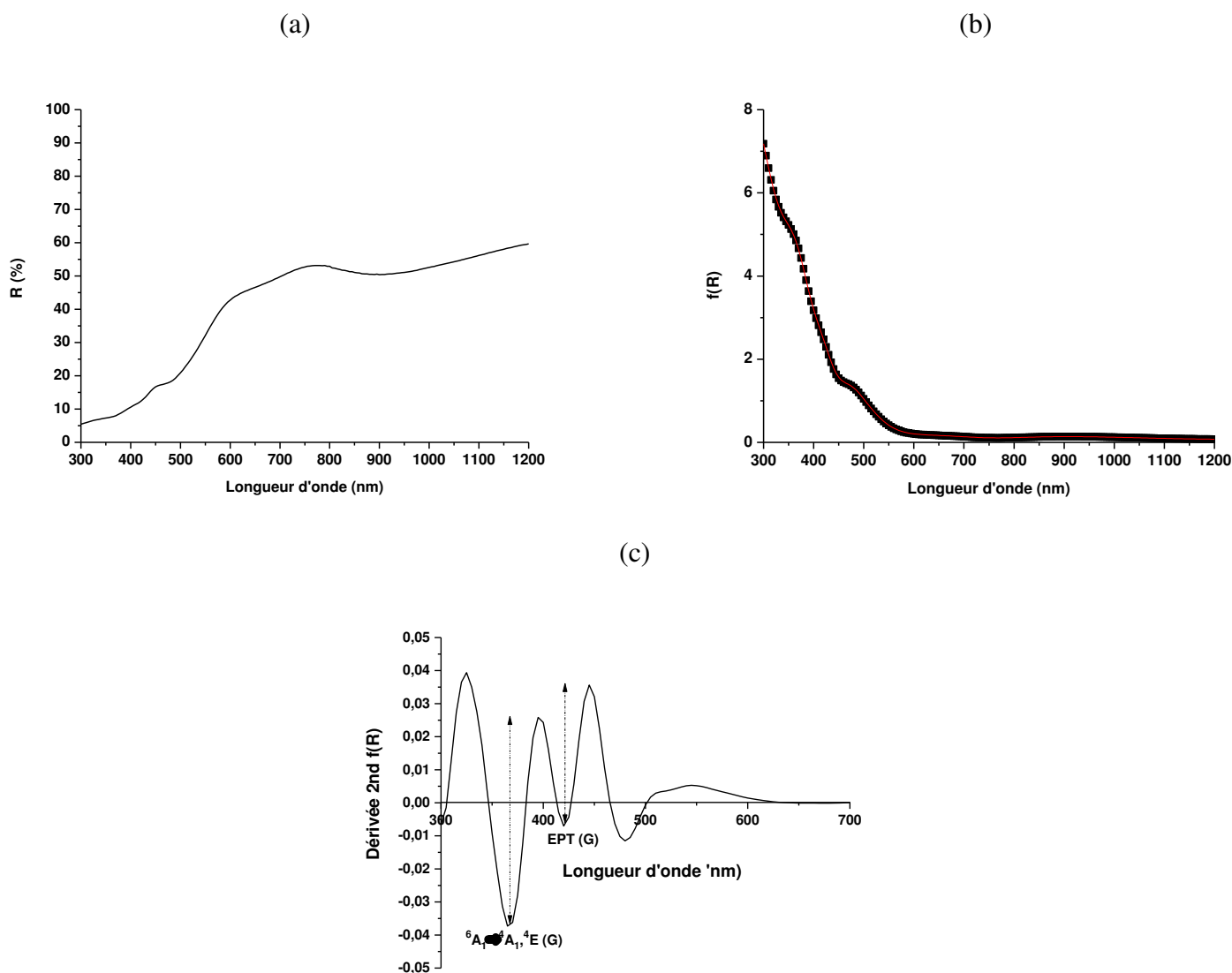


Figure 6. (a) Spectre de réflexion diffuse, (b) fonction de Kubella Munk $f(R)$ et (c) dérivée seconde de $f(R)$ pour une argile LS3 (EPT – Transition de pair électronique, G – Goethite)

d. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie par résonance magnétique nucléaire permet de caractériser les molécules ou les espèces chimiques possédant un ou plusieurs noyaux magnétiques de spin nucléaire non nul (rapport gyromagnétique non nul). L'analyse des spectres de RMN renseigne sur l'environnement électronique du noyau (sphère de coordinence). Dans le cas des différents échantillons argileux, les environnements de l'aluminium (${}^{27}\text{Al}$) ont été étudiés. La **Figure 7 (a, b)** présente un exemple de décomposition du spectre RMN d'une argile.

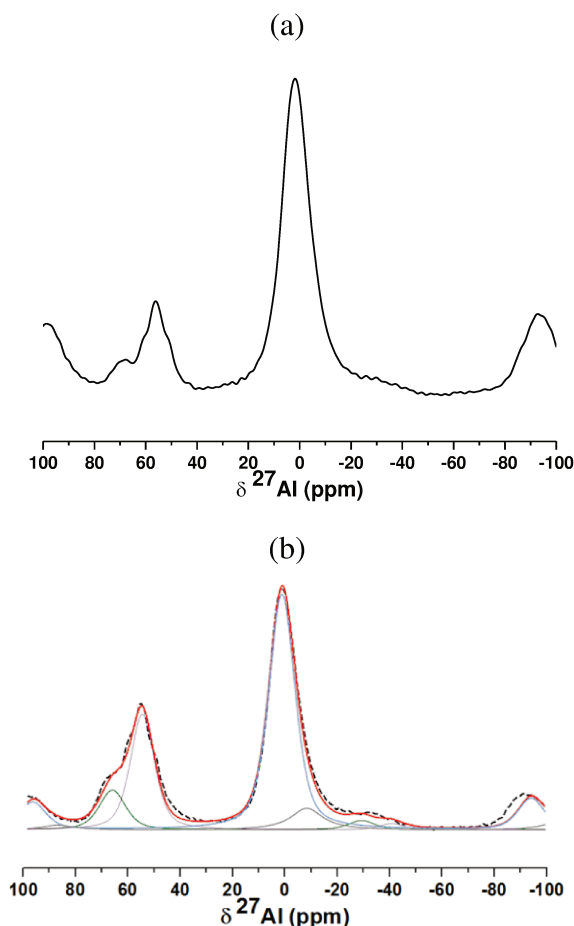


Figure 7. (a) Spectres RMN ^{27}Al pour un échantillon argileux LS₁₂(+) et (b) exemple de déconvolution avec — spectre déconvolué, -- spectre brut

Les mesures de RMN sont réalisées à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker AVANCE-400 de l'ICMM à Madrid. Les principales caractéristiques des noyaux ^{27}Al sont notamment un spin = 5/2, un moment quadripolaire Q de $0,15 \cdot 10^{-28} \text{ m}^2$ avec une fréquence de résonance sous 9,7 T de 104,26 MHz. Les minéraux argileux ont été analysés par RMN-MAS haute résolution à température ambiante avec une sonde MAS tournant à 10 kHz. Afin d'enregistrer les transitions centrales de l'aluminium ($I = 5/2$), une impulsion de $1,5 \mu\text{s}$ lui a été appliquée et un filtre à 1 MHz. Pour l'ensemble des échantillons, les spectres obtenus en RMN ont été traités et décomposés à l'aide du logiciel Winfit (Bruker).

e. Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage est une technique de caractérisation de surface permettant des observations jusqu'à l'échelle de quelques nanomètres en fonction de l'appareillage. Le principe est basé sur l'interaction rayonnement-matière. L'échantillon soumis à un faisceau électronique émet des électrons secondaires et rétrodiffusés, et l'analyse

de ces électrons permet la reconstitution de l'image de l'objet en contraste morphologique ou chimique respectivement. La microstructure des matières premières est aussi observée.

Les observations sont réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage Jeol 300 IL équipé d'une sonde EDS, avec une tension d'accélération de 20 keV. Les échantillons sont métallisés au préalable à l'or/palladium (Au/Pd) ou au platine (Pt) et fixés sur un porte échantillon à l'aide de pastille en carbone. L'intérêt de la métallisation réside dans la diminution de l'accumulation de charges à la surface de l'échantillon. La profondeur de pénétration du faisceau est alors diminuée, conduisant à une meilleure qualité de l'image. Des analyses chimiques EDX (Energie Dispersive X-Ray) ont été réalisées pour identifier les éléments chimiques présents dans les échantillons tels que le silicium ($K\alpha = 1,739$ eV), l'aluminium ($K\alpha = 1,486$ eV), le potassium ($K\alpha = 3,312$ eV) ou encore le fer ($K\alpha = 6,4$ eV).

f. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondée sur l'interaction entre des rayons X de longueur d'onde λ et la matière [19]. Cette technique permet alors d'identifier les phases cristallines, de calculer leur degré de cristallinité et de déterminer les paramètres de maille associés. Lorsque la longueur d'onde d'un rayonnement incident est du même ordre de grandeur que les distances inter-réticulaires (d) d'un cristal ou d'une poudre, il y a une interaction rayonnement-matière suivant la relation de Bragg (**équation 4**) :

$$2d_{hkl}\sin\theta = \lambda \text{ (Equation 4)}$$

Les diffractogrammes des différentes argiles ont été obtenus sur un appareil Brucker-AXS D8 de type Debye-Scherrer munis d'un passeur automatique, en utilisant la radiation Cu $K\alpha$ ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056$ Å). Deux types de préparation des échantillons ont été réalisés. Les diffractogrammes obtenus sur des poudres permettent l'identification des différentes phases minérales présentes dans l'échantillon (**Figure 8a**). La gamme d'analyse est comprise entre 2,5 et 65 ° avec un pas de 0,015° et un temps d'acquisition variant de 0,3 à 2 s.

Les diffractogrammes obtenus par lames orientées (**Figure 8b**) permettent d'orienter de manière préférentielle les argiles minéralogiques lamellaires selon l'axe cristallographique (00 ℓ). En orientant ces argiles, l'intensité des réflexions (00 ℓ) est exacerbée au détriment des plans (hk). Cette orientation est l'une des seules méthodes permettant d'identifier les minéraux argileux dans l'échantillon. La technique de préparation de la lame de verre est réalisée par la technique du dépôt goutte, qui permet un dépôt homogène, avec une bonne orientation préférentielle.

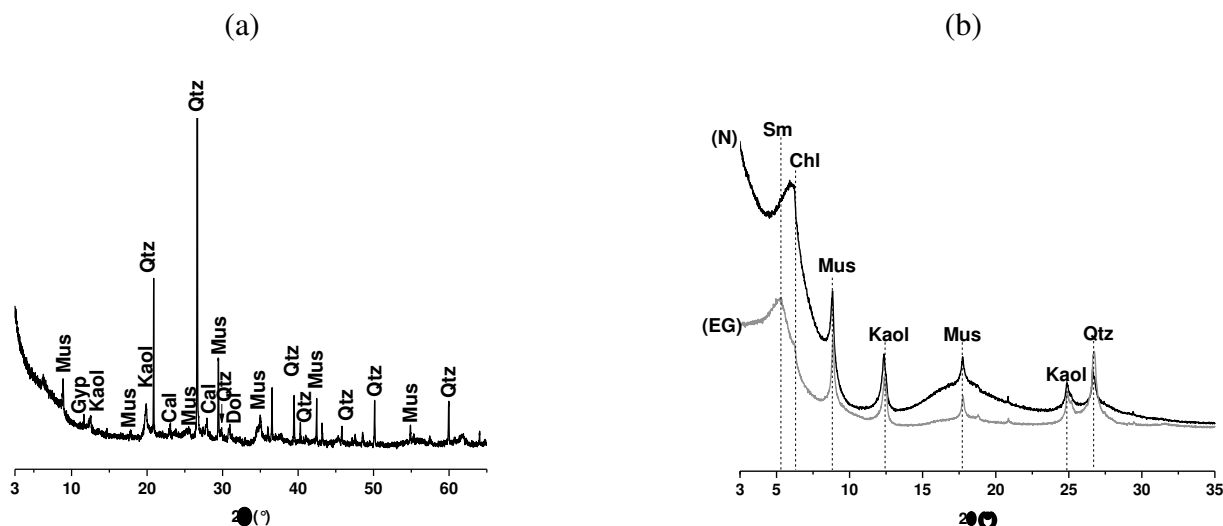


Figure 8. *Diffractogrammes de l'argile (a) BRI_{bulk} , en mode poudre et (b) $BRI_{<2\mu m}$ en lame orientée avec (N) : Naturel et (EG) : traité à l'éthylène glycol (Mus : Muscovite (01-082-3725), Qtz : Quartz (04-008-8228), Kaol : Kaolinite (00-005-0143), Chl : Chlorite (00-013-0003), Cal : Calcite (01-081-2027), Dol : Dolomite (01-075-1759), Gyp : Gypse (00-003-0044)*

Les argiles de granulométrie $< 2 \mu m$ et $< 40 \mu m$ sont dispersées dans de l'eau osmosée puis passées à la sonotrode pendant 1 minute. Ensuite, quelques gouttes sont déposées sur la lame de verre et sont séchées à l'air, à température ambiante, pendant une nuit avant l'analyse. L'étude des lames orientées est effectuée à partir de la lame séchée à l'air permettant d'obtenir le diffractogramme de référence (N) (**Figure 8b**). Ensuite, un traitement à l'éthylène glycol (EG) est effectué (**Figure 8b**) afin de mettre en évidence la présence de phases ou de feuilletts gonflants (par exemple, cas des smectites). La gamme d'analyse est comprise entre $2,5$ et 35° avec un pas de $0,015^\circ$ et un temps d'acquisition variant de $0,3$ à 2 s.

3. Caractérisations en température

a. Analyse thermique différentielle et thermogravimétrie

Ce type d'analyse permet de déterminer l'évolution thermique d'un échantillon en fonction de la température. L'analyse thermique différentielle (ATD), couplée à l'analyse thermogravimétrie (ATG) met en évidence les changements d'états physicochimiques des composés soumis à des variations de température. Ces changements se manifestent par des phénomènes exothermiques ou endothermiques. L'analyse thermique différentielle mesure l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et un corps témoin inerte, mettant ainsi en évidence les différents phénomènes thermiques. Le couplage avec l'analyse

thermogravimétrie, mesurant les pertes de masse en fonction de la température, permet de déterminer la contribution des différents pics (Figure 9 a, b, c, d).

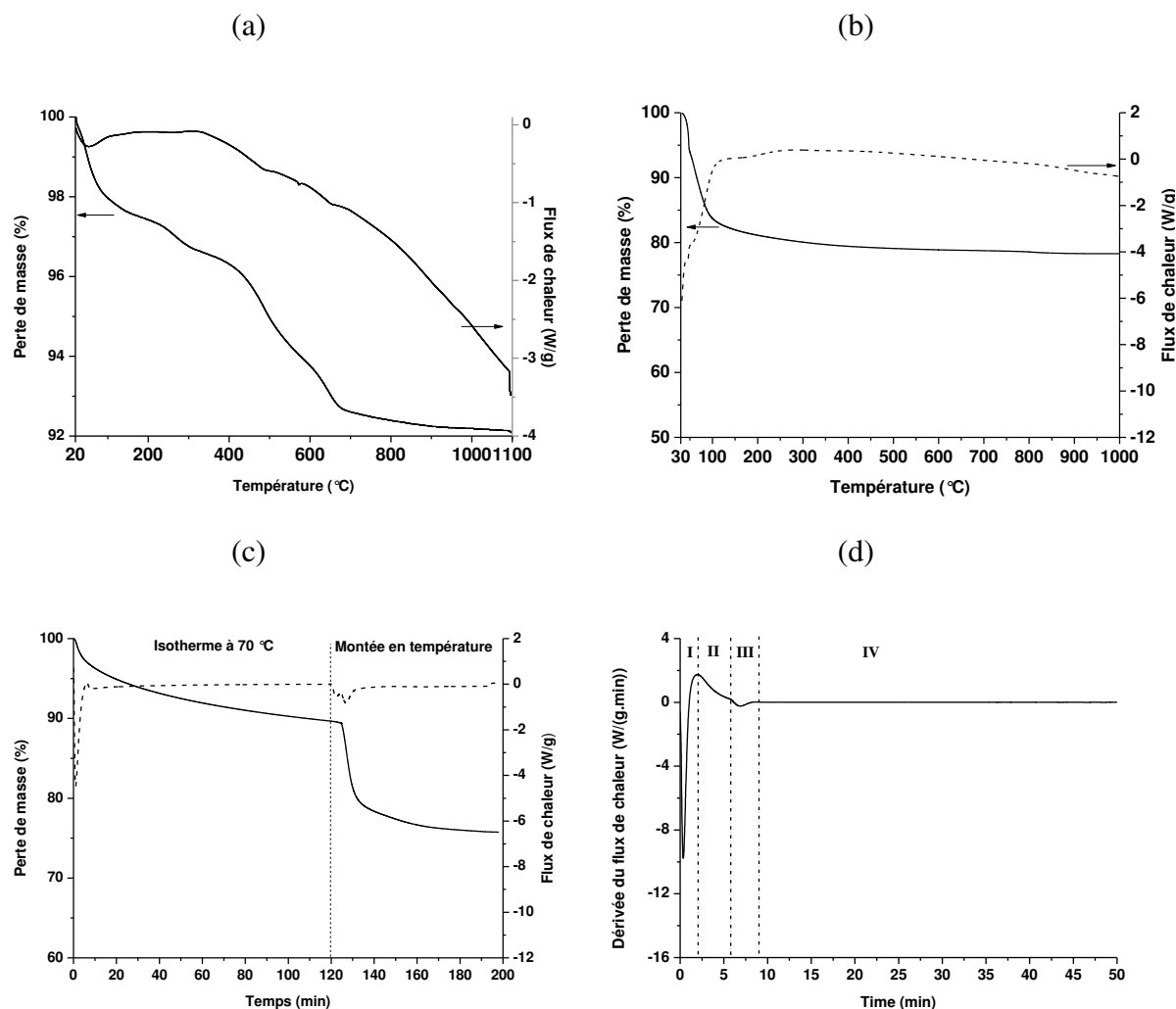


Figure 9. Courbes ATD-ATG du (a) matériau argileux Br, (b) matériau consolidé $^{0,51}\text{C}(\text{SiK}_K)\text{BC}_{\text{ref}+0,67}$, (c) durant la formation à 70 °C du matériau $^{0,51}\text{C}(\text{SiK}_K)\text{BC}_{\text{ref}+0,67}$ et (d) détermination des différentes zones lors de la formation du matériau

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques permettent d’obtenir des informations sur la minéralogie, la perte au feu et les différentes décompositions associées aux variations de température. Les analyses sont réalisées sur un appareil SDT Q600 (TA Instruments), sous atmosphère naturelle (sous un flux d’air de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$), entre 30 °C et 1100 °C pour les argiles et dans des creusets en platines (environ 10 mg d’échantillon). Les différentes rampes de montée en température utilisées sont entre 5 et 20 °C/min. Les données sont ensuite traitées à partir du logiciel TA Universal Analysis. Les valeurs de perte de masse

associées aux différents phénomènes de déshydroxylation de la kaolinite (entre 400 et 700 °C) ou encore des hydroxyles de fer (entre 200 et 350 °C) sont relevées (**Figure 9a**).

L'étude de la dérivée de perte de masse donne des informations sur les températures de transformations thermiques. Les matériaux géopolymères consolidés, préalablement broyés à l'aide d'un mortier en agate (environ 20 mg), (**Figure 9b**) sont analysés selon une rampe de 10 °C/min jusqu'à 1100 °C. Afin d'étudier la formation des liants géopolymères au cours du temps ainsi que le comportement en température après consolidation, des analyses sont effectuées selon le cycle suivant : palier de 120 minutes à 70 °C suivi d'une montée à 800 °C à une vitesse de 10 °C/min (**Figure 9c**). A l'aide de la dérivée du flux de chaleur en fonction du temps, quatre zones correspondant à quatre phénomènes endothermiques sont déterminées (**Figure 9d**) la zone 1 correspond à la réorganisation des espèces, la zone 2 est attribuée à la dissolution de métakaolin, la zone 3 est relative à la formation des oligomères et la zone 4 est associée à la réaction de polycondensation. Il est également possible d'évaluer l'énergie nécessaire pour la formation des oligomères à partir de l'aire de pic endothermique de la zone 3 [20].

b. Analyse dilatométrique

L'analyse dilatométrique est une technique permettant de caractériser les variations dimensionnelles d'un échantillon dans une direction donnée en fonction de la température (**Figure 10**). Les essais sont réalisés sous un balayage d'air, à l'aide d'un dilatomètre vertical à contact (TMA Setsys Evolution Setaram). Les échantillons argileux analysés sont sous forme de massifs à géométrie cylindrique avec ($H = 5 \text{ mm}$, $\varnothing = 6 \text{ mm}$) avec un pressage à 0,3 T pendant 10 sec. Un agent de démoulage est utilisé sur les parois de la matrice pour simplifier le démoulage de l'échantillon. Deux cales en alumine sont placées aux extrémités de l'échantillon lors de l'analyse. Le cycle thermique se compose d'une rampe de 10 °C/min en montée ou en refroidissement dans la gamme de température 25 à 1100 °C.

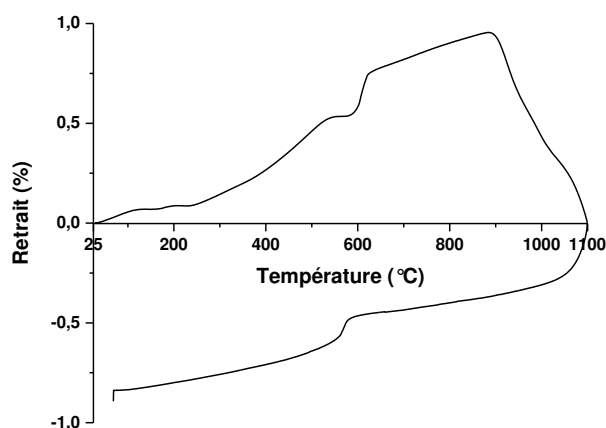


Figure 10. Courbes d'analyse dilatométrique du matériau argileux Br ($\text{Ø}/H = 1/2$)

4. Caractérisations des propriétés d'usage

a. Test de compression

Les essais de compression réalisés sur les échantillons géopolymères permettent de déterminer dans la direction de sollicitation, le module d'élasticité E et la contrainte maximale σ_{\max} à la rupture. Ces essais imposent la rupture de l'échantillon par un chargement dans une seule direction. Pour chaque composition, cinq éprouvettes ($\text{Ø} = 15 \text{ mm}$ et $H = 30 \text{ mm}$) sont mises en forme et sont démoulées, rectifiées et testées à $t = 7$ et 28 jours. Ces tests de compression sont réalisés sur l'appareil LLOYD EZ20 Instrument (AMETEK, UK) équipé d'une cellule de charge de 20 kN, avec une charge croissante jusqu'à la rupture à la vitesse de $0,1 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

b. Test d'écrasement pour les billes géopolymères

Les échantillons de billes géopolymères sont testés mécaniquement par des tests de compression (écrasement), à l'aide d'un dispositif expérimental permettant de disposer plusieurs niveaux de billes dans un volume donné (**Figure 11**). Cet essai permet alors de déterminer le comportement de ces billes face à l'écrasement, en évaluant notamment l'allongement depuis la précharge initiale en fonction de la force appliquée. Pour chaque composition, cinq essais d'écrasement sont réalisés. Les billes sont testées à $t = 7$ jours. Le même volume de billes est inséré dans le dispositif. Ces tests sont réalisés sur l'appareil LLOYD EZ20 Instrument (AMETEK, UK) équipé d'une cellule de charge de 20 kN, avec une charge croissante jusqu'à la rupture à la vitesse de $0,5 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$.

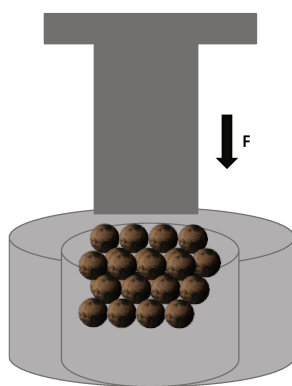


Figure 11. Test d'écrasement réalisé sur les billes géopolymères

V. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] NF ISO 10390 : Qualité du sol - détermination de la valeur du pH
- [2] B. Rasneur, J. Charpin, Mesure des surfaces spécifiques, Article Technique de l'ingénieur (1982), p. 1045.
- [3] H. Ciesielski, T. Sterckeman, M. Santerne, J.P. Willery, Determination of cation exchange capacity and exchangeable cations in soils by means of cobalt hexamine trichloride. Effects of experimental conditions. *Agronomy for Sustainable Development* 17 (1997), p 1-7.
- [4] NF X 31-130 : Détermination de la capacité d'échange cationique (CEC) et cations extractibles.
- [5] J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003), p 1-10.
- [6] W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, Use of infrared spectroscopy to study géopolymérisation of heterogeneous amorphous silicate, *Langmuir* 19 (2003), p 8726-8734.
- [7] H.K. Choudary, A.V. Anupama, Observation of phase transformations in cement during hydration. *Construction and Building Materials* 10 (2015), p 122-129.
- [8] P. Saravanapavan, L. Hench, Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis, *Journal of Non-Crystalline Solids* 318 (2003), p 1-13.
- [9] R.L. Frost, A.M. Vassallo, The dehydroxylation of kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy, *Clays and Clay Minerals* 44 (1996), p 635-651.
- [10] R. Ravisanka, Mineralogical Characterization Studies of Ancient Potteries of Tamilnadu, India by FT-IR Spectroscopic Technique, *Journal of Chemistry* 7 (2014), p 185-190.
- [11] J. Tan, S. Zhao, W. Wang, G. Davies, X. Mo, The effect of cooling rate on the structure of sodium silicate glass, *Materials Science and Engineering B* 106 (2004), p 295-299.
- [12] W.J. Malfait, V.P. Zakaznova-Herzog, W.E. Walter, Quantitative Raman spectroscopy: high temperature speciation of potassium silicate melts, *Journal of Non Crystalline Solids* 353 (2007), p 4029-4042.
- [13] B.O. Mysen, G.D. Cody, Solution mechanism of H₂O in depolymerized peralkaline melts, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 69 (2005), p 5557-5566.
- [14] J.D. Hunt, A. Kavner, E.A. Schauble, D. Snyder, C.E. Manning, Polymerization of aqueous silica in H₂O-K₂O solutions at 25-20 °C and 1 bar to 20 kbar, *Chemical Geology* 283 (2011), p 161-170.
- [15] M. Chligui, Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds, Thèse d'université, Université d'Orléans (2010)

- [16] A. Depla, E. Verheyen, A. Veyfeyken, M. Van Houteghem, K. Houthoofd, V. Van Speybroeck, M. Waroquier, C.E.A. Kirschhock, J.A. Martens, UV-Raman and ^{29}Si NMR spectroscopy investigation of the nature of silicate oligomers formed by acid catalyzed hydrolysis and polycondensation of tetramethylorthosilicate, *Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), p 11077-11088.
- [17] P. Kubelka, F. Munk, Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. *Zeitschrift für technische Physik* 12 (1931), p 593-620.
- [18] V. Barron, J. Torrent, Use of the Kubelka Munk theory to study the influence of iron oxides on soil colour, *European Journal of Soil Science* 37 (1986), p 499-510.
- [19] L. Caner, Phyllosilicates des sols : de l'identification a la quantification. *Earth Sciences. Habilitation à diriger des recherches. Spécialité : Sciences de la Terre de l'Univers, de l'Espace Terre solide et enveloppe superficielle Université de Poitiers* (2011)
- [20] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Role of the silica source on the geopolymerization rate : a thermal analysis study, *Journal of Non Crystalline Solids*, Volume 366, (April 2013), p 13-21

CHAPITRE III

Etude d'un mélange argileux
de production

I. INTRODUCTION	74
II. LES DIFFERENTS GISEMENTS DU MELANGE ARGILEUX.....	74
1. Données physico-chimiques.....	74
2. Corrélations physico-chimiques	77
3. Etudes structurales	80
a. Influence de la granulométrie pour un gisement	80
b. Comparaison des différentes argiles.....	83
4. Comportement en température	85
a. Etude des différentes argiles	85
b. Corrélations physico-chimiques, thermiques et structurales	88
III. LE MELANGE ARGILEUX UTILISE DANS LA PRODUCTION	90
1. Données physico-chimiques et structurales	90
2. Caractérisations thermiques	92
IV. DETERMINATION DES CRITERES DE DIFFERENCE DES GISEMENT PROBLEMATIQUE.....	95
1. Données physico-chimiques.....	96
2. Caractérisations structurales.....	97
3. Comportement en température	99
V. CONCLUSIONS.....	103
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	103

I. INTRODUCTION

Ce chapitre est consacré à l’étude d’un mélange argileux utilisé dans la production de briques en terre cuite complexes (composées de multiples parois, augmentant ainsi les propriétés thermiques et sismiques). Pour cela, les différents gisements d’argile composant le mélange de production sont caractérisés dans un premier temps, ainsi que le mélange argileux utilisé en production est lui-même caractérisé. Ces données seront comparées à celles relatives au mélange argileux qui engendrait des difficultés lors de la production de ces briques. Pour rappel, l’ensemble de ces mélanges argileux de production est constitué de quatre gisements principaux : Saint Martin, site du Baiser (SM)¹, Saint Cyr avec deux sites : Saint-Cyr, site de la Fortunière (SCF)² et Saint-Cyr, site de la Plaine du Chêne (SCC)³ puis BRI, site de Moreilles (BRI)⁴.

II. LES DIFFERENTS GISEMENTS DU MELANGE ARGILEUX

Afin d’évaluer l’influence des différents gisements dans le mélange argileux de production, les prélèvements effectués dans ces gisements sont d’abord caractérisés par des analyses physico-chimiques, structurales et thermiques.

1. Données physico-chimiques

Les répartitions granulométriques des gisements, obtenues par granulométrie par tamisage en voie liquide, sont reportées dans la **Figure 1**. Pour l’ensemble des gisements, la fraction granulométrique la plus représentative est la fraction $< 40 \mu\text{m}$ avec respectivement 73, 50, 68 et 97 % pour SM, SCF, SCC et BRI. Le taux de dégraissant, i.e. fraction granulométrique $> 40 \mu\text{m}$, critère primordial dans l’étude des matériaux argileux pour la production de brique est le plus élevé pour les gisements SCF et SCC et le plus faible pour le gisement du BRI. Ceci souligne une part plus importante de minéraux non argileux dont les tailles de particules sont élevées, comme le quartz, pour les gisements SCF et SCC. Par la suite, seulement les données relatives au bulk vont être présentées.

L’ensemble des données physico-chimiques associées aux matériaux argileux bulk est détaillé dans le **Tableau 1**.

¹ Carrière du Baiser, 85570 Saint-Martin des Fontaines

² Site de la Fortunière, 85410 Saint-Cyr des Gâts

³ Carrière la Plaine du Chêne, 85410 Saint-Cyr des Gâts

⁴ 85450 Moreilles

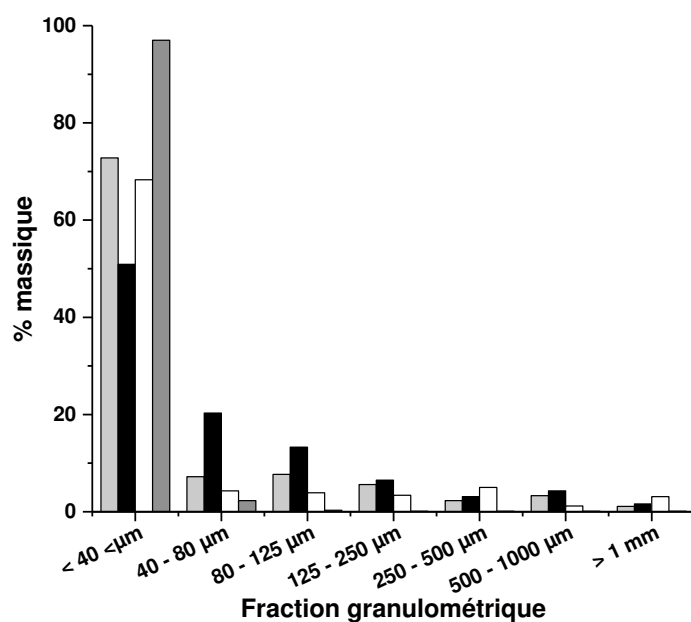


Figure 1. Répartition granulométrique obtenue par tamisage en voie liquide des argiles du site de \blacksquare SM ; \blacksquare SCF ; \square SCC et \blacksquare BRI

Tableau 1. Valeurs de masse volumique, de surface spécifique, du taux de fraction granulométrique $< 2 \mu\text{m}$, de pH, de capacité d'échange cationique et de demande en eau pour les argiles des différents gisements

	Type de gisements	Prélèvement	ρ (g/cm ³) $\pm 0,01$	S_{BET} (m ² /g) ± 1	$< 2 \mu\text{m}$ (% massique)	Valeur de pH $\pm 0,05$	CEC (cmol ₍₊₎ /kg)	Demande en eau ($\mu\text{L/g}$) ± 2
Différents prélèvements pour chaque gisement	SM	SM1	2,70	70	14	5,81	13,6	532
		SM2	2,64	68	13	5,36	8,6	372
		SM3	2,62	38	14	6,16	13,8	374
		SM4	2,59	29	6	5,84	7,6	291
		SM5	2,64	49	13	5,73	12,6	313
		SM6	2,62	32	5	5,85	7,7	208
		SM7	2,64	66	9	5,32	9,5	386
	SCF	SCF1	2,75	16	1	4,70	3,0	426
		SCF2	2,68	24	4	5,26	3,3	432
		SCF3	2,71	26	2	5,59	4,8	402
	SCC	SCC1	2,71	8	4	5,39	0,9	294
		SCC2	2,69	23	1	4,41	4,1	539
	BRI	BRI	2,63	48	11	7,69	24,0	452

Les caractérisations ont été réalisées pour l'ensemble des prélèvements des différents gisements. Les valeurs des masses volumiques sont faiblement hétérogènes, variant respectivement entre 2,59 et 2,75 g/cm³, pour les prélèvements SM4 et SCF2. Ces valeurs peuvent être expliquées par la présence de quartz (2,65 g/cm³), de kaolinite (2,5 – 2,6 g/cm³) et de muscovite (2,7 – 2,8 g/cm³) [1]. Les valeurs de surface spécifique sont plus ou moins homogènes pour un gisement donné mais différentes entre les types de carrières. En effet, pour les prélèvements de la carrière SM, celles-ci se trouvent dans la gamme 29-70 m²/g, alors que les valeurs associées aux carrières de Saint-Cyr (SCF et SCC) n'excèdent pas 26 m²/g. La valeur de surface spécifique de l'argile BRI est à 48 m²/g. Ces variations de valeur de surface spécifique entre les gisements peuvent être expliquées par les phases minéralogiques présentes (ie. valeurs de surface spécifique des compositions argileuses de type illite entre 100 à 200 m².g⁻¹ et/ou de kaolinite (5 à 20 m².g⁻¹)) [5]. Les prélèvements du gisement SM et BRI sont tous caractérisés par une fraction argileuse < 2 µm entre respectivement 6-14 % et 11 %, tandis que les prélèvements de SCC et SCF ont une faible quantité de cette fraction granulométrique (respectivement entre 1 et 4 % pour SCF1 et SCC1). Ces données sont en accord avec les variations des valeurs de surface spécifique avec notamment les plus faibles valeurs pour les gisements SCC et SCF, de fraction argileuse faible.

A l'exception des échantillons BRI, SCF1 et de SCC2, les valeurs de pH sont similaires, et varient entre 5,26 et 6,16. La valeur de pH du BRI (7,7) est typique d'un sol légèrement basique, tandis que celle de SCC2 (4,4) est associée à un sol plutôt acide. Les valeurs de pH d'une kaolinite, d'une smectite et d'une illite sont respectivement comprises entre 3,9-4,6 ; 8-9 et 5,5-6 [2].

Les valeurs de capacité d'échange cationique (CEC) sont homogènes pour chaque prélèvement mais restent hétérogènes entre les gisements. En effet, les valeurs de CEC pour les gisements de SM se situent dans la gamme 7,7-13,8 cmol₍₊₎/kg alors qu'elles sont nettement inférieures dans les carrières de Saint-Cyr (SCC et SCF), la valeur maximale atteint seulement 4,8 cmol₍₊₎/kg. Ces observations similaires de variation des données de CEC sont à corrélérer à la fois au taux de fraction argileuse (< 2 µm), mais aussi à la minéralogie des prélèvements. Cependant, quels que soient les gisements, les valeurs de demande en eau sont homogènes et varient entre 208 et 539 µL/g pour les prélèvements SM6 et SCC2.

Les compositions chimiques molaires des prélèvements de chaque gisement sont regroupées dans le diagramme ternaire Si-Al-(M⁺-M²⁺) (M=Ca,K⁺,Na⁺,Mg) (**Figure 2**). Les

données brutes issues de l’analyse par fluorescence X sont détaillées en **Annexe III-A**. Il peut être identifié trois zones : **(I)** le gisement SM, caractérisé par des taux de $63 \% < \text{Si} < 75 \%$; $17 \% < \text{Al} < 25 \%$ et $4 \% < \text{M}^+ + \text{M}^{2+} < 12 \%$, **(II)** les gisements SCF et SCC, plus riches en élément aluminium délimitant ainsi une nouvelle zone avec $53 \% < \text{Si} < 63 \%$; $28 \% < \text{Al} < 37 \%$ et $6 \% < \text{M}^+ + \text{M}^{2+} < 11 \%$ et **(III)**, le prélèvement de BRI, caractérisé par un taux de cations alcalins, alcalino-terreux et métalliques ($\text{M}^+ + \text{M}^{2+}$) plus élevé de l’ordre de 18% (zone III).

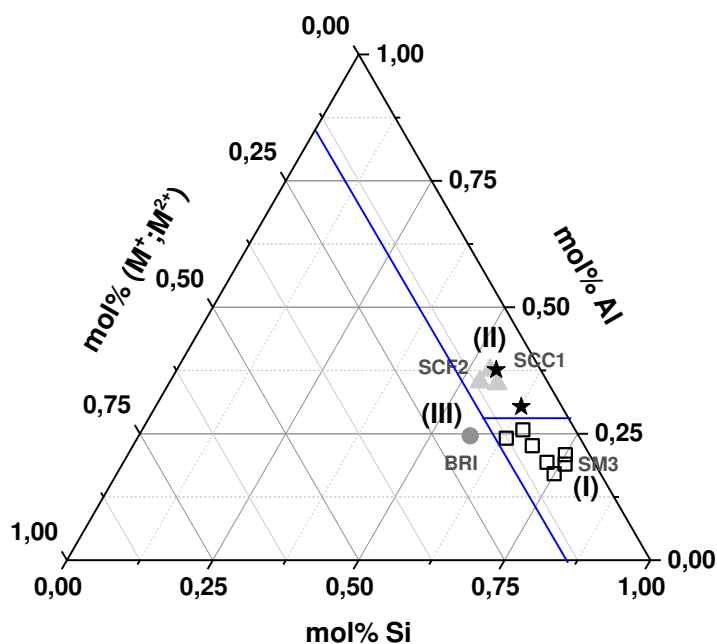


Figure 2. Ternaire des pourcentages molaires Si-Al-($\text{M}^+, \text{M}^{2+}$) des argiles bulk de chaque site avec \square SM ; \blacktriangle SCF ; \star SCC, \bullet BRI (avec $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{Ca}, \text{Fe}$)

Les données physico-chimiques mettent en évidence des disparités entre les gisements SM, BRI et SCF, SCC ainsi qu’au sein des gisements.

2. Corrélations entre les différentes données physico-chimiques

Les différentes données physico-chimiques de valeurs de surface spécifique, de capacité d’échange cationique (CEC) et de valeur de pH sont représentées dans la **Figure 3**. Des relations plus ou moins linéaires croissantes sont observées entre les valeurs de surface spécifique et de CEC et parallèlement entre les valeurs de CEC et de pH. Ces variations prennent à nouveau en compte les trois zones précédemment observées (I, II et III).

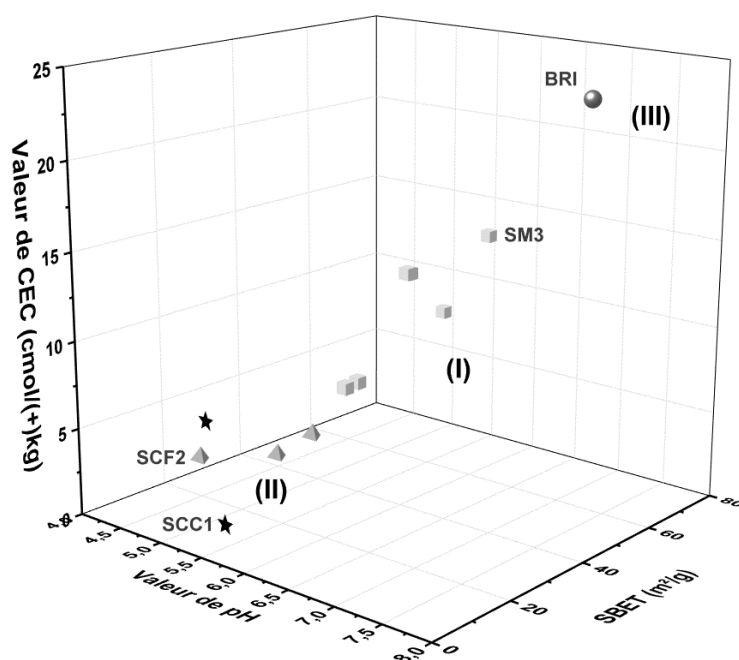


Figure 3. Variation des valeurs de surface spécifique, de pH et de capacité d’échange cationique dans les différents gisements (★ SCC, ▲ SCF, ◻ SM, ● BRI)

La relation croissante obtenue entre les valeurs de CEC et de S_{BET} pour les différents prélèvements (valeurs plus élevées pour les prélèvements SM et BRI par rapport aux gisements SCF et SCC) est en accord avec les données de la littérature [3,4]. En effet, la capacité d’échange cationique est caractéristique de l’aptitude d’une argile à échanger des éléments chargés positivement en solutions. Les sites d’échange étant localisés au niveau des minéraux argileux et des matières organiques, pour des valeurs de CEC élevées, le taux de minéraux argileux est alors élevé, conduisant ainsi à une valeur de surface spécifique plus élevée. Par ailleurs, à l’exception de l’échantillon SM4, les valeurs de surface spécifique pour le gisement de Saint-Martin sont typiques d’une illite ($100 \text{ m}^2/\text{g}$), tandis que celles pour les carrières de Saint-Cyr se rapprochent d’une kaolinite ($10\text{-}30 \text{ m}^2/\text{g}$) [5]. Il en est de même pour les valeurs de CEC des argiles SM, qui se rapprochent de celle d’une illite ($25 \text{ cmol}_+/ \text{kg}$) (à l’exception des prélèvements SM4 et SM6), et celles des argiles SC qui sont typiques d’une kaolinite ($3\text{-}15 \text{ cmol}_+/ \text{kg}$). L’argile BRI possède des valeurs de surface spécifique et de CEC proches de celles des argiles SM bulk ($48 \text{ m}^2/\text{g}$ et $24 \text{ cmol}/\text{kg}$ respectivement).

De même, la tendance observée entre les valeurs de pH et de CEC confirme les données de la littérature [6, 7] mettant en évidence la dépendance entre les valeurs de pH et de CEC pour des argiles. En effet, il a été montré que les variations des valeurs de CEC peuvent être expliquées en majorité par le taux d’argile, les valeurs de pH et la matière organique. A

l’exception des prélèvements SCC, SCF et SM, le prélèvement du BRI présente à la fois une forte valeur de CEC et une valeur de pH élevée, caractérisant alors un gisement de type basique. La forte valeur de pH observée pour le prélèvement du BRI peut être expliquée par sa composition chimique, avec notamment une importante quantité d’éléments calcium [8, 9].

Afin de corréliser les données de valeurs de masse volumique à la composition chimique des prélèvements de chaque gisement, ces valeurs de masse volumique sont reportées en fonction du rapport molaire Si/Al (**Figure 4**).

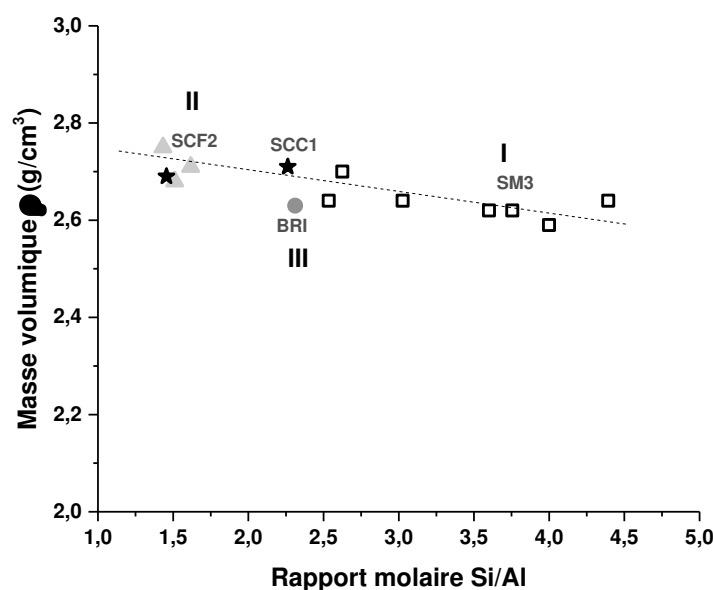


Figure 4. Valeurs de masse volumique ($\pm 0,01 \text{g/cm}^3$) pour les prélèvements de chaque carrière (\square SM ; \blacktriangle SCF ; \star SCC ; \bullet BRI)

Une relation quasi linéaire décroissante des valeurs de masse volumique est observée avec l’augmentation du rapport molaire Si/Al des prélèvements. De plus, par analogie aux précédents résultats, trois zones sont observées correspondant aux trois gisements principaux (SM, BRI et SCF-SCC). Ceci met par ailleurs en évidence les variations de la composition chimique et donc minéralogique dans ces gisements. En effet, les prélèvements de SM sont caractérisés par des valeurs Si/Al plus élevées, reliés à des masses volumiques plus faibles pouvant alors mettre en évidence une proportion d’éléments silicium plus élevée par rapport à l’aluminium, due probablement à des gisements plus riches en minéraux de type quartz. En revanche, les échantillons de SCF et SCC, caractérisés par des rapports molaires Si/Al entre 1,5 et 2,5 et une valeur de masse volumique plus élevée, correspondraient davantage à un mélange d’argiles plus riche en muscovite, comme décrit précédemment dans [1].

L'étude des propriétés physico-chimiques des prélèvements met en évidence de nettes différences en termes de composition minéralogique.

3. Etudes structurales

a. Influence de la granulométrie pour un gisement

L'ensemble des fractions granulométriques a été caractérisé pour mettre en évidence la présence des phases secondaires et la nature des minéraux argileux. Pour chaque gisement, les fractions granulométriques d'un unique prélèvement représentatif seront présentées. La **Figure 5 (A, B)** présente les diffractogrammes du bulk, des fractions $< 40 \mu\text{m}$, $40 - 80 \mu\text{m}$ et $80 - 125 \mu\text{m}$ ainsi que ceux des fractions dites argileuses < 2 et $2 - 5 \mu\text{m}$ pour le prélèvement SM3. Les autres diffractogrammes des prélèvements BRI, SCF2 et SCC1 sont détaillés en **Annexe III-B**.

La fraction granulométrique bulk du prélèvement SM3 (**Figure 5A**) présente les raies de diffraction attribuées au quartz, à la kaolinite et à la muscovite. De plus, les fortes intensités aux faibles angles révèlent la présence de minéraux interstratifiés, non identifiables sans traitement supplémentaire. Les mêmes raies sont observées pour la fraction fine $< 40 \mu\text{m}$. En revanche, des phases de type kaolinite et quartz sont notables dans la fraction $40 - 80$ et $80 - 125 \mu\text{m}$. Ce sont les fractions granulométriques les plus fines ($< 40 \mu\text{m}$) qui sont davantage constituées d'argiles telles que la kaolinite, en relation avec une augmentation de l'intensité des raies de diffraction de la kaolinite pour ces plus faibles tailles de particules.

La préparation en lame orientée favorise la détermination des minéraux argileux en augmentant les réflexions (001), ainsi l'étude des fractions argileuses < 2 et $2 - 5 \mu\text{m}$ en lame orientée (**Figure 5B**) conduit à un changement d'allure du diffractogramme. Le diffractogramme de la fraction $< 2 \mu\text{m}$ (N, sans traitement) met en évidence la présence de minéraux interstratifiés, avec et d'un pic de diffraction à 6° (2θ) qui n'est pas attribuable sans un traitement supplémentaire. De plus, celui-ci est caractérisé par la présence de raies de diffraction intenses associées à la kaolinite, à la muscovite et au quartz. Les raies de diffraction de ce dernier sont faibles en intensité. Le traitement à l'éthylène glycol (EG) permet de déterminer la phase associée au pic à 6° (2θ). Ainsi, celui-ci conduit à un déplacement de cette raie de diffraction vers les plus faibles angles, signifiant alors la présence de phase de type smectite. L'augmentation de la fraction granulométrique ($2 - 5 \mu\text{m}$) induit respectivement une augmentation et une diminution des raies de diffraction du quartz et de la kaolinite, traduisant alors une variation dans la proportion de ces phases argileuses.

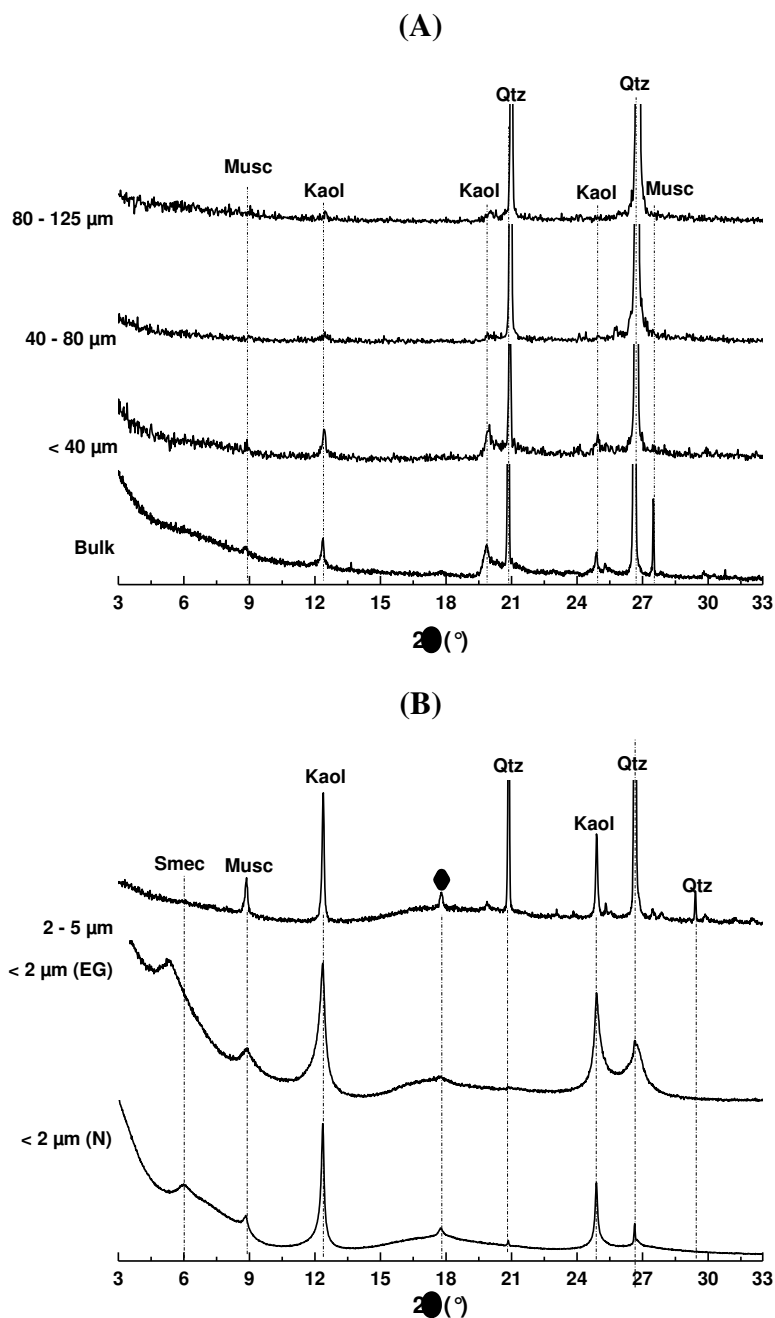


Figure 5. Diffractogrammes (A) des fractions bulk, < 40 μm, 40 – 80 μm et 80 – 125 μm pour l’argile SM3 et (B) des fractions < 2 μm et 2 – 5 μm en lames orientées (N – Naturel et EG – Ethylène Glycol) et (Smec : Smectite, Musc : Muscovite, Kaol : Kaolinite, Qtz : Quartz) (PDF files de Musc : 00-003-0849, Qtz : 01-078-1252, Kaol : 00-003-0052, Smec, \diamond : contribution due au porte échantillon)

Les spectres IRTF des fractions granulométriques bulk, < 2 μm, < 40 μm, 40 – 80 μm et 80 – 125 μm sont représentés dans la **Figure 6**. Les spectres IRTF associés à l’étude des gisements SCF2, SCC1 et BRI et de leurs fractions granulométriques sont détaillés dans l’**Annexe III-B**.

Les spectres IRTF sont tous constitués des contributions dues aux groupements hydroxyles OH et aux groupements Si-O et Al-O [10]. Les différentes contributions observées sont détaillées dans l'annexe du **chapitre II (Annexe II-B)**. Le spectre du prélèvement SM3 bulk est caractérisé par deux bandes d'absorption de forte intensité à 3697 et 3620 cm^{-1} ainsi que deux bandes de plus faible intensité à 3670 et 3652 cm^{-1} , attribuées à la vibration d'élongation des liaisons $\text{Al}_2\text{-OH}$, caractéristiques de la présence de kaolinite dans le gisement. Néanmoins, les faibles intensités observées pour les contributions à 3670 et 3652 cm^{-1} sont attribuables à des minéraux de type smectite [11]. Dans la région 1500 – 500 cm^{-1} , l'épaule à 1162 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation asymétrique des liaisons Si-O-Si du quartz [12]. Les contributions à 1004, 1025 et 1110 cm^{-1} sont relatives à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si de la kaolinite [13]. Les deux vibrations d'élongations des liaisons Al-OH interne et de surface de la kaolinite sont observées à 933 et 911 cm^{-1} [14]. La présence d'un doublet de contributions à 797 et 778 cm^{-1} (avec un très léger pic de 778 cm^{-1}) est attribuée aux vibrations ν_s Si-O du quartz [12]. Les bandes à 750 et 538 cm^{-1} sont respectivement attribuées à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si et d'élongation des liaisons Si-O-Al [15]. Les spectres IRTF associés à l'étude des fractions granulométriques < 40, 40 – 80 et 80 – 125 μm présentent les mêmes contributions révélant alors majoritairement la présence d'éléments argileux de type kaolinite et de quartz. Néanmoins, pour les tailles de particules élevées (40 – 80 et 80 -125 μm), les bandes associées à la kaolinite sont moins bien définies à l'inverse de celles du quartz. Par ailleurs, la détection de minéraux de type kaolinite par spectroscopie IRTF dans les fractions 40 – 80 et 80 – 125 μm (non détectés par diffraction des rayons X), est principalement due au critère d'absorption de la kaolinite en IRTF, qui est facilement détectée en IRTF en très faible quantité dans un mélange argileux (< 1 %, comme décrit dans [11]).

L'identification des principaux composés du bulk semble représentative des différents gisements.

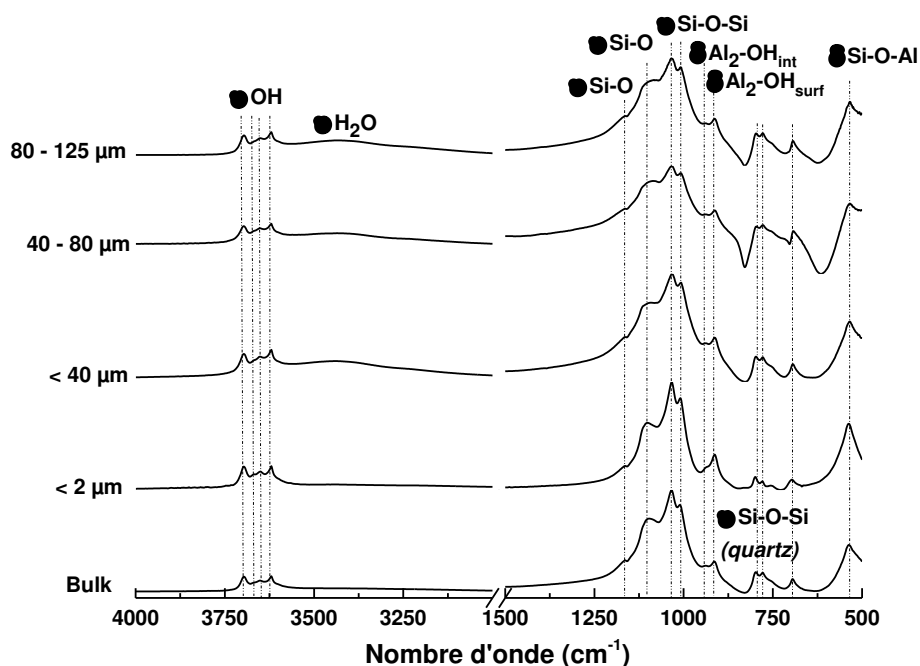


Figure 6. Spectres IRTF des différentes fractions granulométriques (bulk, <2, < 40, 40 – 80 et 80 – 125 μm) de l'argile SM3 obtenu par pastille de KBr, en mode transmission

b. Comparaison des différentes argiles

Dans cette partie, seulement un prélèvement caractéristique de l'ensemble du gisement est présenté. Les diffractogrammes ainsi que les spectres IRTF de la fraction granulométrique bulk d'un prélèvement sont reportés à la **Figure 7 (A, B)**. Les diffractogrammes et les spectres IRTF du bulk associés aux autres prélèvements sont donnés en **Annexe III-C**.

Le diffractogramme du prélèvement bulk de SCF2 (**Figure 7A**) présente des raies de diffraction intenses attribuées à la présence de kaolinite, muscovite et de quartz. Les mêmes raies sont observées au sein du diffractogramme du prélèvement SCC1 bulk. Le diffractogramme de l'échantillon SM3 présente quant à lui majoritairement les raies liées au quartz et à la kaolinite, la muscovite étant faiblement détectée. L'échantillon BRI présente également les mêmes raies de diffraction auxquelles s'ajoutent des raies de diffraction dues aux phases de type chlorite, gypse, dolomite et calcite caractéristiques de sédiment [16, 17]. Les phases secondaires sont en relation avec le fort pourcentage de cations Ca^{2+} (cf. **Figure 2**). Par comparaison avec les données physico-chimiques, les mélanges argileux présentent des minéralogies similaires pour les gisements SCC-SCF et SM-BRI, associées à la présence de dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) et de calcite (CaCO_3) par exemple. De plus, la proportion plus importante de kaolinite dans les gisements SCC et SCF, est en accord avec les rapports molaires Si/Al des gisements SCC et SCF plus faibles que ceux pour SM (**Figure 4**).

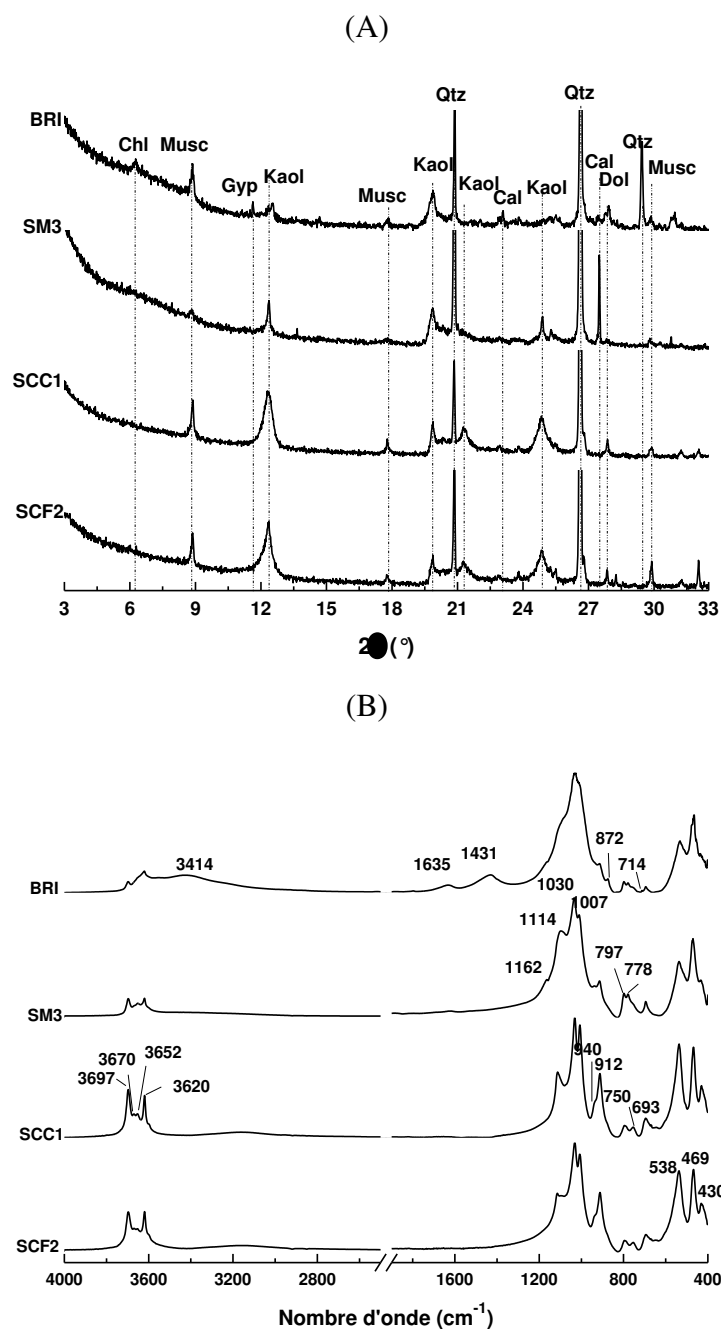


Figure 7. (A) Diffractogrammes des argiles et (B) spectres IRTF des échantillons bulk SCF2, SCC1, SM3, BRI (Musc : Muscovite, Kaol : Kaolinite, Qtz : Quartz) (PDF files de Musc : 00-003-0849, Qtz : 01-078-1252, Kaol : 00-003-0052, Chl : 00-013-0003, Gyp : 00-003-0044)

Le spectre infrarouge de la fraction bulk du prélèvement SCF2 (**Figure 7B**) présente des contributions bien définies, dues aux vibrations de déformations des liaisons Al_2-OH de la kaolinite (à 3697, 3670, 3652 et 3620 cm^{-1}). Le quartz est détecté par les bandes d’absorption à 1162, 797, 778 et 693 cm^{-1} , dues aux vibrations des liaisons Si-O-Si et Si—O. Les bandes observées à 933, 911, 750 et 538 cm^{-1} sont respectivement liées à la présence de la kaolinite,

avec les vibrations de liaisons Al-OH interne et de surface, aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si et aux liaisons Si-O-Al. Les mêmes contributions sont notées pour les échantillons SCC1, SM3 et BRI avec néanmoins des disparités notables au niveau des intensités et de l'allure des bandes, dues à la vibration des groupes hydroxyles de la kaolinite entre $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ pour l'échantillon SM3. Celles-ci sont plus intenses dans le cadre des prélèvements SCF2 et SCC1. De nouveau, l'échantillon BRI est particulier et les bandes d'absorption supplémentaires à 3414 et 1431 cm^{-1} sont respectivement dues à la liaison O-H des molécules d'eau de l'espace interfoliaire des smectites [13] et à la vibration d'élongation asymétrique des groupes des carbonates [18] tandis que celles à 872 et 714 cm^{-1} sont attribuées respectivement à la présence de minéraux de type calcite [19]. Les données obtenues par spectroscopie IRTF sont en accord avec les données déduites des diffractogrammes (**Figure 7A**).

Les gisements SCF et SCC sont des gisements de type kaolinite-quartz, tandis que ceux de SM et BRI sont respectivement de type illito-kaolinitique et smectitique.

4. Comportement en température

La caractérisation du comportement en température des différents gisements va permettre (i) la quantification de la phase kaolinite ainsi que (ii) l'identification et la corrélation des données physico-chimiques, structurales et thermiques pour différencier les gisements.

a. Etude des différentes argiles

Les courbes issues de l'analyse thermique (perte de masse et flux de chaleur) de la fraction bulk des prélèvements **SCF2, SCC1, SM3, BRI** sont respectivement représentées dans la **Figure 8 (a,b,c,d)**. Les courbes des fractions bulk des autres prélèvements sont détaillées dans l'**Annexe III-D**.

Le thermogramme associé au prélèvement SCF2 (**Figure 8a**) révèle respectivement entre $20 - 120 \text{ °C}$ et entre $200 - 350 \text{ °C}$ (respectivement T_1 et T_2) une perte de masse de 5% , associée au départ de l'eau libre ainsi qu'un pic endothermique [20] et une perte de masse due à la perte des groupements hydroxyles des hydroxydes de fer de environ 1% [21]. Un second phénomène endothermique, lié à une perte de masse importante de 5% environ, à 500 °C (T_3), est observé et est attribué à la perte des groupements hydroxyles de la kaolinite (phénomène de déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite) [22].

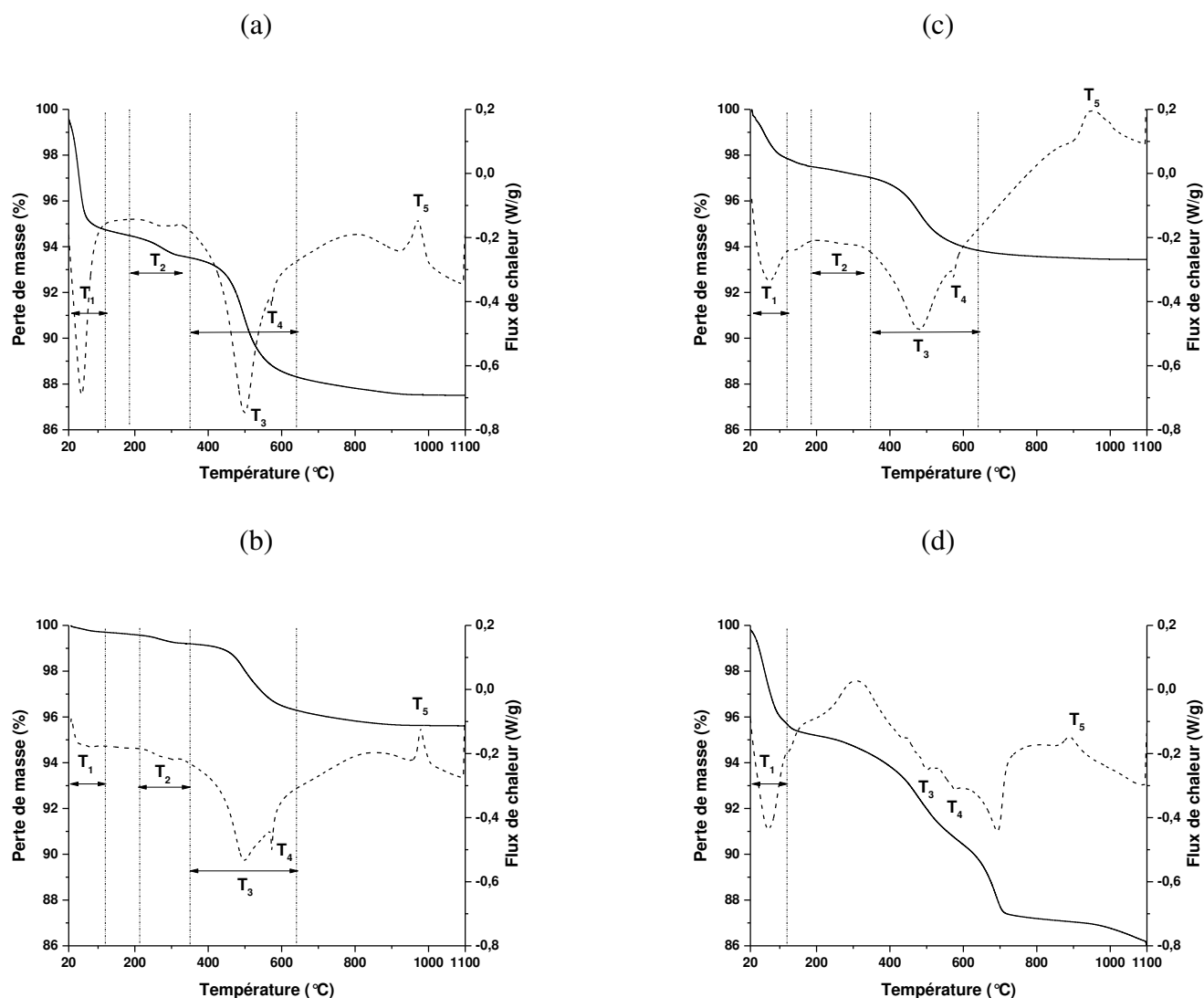


Figure 8. Courbes d'analyses thermogravimétriques des argiles bulk (a) SCF2, (b) SCC1, (c) SM3, et (d) BRI avec — perte de masse et - - flux de chaleur

Par ailleurs, deux autres phénomènes structuraux sont détectés : (i) un phénomène endothermique à environ 590 °C (T_4), dû à la transition réversible $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz puis (ii) à environ 950 – 1000 °C, un phénomène exothermique associé à la réorganisation structurale de la métakaolinite en une phase probablement de type mullite [23]. Le thermogramme du prélèvement SCC1 (**Figure 8b**) est quasi similaire à celui de SCF2, avec des valeurs de perte de masse légèrement inférieures mais des phénomènes thermiques identiques. En effet, les pertes de masses associées à la perte d'eau libre, à la décomposition des oxohydroxydes de fer et à la déshydroxylation de la kaolinite sont respectivement inférieures à 1 % pour les deux premières, et de 3 % pour la dernière. Le thermogramme du prélèvement SM3 (**Figure 8c**) révèle les mêmes phénomènes thermiques associés à des pertes de masses similaires à l'étude de l'échantillon SCC1, avec néanmoins une perte de masse liée au départ de l'eau libre (T_1)

légèrement supérieure (environ 2 %). L’échantillon BRI (**Figure 8d**) présente un thermogramme composé des mêmes phénomènes comme la perte de l’eau libre (valeurs de perte de masse similaires à SCF2) (T_1), la déshydroxylation de la kaolinite (T_3) et le phénomène de transition du quartz (T_4) et des pertes de masse supplémentaires entre [120 – 200], [300 – 400], [550 – 650] et [650 – 800] attribuées à la perte d’eau du gypse, à des composés organiques, à la décomposition de minéraux de type calcite (CaCO_3), et à la dolomite [24, 25, 26]. En effet, il est possible que des composés organiques soient présents dû au type de gisement étudié [27]. Ces données sont en accord avec celles obtenues par diffraction des rayons X, par spectroscopie IRTF et par fluorescence X.

Afin de confronter les données issues de l’analyse thermique par ATD-ATG, les taux de kaolinite (déduits directement des valeurs de perte de masse entre 400 et 650 °C) sont reportés en fonction de l’énergie de formation associée à la transformation de la phase métakaolinite en une phase de type mullite pour l’ensemble des prélèvements réalisés dans chaque gisement dans la **Figure 9**. Un détail des calculs du taux de kaolinite dans le prélèvement est donné en **Annexe III-E**.

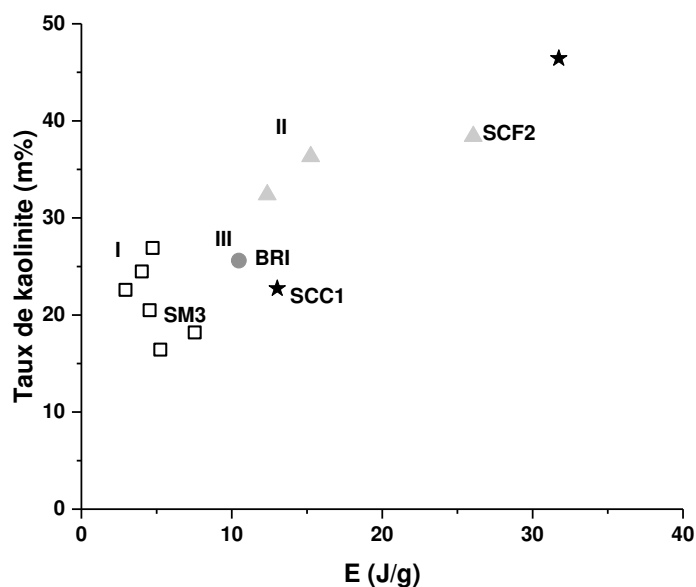


Figure 9. Evolution du taux de kaolinite par caractérisation thermique (ATD-ATG) en fonction de l’énergie de la transformation métakaolinite – mullite (E) pour les argiles bulk de chaque carrière (avec □ SM ; ▲ SCF ; ★ SCC ; ● BRI)

Une relation linéairement croissante des valeurs du taux de kaolinite est obtenue pour l’ensemble des prélèvements. Trois zones, caractéristiques des gisements, peuvent être

distinguées, en accord avec les données physico-chimiques et structurales. Les argiles issues du gisement de Saint Martin (SM) sont composées de 17 à 28 % de kaolinite, tandis que celles issues des gisements SCF et SCC sont constituées de 25 à 50 % de kaolinite. Le gisement de BRI est quant à lui composé de kaolinite à hauteur de 25 %. Il est ainsi mis en évidence que plus le taux de kaolinite est élevé, plus l'énergie associée à la formation de la phase secondaire de type mullite est élevée, en accord avec un taux d'atomes d'aluminium plus élevé favorisant la formation de phases de type mullite.

b. Corrélations physico-chimiques, thermiques et structurales

Les relations entre les valeurs de rapport molaire Si/Al, du taux de kaolinite ainsi que la température de déshydroxylation de la kaolinite reportée à la **Figure 10** sont plus ou moins linéaires. Ces données permettent de classer trois gisements du mélange argileux en trois types SM, SCF – SCC et BRI. Les prélèvements de SM présentent des valeurs élevées de Si/Al et des taux de kaolinite et de température de déshydroxylation plus faibles (respectivement supérieures à 2,5 et inférieures à 490 °C et 26 %). En revanche, les prélèvements de SCF et SCC sont caractérisés par des taux importants de kaolinite (supérieurs à 30 %) mais dont la température de déshydroxylation est à plus haute température (environ 500 °C). Le taux de kaolinite du BRI est plus ou moins similaire à celui des gisements SCF et SCC, tout comme sa température de déshydroxylation (506 °C).

Les données de rapport molaire Si/Al sont directement liées à la présence de kaolinite initiale dans le mélange. En effet, plus le rapport molaire est élevé, plus le taux de kaolinite associé est faible (respectivement 3,7 et 24 % pour SM3 contre 1,5 et 34 % pour SCF2). L'apparition du phénomène de déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite pour les gisements SM peut être notamment expliquée par la présence d'impuretés et de minéraux secondaires (en accord avec des rapports molaires Si/Al élevés). En effet, la présence d'impuretés comme les éléments de type plagioclases (riches en oxydes de potassium, de sodium) ou encore des composés à base de fer abaisse les températures de déshydroxylation [28, 38]. Cette hypothèse est en accord avec les données de diffraction des rayons X et de spectroscopie IRTF, où des minéraux de type muscovite et albite sont observés dans le cadre de l'étude des prélèvements du gisement SM (**Figure 7**).

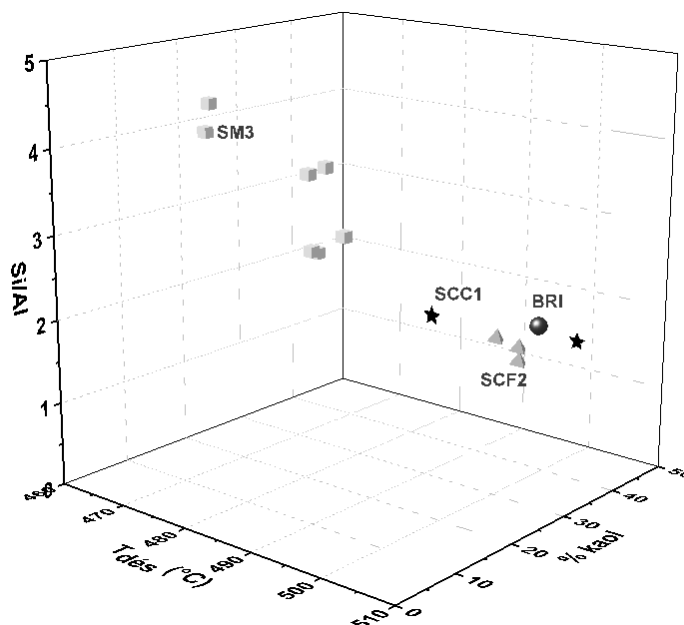


Figure 10. Relation entre les températures de déshydroxylation de la kaolinite ($T_{dés}$), le taux de kaolinite (% Kaol) et le rapport molaire Si/Al pour les différents prélèvements des gisements (\square SM, \blacktriangle SCF, \star SCC et \bullet BRI)

La **Figure 11** met en évidence l'évolution du taux de kaolinite en fonction du rapport des intensités observées en spectroscopie infrarouge dans la région $4000 - 3000 \text{ cm}^{-1}$.

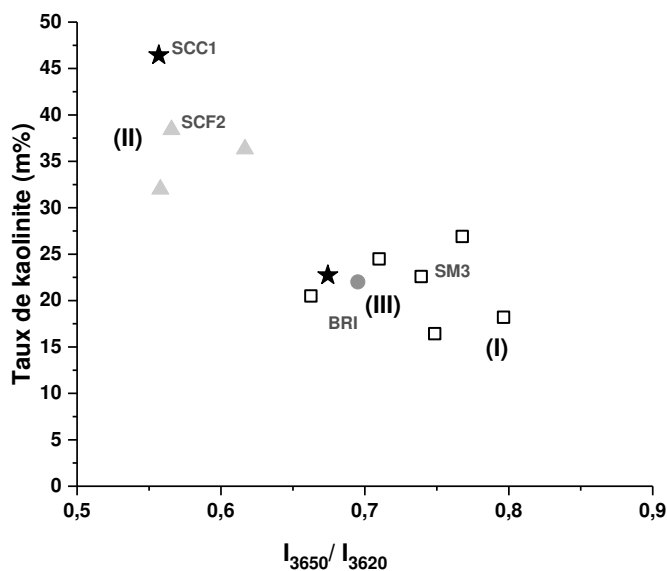


Figure 11. Evolution du taux de kaolinite en fonction d'un rapport d'intensité des bandes IRTF I_{3670}/I_{3620} (avec \square SM ; \blacktriangle SCF ; \star SCC ; \bullet BRI), avec $I_{3670}=I(\text{Al}_2\text{-OH surface})$ et $I_{3620}=I(\text{Al}_2\text{-OH interne})$

Les bandes à 3670 et 3620 cm^{-1} sont respectivement attribuées aux vibrations des liaisons $\text{Al}_2\text{-OH}$ de surface et interne. Ainsi, les taux de kaolinite initiaux diminuent de manière linéaire lorsque le rapport des intensités des liaisons Al_2OH interne et en surface diminue. Encore une fois, les différents prélèvements de chaque gisement semblent être localisés dans des mêmes zones (I – SM ; II – SCF et SCC et III – BRI). Le rapport des intensités des bandes IRTF est corrélable aux données déduites de l’analyse thermique.

L’ensemble de ces données reliant à la fois la composition chimique et la minéralogie permet de discriminer les différents gisements.

III. LE MELANGE ARGILEUX UTILISE DANS LA PRODUCTION

Dans cette partie, l’étude d’un mélange argileux témoin (B) et de différents mélanges argileux qui ne sont pas adaptés à la production de Briques complexe (B1, B2, B3) a été réalisée. L’ensemble de ces mélanges argileux est constitué en majorité des gisements précédemment détaillés.

1. Données physico-chimiques et structurales

Le **Tableau 2** présente les différentes caractéristiques physico-chimiques de différents mélanges argileux utilisés dans la production de Briques en terre cuite. Quelles que soient les caractéristiques considérées, il est observé que les mélanges argileux (B, B1, B2 et B3) présentent des valeurs quasi similaires. En effet, le taux de dégraissant (i.e. fraction granulométrique $> 40 \mu\text{m}$) est similaire et est respectivement de 34, 30, 32 et 26 % pour les mélanges B, B1, B2 et B3. Par ailleurs, ces mêmes observations sont notées pour les rapports molaires Si/Al , les valeurs de demande en eau et de surface spécifique (respectivement environ 3 ; 156 $\mu\text{L/g}$ et 30 m^2/g). Ces valeurs sont similaires avec celles obtenues dans les prélèvements du gisement de Saint-Martin (SM), en accord avec la proportion de ce gisement dans le mélange. En effet, il s’agit du gisement majoritaire utilisé dans la préparation des mélanges argileux de production.

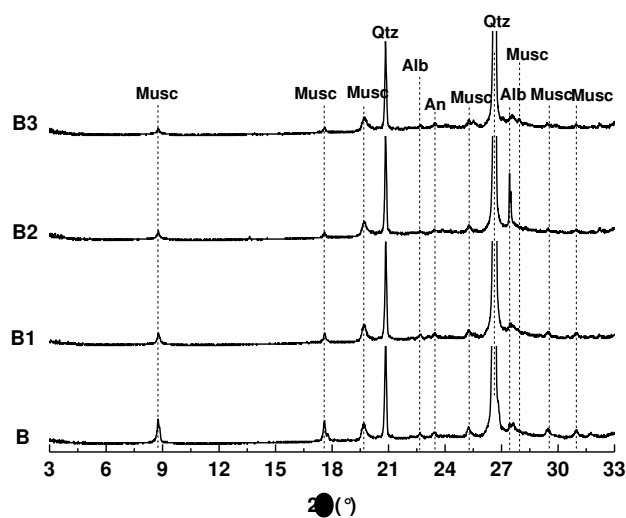
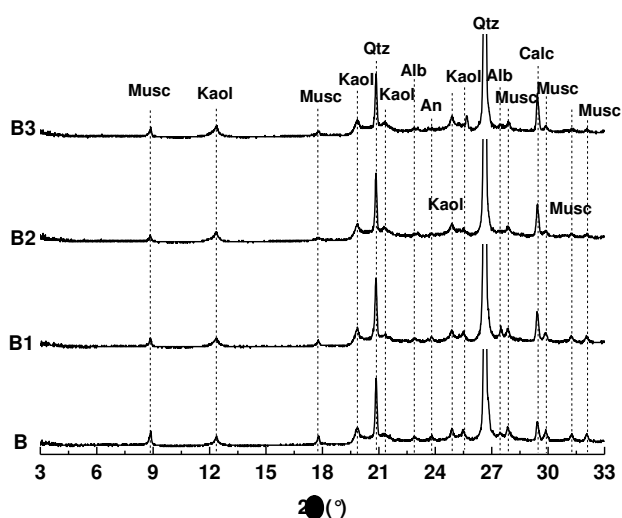
Afin d’évaluer les différences entre ces différents mélanges argileux, des calcinations à 750 et 960 $^\circ\text{C}$ ont été réalisées correspondant respectivement à la température où la kaolinite est totalement déshydroxylée et à la température de traitement thermique maximal dans l’usine. Les diffractogrammes correspondant sont reportés à la **Figure 12 (a,b,c)**.

Tableau 2. Caractéristiques physico-chimiques de différents mélanges argileux dans la production de Briques en terre cuite complexes

Mélange argileux	B	B1	B2	B3
Taux de fraction granulométrique > 40 µm (%) (±1)	34	30	32	26
Rapport molaire Si/Al	3,33	3,05	2,91	3,05
Valeurs de demande en eau µL/g (±1)	156	162	165	171
S _{BET} (m ² /g) (±1)	30	32	28	31

(a) T = 25 °C

(b) T = 750 °C



(c) T = 960 °C

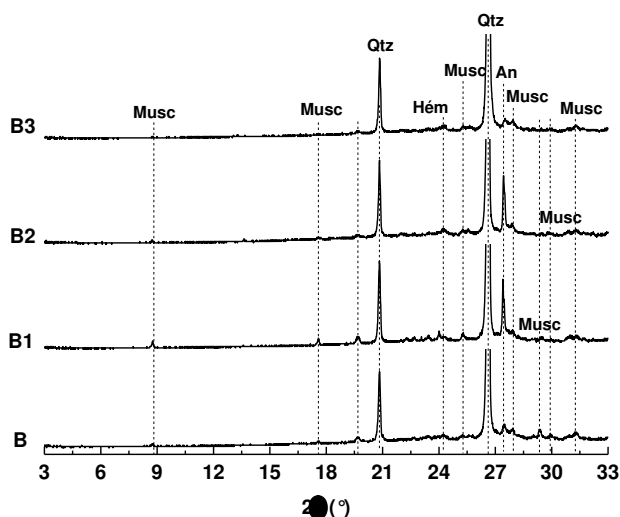


Figure 12. Diffractogrammes des mélanges argileux B, B1, B2 et B3 à (a) T = 25 °C et après une calcination à (b) T = 750 °C et (c) T = 960 °C (Musc : Muscovite, Kaol : Kaolinite, Qtz : Quartz, An : Anorthite, Alb : Albite, Calc : Calcite, Hém : Hématite) (PDF files de Musc : 00-003-0849, Qtz : 01-078-1252, Kaol : 00-003-0052 ; An : 04-014-0490 ; Alb : 04-017-1022 ; Calc : 04-012-0489, Hém : 29-0713

Le mélange argileux classique (B) à $T = 25\text{ °C}$ (**Figure 12a**) présente les raies de diffraction associées à la présence de kaolinite, de muscovite et de quartz en majorité. Des minéraux de type plagioclases (albite et anorthite) ainsi que de la calcite, issus des gisements SCC-SCF et BRI sont détectés. Le traitement thermique à $T = 750\text{ °C}$ (**Figure 12b**) induit la disparition des pics de diffraction de la kaolinite et de la calcite, due respectivement à la déshydroxylation totale de la kaolinite en métakaolinite et à la décomposition de la calcite [29]. La persistance des raies de diffraction de la muscovite et du quartz est notée. A cette température, les micas de type muscovite sont simplement altérés [30]. Là encore, les mélanges argileux (B1, B2 et B3) calcinés à 750 °C révèlent des diffractogrammes similaires. La calcination à 960 °C , pour les différents mélanges, induit simplement (**Figure 12c**) une disparition de la muscovite et l’apparition de phases de type hématite, visible à cette température. Les mélanges argileux, étant composés de multiples gisements à différentes proportions, et eux-mêmes étant caractérisés par des compositions minéralogiques différentes, il est alors difficile d’estimer les raisons et les éléments minéralogiques responsables d’une dégradation de la production.

L’étude par diffraction des rayons X de la fraction granulométrique bulk ne permet pas de mettre en évidence la présence de différence entre ces mélanges argileux.

2. Caractérisations thermiques

Les mélanges argileux ne présentent pas de variations réelles de compositions minéralogiques à différentes températures, comme démontré par diffraction des rayons X. Les problèmes de production apparaissent après l’étape de cuisson. Ainsi, afin de comprendre leur comportement vis-à-vis d’un traitement thermique, ceux-ci sont ont été étudiés par analyse thermogravimétrique. La **Figure 13 (a, b, c, d)** présente respectivement les courbes d’analyses thermiques des mélanges argileux B, B1, B2 et B3.

Le mélange argileux de production (B) (**Figure 13a**) présente une perte de masse entre $[25-200]\text{ °C}$ et une entre $[200-350]\text{ °C}$, respectivement de 2,5 et 1,3 %, attribuables respectivement à la perte d’eau libre et à la décomposition des éléments d’oxohydroxydes métalliques de type fer. Deux pertes de masses supplémentaires de respectivement 3 et 3,1 % sont observées entre $450-550$ et $550-700\text{ °C}$, respectivement liées à des phénomènes endothermiques pouvant être attribuées à la métakaolinisation de la kaolinite et à la déshydroxylation des minéraux argileux comme les micas (ou encore à la présence de sciure dans le mélange argileux).

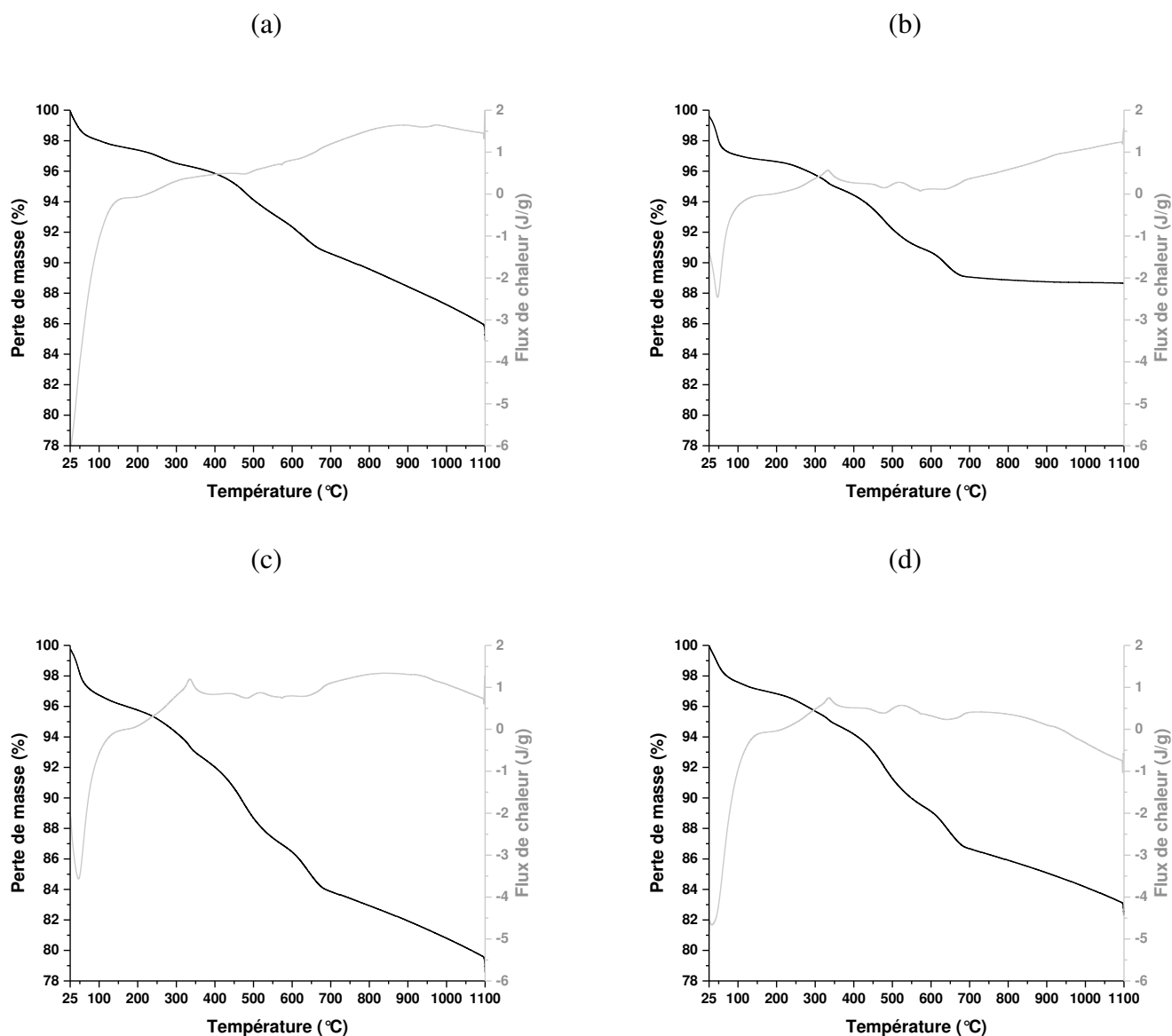


Figure 13. Courbes d’analyses thermiques des mélanges argileux (a) B, (b) B1, (c) B2 et (d) B3 avec — perte de masse et — flux de chaleur

A 572 °C, un phénomène endothermique seul est observé, dû à la transformation réversible du quartz α en quartz β . Un dernier phénomène exothermique est ensuite observé entre 900-1000 °C, dû à la formation de phase de type mullite. Au total, le mélange brique présente une perte de masse de 15 %. Des comportements thermiques similaires sont notés dans l’étude des mélanges briques B1, B2 et B3 (**Figure 13 b, c, d**). Des valeurs de pertes de masse totales supérieures, observées pour les mélanges B2 et B3 (respectivement 21 et 17 %), pourraient être corrélées à la production de Briques avec des taux de déchets élevés. Néanmoins, il est difficile à ce stade de mettre en évidence la cause de l’augmentation du taux de déchet dans la production.

Afin de comprendre les comportements thermiques associés, des analyses dilatométriques ont été réalisées sur ces mélanges argileux de production (**Figure 14 – a, b, c, d**).

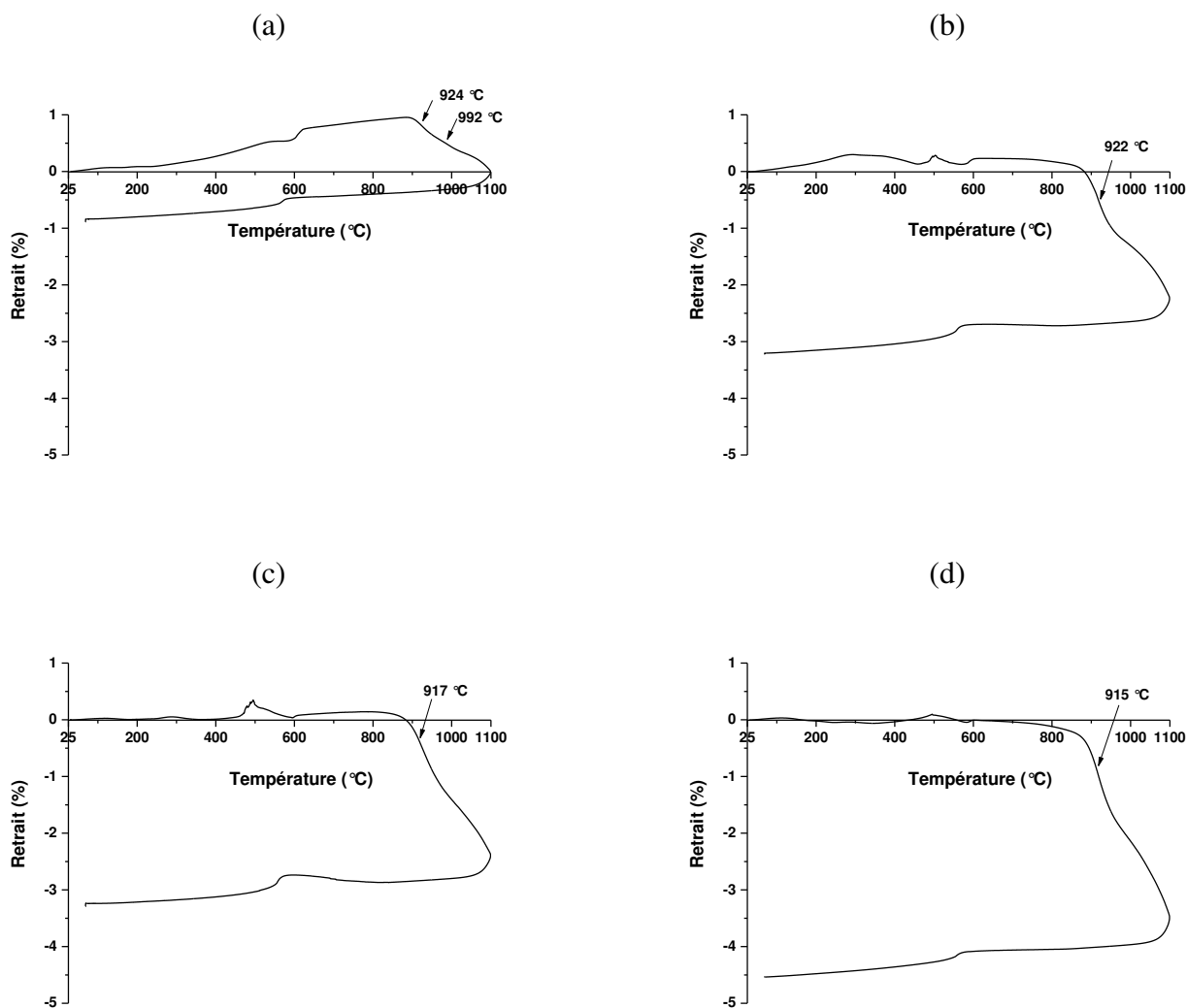


Figure 14. Courbes dilatométriques jusqu’à 1100 °C pour les mélanges Briques (a) B, (b) B1, (c) B2 et (d) B3

Le mélange argileux (B) présente une très légère expansion, due à la réorganisation des hydroxyles de surface [31]. Le phénomène détecté à 570 °C est dû à la transition $\alpha \rightarrow \beta$ du quartz [39]. Entre 550 et 700 °C, le phénomène est attribué aux pertes d’eau de structure des minéraux argileux (kaolinite, muscovite) [32] conduisant à l’existence de phases amorphes ou partiellement cristallisées. Le premier retrait à 924 °C est caractéristique de la formation des germes de mullite à partir des phases amorphes. Puis, il est observé un retrait de 1% très progressif. Ceci peut être expliqué par une compétition entre la formation de mullite et l’étalement du liquide visqueux sur les particules argileuses n’ayant pas réagi. Il semblerait

que la formation du flux visqueux soit majoritaire au détriment de la formation des germes, limitée par la faible quantité de kaolin [33]. De plus la présence d’oxyde de fer favorise aussi la formation du flux visqueux. Ceci conduira à un meilleur frittage.

Les mélanges argileux B1, B2 et B3 (**Figure 14 b, c, d**) néfastes à la production présentent des courbes dilatométriques quasi similaires jusqu’à la température du premier retrait. La présence de phénomènes autour de 500 °C est due à la sciure introduite lors de la préparation de la Brique [34]. La formation du premier retrait est plus prononcée due à la quantité de germes de mullite formées, favorisées par la quantité de kaolin plus importante (respectivement 21, 38 et 37 % de kaolinite dans les mélanges B1, B2 et B3 contre 18 % dans le mélange B). Dans ce cas, la phase amorphe restante riche en silice qui alimente le flux visqueux aura une viscosité plus élevée induisant un ralentissement du frittage. Puis, il est observé autour de 1027 °C un autre retrait associé à la dégradation des autres minéraux alimentant le flux visqueux et ralentissant à nouveau le frittage. Pour ces mélanges, la dégradation des pièces finales de production par l’apparition de fissures peut être expliquée par ces deux phénomènes provoquant alors un retrait important de l’ordre de 3 à 4,5 %.

L’étude des mélanges argileux « théoriques » et problématiques pour la production souligne l’importance du taux de kaolinite, mais ne permet pas de définir les mécanismes responsables de la dégradation des produits complexes après cuisson.

IV. DETERMINATION DES CRITERES DE DIFFERENCES DES GISEMENTS PROBLEMATIQUES

Précédemment, l’étude approfondie des gisements constituant les mélanges argileux de production, ainsi que ces derniers n’a pas permis de mettre en évidence l’origine des problèmes apparaissant dans la production. Il semblerait alors qu’il s’agisse d’un ou de minéraux présents dans un gisement spécifique qui viendrait diminuer le rendement de production de Briques complexes. Néanmoins, le mélange argileux étant composé d’au minimum quatre gisements, il est alors impossible de le mettre en évidence via des analyses physico-chimiques, structurales et thermiques.

Cette partie a donc pour but d’étudier un gisement caractéristique, au sein duquel l’utilisation de certains prélèvements se sont révélés néfastes pour le rendement de production, (noté $LS_x(-)$ tandis que certains ne le sont pas et sont notés ($LS_x(+)$). Ceci a en effet été vérifié par l’observation en production de l’effet négatif de ce gisement dans le

mélange argileux par l'apparition de fissures. Ainsi, treize prélèvements ont été réalisés dans cette carrière. Par ailleurs, un autre gisement (LT), présentant les mêmes caractéristiques, a été caractérisé avec plus de dix-huit prélèvements. Pour plus de clarté, seulement les données relatives au gisement LS seront détaillées dans cette partie, les données du gisement LT sont détaillées dans les différentes annexes (voir **annexes III – F, G, H**).

1. Données physico-chimiques

Précédemment, il a été démontré qu'il était possible de classer les différents prélèvements, entre chaque gisement (voir partie II.1, page 74). Ainsi, les données physico-chimiques de deux prélèvements $LS_x(-)$ et deux prélèvements $LS_x(+)$ sont détaillées dans le **Tableau 3**. Les données de l'ensemble des prélèvements de cette carrière LS, ainsi que celles de la carrière LT sont détaillées dans l'**Annexe III-F**.

Les valeurs obtenues par granulométrie par tamisage des prélèvements renseignent sur le taux de dégraissant (i.e. fraction granulométrique $> 40 \mu\text{m}$) et sur le taux de fraction $40 - 80 \mu\text{m}$. Quel que soit le type de prélèvement ($LS_x(+)$ ou $LS_x(-)$), les taux de dégraissant varient entre 31 et 46 % pour respectivement $LS_6(-)$ et $LS_1(+)$ et sont reproductibles. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles obtenues pour le mélange argileux global. Ce gisement apporte en effet en partie le dégraissant nécessaire à la tenue des produits de briques complexes. Pour le taux de fraction $40 - 80 \mu\text{m}$, des différences sont notables avec une valeur respectivement de 15 et 8 % et de 5 et 6 % pour les prélèvements $LS_9(-)_{\text{Bulk}}$ et $LS_6(-)_{\text{Bulk}}$ et $LS_1(+)_{\text{Bulk}}$ et $LS_2(+)_{\text{Bulk}}$. De plus, des disparités de textures sont observables avec la présence de « paillettes » pour les fractions granulométriques des prélèvements $LS_x(-)$ permettant une différenciation macroscopique.

Les valeurs de S_{BET} et de CEC sont toutes plus faibles pour les prélèvements $LS(-)$ (avec respectivement $17 \text{ m}^2/\text{g}$ et $6,4 \text{ cmol}_{(+)}/\text{kg}$ pour $LS_9(-)$) que pour les prélèvements $LS(+)$ (pour $LS_1(+)$, respectivement $27 \text{ m}^2/\text{g}$ et $11,6 \text{ cmol}_{(+)}/\text{kg}$). Par comparaison, à l'étude des gisements précédents (**cf. partie II, page 74**), il semblerait que les données des prélèvements $LS(-)$ et $LS(+)$ soient respectivement comparables à celles des gisements SCF-SCC et SM, mettant alors en évidence des minéralogies différentes dans ces échantillons.

Les valeurs de demande en eau corroborent ainsi cette hypothèse. En effet, des valeurs plus élevées de demande en eau sont observées dans les prélèvements $LS(-)$ que $LS(+)$. Par ailleurs, elles sont davantage observées pour l'étude des fractions $40 - 80 \mu\text{m}$ (avec respectivement 520 et $451 \mu\text{L}/\text{g}$ pour $LS_9(-)_{40-80 \mu\text{m}}$ et $LS_1(+)_40-80 \mu\text{m}$). Les différences de valeurs de demande en eau peuvent être expliquées notamment par la présence de minéraux

accessoires de type quartz dans le prélèvement, ayant tendance à diminuer cette valeur [35]. Les rapports molaires Si/Al et Si/Fe plus faibles pour les prélèvements LS(-), quelle que soit la fraction granulométrique considérée (bulk ou 40 – 80 µm), révèlent que la composition des minéraux argileux est potentiellement un paramètre à considérer.

Tableau 3. Caractéristiques physico-chimiques des fractions granulométriques bulk et 40 – 80 µm des prélèvements LS₉(-), LS₆(-), LS₁(+) et LS₂(+) (avec w, valeur de demande en eau)

Prélèvements	Taux de dégraissant (%) ± 1	Taux de fraction 40 – 80 µm (%) ± 1	S _{BET} (m ² /g) ± 1	CEC (cmol ₍₊₎ /kg) ± 0,5	W (µL/g) ± 5	Si/Al	Si/Fe
LS ₉ (-)Bulk LS ₉ (-)40-80 µm	45	15	17	6,4	162 (520)	1,5 (2,3)	8,1 (11)
LS ₆ (-)Bulk LS ₆ (-)40-80 µm	31	8	20	6,1	235 (478)	1,4 (2,7)	8,3 (10,4)
LS ₁ (+)Bulk LS ₁ (+)40-80 µm	46	5	27	11,6	146 (451)	2,1 (6,0)	12,8 (27,4)
LS ₂ (+)Bulk LS ₂ (+)40-80 µm	35	6	34	8,6	129 (423) (423)	3,3 (4,7)	16,1 (15)

Quelle que soit la fraction granulométrique (bulk et 40 – 80 µm), les données physico-chimiques entre les prélèvements LS(+) et LS(-) sont différentes.

2. Caractérisations structurales

Les données physico-chimiques ont permis de mettre en évidence un lien probable avec une différence de minéralogie. Les diffractogrammes ainsi que les spectres IRTF associées à l'étude des fractions bulk et 40 – 80 µm sont donnés dans la **Figure 15 (A, B – a, b)**. L'ensemble des diffractogrammes et des spectres IRTF associé aux autres prélèvements de ce gisement LS et LT est regroupé dans l'**annexe III-G**.

La fraction bulk du prélèvement LS₆(-) (**Figure 15Aa**) présente les raies de diffraction attribuées à la kaolinite, à la muscovite et au quartz. Ces observations sont toujours notables dans l'étude de la fraction granulométrique 40-80 µm. Ces mêmes observations sont notées

pour le prélèvement LS₉(-). De plus, des traces d'albite sont détectées. Les diffractogrammes des prélèvements LS_x(+) (**Figure 15A-b**) présentent des diffractogrammes différents où la muscovite et la kaolinite sont très peu observées, avec uniquement des raies de diffraction de faibles intensités dans l'analyse de la fraction bulk et 40 – 80 µm de LS₁(+). En revanche, les mêmes raies de diffraction du quartz sont détectées. Par ailleurs, des traces de plagioclases de type albite sont présentes. Les principales différences notées par diffraction des rayons X suggèrent une variation de présence des minéraux argileux de type kaolinite et muscovite.

Le spectre IRTF de la fraction LS₆(-) (**Figure 15B-a**) présente les bandes bien résolues de la kaolinite, à 3697, 3672, 3649 et 3621 cm⁻¹, respectivement attribuées aux vibrations d'élongation des groupements hydroxyles OH de surface pour les trois premières et à ceux internes pour la dernière. Dans la région 1500-500 cm⁻¹, des bandes d'absorption de la kaolinite bien résolues sont observées à 1098, 1033 et 1009 cm⁻¹, respectivement dues aux vibrations de déformations des liaisons Si-O (mode perpendiculaire), et dans le plan pour les deux dernières. La kaolinite présente des contributions supplémentaires notamment à 937 et 911 cm⁻¹, avec respectivement la vibration de déformation des groupements hydroxyles OH de surface et interne ou encore 540 cm⁻¹ avec la vibration de déformation des liaisons Al-O-Si. La présence de quartz est détectée dans le prélèvement par les contributions à 797 et 694 cm⁻¹ dues aux liaisons Si-O de celui-ci. Les mêmes contributions sont notées dans le prélèvement bulk de LS₉(-). Les spectres IRTF des fractions granulométriques 40 – 80 µm des prélèvements LS(-) présentent ces mêmes bandes d'absorption avec néanmoins des contributions à la fois plus résolues et plus intenses.

Des disparités sont observées dans l'étude des prélèvements LS(+) (**Figure 15B-b**) qui présentent une bande large autour de 3660 cm⁻¹, caractéristique d'un désordre partiel de la structure de la kaolinite [36]. Par ailleurs, ce phénomène est confirmé par l'absence de la bande à 940 cm⁻¹, et est lié au désordre de la structure de la kaolinite.

L'étude structurale confirme alors une différence de minéralogie entre les prélèvements LS(+) et LS(-).

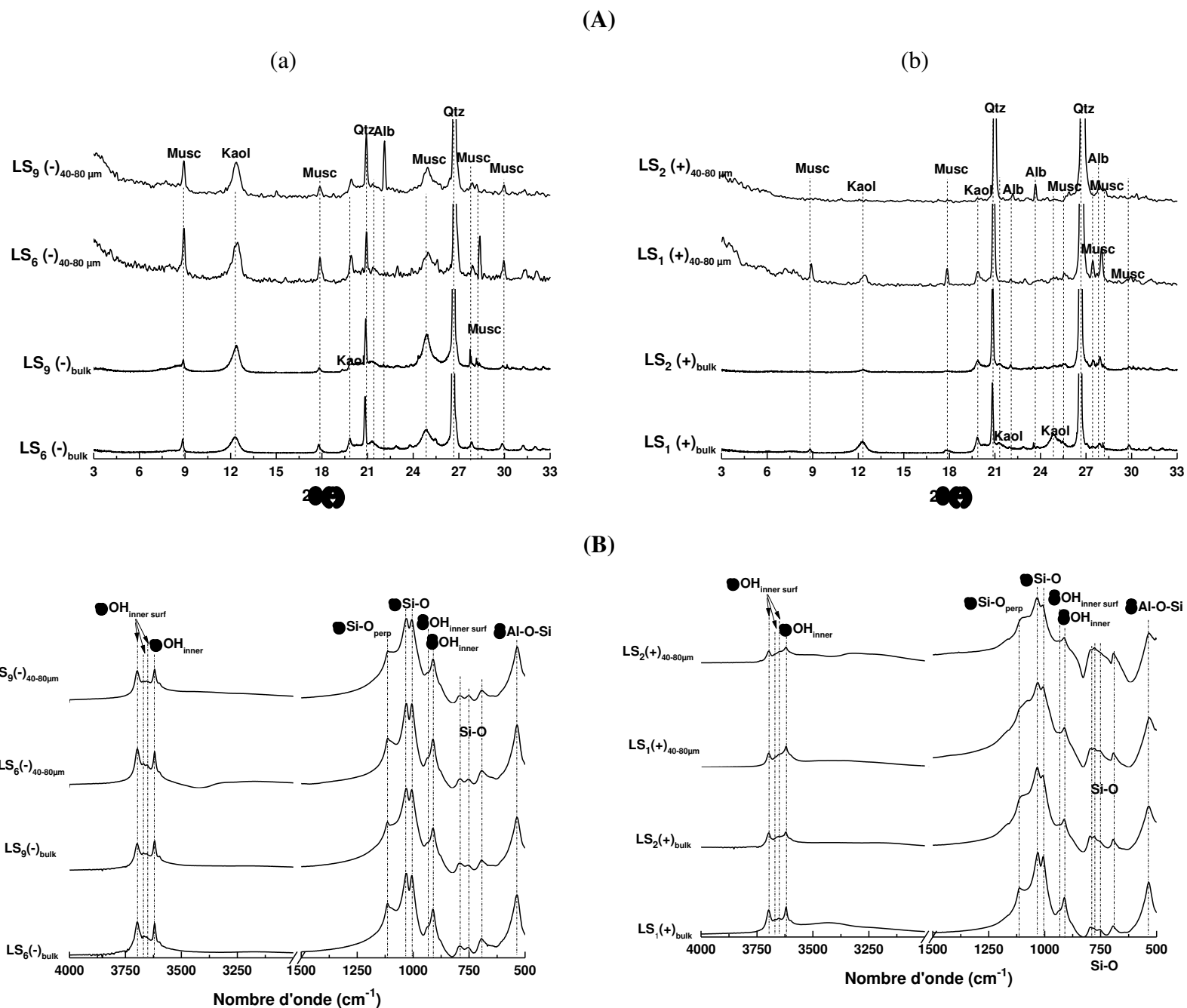


Figure 15. (A) Diffractogrammes et (B) spectres IRTF des prélèvements bulk et de la fraction granulométrique 40 – 80 μm de (a) $\text{LS}_x(-)$ et (b) $\text{LS}_x(+)$ avec ((Musc : Muscovite, Kaol : Kaolinite, Qtz : Quartz, Alb : Albite) (PDF files de Musc : 00-003-0849, Qtz : 01-078-1252, Kaol : 00-003-0052 ; Alb : 04-014-0490)

3. Comportement en température

Des analyses thermiques sur les fractions granulométriques bulk et 40 – 80 μm ont été réalisées et les résultats sont présentés dans la **Figure 16 (A, B – a, b)**. L'annexe III-H

regroupe les courbes d’analyses thermiques des prélèvements bulk et des fractions 40 – 80 μm des gisements LS et LT.

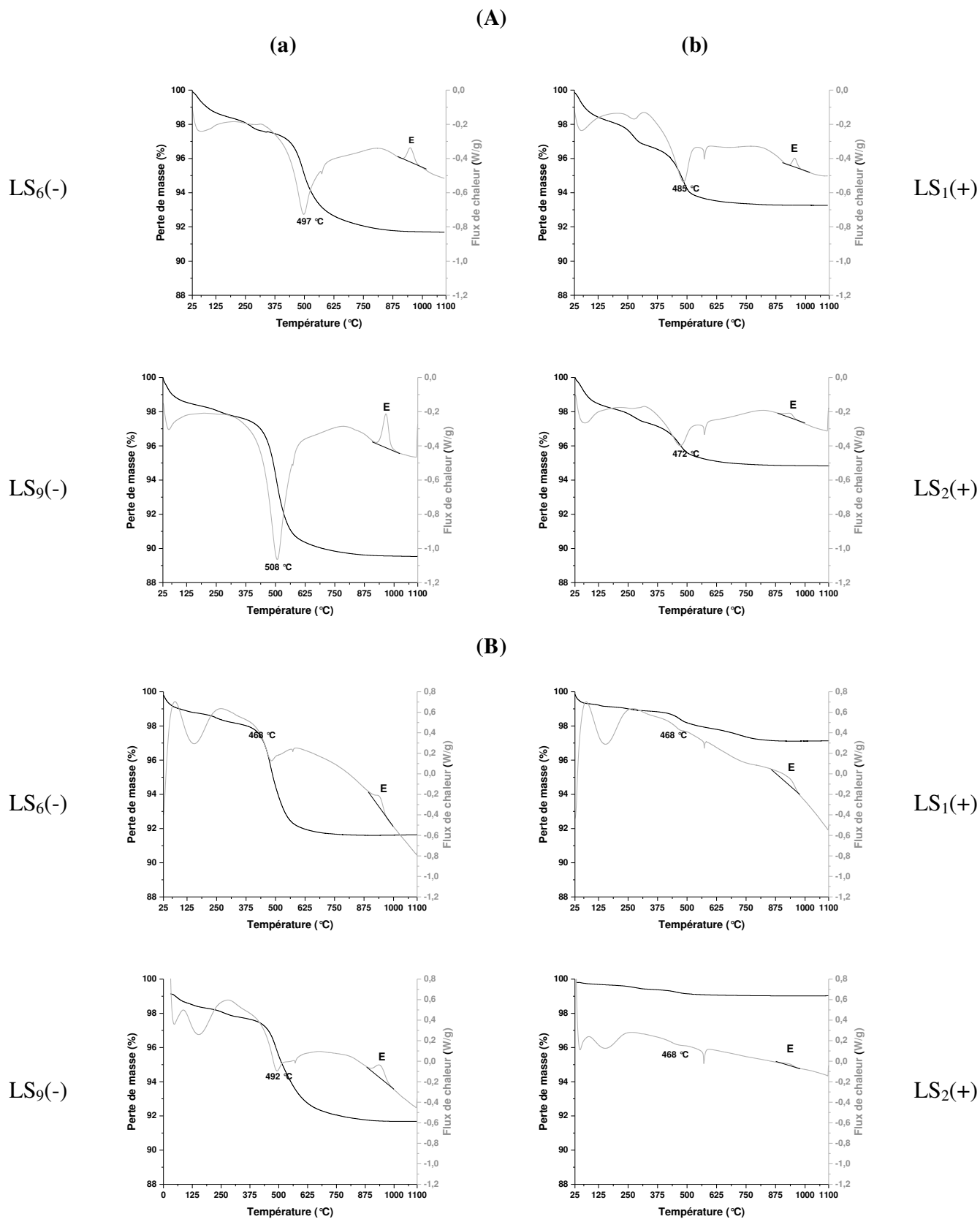


Figure 16. Courbes d'analyses thermiques des fractions granulométriques (A) bulk et (B) 40 – 80 μm des prélèvements (a) $\text{LS}_x(-)$ et (b) $\text{LS}_x(+)$ avec (— perte de masse et — flux de chaleur)

Le prélèvement $\text{LS}_6(-)$ bulk (**Figure 16 A-a**) présente des pertes de masses entre 25 et 100 °C (environ 1 %) et entre 100 et 300 °C (1 %), associées à des phénomènes endothermiques, dus respectivement à la perte d'eau libre et à la décomposition des oxyhydroxydes de fer. La déshydroxylation de la kaolinite en métakaolinite est observée à une température de 497 °C avec un phénomène endothermique intense et une perte de masse importante (de 6 %). La présence de quartz est quant à elle détectée par la présence du phénomène endothermique à environ 572 °C. La transformation de la phase métakaolinite en une phase de type mullite à plus haute température est observée par le phénomène exothermique entre 925 et 1000 °C, avec une valeur élevée d'énergie (25 J/g). Des phénomènes endothermiques et exothermiques similaires sont observées dans le cas de l'étude du prélèvement $\text{LS}_9(-)$ bulk. Néanmoins, la perte de masse liée à la déshydroxylation de la kaolinite observée à 508 °C est plus importante (environ 10 %). Les mêmes phénomènes sont observés lors du traitement thermique des prélèvements bulk $\text{LS}_1(+)$ et $\text{LS}_2(+)$ (**Figure 16A-b**). Les différences majeures résident dans l'apparition du phénomène de déshydroxylation à plus basses températures, associée à des plus faibles pertes de masses, respectivement 485 et 472 °C et 2,5 et 1 % pour les prélèvements bulk $\text{LS}_1(+)$ et $\text{LS}_2(+)$, conduisant alors à des valeurs d'énergie plus faibles liées à la formation de la mullite (4 et 12 J/g pour $\text{LS}_1(+)$ et $\text{LS}_2(+)$). Globalement, des résultats similaires sont obtenus dans l'étude des fractions granulométriques 40 – 80 μm (**Figure 16B -a, b**). D'après les données de la littérature, ces différences doivent être dus à des sites structuraux de la kaolinite plus ou moins altérés ou occupés par des cations de natures différentes [37, 38].

Les résultats d'analyses thermiques précédents ont permis de mettre en évidence des différences significatives entre les deux types de prélèvements de cette carrière. Afin de comprendre l'apparition des fissures, des analyses thermodilatométriques ont été réalisées pour observer la variation volumique (dilatation – retrait) de ces prélèvements. La **Figure 17 (A, B)** présente les courbes de dilatométrie obtenues pour deux prélèvements $\text{LS}(+)$ et $\text{LS}(-)$. Le prélèvement $\text{LS}_6(-)$ (**Figure 17A**) est caractérisé par un retrait total de 1,5 % et par différentes dilatations intermédiaires, avec notamment entre 25 et 200 °C, caractéristique de la réorganisation des groupements hydroxyles de surface, puis entre 500 et 800 °C,

caractéristique de la déshydroxylation de minéraux de type phyllosilicate (kaolinite, muscovite) [39]. Un premier retrait, important, à 935 °C apparaît dû à la formation de phase mullite à partir de la phase amorphe présente dans l’échantillon. Puis, un retrait rapide et significatif est alors noté à environ 1060 °C, dû à la dégradation de minéraux supplémentaires, alimentant alors le flux visqueux et entraînant un retard au frittage. Puis, au cours du refroidissement, il est observé un point d’inflexion vers 590 °C qui traduit la transformation du quartz résiduel justifiant sa persistance après calcination. Ces mêmes phénomènes thermiques sont observés dans l’étude du prélèvement LS₉(-) avec un retrait total moins important (1,1 %), qui peut être expliqué par une teneur en quartz plus élevée, apportant ainsi une rigidité plus importante au squelette.

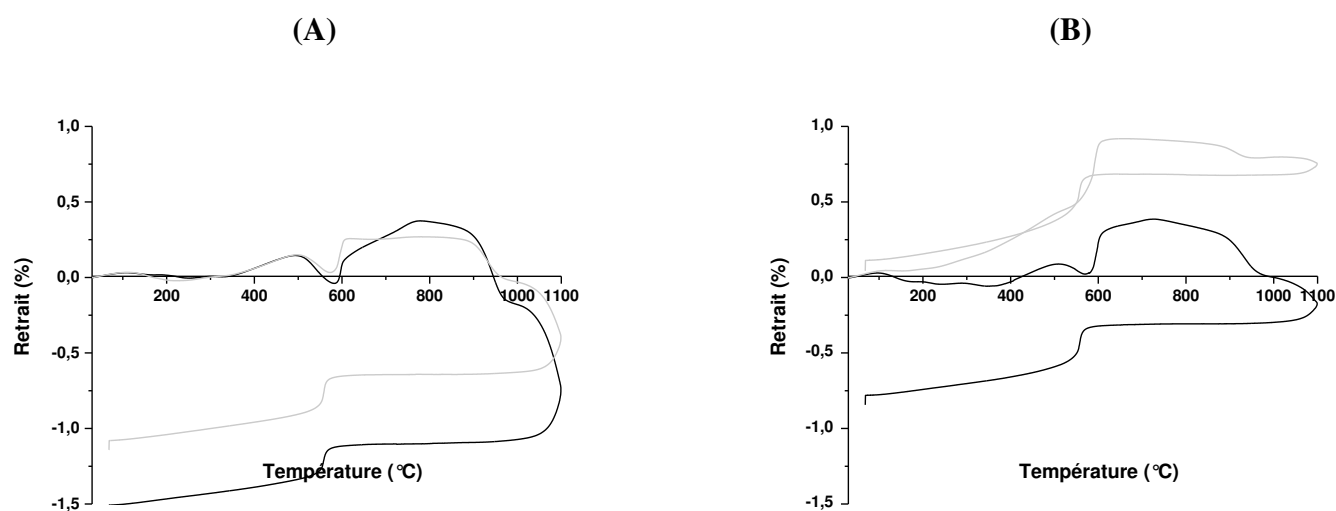


Figure 17. Courbes d’analyses thermodilatométriques des fractions granulométriques bulk des prélèvements (A) — LS₆(-) et — LS₉(-) et (B) — LS₁(+) et — LS₂(+)

Le prélèvement LS₁(+) (**Figure 17B**) présente un comportement proche des prélèvements LS_x(-) détaillés précédemment, avec un retrait total, inférieur, de 0,8 %. Une différence apparaît pour les températures supérieures à 900 °C. En effet, celui-ci est directement caractérisé par l’apparition du flux visqueux à 1050 °C environ, suivi d’un retrait rapide. L’évolution de la variation dimensionnelle en fonction de la température pour le prélèvement LS₂(+) est caractéristique car le retrait final est très faible (proche de 0 %).

Les différences observées en analyse thermique confirment alors des variations probables de la minéralogie et/ou de la chimie des minéraux des prélèvements du gisement.

V. CONCLUSIONS

Ce chapitre a permis de caractériser à la fois les différentes carrières constituant un mélange de production, mais aussi différents mélanges de production.

Les différentes carrières du mélange argileux se distinguent principalement par **leur granulométrie**, leur **propriété physico-chimique** et leur **minéralogie**. Les argiles de la carrière de Saint-Martin sont des argiles de type **illito-kaolinitique**, tandis que celles des carrières de Saint-Cyr sont principalement de type **kaolinite-quartz**. Le gisement BRI est particulier et apporte principalement des minéraux de type **smectite** et interstratifiés illite-smectite. Les **corrélations entre les données issues des analyses thermiques et minéralogiques** permettent de classer ces différents gisements.

La **complexité du mélange argileux**, due à sa composition minéralogique, ne permet pas la caractérisation et la différenciation entre les différents mélanges. Néanmoins, l’importance de **la composition des mélanges argileux en kaolinite** a pu être soulignée, sans définir de mécanisme responsable de la dégradation des briques après cuisson.

Finalement, il a aussi été démontré **une variation de la minéralogie** (kaolinite, muscovite) dans un même gisement responsable de l’apparition des fissures en production.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] B. Abdelmaled, B. Rehia, B. Youcef, B. Lakhdar, F. Nathalie, Mineralogical characterization of Neogene clay areas from the Jijel basin for ceramic purposes (NE Algeria - Africa), Applied clay science 136 (2017), p 176-183.
 - [2] W. D Keller and Keith Matlack, The pH of clay suspensions in the field and laboratory, and methods of measurement of their pH, Applied Clay Science 5 (1990) p 123-133.
 - [3] J.A. Alexander, M.A. Ahmad Zaini, S. Abdulsalam, U.A. El Nafaty, U.O. Aroke, Physicochemical characteristics of surface modified Dijah Monkin bentonite, Particulate Science and Technology (2016), p 1-11.
 - [4] C. Ma, R.A. Eggleton, Cation exchange capacity of kaolinite, Clays and Clay minerals 47 (1999), p 174-180.
 - [5] C. Truche, Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain, Thèse de l’université de Toulouse, discipline : Minéralogie - spectroscopie infrarouge (2010).
 - [6] N.C. Brady, R.R. Weil, The Nature and Properties of Soils, 14th Edition Pearson Education Inc, Upper Saddle River, New Jersey (2008).
 - [7] M.A Bell, J.V. Keulen, Soil pedotransfer function for four mexican soils, Soil Sci. Soc. Am. J 59 (1995), p 865-871.

- [8] A.A. Batukaev, A.P. Endovitsky, A.G. Andreev, T.M. Minkina, V.P. Kalinichenko, M.V. Burachevskaya, Z.S. Dikaev, S.S. Mandzhieva and S.N. Sushkova, Thermodynamic Model of Calcium Carbonate System of Soil Solution, *American Journal of Agricultural and Biological Sciences* 11 (2016), p 82-92.
- [9] A. Pernes-Debuyser, D. Tessier, pH effect on soils properties: Long time experiment of 42 plots in Versaire, *Revue des sciences de l'Eau* 15 (2002), p 27-39.
- [10] J. Madejova, Review : FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibrational Spectroscopy* 31 (2003), p 1-10.
- [11] E. Joussein, S. Petit, A. Decarreau, Une nouvelle méthode de dosage des minéraux argileux en mélange par spectroscopie IR, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Series IIA, Earth and Planetary Science* 332 (2001), p 83-89.
- [12] R. Ravisanka et al, Mineralogical Characterization Studies of Ancient Potteries of Tamilnadu, India by FT-IR Spectroscopic Technique, *Journal of Chemistry* 7 (2010), p 185-90.
- [13] I.K. Oikonomopoulos, M. Perraki, N. Tougiannidis, T. Perraki, H.U. Kasper, M. Gurk, Clays from Neogene Achlada lignite deposits in Florina basin (Western Macedonia, N. Greece): A prospective resource for the ceramics industry, *Applied Clay Science* 103 (2015), p 1-9.
- [14] R.L. Frost, A.M. Vassallo, The dehydroxylation of kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy, *Clays and Clay Minerals* 44 (1996), p 635-651.
- [15] Farmer et al. *Infrared Spectra of minerals*, Mineralogical Society (1974)
- [16] J.M. Gregg, D.L. Bish, S.E. Kaczmarek, H.G. Machel, Mineralogy, nucleation and growth of dolomite in the laboratory and sedimentary environment: a review, *Sedimentology* 62 (2015), p 1749-1769.
- [17] M. Bernard, Etude des comportements des sols de marais: evolution minéralogique, structural et hydromécanique : marais de Rochefort et marais poitevin, Thèse de doctorat en Terres solides et enveloppe superficielle, Université de Poitiers (2006).
- [18] M. Criado, A. Polomo, A. Fernandez, Jiménez, Alkali activation of fly ashes. Part 1 : Effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, *Fuel* 87 (2005), p 2048-2054.
- [19] F. B. Reig, J.V. Adelantado, FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples, *Talanta* (2008), p 811-821.
- [20] I.K. Oikonomopoulos, M. Perraki, N. Tougiannidis, T. Perraki, H.U. Kasper, M. Gurk, Clays from Neogene Achlada lignite deposits in Florina basin (Western Macedonia, N. Greece): A prospective resource for the ceramics industry, *Applied Clay Science* 103 (2015), p 1-9.
- [21] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, L. Duong, Infrared spectroscopy of goethite deshydroxylation: FTIR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite, *Spectrochimica Acta Part A* 58 (2002), p 967-981.
- [22] F. Lopez, R. Martirena Fernandez, J.F. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, *Cement and Concrete Research* 45 (2011), p 113-222.
- [23] G.W. Brindley, M. Nakahira, The kaolinite-mullite reaction series: II. Metakolin *J. Am. Ceram. Soc.*, 42 (7) (1959), p 314-318.
- [24] A. Telesca, M. Marroccoli, M.L. Pace, M. Tomasulo, G.L. Valenti, P.J.M. Monteiro, A hydration study of various calcium sulfoaluminate cements, *Cement and Concrete Composites* 53 (2014), p 224-232.

- [25] S. Meseguer, F. Pardo, M.M. Jordán, T. Sanfeliu, I. González, Ceramic behaviour of five Chilean clays which can be used in the manufacture of ceramic tile bodies, *Applied Clay Science* 47 (2010), p 372-377.
- [26] S. Boussen, D. Sghaier, F. Chaabani, B. Jamoussi, A. Bennour, Characteristics and industrial application of the Lower Cretaceous clay deposits (Bouhedma Formation), Southeast Tunisia : Potential use for the manufacturing of ceramic tiles and BRICKs, *Applied Clay Science* 123 (2016), p 210-221.
- [27] J. Gallier, Caractérisation des processus d'évolution structurale et de salinité des sols de marais cotiers par mesures mécaniques et géo électriques in situ, *Spécialité : Terre solide et enveloppes superficielles*, Université de Poitiers (2011).
- [28] S.M. Johnson, J.A. Pask, Influence of impurities on high temperature reactions of kaolinite, *Journal of the American Ceramic Society* 65 (January 1982), p 31-35.
- [29] A. Rangel Garcez de Azevedo et al., Characterization of a clay body used for red ceramics in Sao Sebastiao, District of campos dos goytacazes, state of Rio de Janeiro, Brazil, *Materials Science Forum* 820 (2014), p 8-12.
- [30] L. Heller-Kallai, I. Lapidés, I., Dehydroxylation of muscovite: study of quenched samples, *Physics and Chemistry of Minerals* (2015), p 1-11.
- [31] H. Zouaoui, G.L. Lecomte Nana, M. Krichen, J. Bouaziz, Structure, microstructure and mechanical features of ceramic products of clay and non plastic clay mixtures from Tunisia, *Applied Clay Science* 135 (2017), p 112-118.
- [32] H. Baccour Zghal, M. Medhioub, T. Mhiri, Characteristics of Triassic clays and properties of building ceramics, *J. Ceramic Processing Research* 13 (2012), p 202-209.
- [33] G.L. Lecomte Nana, Y. El Hafiane, A. Badaz, L. Nibou, B. Tabouti, About the thermal transformations and sintering of a Ghassoul clay from Morocco : Effect of the particle grinding and selection, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 122 (2015), p 1245-1255.
- [34] S. Vitolo, L. Petarca, B. Bresci, Treatment of olive oil industry wastes, *Bioresource Technology* 67 (1999), p 129-137.
- [35] A. Autef, E. Joussein, G. Gasnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, *Powder Technology* 250 (2013), p 33-39.
- [36] J. Madejová, I. Kraus, D. Tunega, and E. Šamajová, Fourier transform infrared spectroscopic characterization of kaolin group minerals from the main Slovak deposits. *Geologica Carpathica - Series Clays* 6 (1997), p 3-10.
- [37] N. Bouzidi, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Thèse de doctorat, Spécialité : Génie des procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne (2012).
- [38] N.S Soro, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite", Thèse de Doctorat, GEMH, ENSCI Limoges (2003).
- [39] W.H. Flank, Behavior of kaolinite pellets at elevated temperature, *Clays and Clay Minerals* 27 (1979), p 11-18.

CHAPITRE IV

Identification des différences des minéraux argileux

I. INTRODUCTION	110
II. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE : ROLE DU FER.....	111
1. Couleur et spectroscopie UV Visible.....	111
2. Comportement en température	115
3. Analyse structurale.....	116
III. INFLUENCE DE LA MINERALOGIE : ETUDE DE MELANGES EXPERIMENTAUX KAOLIN-MUSCOVITE	120
1. Données physico-chimiques.....	120
2. Données structurales	125
IV. DISCUSSION ET MODELE PROPOSE.....	127
1. Courbes de type abaques	127
2. Identification du rôle du fer.....	130
a. Résonance magnétique nucléaire.....	130
b. Diffraction des rayons X.....	136
c. Analyse thermodilatométrique.....	138
3. Modèle proposé	139
V. VALIDATION DE LA RECHERCHE POUR L'INDUSTRIE.....	141
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	143

I. INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, des disparités évidentes entre des prélèvements d'une même carrière ont été mis en évidence, conduisant à des taux de déchets variables dans la production de briques en terre cuite.

Ce chapitre a pour but de comprendre les variations au sein d'un même gisement. Ainsi, dans une première partie, le lien avec la minéralogie sera établi à l'aide d'étude de mélanges expérimentaux à base de kaolins et de mica. Dans une seconde partie, les résultats concernant l'étude de la présence du fer dans ces prélèvements seront présentés. La dernière partie sera consacrée à la mise en place de modèles pouvant expliquer l'ensemble des phénomènes. Un test réalisable dans l'industrie a été implémenté dans le but de distinguer les prélèvements augmentant considérablement le taux de déchets d'une même carrière.

Pour répondre à cette problématique, deux moyens ont été mis en œuvre. Des mélanges expérimentaux kaolin – mica muscovite seront donc réalisés à partir de trois kaolins, de pureté et de cristallinité différentes (KGa, Ki, et Ke) et de deux micas muscovites (Mi, Mp) pour établir un lien avec la minéralogie des prélèvements (**Tableau 1**) (voir **Annexe IV-A**). Des calcinations à 350 et 700 °C sont réalisées pour les prélèvements bulk (A₃₅₀, B₃₅₀, A₇₀₀, B₇₀₀), ainsi que pour ces mêmes prélèvements traités chimiquement dans le but d'extraire le fer libre (A_{C-T} et B_{C-T}). Ces prélèvements bulk A_{C-T} ou B_{C-T} sont issus de la carrière de la Séguinière (LS), précédemment caractérisés dans le **chapitre III**. Ces techniques expérimentales sont détaillées dans l'**Annexe IV-A**. La calcination des échantillons sera indiquée en indice pour l'ensemble des prélèvements. L'ensemble des codes des échantillons est référencé dans le **Tableau 1**.

Tableau 1. *Matières premières et codes associés à l'étude (x = [0-100])*

Prélèvements argileux bulk	Prélèvements argileux calcinés à 350 °C	Prélèvements argileux calcinés à 700 °C	Mélanges expérimentaux (kaolin-mica)
A ₂₅ (Qualité : +)	A ₃₅₀	A ₇₀₀	Ki _x Mi _{100-x}
B ₂₅ (Qualité : -)	B ₃₅₀	B ₇₀₀	Ki _x Mp _{100-x}
A _{C-25}	A _{C-350}	A _{C-700}	Ke _x Mi _{100-x}
B _{C-25}	B _{C-350}	B _{C-700}	Ke _x Mp _{100-x}
			KGa _x Mi _{100-x}
			KGa _x Mp _{100-x}





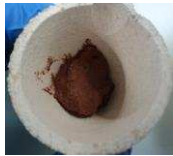




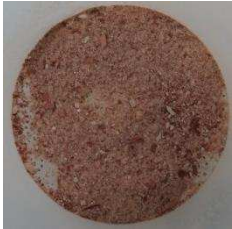


II. INFLUENCE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE : ROLE DU FER

Seuls les résultats correspondant aux deux prélèvements caractéristiques bulk A et B sont présentés. Dans la littérature, de nombreuses études concernant la distribution du fer dans les minéraux argileux ont été réalisées depuis de nombreuses années par la spectroscopie Mössbauer [1, 2, 3]. Cette étude n'a pu être mise en œuvre concernant ces prélèvements argileux en raison à la fois de la complexité des échantillons, constitués par un grand nombre de minéraux, mais aussi par le nombre important de prélèvements.

1. Couleur et spectroscopie UV Visible

Du fait des transformations thermiques associées aux minéraux argileux et à la décomposition des hydroxydes de fer, le **Tableau 2** regroupe les données avant et après extraction du fer libre, à différentes températures ($T = 350$ et 700 °C).

Tableau 2. Photographies des prélèvements bulk à différentes températures ($T = 25, 350$ et 700 °C) avant et après extraction du fer libre

Echantillons A _T et A _{C-T}		Echantillons B _T et B _{C-T}	
<p>A₂₅</p> 	<p>A_{C-25}</p> 	<p>B₂₅</p> 	<p>B_{C-25}</p> 
<p>A₃₅₀</p> 	<p>A_{C-350}</p> 	<p>B₃₅₀</p> 	<p>B_{C-350}</p> 
<p>A₇₀₀</p> 	<p>A_{C-700}</p> 	<p>B₇₀₀</p> 	<p>B_{C-700}</p> 

Des dosages par fluorescence X (**Annexe IV-B**) ont révélé que 65,2 et 62,0 % du fer seulement a été éliminée par le traitement chimique pour le prélèvement A₂₅ et B₂₅ respectivement. La couleur jaune orangée de l'échantillon A₂₅ est typique d'un sol riche en goethite [4]. La calcination à 350 et à 700 °C entraîne un changement de couleur due à une transformation de phase de la goethite en hématite [5]. Le changement de couleur après l'extraction du fer libre (A_C) du jaune orangée vers le gris/blanc signifie qu'une partie du fer a été extraite. La calcination à 350 °C (A_{C-350}) n'entraîne pas de changement de couleur significative. Il faut atteindre la température de calcination de 700 °C pour observer un changement de couleur, du gris/blanc vers le rouge clair. Les mêmes observations sont notées pour l'échantillon B_T, néanmoins la couleur reste qualitativement plus claire à 350 et 700 °C. Cependant, l'extraction du fer B_{C-T} conduit à des couleurs légèrement plus prononcées aux différentes températures. Il est difficile à ce stade de l'étude de donner une explication pour ces variations de couleur.

Afin de mieux comprendre ces variations, la **Figure 1 (a, b, c, d)** présente les dérivées secondes des fonctions de Kubelka Munk, obtenues par spectroscopie UV Visible. Les différentes contributions sont notées de I à IV et leurs attributions sont rappelées en **Annexe II - D**. La courbe de dérivée seconde du prélèvement A (**Figure 1a**) révèle la présence de trois contributions à 365, 420 et 480 nm attribuées respectivement aux transitions électroniques ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E(4D)$ (I) ; ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E^4A_1(4G)$ (II) et $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)(4G)$ (III) de la goethite [6]. Les transitions électroniques à 365 et 420 nm sont dues à la transition électronique des ligands Fe³⁺ tandis que celle à 420 nm correspond à l'excitation d'une paire Fe-Fe [7]. La calcination à 350 °C (A₃₅₀) entraîne l'apparition d'une bande à 534 nm, caractéristique de la transition électronique $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$ (IV) de l'hématite. La diminution de l'amplitude des bandes de la goethite peut traduire des environnements de fer différent. La calcination à 700 °C (A₇₀₀) conduit à une légère augmentation de la contribution à 534 nm et à l'apparition d'une nouvelle contribution à 320 nm, liée à la transition électronique ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_1$ de l'hématite pour les deux prélèvements (A₇₀₀ et B₇₀₀).

Ces mêmes observations sont notées pour l'étude du prélèvement B (**Figure 1b**). Néanmoins, la contribution à 365 nm semble disparaître à partir de la température de calcination à 700 °C (B₇₀₀) pouvant être expliquée par un environnement différent de l'atome de fer.

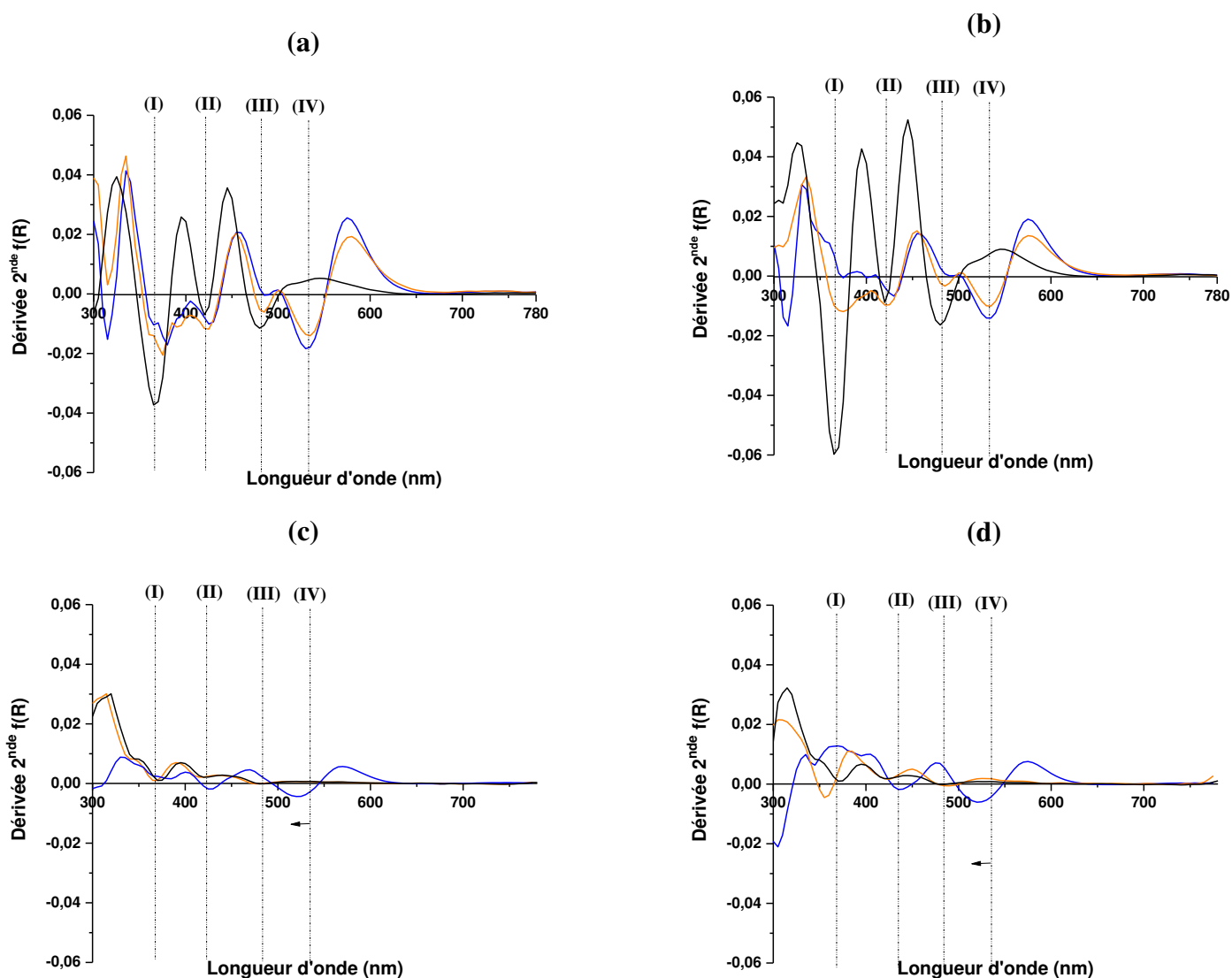


Figure 1. Dérivée 2^{nde} de f(R)(spectroscopie UV) des prélèvements bulk (a) A_T, (b) B_T, (c) A_{C-T} et (d) B_{C-T} avec T = — 25°C, — 350 °C et — 700 °C (transitions électronique I : ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E({}^4D)$; II : ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E{}^4A_1(4G)$; III : $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)(4G)$; IV : $2({}^6A_1) \rightarrow 2({}^4T_1)$)

Le traitement chimique pour l'échantillon A_C (**Figure 1c**) provoque la disparition des contributions de la goethite, pouvant expliquer la couleur grise. A 350 °C (A_{C-350}), les quelques différences observées sur les dérivées secondes peuvent à nouveau être corrélées à la couleur grise foncée. L'augmentation de la température (A_{C-750}) induit la présence de deux contributions de positions décalées par rapport à l'hématite (425 et 520 nm). Ceci peut à nouveau être dû à des environnements différents de fer et de plus la coloration rouge pâle suggère que le fer ne serait pas totalement sous forme d'hématite [6].

Les contributions observées pour B_C (**Figure 1d**) sont similaires que pour le prélèvement B. Le traitement thermique provoque les mêmes observations de décalage à nouveau en lien avec les couleurs observées. Pour mieux visualiser ces données de spectroscopie UV Visible, les valeurs du pourcentage de contribution de la goéthite (A_G) ou de celle de l'hématite (A_H) (respectivement les transitions électroniques II et IV) ont été regroupées dans la **Figure 2 (a, b)**.

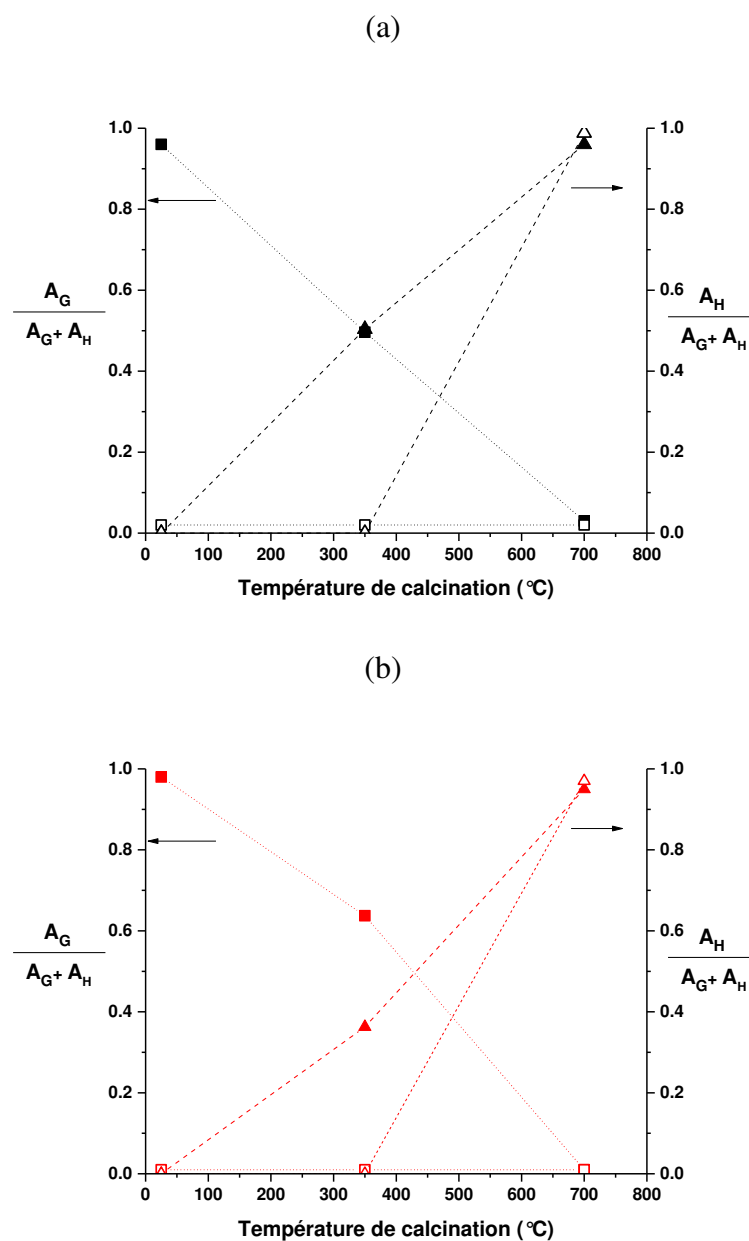


Figure 2. Valeur du pourcentage de la contribution due à la transition électronique EPT de la goéthite (■□) ou de l'hématite (▲△) en fonction de la température de calcination (■,▲ A_T ; ■,▲ B_T ; □,△ A_{C-T} et □,△ B_{C-T}) – EPT, Transition de pair électronique

Pour les échantillons A et B, l'augmentation de la température de calcination induit une diminution de la contribution de la goethite, et inversement une augmentation de celle de l'hématite. Cette dernière est majoritaire et unique à partir de 700 °C. De plus, la valeur du pourcentage de la contribution de la goethite, légèrement inférieure pour l'échantillon A à 350 °C, suggère que la quantité de goethite transformée en hématite à cette température est plus élevée que pour le cas de l'échantillon B. Quel que soit l'échantillon (A_{C-T} ou B_{C-T}), les variations des valeurs sont différentes. En effet, pour toutes les températures, la goethite n'est pas détectée, en accord avec le traitement chimique effectué. Néanmoins, la bande de l'hématite apparaît ici uniquement pour une température de 700 °C, en lien avec la déshydroxylation de certains composés argileux (mica, kaolinite).

L'analyse de la couleur et les données de spectroscopie UV Visible laissent supposer des variations quant à la de présence de fer dans les échantillons argileux au niveau structurale (cristallinité et environnement).

2. Comportement en température

L'analyse thermique permet d'établir les transformations des différentes phases présentes dans les échantillons. Ainsi, la dérivée de perte de masse des prélèvements A_T et B_T aux différentes températures est présentée dans la **Figure 3 (a, b)**. Les données brutes de l'analyse thermique associée à ces caractérisations sont présentées dans l'**annexe IV – C**.

Le prélèvement A présente trois pertes de masse situées à [25-100] °C, [200-350] °C puis à 451 °C attribuées respectivement à la perte de l'eau libre, à l'eau liée aux oxohydroxydes de fer et à la déshydroxylation de la kaolinite. Entre [200-350] °C, deux contributions caractéristiques à 256 et 294 °C sont observées. La calcination à 350 °C de l'échantillon argileux indique la transformation totale des oxohydroxydes de fer non liés (en hématite), initialement présents. L'absence de contribution après un traitement de l'échantillon à 700 °C révèle la transformation de la phase kaolinite en métakaolinite (**Chapitre III**).

L'échantillon B (**Figure 3b**) présente des pertes de masse similaires, avec néanmoins, une seule contribution à 256 °C pour la décomposition des oxohydroxydes de fer, et l'apparition de la décomposition de la kaolinite en métakaolinite à plus haute température (486 °C). De plus, l'épaule à 550 °C est dû à la présence de muscovite. Les mêmes observations que pour le prélèvement A sont notées après les calcinations à 350 et 700 °C.

Deux hypothèses peuvent être émises pour ces variations de contributions entre [200-350] °C et [450-700] °C, à savoir : (i) la présence d'hydroxydes différents comme la lépidocrocite [8] ou la goethite ou encore (ii) des variations, au niveau de la composition et de la

microstructure/cristallinité de la goethite [9,10,11,12]. En effet, il a été montré que deux contributions pouvaient apparaître dans le cas où, la goethite était de taille plus élevée, ou encore dans le cas où la goethite présentait des substitutions d'atomes d'aluminium (ou d'autres contaminants) dans son réseau. La température de déshydroxylation de la kaolinite de l'échantillon A, inférieure à celle de l'échantillon B, peut traduire l'effet de la cristallinité de cette dernière. En effet, plus celle-ci est élevée, plus la température de déshydroxylation est haute [13].

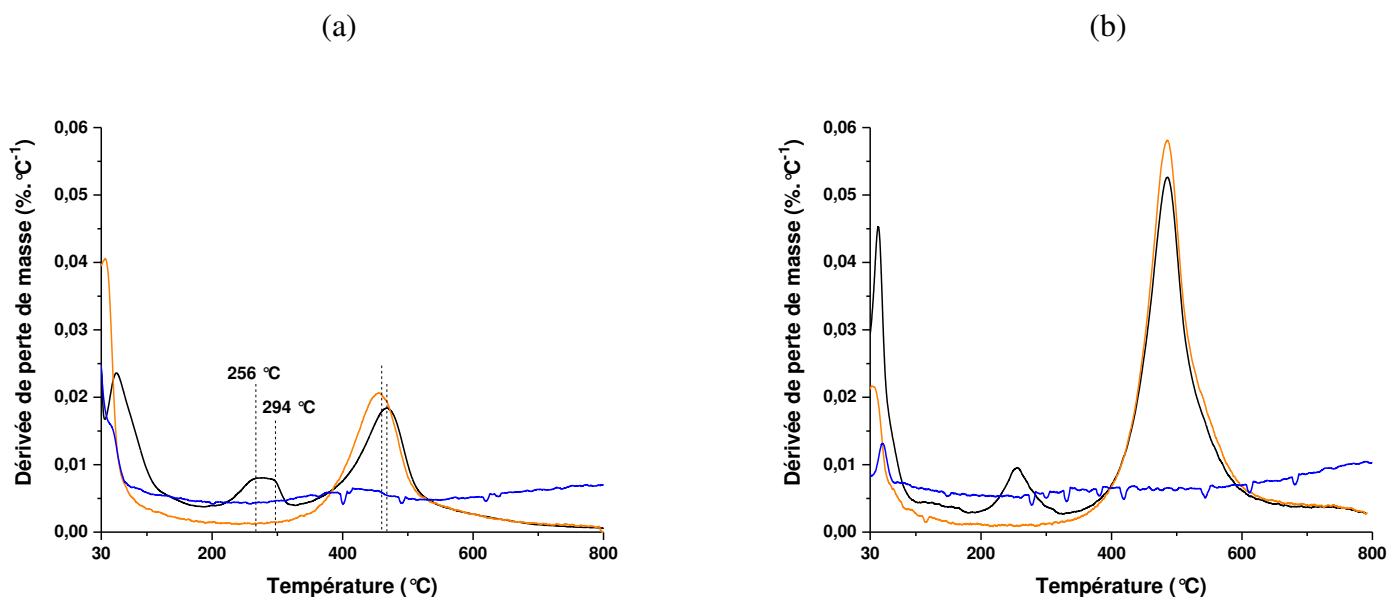


Figure 3. Courbes des dérivées de perte de masse des prélèvements argileux (a) A_T et (b) B_T avec — 25 °C, — 350 °C et — 700 °C

Ces données révèlent que *différents types d'environnements de fer peuvent coexister dans les différentes structures cristallines des prélèvements argileux.*

3. Analyse structurale

Les spectres IRTF des prélèvements avant et après extraction du fer libre (non présentés ici mais détaillés en **Annexe IV-D**) n'ont pas permis de distinguer des différences notables. Ainsi, dans le but d'évaluer l'influence des traitements thermiques et de l'extraction du fer, des analyses structurales par diffraction des rayons X ont été réalisées. La **Figure 4 (a, b, c, d)** présente les diffractogrammes des prélèvements A_T, B_T, A_{C-T} et B_{C-T}.

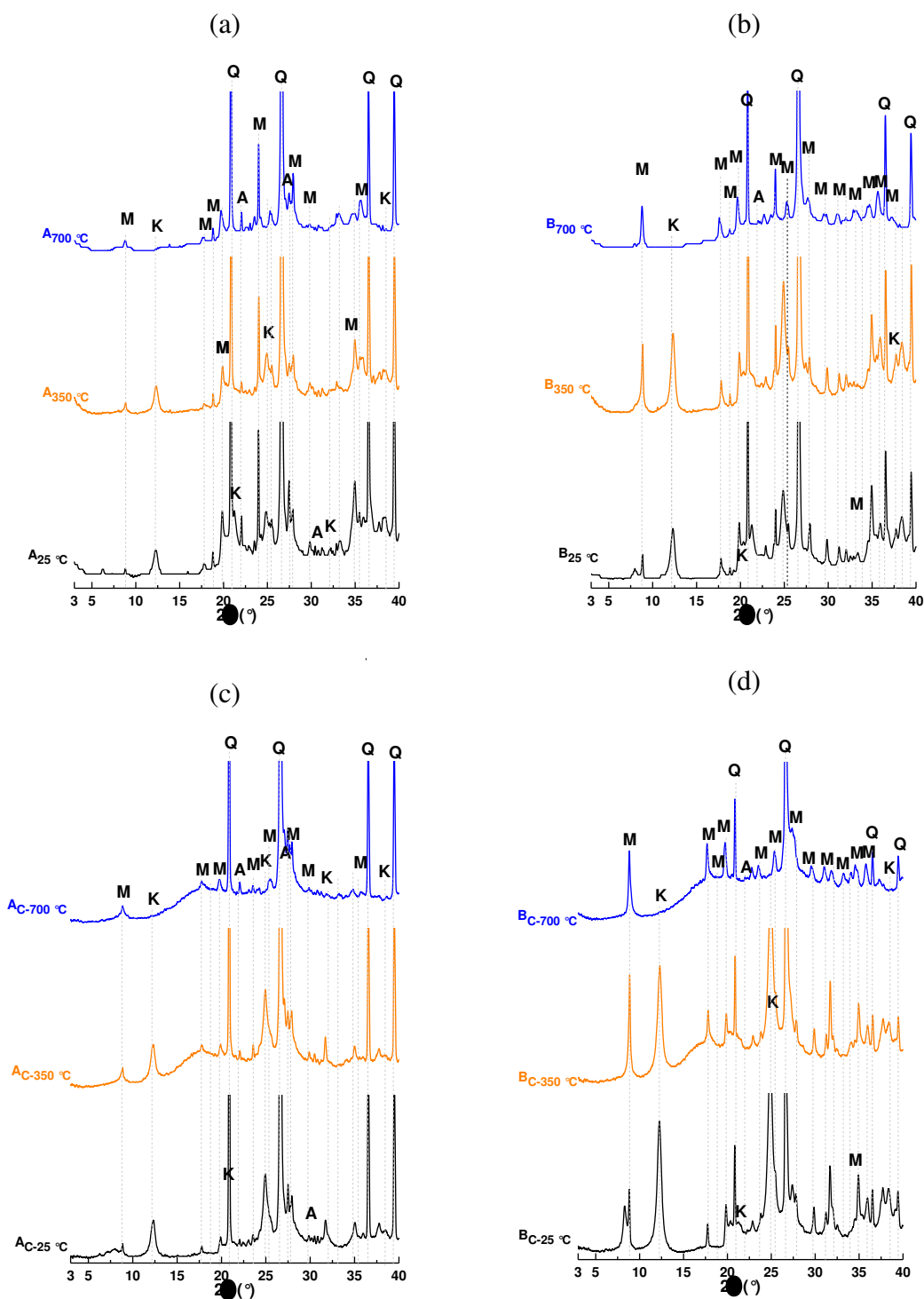


Figure 4. Diffractogrammes des prélèvements argileux avant/après extraction du fer libre et après différentes températures de calcination avec (a) A_T , (c) A_{C-T} et (b) B_T , (d) B_{C-T} (T — 25, — 350 et — 700) (M : Muscovite, K : Kaolinite, Q : Quartz, A : Albite) (PDF files de Musc : 00-003-0849, Qtz : 01-078-1252, Kaol : 00-003-0052 ; Alb : 04-014-0490)

Le prélèvement A est caractérisé par la présence majoritairement de quartz, de kaolinite, ainsi que de mica muscovite et de plagioclases (albite, anorthite) (**Figure 4a**). Même s'il était possible de distinguer les raies de la goethite dans les échantillons argileux, les raies de goethite sont noyées dans celles de la muscovite et notamment du quartz. La calcination à 350 °C ne révèle pas de changement caractéristique. La calcination à 700 °C conduit à la suppression des pics de la kaolinite et à l'apparition d'une contribution amorphe. Ces mêmes observations sont notables dans l'étude des prélèvements B_T (**Figure 4b**).

Les prélèvements A_{C-T} et B_{C-T} (**Figure 4 c, d**) sont caractérisés par les mêmes raies de diffraction que les prélèvements A_T et B_T, aux différentes températures. Après extraction du fer libre, les données issues des diffractogrammes ne renseignent pas quant à la position et à l'effet du fer structural contenu dans les minéraux argileux. Les différentes données (position des raies (2θ), largeur à mi-hauteur (FWHM)) seront analysées dans la suite de ce chapitre pour identifier l'influence du fer libre sur la déshydroxylation et la cristallisation des principaux minéraux argileux.

La **Figure 5 (A, B)** rassemble les cartographies obtenues par microscopie électronique à balayage des prélèvements A_T et B_T.

Quelle que soit la température de calcination, les microstructures obtenues pour le prélèvement A_T (A, A₃₅₀ et A₇₀₀) (**Figure 5A**) sont similaires avec notamment la présence de fer très localisé au niveau des particules argileuses et sont caractérisées par des rapports atomiques Si/Al nettement supérieures à 2 (déterminés pour l'ensemble de l'image), en accord avec des mélanges de minéraux de type mica et quartz. En revanche, les atomes de fer pour les prélèvements B_T (**Figure 5B**) sont répartis de manière plus homogène au niveau des particules argileuses, dont le rapport atomique Si/Al est proche de 1, semblable à celui de la kaolinite. Ces différences observées confirment bien un environnement de fer initial différent au niveau des prélèvements A et B.

Les échantillons A_{C-T} ainsi que B_{C-T} sont tous deux caractérisés par une présence nettement moins accrue d'élément fer, du au traitement chimique réalisé. Néanmoins, il semblerait que les mêmes observations que celles notées pour A_T et B_T soient relevées, avec une répartition homogène du fer dans les particules argileuses et des rapports Si/Al proches de 1 pour les prélèvements B_{C-T}.

L'extraction du fer n'a pas permis d'identifier de changement significatif sur la structure locale.

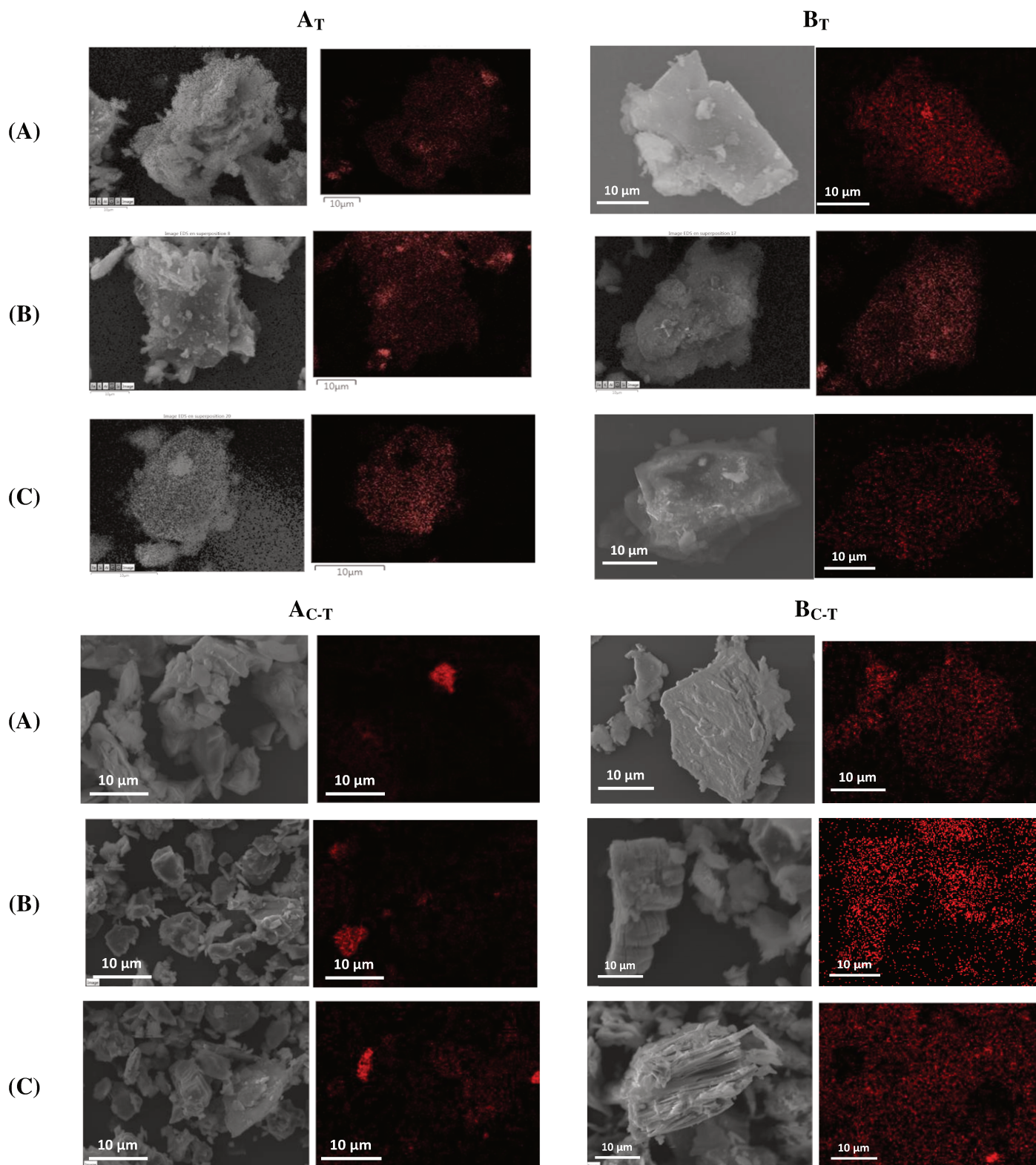


Figure 5. Cartographies de l'élément fer obtenues par microscope électronique à balayage pour le prélèvement A_T , B_T , A_{C-T} et B_{C-T} à $T =$ (A) 25 °C, (B) 350 °C et (C) 700 °C ($E(K_{\alpha}) : 6,4 \text{ keV}$)

III. INFLUENCE DE LA MINERALOGIE : ETUDE DE MELANGES EXPERIMENTAUX KAOLIN-MUSCOVITE

Trois kaolins (**Ki, Ke, Kga**) ainsi que deux micas de type muscovite (**Mi, Mp**) de granulométrie, composition et minéralogie différentes ont été utilisés dans la réalisation de mélanges expérimentaux. Ces kaolins varient dans la pureté et dans la cristallinité de la kaolinite associée ($KGa > Ki > Ke$). Le degré de pureté varie selon l'encadrement suivant $Mp > Mi$. Pour réaliser une étude théorique, l'ensemble des fractions granulométriques des prélèvements argileux de la carrière a été étudié. Les différentes données sont reportées en **annexe IV – A**.

1. Données physico-chimiques

Les données chimiques des prélèvements bulk et des fractions granulométriques 40 – 80 μm sont reportées au sein du ternaire Si-Al-Fe, dans la **Figure 6 (A, B)** sachant que ces trois éléments apparaissent à chaque fois critique. Deux zones sont observées dans le ternaire : (i) la zone délimitée par un pourcentage molaire en élément silicium $\% \text{Si} < 62,5$ et en élément aluminium $\text{Al} > 37,5 \%$, dans laquelle l'ensemble des prélèvements (-) est regroupée, puis (ii) la zone délimitée par $\text{Si} > 62,5 \%$ et $\text{Al} < 37,5 \%$ dans laquelle seulement les prélèvements (+) sont positionnés (**Figure 6A**). Ces deux zones mettent en évidence une différence de minéralogie au sein de la même carrière. Les mêmes zones sont alors notées dans l'étude des fractions 40 – 80 μm de ces mêmes prélèvements (**Figure 6B**). En revanche, un décalage vers des pourcentages molaires en Si plus élevés est observé (limite inférieure et supérieure des deux zones en $\% \text{Si} = 75 \%$). Ceci est dû principalement à la fraction granulométrique étudiée. L'enrichissement en atome de silicium peut être expliqué ici par le fait que la fraction argileuse ($< 40 \mu\text{m}$) n'est pas étudiée. En effet, la fraction granulométrique 40 – 80 μm est caractéristique d'une fraction composée de particules dites grossières, composée en majorité de particules de quartz, donc très riche en silice (SiO_2). La composition chimique des fractions granulométriques bulk et 40 – 80 μm est alors révélatrice de la différence de minéralogie de ces prélèvements du même gisement. **La représentation sous forme de ternaire Si-Al-Fe est alors une indication dans l'aptitude de ces prélèvements à être utilisés dans un mélange argileux de production.**

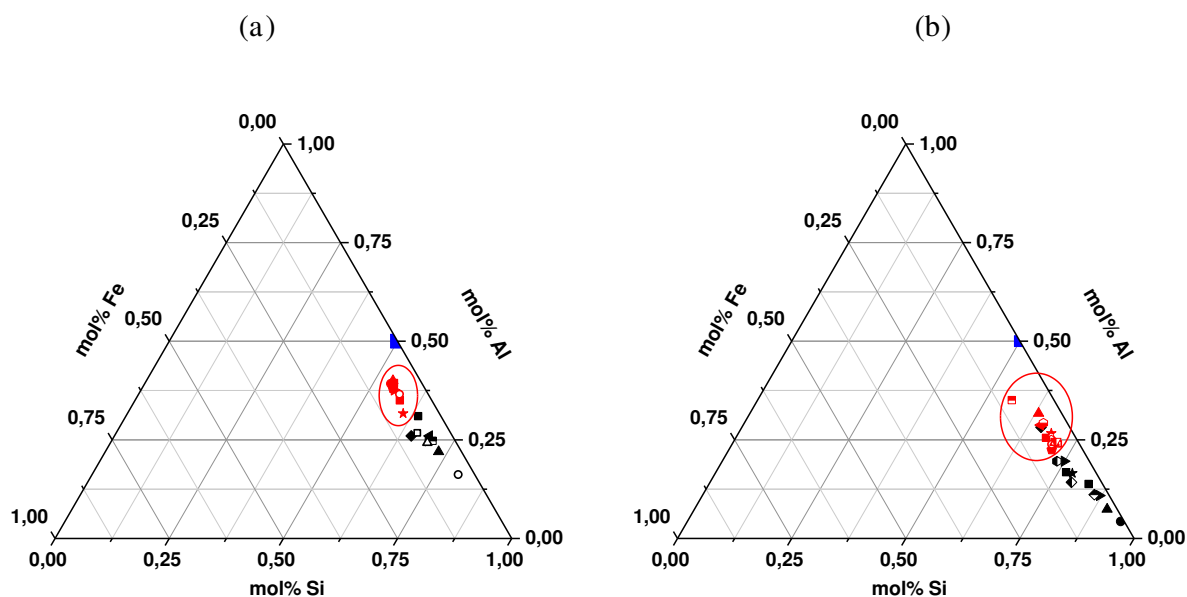


Figure 6. Ternaire Si-Al-Fe (pourcentage molaire) des fractions granulométriques (a) bulk et (b) 40 – 80 µm des prélèvements du gisement (— (+) et — (-)) (■ kaolin Ki)

La **Figure 7** présente la corrélation entre le taux de kaolinite initiale, déterminé par analyse thermique et le rapport molaire Si/Al (fluorescence X) des fractions granulométriques bulk. Lorsque le rapport molaire Si/Al augmente, le taux de kaolinite décroît de façon exponentielle. Comme précédemment, deux zones sont notables (i) les prélèvements limitant la production de rapport molaire Si/Al < 1,6 et un taux de kaolinite > 30%, et (ii) la zone des prélèvements favorables pour la production de Si/Al > 1,6 et de taux de kaolinite < 30 %.

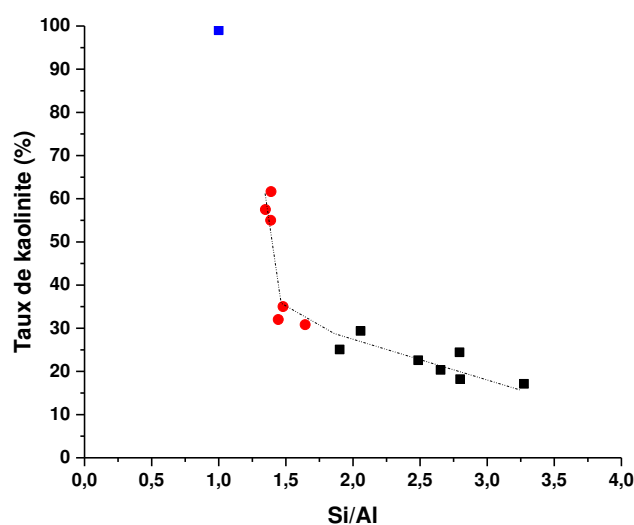


Figure 7. Taux de kaolinite (déterminé par ATD-ATG) en fonction du rapport molaire Si/Al (fluorescence X) pour les prélèvements *bulk* — (+) et — (-) (■ kaolin Ki)

La composition chimique et les données d'analyse thermique permettent d'établir des corrélations pertinentes pour l'industrie afin de vérifier l'aptitude des argiles à la production favorable de briques complexes sans défauts.

Précédemment, il a été établi une relation entre les valeurs de demande en eau et les caractéristiques physico-chimiques des prélèvements (**Chapitre III**). Le taux de kaolinite à la fois dans les prélèvements argileux (en fonction de la granulométrie considérée) et dans les mélanges expérimentaux est corrélé aux valeurs de demande en eau dans la **Figure 8**.

Les valeurs de demande en eau pour un kaolin et un mica donné, diminuent légèrement avec l'augmentation du taux de kaolinite dans le mélange expérimentaux. Les plus faibles valeurs de demande en eau sont observées pour le kaolin présentant des impuretés telles que le quartz et une cristallinité légèrement inférieure aux autres (Ke). Ces observations mettent en évidence que le taux de mica muscovite régit les valeurs de demande en eau dans des mélanges binaires expérimentaux de kaolin – muscovite.

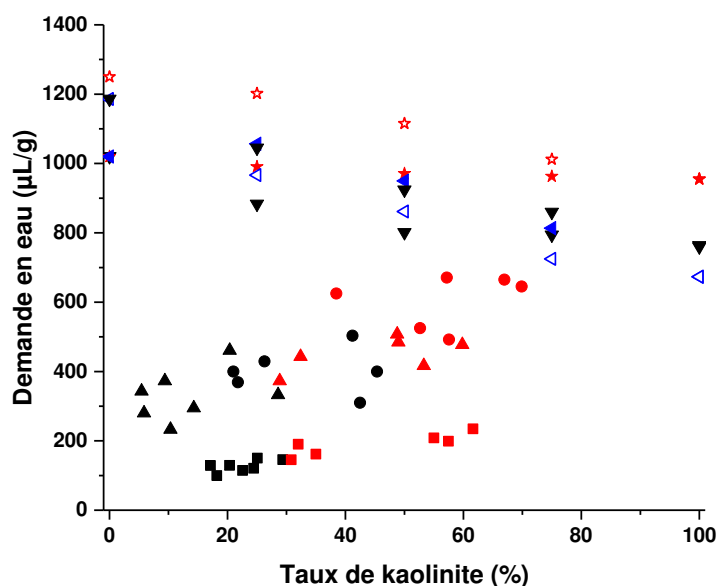


Figure 8. Valeurs de demande en eau en fonction du taux de kaolinite pour les mélanges expérimentaux Ki_xMi_{100-x} : \blacktriangle ; Ki_xMp_{100-x} ∇ ; KGa_xMi_{100-x} : \star ; KGa_xMi_{100-x} : \star et Ke_xMi_{100-x} : \blacktriangleleft ; Ke_xMp_{100-x} : \blacktriangleleft et pour les fractions granulométriques \blacksquare bulk, \blacktriangle 40 – 80 et \bullet < 40 μm (prélèvement + : \blacksquare \blacktriangle \bullet et - : \blacksquare \blacktriangle \bullet)

Par comparaison, quelle que soit la fraction granulométrique considérée, il y a une augmentation des valeurs de demande en eau avec l'augmentation du taux de kaolinite dans les prélèvements de la carrière. Ceci suggère la présence de minéraux secondaires de muscovite dans les prélèvements argileux. De plus, les prélèvements défavorables (-) présentent tous des valeurs plus élevées de demande en eau, dues à la présence significative de mica (muscovite). Par ailleurs, les prélèvements de granulométrie $< 40 \mu\text{m}$ ont des valeurs de demande en eau, proches de celles observées dans les mélanges expérimentaux, dues à la granulométrie des minéraux argileux pour cette fraction granulométrique $< 40 \mu\text{m}$.

La **Figure 9** représente la valeur d'énergie associée à la formation de la mullite (entre 900 et 1200 °C), déterminée par analyse thermique, en fonction du taux de kaolinite initial pour les mélanges expérimentaux et pour les différentes fractions granulométriques des prélèvements de la carrière.

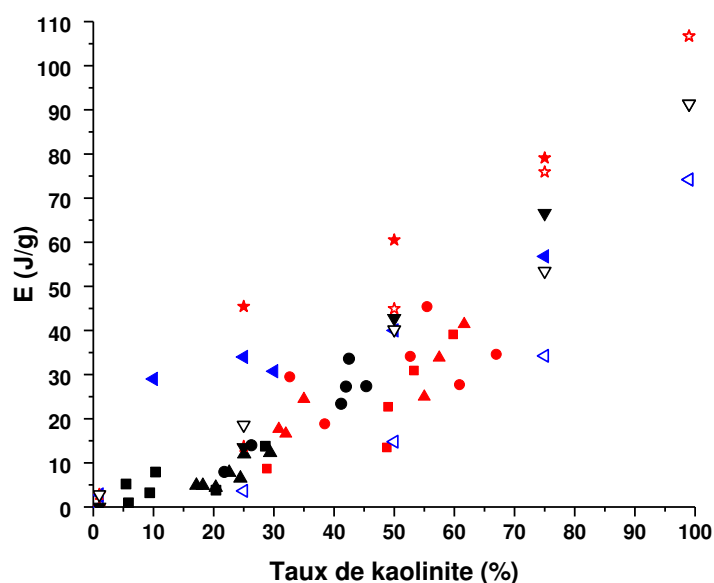


Figure 9. Energie de formation de la mullite en fonction du taux de kaolinite initiale pour les mélanges expérimentaux $\text{Ki}_x\text{Mi}_{100-x}$: \blacktriangledown ; $\text{Ki}_x\text{Mp}_{100-x}$ ∇ ; $\text{KGa}_x\text{Mi}_{100-x}$: \star ; $\text{KKe}_x\text{Mi}_{100-x}$: \star et $\text{Ke}_x\text{Mp}_{100-x}$: \triangleleft ; $\text{Ke}_x\text{Mp}_{100-x}$: \triangleleft et pour les fractions granulométriques \blacksquare bulk, \blacktriangle 40 – 80 et \bullet $< 40 \mu\text{m}$ (prélèvement + : \blacksquare \blacktriangle \bullet et - : \blacksquare \blacktriangle \bullet)

Quels que soient les mélanges expérimentaux considérés, l'augmentation du taux de kaolinite entraîne une augmentation de l'énergie associée à la formation de la mullite (E) [14].

L'augmentation des valeurs d'énergie de formation associée à la mullite (E) est plus importante dans le cas des mélanges à base de kaolin KGa. Ainsi, pour un mélange expérimental KGa₅₀Mi₅₀ la valeur de E est de 62 J/g tandis qu'elle atteint seulement 43 J/g pour un mélange Ki₅₀Mi₅₀. Ces variations sont en accord avec la cristallinité et la pureté, plus faibles, pour le kaolin Ki. L'évolution des énergies de formation est alors une donnée permettant de prendre en compte l'état de la structure et la pureté de la kaolinite initiale dans les mélanges expérimentaux. Par ailleurs, la présence d'un mica (muscovite) de grande pureté (Mp) dans les mélanges expérimentaux, induit systématiquement une diminution de l'énergie de formation de la mullite (62 et 43 J/g pour les mélanges KGa₅₀Mi₅₀ et KGa₅₀Mp₅₀). Ces données soulignent alors l'influence des composés de type mica sur la réorganisation structurale de la métakaolinite, due probablement à des phénomènes d'interaction entre les feuillets de muscovite et ceux de métakaolinite [15].

En considérant l'ensemble des fractions granulométriques des prélèvements argileux, les énergies associées à la formation de la mullite sont dans l'ensemble inférieures à celles des mélanges expérimentaux. Une même tendance est observée, avec l'augmentation des valeurs d'énergie avec le taux de kaolinite initial. Cette variation moins significative est due probablement à la présence des minéraux secondaires, tels que la muscovite ou encore les plagioclases [16]. Ces minéraux peuvent induire des phénomènes de diffusion, dus à des cations alcalins, engendrant une baisse de la valeur d'énergie [15]. Les valeurs obtenues pour les prélèvements dits « positifs » sont proches de celles associées aux mélanges Ke_xMp_{100-x}, révélant ainsi l'influence des impuretés et de l'état de la kaolinite, apportées aussi par les fractions granulométriques des prélèvements. De plus, les énergies associées à la formation de la mullite sont toutes supérieures pour les prélèvements défavorables. Malgré une proportion de muscovite légèrement supérieure dans ces prélèvements, il semblerait ici que l'état de cristallinité de la kaolinite contrebalance les effets dus à la présence de muscovite. Ceci est vérifié par les valeurs associées à ces prélèvements négatifs, proches de ceux obtenues pour les mélanges expérimentaux Ki_xMp_{1-x}, dont la cristallinité de la kaolinite est plus élevée.

Deux paramètres importants sont à alors considérer dans le cadre de la détermination de l'aptitude des prélèvements du gisement considéré : le taux de kaolinite – muscovite ainsi que le taux de kaolinite initial avec notamment sa cristallinité.

2. Données structurales

Les diffractogrammes et spectres IRTF des mélanges expérimentaux et des fractions granulométriques des prélèvements sont présentés dans la **Figure 10 (A, B - a, b)**.

Les mélanges expérimentaux (Ki_xMi_{100-x}) sont tous caractérisés par la présence des raies de diffraction de la kaolinite et de la muscovite, de résolution et d'intensité différentes (**Figure 10A-a**) avec des impuretés de type quartz. Le prélèvement bulk (+) (A) (**Figure 10A-b**) est caractérisé par la présence des raies de diffraction de la kaolinite, du quartz, ainsi que de la raie de faible intensité de la muscovite. Les mêmes minéraux sont observés dans les fractions granulométriques 40 – 80 et < 40 μm . Le prélèvement B est caractérisé par ces mêmes raies de diffraction, avec néanmoins des raies plus intenses de kaolinite et de muscovite.

La différence majeure réside dans la détection de la raie (110) de la kaolinite pour l'échantillon bulk B. Les mêmes raies de diffraction sont notées dans les fractions granulométriques 40 – 80 et < 40 μm avec des faibles intensités de quartz pour la fraction plus argileuse < 40 μm .

L'analyse de l'intensité, du profil de la raie de diffraction (110) à 20,4 ° est caractéristique du désordre cristallin de la kaolinite. L'augmentation du nombre de défauts dans le plan (a,b) est caractérisé par des pics plus larges dont leur hauteur relative diminue. Ces données seront détaillées par la suite.

Les spectres IRTF (**Figure 10B-a**) dans la région 3800 – 3500 cm^{-1} des mélanges expérimentaux (Ki_xMi_{100-x}) révèlent la présence des contributions des vibrations de déformation des liaisons $\text{Al}_2\text{-OH}$ à 3690, 3669, 3651 et 3612 cm^{-1} de la kaolinite. Une augmentation de kaolinite dans ces mélanges expérimentaux semble conduire à une augmentation de ces différentes intensités. L'échantillon A (**Figure 10B-b**) présente ces mêmes bandes d'absorption avec néanmoins l'apparition d'une bande à 3598 cm^{-1} pouvant être attribuée à la liaison (Al-Fe)-OH, traduisant alors la présence de fer sous forme Fe^{3+} , en coordinence octaédrique. De plus, le doublet des vibrations à 3669 et 3651 cm^{-1} est moins bien résolu que dans la kaolinite cristallisée Ki, traduisant alors une plus faible cristallinité [17]. La fraction granulométrique 40 – 80 μm du prélèvement A est caractérisée par une résolution moindre des bandes associées aux groupements hydroxyles de surface de la kaolinite, due à la présence de minéraux secondaires dans ces fractions.

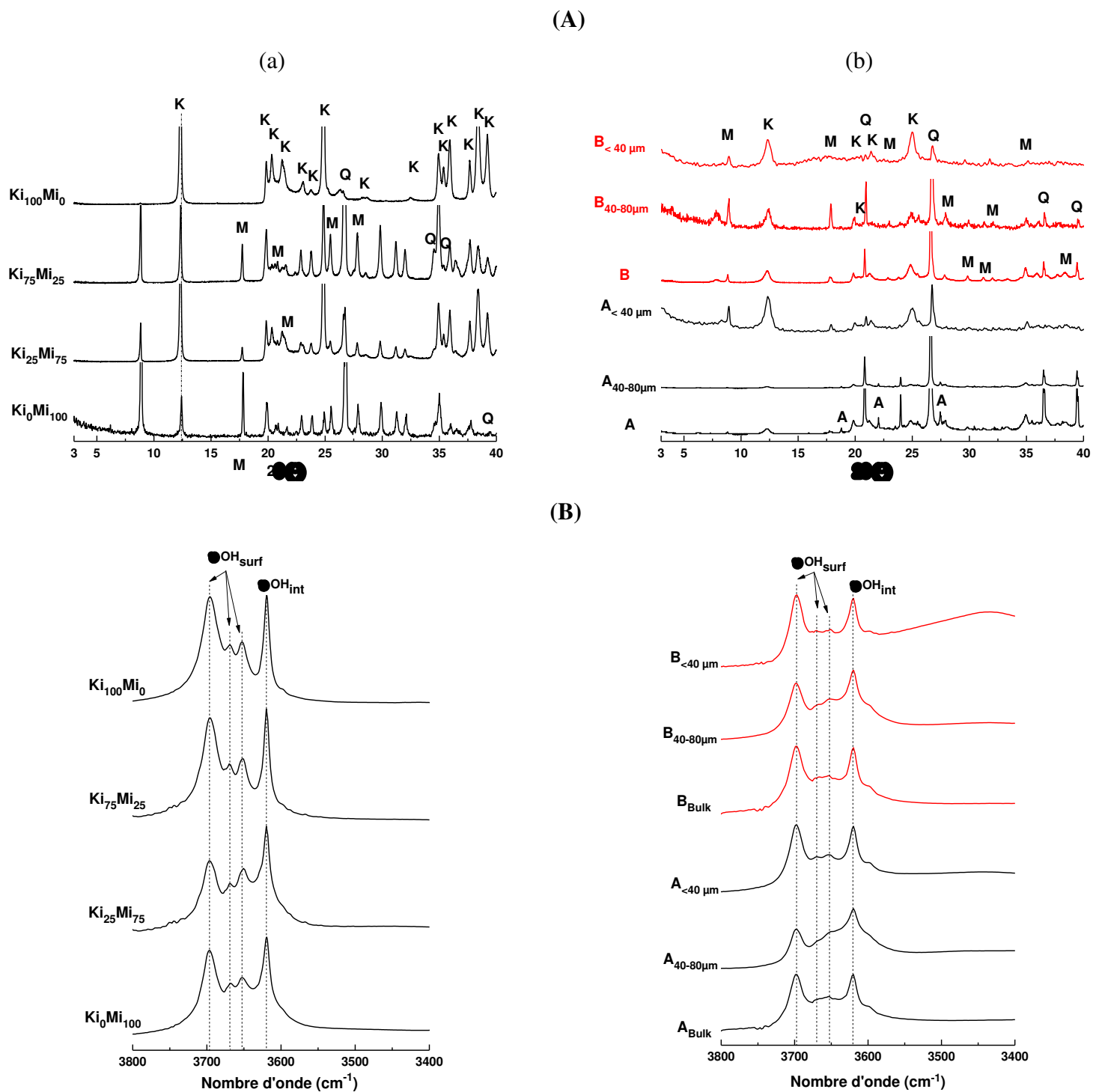


Figure 10. (A) Diffractogrammes et (B) spectres IRTF des (a) mélanges expérimentaux Ki_xMi_{100-x} et (b) prélèvements bulk et fractions granulométriques de A et B (M : Muscovite, K : Kaolinite, Q : Quartz) (PDF files de M : 00-003-0849, Q : 01-078-1252, K : 00-003-0052)

La disparition progressive en effet de cette contribution de l'échantillon A révèle une **crystallinité moindre, en accord avec des températures de déshydroxylation de la kaolinite plus faible (partie II.2)**. De plus, la bande liée à la présence de fer, d'intensité plus faible, souligne alors la différence de structure au sein des fractions granulométriques. En effet, le spectre IRTF de la fraction $< 40 \mu\text{m}$ est similaire à celui de l'étude relative à la fraction globale bulk. Le prélèvement bulk B est caractérisé par ces mêmes bandes de vibrations avec une résolution supérieure du doublet des bandes à 3669 et 3651 cm^{-1} , pouvant alors traduire une cristallinité de la kaolinite légèrement supérieure. Ceci est aussi vérifié dans l'étude des fractions granulométriques $40 - 80$ et $< 40 \mu\text{m}$.

Des différences de cristallinité sont notées pour la kaolinite des prélèvements A et B.

IV. DISCUSSION ET MODELE PROPOSE

1. Courbes de type abaques

Des paramètres importants ont été mis en évidence dans la partie précédente pour l'évaluation de la qualité des prélèvements argileux. Cette partie a pour but de mettre en relation l'ensemble de ces données, afin d'établir des corrélations permettant la détermination de la qualité de ces prélèvements.

La **Figure 11 (a, b)** représente des corrélations obtenues entre les valeurs déduites de l'analyse thermique et la spectroscopie IRTF. Les données d'analyse thermique permettent de calculer un facteur (E/% kaolinite), caractérisant la cristallinité de la kaolinite initialement présente, à partir de l'aire du pic exothermique associée à la formation de la mullite et du taux de kaolinite initiale (**annexe IV – E**). Le facteur P2 (**Figure 11a**) est issu des données de spectroscopie IRTF et correspond au rapport des intensités des bandes à 3670 et 3650 cm^{-1} (vibrations d'élongation des groupements hydroxyles de surface et interne).

Quels que soient les mélanges expérimentaux considérés, une relation quasi linéaire croissante est observée entre le rapport d'analyse thermique (E / % kaolinite) et le facteur P2. En effet, dans la littérature, Gardia Diaz [18] rappelle que le facteur E/%kaolinite est directement lié à la cristallinité de la kaolinite : celui-ci est d'autant plus élevé que la kaolinite est fortement cristallisée. Par ailleurs, des auteurs comme Cases et al. [19] ou encore Ambroise et al. [20] ont établi une dépendance entre le facteur P2 et ce même état de cristallinité de la kaolinite. Lorsque celui-ci est légèrement supérieur à 1, la kaolinite est structuralement ordonnée, tandis que si ce rapport P2 est inférieur à 1, la présence de défauts

augmente. En effet, pour des kaolinites peu ordonnées, la bande à 3670 cm^{-1} est peu visible. Le rapport $E/\%$ Kaolinite obtenu pour les différents kaolins est en accord avec la cristallinité de la kaolinite avec des rapports plus élevés pour KGa, Ki et ensuite Ke. Les variations du facteur P2 étant plus faibles, sont moins caractéristiques. Quelles que soient les fractions granulométriques considérées, les valeurs de $E/\%$ kaolinite augmentent avec le facteur P2. Les fractions granulométriques les plus faibles ($< 40\ \mu\text{m}$) sont caractérisées par des valeurs $E/\%$ kaolinite les plus élevées en lien avec le taux de kaolinite plus élevé.

Deux tendances sont observées dans l'étude des prélèvements de la carrière :

- (i) les prélèvements bulk (+) présentent un facteur $P2 < 1$ et des rapports $E/\%$ kaolinite faibles,
- (ii) les kaolinites initiales des prélèvements bulk (-) semblent être plus cristallisées avec des facteurs $P2 > 1$ et des rapports $E/\%$ kaolinite élevé.

Ceci met en évidence des disparités dans l'étude des prélèvements, caractéristiques de défauts dans la structure de la kaolinite pour les prélèvements (+). Ces données sont **en accord avec les données des diffractions X, supposant la présence de défauts structuraux dans le plan (110) de la kaolinite**. Par ailleurs, il est observé que les données de certains mélanges expérimentaux (comme Ki_xMi_{100-x}) semblent délimiter les deux zones correspondantes aux deux types de prélèvements de la carrière.

La **Figure 11b** présente l'évolution de l'énergie associée $E/\%$ kaolinite en fonction du rapport d'intensité des bandes d'absorption des vibrations de déformation des groupements hydroxyles internes et ceux de surface, respectivement localisées à 940 et 911 cm^{-1} . Ces bandes correspondent respectivement à la vibration de déformation des groupements hydroxyles OH de surface et interne des octaèdres de la kaolinite, et sont ainsi directement reliées au facteur P2 (**Figure 11a**). L'étude de ce rapport est un indicateur dans l'étude de la cristallinité de la kaolinite.

Quels que soient les mélanges expérimentaux considérés, une relation décroissante, quasi linéaire, entre l'énergie associée à la formation de la mullite en fonction du rapport d'intensité est observée, à l'exception des mélanges $Ke_x(Mi\text{ ou }Mp)_{100-x}$ (dû à une kaolinite moins bien cristallisée). Quelles que soient les fractions granulométriques des prélèvements bulk étudiés, les valeurs du rapport $E/\%$ kaolinite diminuent avec l'augmentation du rapport des intensités I_{940}/I_{913} .

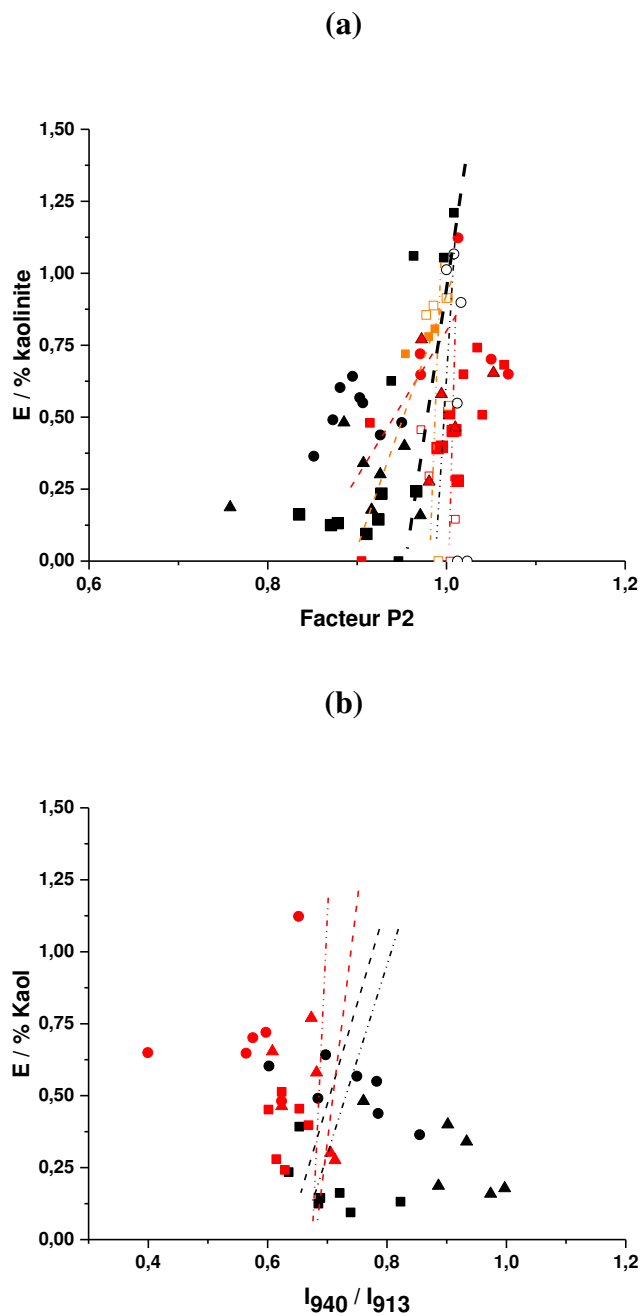


Figure 11. Rapport entre l'énergie associée à la formation de la mullite (rapportée au taux de kaolinite) en fonction (a) du facteur P2 et (b) d'un rapport I_{940} / I_{913} des bandes en spectroscopie IRTF, pour les prélèvements \blacksquare bulk, \blacktriangle 40 – 80 et \bullet < 40 μm (prélèvement + : \blacksquare \blacktriangle \bullet et - : \blacksquare \blacktriangle \bullet) et les mélanges expérimentaux (--- $\text{K}_x\text{Mi}_{1-x}$, - - - - $\text{K}_x\text{Mp}_{1-x}$, - - $\text{KGa}_x\text{Mi}_{1-x}$, - - - - $\text{KGa}_x\text{Mp}_{1-x}$, et - - $\text{Ke}_x\text{Mi}_{1-x}$, - - - - $\text{Ke}_x\text{Mp}_{1-x}$)

Les prélèvements (+) sont caractérisés par des rapports d'intensité supérieurs à 0,70 tandis que ceux considérés comme négatifs (-) présentent des rapports plus faibles (entre 0,5 et 0,7). Deux zones similaires à la **Figure 11a** sont alors observées avec (i) la zone des prélèvements

(+) et (ii) la zone des prélèvements (-). Celles-ci sont délimitées par les courbes expérimentales obtenues dans le cadre des mélanges kaolin – muscovite. L'étude de **ce rapport** reste pertinente dans l'étude des prélèvements, puisqu'il **permet de mettre en place un abaque permettant de définir une qualité des argiles.**

L'étude des mélanges théoriques kaolin-muscovite permet d'établir des « abaques » conduisant à la détermination de la qualité des argiles d'une même carrière.

2. Identification du rôle du fer

a. Résonance magnétique nucléaire (^{27}Al)

Afin de comprendre la présence de fer dans les différents échantillons, une étude structurale a été mise en œuvre par résonance magnétique nucléaire. Les spectres RMN ^{27}Al des prélèvements à différentes températures et après extraction du fer libre sont représentés dans la **Figure 12 (A, B)**. Les données issues des décompositions (**annexe IV-F**) de ces spectres, telles que les largeurs à mi-hauteur et les aires sont reportées dans le **Tableau3**.

Description des différents spectres

Le prélèvement A₂₅ est caractérisé par deux types de contribution, dues aux atomes d'aluminium tétracoordinés ($\text{Al}_1^{\text{IV}}_{68 \text{ ppm}}$ et $\text{Al}_2^{\text{IV}}_{56 \text{ ppm}}$) [21] et aux atomes d'aluminium hexacoordinés ($\text{Al}_1^{\text{VI}}_{1 \text{ ppm}}$ et $\text{Al}_2^{\text{VI}}_{-6 \text{ ppm}}$). Les mêmes contributions sont notées pour A₃₅₀, mais les intensités des environnements Al_1^{IV} et Al_2^{IV} diminuent. En revanche, la calcination à 700 °C révèle l'apparition d'une faible contribution supplémentaire à 30 ppm, caractéristique des atomes d'aluminium pentacoordinés (Al^{V}), typique de la déshydroxylation de minéraux argileux de type kaolinite en métakaolinite, ou de l'altération des muscovites [22, 23]. La contribution des atomes d'aluminium Al_2^{IV} augmente alors que celle relative aux atomes d'aluminium Al_1^{IV} n'est plus détectée.

L'échantillon après extraction du fer libre (A_{C-25}) présente des contributions similaires à l'échantillon A₂₅. La calcination à 350 °C entraîne une augmentation de la contribution des atomes d'aluminium $\text{Al}_1^{\text{IV}}_{68 \text{ ppm}}$ et des $\text{Al}_2^{\text{IV}}_{56 \text{ ppm}}$ au détriment des atomes d'aluminium $\text{Al}_1^{\text{VI}}_{1 \text{ ppm}}$ et $\text{Al}_2^{\text{VI}}_{-6 \text{ ppm}}$. Ce même comportement est accentué après la calcination à 700 °C (A_{C-700}), avec l'apparition d'une nouvelle contribution à 40 ppm, attribuée aux atomes d'aluminium en coordinence tétraédrique Al_3^{IV} . L'apparition d'une contribution des atomes d'aluminium Al^{V} est plus prononcée pour A_{C-700}. La contribution des atomes d'aluminium Al_2^{VI} n'est plus observée.

Les contributions majoritaires observées pour B₂₅ sont celles relatives aux atomes d'aluminium Al₁^{VI}_{1 ppm} et Al₂^{VI}_{-6 ppm}, alors que celles liées aux atomes d'aluminium Al₁^{IV}_{68 ppm} et Al₂^{IV}_{56 ppm} sont minoritaires. La calcination à 350 °C (B₃₅₀) augmente faiblement ces proportions.

La principale différence entre les échantillons A₇₀₀ et B₇₀₀ réside dans les bandes intenses des atomes d'aluminium pentacoordinés (Al^V), tétracoordinés (Al₁^{IV} et Al₂^{IV}) au détriment des atomes d'aluminium Al₁^{VI} et Al₂^{VI}.

Les mêmes comportements se retrouvent pour les échantillons B_{C-25} et B_{C-350}. Les échantillons B₇₀₀ et B_{C-700} se différencient par la diminution de la bande des atomes d'aluminium Al^V et la transformation des atomes d'aluminium Al₁^{VI}_{1 ppm} et Al₂^{VI}_{-6 ppm} en Al₁^{IV}_{68 ppm} et Al₂^{IV}_{56 ppm}, plus prononcée. Par comparaison avec l'échantillon A_{C-700}, la contribution due aux atomes d'aluminium Al₃^{IV} à 40 ppm est plus intense.

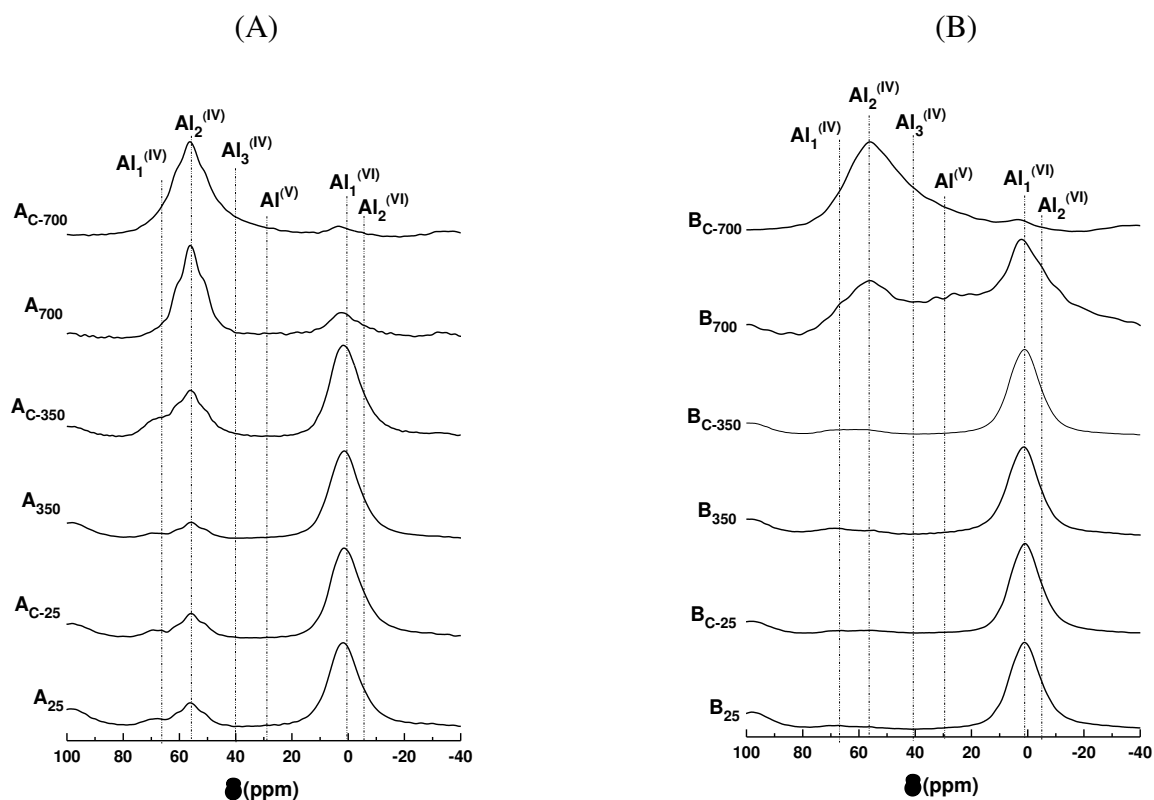


Figure 12. Spectres RMN ²⁷Al des prélèvements (A) A_{C-T} et A_T et (B) B_C et B_{C-T} pour T=25, 350 et 700 °C

Description des différentes intensités (**Tableau 3**)

Une contribution plus importante pour l'échantillon A_T (Al₂^{VI}_{-6 ppm}), attribuable soit à des atomes de fer partiellement substitués aux atomes d'aluminium au sein de la goéthite [24] ou soit à des feuillet de kaolinite, a été relevée.

Tableau 3. Largeurs à mi-hauteur (FWHM) et aires déduites des différentes contributions des spectres RMN ^{27}Al (les chiffres en gras sont caractéristiques de comportement différents)

Echantillon	Al_1^{IV} 68 ppm		Al_2^{IV} 56 ppm		Al_3^{IV} 40 ppm		Al^{V} 30 ppm		Al_1^{VI} 1 ppm		Al_2^{VI} - 6 ppm	
	FWHM (ppm)	Aire (%)	FWHM (ppm)	Aire (%)	FWHM (ppm)	Aire (%)	FWHM (ppm)	Aire (%)	FWHM (ppm)	Aire (%)	FWHM (ppm)	Aire (%)
A ₂₅	14	7,2	10	12,4					13	72,7	12	7,8
A _{25-C}	12	5,8	9	11,8					12	68,6	12	13,8
A ₃₅₀	14	5,1	9	8,4					12,5	80,7	12	5,8
A _{350-C}	12	10,1	11	23,4					12	58,2	15	8,3
A ₇₀₀			10	65,5			30	6,9	12	26,2	5,2	1,3
A _{700-C}			14	76,8	14	6,1	33	10,3	10	6,9		
B ₂₅	18	5,6	12	1,1					13	88,0	12	5,2
B _{25-C}	14	5,3	18	3,9					13	86,0	12	4,6
B ₃₅₀	16	7,2	12	2,2					13	88,8	12	1,8
B _{350-C}	12	5,7	16	3,6					13	89,8	12	1,2
B ₇₀₀	12	6,0	12	11,5			45	37,2	14	35,4	12	1,1
B _{700-C}	14	19,1	14	36,3	12	9,8	30	28,7	14	6		

De plus, les contributions Al_1^{IV} et Al_2^{IV} (à 68 et 56 ppm) sont aussi plus prépondérantes pour l'échantillon A. Ceci peut être lié à la présence de feldspaths (Al_1^{IV} et Al_1^{VI}), comme mentionné sur les différents diffractogrammes (**Figure 10**).

Le traitement chimique d'extraction du fer libre a pour effet de favoriser la transformation des atomes d'aluminium Al_1^{VI} et Al_2^{VI} en Al_1^{IV} et Al_2^{IV} . L'apparition de la contribution des atomes d'aluminium tétracoordinés (Al_3^{IV} 40 ppm) pourrait signifier la formation de composés secondaires ou de phases intermédiaires dues à d'autres espèces comme par exemple Al-O-Ca [25, 26]. Dans cette dernière hypothèse, l'élément calcium proviendrait alors de la décomposition de la calcite et pourrait réagir avec les composés silico-alumineux.

De même, la contribution des atomes d'aluminium Al_2^{IV} , en partie attribuable à la muscovite, est la plus importante pour l'échantillon A₃₅₀ par rapport à l'échantillon B₃₅₀. Le traitement chimique pour A_{C350} induit une augmentation de cette contribution. Ceci semblerait traduire que le fer, présent sous forme d'oxohydroxyde, inhibe cet environnement. Ceci n'est pas notable pour l'échantillon B. Pour ce dernier, à 700 °C, la diminution de la contribution des atomes d'aluminium Al_1^{VI} et l'apparition des atomes d'aluminium Al^{V} sont significatives de la déshydroxylation de la kaolinite. De plus, elles sont associées à l'augmentation après traitement chimique des contributions des atomes d'aluminium Al_1^{IV} et Al_2^{IV} , révélant la présence d'atomes de fer en interaction avec les feuillets de kaolinite.

Corrélation entre les différentes transformations et traitement

Les observations précédentes ont permis de montrer des variations en fonction de la température pour les différents environnements des atomes d'aluminium hexacoordinés (Al_1^{VI} et Al_2^{VI}). La **Figure 13** représente alors le taux de transformation de l'ensemble des ($Al_1^{VI} + Al_2^{VI}$) en ($Al_2^{IV} + Al^V$), en fonction de la température de calcination. Dans ce rapport, seulement les contributions liées aux minéraux susceptibles de se déshydroxyler à ces températures, ont été prises en compte. Quels que soient les échantillons étudiés, entre 25 et 350 °C, il n'existe pas de transformation des atomes d'aluminium Al^{VI} en accord avec la littérature [27], alors qu'à la température de 700 °C, elle est notable. Le taux de transformation est plus important pour les échantillons dont le fer libre a été extrait (à titre d'exemple, 13,4 et 2,6 respectivement pour A_{C-700} et A_{700}). A ce stade, il est difficile de déduire une facilité de déshydroxylation de la kaolinite ou de la muscovite pour un échantillon ou un autre. Ceci est à corroborer aux températures de déshydroxylation des échantillons avant et après extraction qui sont similaires (**Figure 3**).

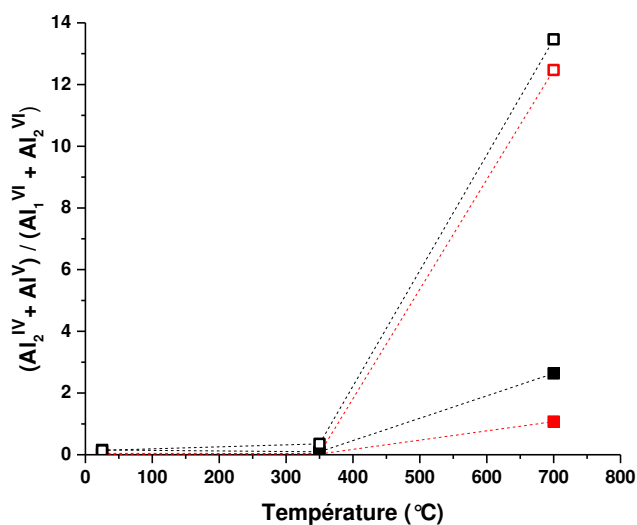
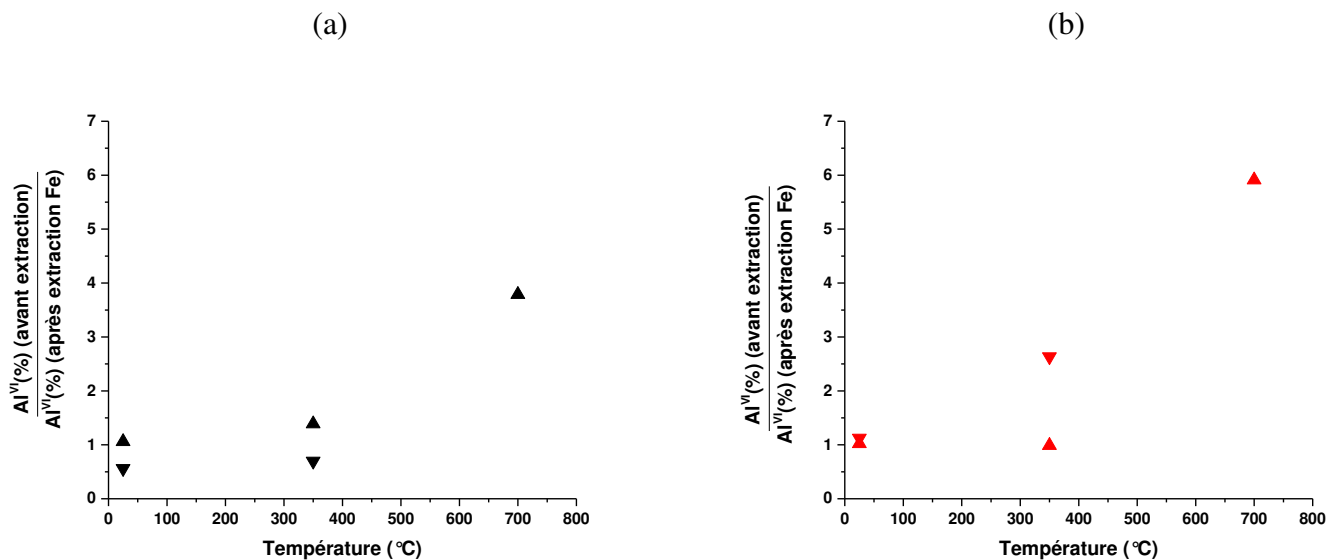


Figure 13. Taux de transformation des Al^{VI} en Al^V et Al^{IV} en fonction de la température pour ■ A_T ; ■ B_T ; □ A_{C-T} et □ B_{C-T}

Compte tenu des données précédentes, il a été calculé, pour chaque gisement et pour chaque température, le rapport entre les aires des différents atomes d'aluminium (IV, V et VI) avant et après extraction du fer libre (**Figure 14 (A, B - a, b)**). Un rapport supérieur à 1 est caractéristique d'un pourcentage des atomes d'aluminium Al^X (après extraction du fer) moins

élevé que l'initial. Un rapport inférieur à 1 caractérise une contribution après extraction du fer supérieure à celle initiale.

(A)



(B)

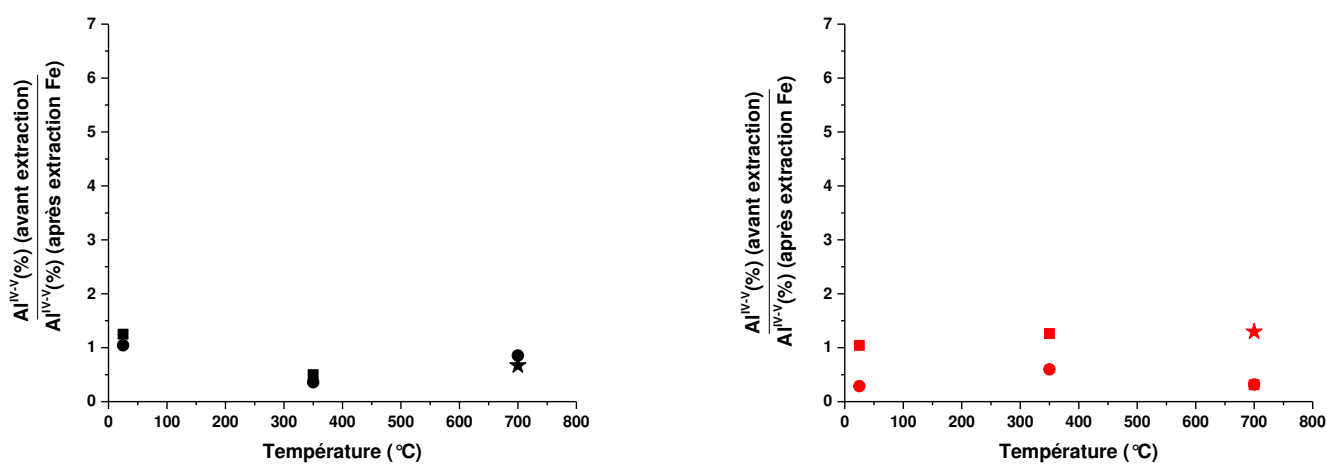


Figure 14. Rapport des aires des contributions (A) $d'Al^X$ ($x=IV,V$) avant et après extraction du fer et (B) $d'Al^{VI}$, en fonction de la température pour les échantillons (a) A_{C-T} et A_T et (b) B_{C-T} et B_T (avec \blacktriangledown Al₂^{VI}; \blacktriangle Al₁^{VI}; \bullet Al₂^{IV}; \blacksquare Al₁^{IV} et \star Al^V)

- Le rapport des aires des atomes d'aluminium Al₂^{VI} (\blacktriangledown - **Figure 14A-a**) pour l'échantillon A₂₅/A_{C-25}, inférieur à 1, signifie alors des contributions plus faibles d'Al₂^{VI} pour l'échantillon après extraction du fer libre à 25 °C. Ce rapport évolue peu, passant de 0,56 et

0,69 pour l'échantillon A_T/A_{C-T} , entre respectivement 25 et 350 °C (**Figure 13a**). En revanche, une augmentation est plus importante pour l'échantillon B_T , passant de 1,12 à 2,06 respectivement de 25 à 350 °C (**Figure 14A-b**). La contribution plus faible, pour l'échantillon B_C , pourrait être attribuée à la présence d'atomes d'aluminium en site octaédrique dans des environnements désordonnés [28] ou bien à des minéraux de type gibbsite [29]. De plus, la différence au sein de ce rapport révèle qu'une quantité de fer semble être plus disponible pour l'échantillon A, du fait de la contribution plus élevée après extraction du fer. Ceci peut être corrélé à la couleur plus foncée observée dans le **Tableau 2**, soulignant la disponibilité des atomes de fer susceptibles de se transformer en oxyde de fer à cette température. En effet, la couleur moins prononcée pour l'échantillon B pourrait alors être significative d'atomes de fer ne favorisant pas la formation d'hématite.

- Quels que soient les échantillons étudiés, les rapports des aires avant et après extraction du fer des contributions des atomes d'aluminium en environnement octaédrique de la kaolinite (Al_1^{VI} ppm) (\blacktriangle) sont quasi constants jusqu'à 350 °C et augmentent après une calcination à 700 °C (**Figure 14A-a**). Ce rapport à 700 °C est plus élevé pour l'étude des échantillons B_{700} (5,9), contre 3,8 pour les échantillons A_{700} . Ceci traduit alors une transformation plus importante pour les échantillons B_{C-700} et B_{700} après 700 °C (**Figure 14A-b**) (35% - 6%, contre 26 et 6 % pour respectivement A_{C-700} et A_{700}). Ces observations sont dues à une transformation facilitée des atomes d'aluminium $Al_{1,2}^{VI}$ en $Al_{1,2}^{IV}$ pour B_{700} , en accord avec le taux plus important de kaolinite dans cet échantillon, démontré par analyse thermique (**Figure 3**). Ceci met de nouveau en évidence l'impact de l'extraction du fer sur la kaolinite dans les échantillons B.

- Le rapport relatif aux atomes d'aluminium en position pentaédrique Al^V (\star) supérieur à 1 pour B et inférieur à 1 pour A, à 700 °C est caractéristique d'une cinétique plus rapide de transformation des atomes d'aluminium Al^{VI} en Al^{IV} (phase kaolinite en métakaolinite), pour l'échantillon B par rapport à A (**Figure 14A-a, b**).

- Les rapports des atomes d'aluminium Al_2^{IV} (\bullet) (**Figure 14B-a**) restent constants à environ 1, jusqu'à 350 °C. La valeur minimale observée pour l'échantillon A à 350 °C est toujours probablement due à une contribution d'une espèce libérée par le traitement chimique. La faible variation du rapport pour B_T/B_{C-T} entre $T = 25$ et 350 °C augmentant à $T = 700$ °C est encore significative de l'influence de l'extraction de fer sur la transformation de la kaolinite en métakaolinite (**Figure 14B-b**).

- Les valeurs de rapport concernant les atomes d'aluminium Al_1^{IV} (■) sont similaires entre 25 et 350 ° C pour les échantillons A et B (**Figure 14B-a, b**). Néanmoins, la différence au sein de l'échantillon B, de contribution à 700 °C qui augmente, soulignerait encore le rôle joué par le fer sur ces différents minéraux argileux.

Les variations de ces rapports pour ces différentes contributions semblent indiquer que le fer libre extrait pourrait avoir un lien avec les différents minéraux, comme la kaolinite ou encore les micas. Toutes ces données pourraient en effet mettre en évidence deux types de comportement :

- (i) *l'échantillon A serait plus susceptible de contenir des éléments de type fer en liaison avec des minéraux de type mica muscovite,*
- (ii) *l'échantillon B serait davantage caractérisé par des feuillets de kaolinite en interaction avec de la goethite.*

b. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique permettant d'identifier et d'analyser des changements structuraux lors d'un traitement en température [30]. Les données issues des diffractogrammes des différents échantillons (avant/après extraction du fer), traités en température ont été analysées, ainsi que celles associées à l'étude de matériaux théoriques comme un kaolin (Ki) et un mica muscovite (Mi), de fortes puretés (avec et sans ajout de goethite (Mi_G et Ki_G)). Les diffractogrammes sont regroupés dans l'**annexe IV-G**. La **Figure 15 (a, b)** présente alors l'évolution de la position des raies de diffraction (001) de la muscovite et de la kaolinite.

L'évolution de la raie (001) pour un mica muscovite (Mi) avec et sans ajout de goethite est identique et se déplace vers les plus faibles angles entre 350 et 700 °C en accord avec la dilatation de la maille cristalline et caractéristique de phénomène de cristallisation [31]. L'étude de la raie (001) des muscovites des mélanges mica-goethite suit parfaitement l'évolution de la raie (001) de la muscovite. Il n'y a donc pas d'interaction ici de la goethite sur la muscovite en température.

Le prélèvement A₂₅ est caractérisé par une position de la raie (001), légèrement supérieure (8,872 °), traduisant probablement une structure différente, plus désordonnée. A nouveau, le traitement thermique à 350 et 700 °C induit les mêmes observations à savoir un déplacement vers les petits angles, respectivement 8,852 et 8,827 °. Ceci est moins marqué pour l'étude des

prélèvements A_{C-T} , de déplacement moins prononcé respectivement pour A_{C-25} et A_{C-700} de $8,879$ et $8,864$ °.

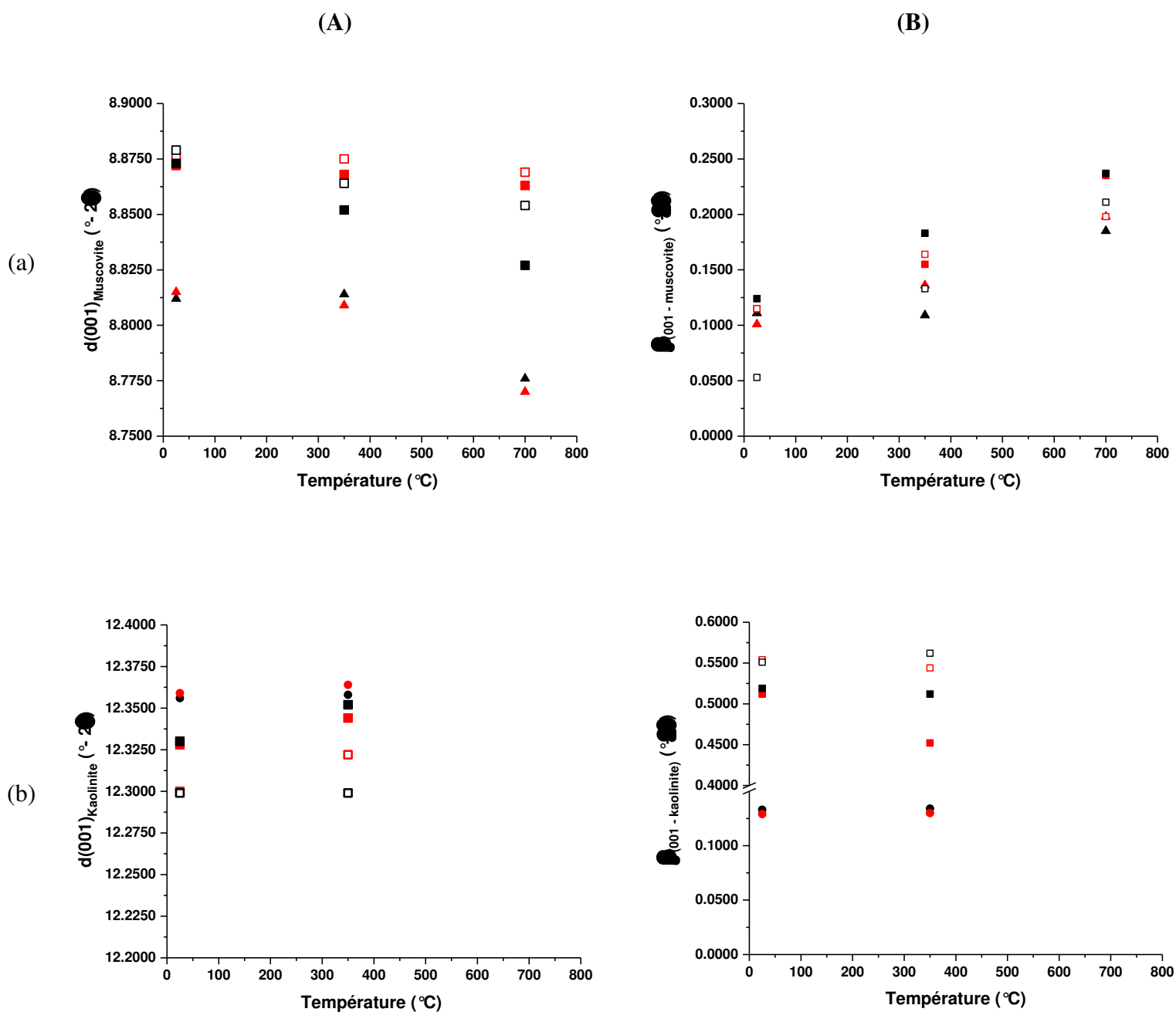


Figure 15. Evolution (A) de la position et (B) de la largeur à mi-hauteur de la raie (001) de la (a) muscovite et (b) kaolinite en fonction des températures de calcination pour les différents échantillons $\blacksquare A_T$; $\blacksquare B_T$; $\square A_{C-T}$ et $\square B_{C-T}$ et $\blacktriangle Mi$ $\blacktriangle Mi_G$; $\bullet Ki$ $\bullet Ki_G$

Des observations similaires sont relevées pour l'étude des prélèvements B_T et B_{C-T} , avec des modifications de valeurs d'angle moins prononcé. En effet, ces plus faibles valeurs de déplacement vers les petits angles pourraient signifier des réorganisations structurales, dues à

l'expansion thermique pour les muscovites, moins impactée au sein des prélèvements B et B_C en température. De plus, quels que soient les prélèvements, il est observé une augmentation de la largeur à mi-hauteur (**Figure 15b**) pouvant s'expliquer par des désorientations des différentes plaquettes [32]. L'échantillon A_{C-T} présente une valeur plus faible en relation avec le traitement thermique qui semblerait révéler que les espèces contenant du fer soient collées sur ces dernières limitant la détermination de la taille.

L'évolution de la bande (001) de la kaolinite dans les minéraux modèles (K_i et K_{iG}) est peu visible entre 25 et 350 °C. En effet, celle-ci reste constante à 12,352 °. La goethite dans le mélange goethite-kaolin n'influe pas sur les raies de diffraction (001) de la kaolinite

La position initiale de la bande (001) pour A₂₅ est légèrement décalée à 12,325 ° indiquant une différence structurale avec la kaolinite modèle. Le traitement thermique à 350 °C (A₃₅₀) conduit à une très légère augmentation de la valeur de la raie (001) de la kaolinite (12,352 °). Ceci est aussi noté entre B₂₅ et B₃₅₀ respectivement de 12,328 et 12,344 °. Ces évolutions, par comparaison aux matériaux modèles peuvent être dues à des interactions entre les minéraux de kaolinite et d'autres minéraux secondaires comme la goethite. En revanche, il existe une différence entre l'évolution de la raie de la kaolinite (001) entre 25 et 350 ° qui n'évolue pas pour A_{C-25} et A_{C-350}, mais qui augmente entre B₂₅ et B_{C-350}. Ceci peut s'expliquer pour l'échantillon A par la faible cristallinité de la phase kaolinite (**Figure 10**). Les variations des largeurs à mi-hauteur (**Figure 15b**) sont quasi inexistantes. La seule différence est notable pour l'échantillon B₃₅₀ dont la largeur a diminué par rapport à B₂₅ du fait de la décomposition de la goethite, permettant de détecter plus facilement sa contribution. Après le traitement chimique, la goethite ayant été éliminée, ce phénomène n'est plus observable.

c. Analyse thermodynamique

Dans le but d'observer l'influence de ces variations structurales, ces échantillons A, A_C, B, et B_C ont été étudiés par une analyse dilatométrique (**Figure 16**).

L'échantillon A est caractérisé par un retrait quasi nul de 0 %, tandis que l'échantillon B présente un retrait total d'environ 2 %. La variation dimensionnelle de l'échantillon A_C, similaire à l'échantillon A révèle que le fer libre ne perturbe pas le mécanisme de frittage des phases argileuses. En revanche, l'échantillon B_C est quant à lui caractérisé par un retrait total nettement supérieur que celui de B (environ 6%). Deux types de retrait sont toujours observés, l'un vers 900 °C attribuable à la formation de mullite et l'autre à 1050 °C dû à une quantité de silice libérée par les phases argileuses qui retardent le flux visqueux. Le traitement chimique induit une température d'apparition à plus basse température des flux et une quantité plus

importante. La présence d'oxyde de fer induit lors de la montée en température dès la déhydroxylation de la kaolinite, entraîne la formation d'oxyde de fer, favorisant le frittage et diminuant donc la température favorisant ainsi le retrait. Ce phénomène n'est pas visible pour l'échantillon A compte tenu que le fer présent sous forme de goethite est lié aux phases de type mica qui vont interagir ensemble au moment de la montée en température et ne pas engendrer de retrait significatif.

Le traitement thermique permet d'identifier le rôle de l'oxyde de fer.

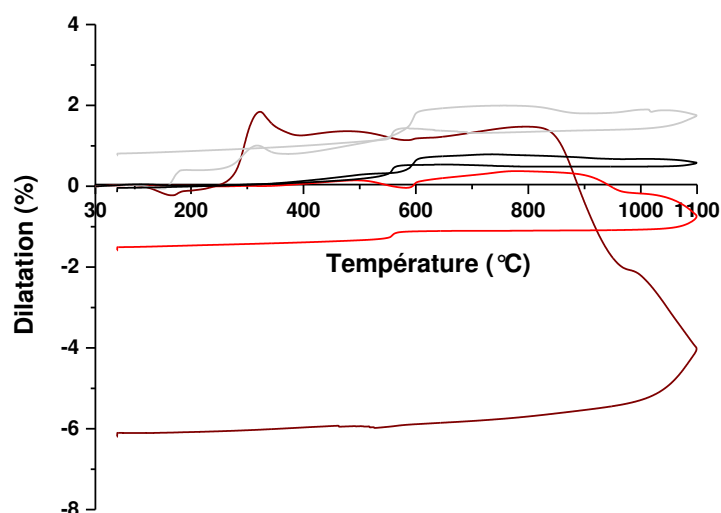


Figure 16. Courbes d'analyse thermogravimétriques des prélèvements — A, — AC, — B, — BC

3. Modèle proposé

Toutes les caractérisations réalisées sur les prélèvements A et B sont regroupées dans la **Figure 17**. Les différentes données ont révélé le rôle primordial du fer en interaction avec les phases de type mica muscovite ou kaolinite pour ces prélèvements. En effet, les prélèvements positifs contiennent des minéraux argileux de type feldspath, quartz et des phases de type kaolinite et illitique, alors que les prélèvements négatifs contiennent des phases kaolinite / muscovite en plus grande quantité. Il semblerait que l'élément fer pour les prélèvements B soit réparti au sein de la phase kaolinite, alors que dans le cas du prélèvement A, le fer identifié sous forme de goethite serait en interaction avec les plaquettes de muscovite. Par ailleurs, des phases de goethite, partiellement substituées en atomes d'aluminium, semblent aussi être détectées au sein de ce même échantillon. Ces différentes localisations des atomes de fer, validées par les analyses thermiques et structurales, sont schématisées dans la **Figure 18**.

CHAPITRE IV : IDENTIFICATION DES DIFFERENCES DANS LES MINERAUX ARGILEUX

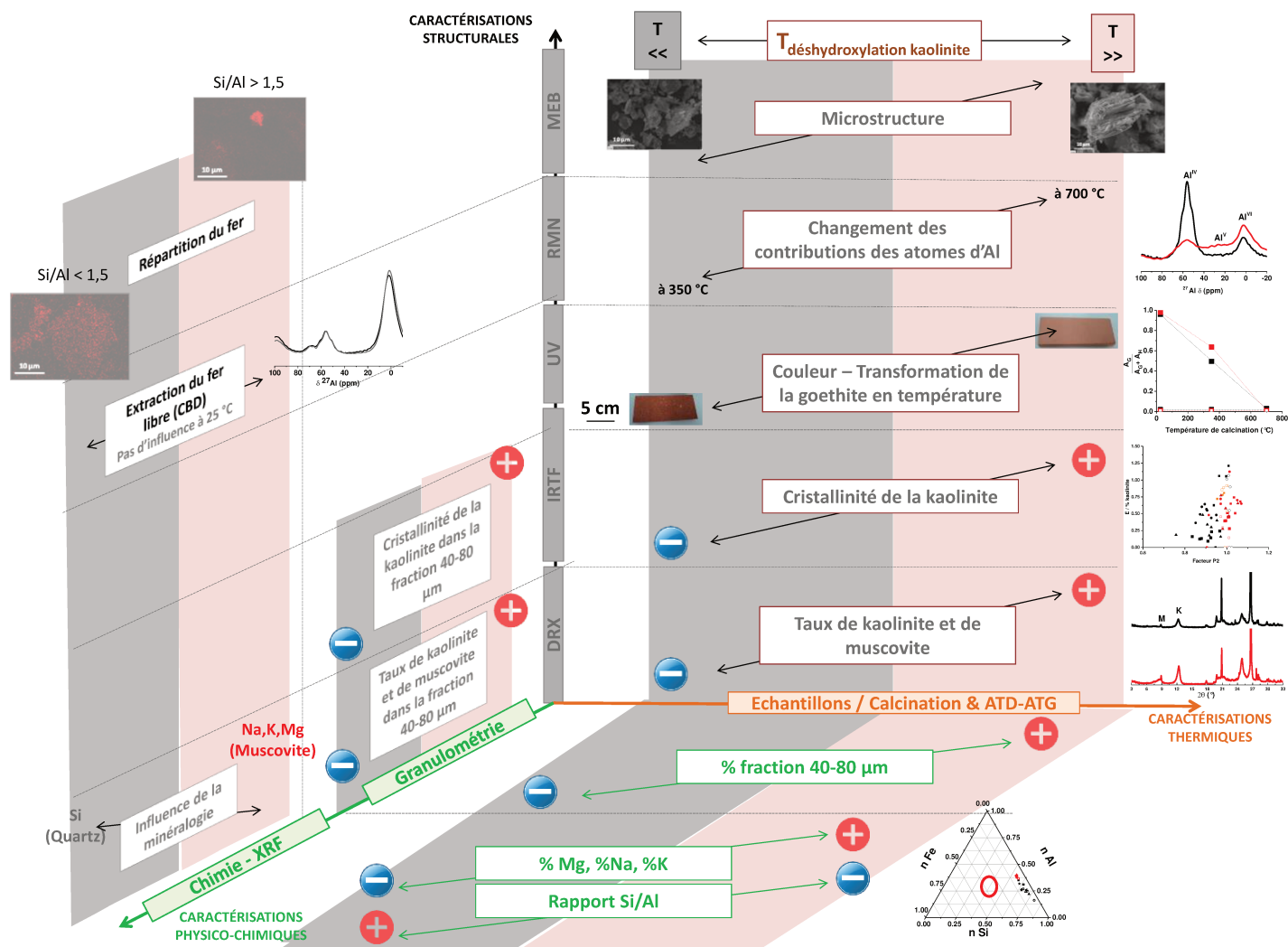


Figure 17. Schéma représentant le bilan des caractérisations physico-chimiques, structurales et thermiques pour les différents prélèvements (— A et — B)

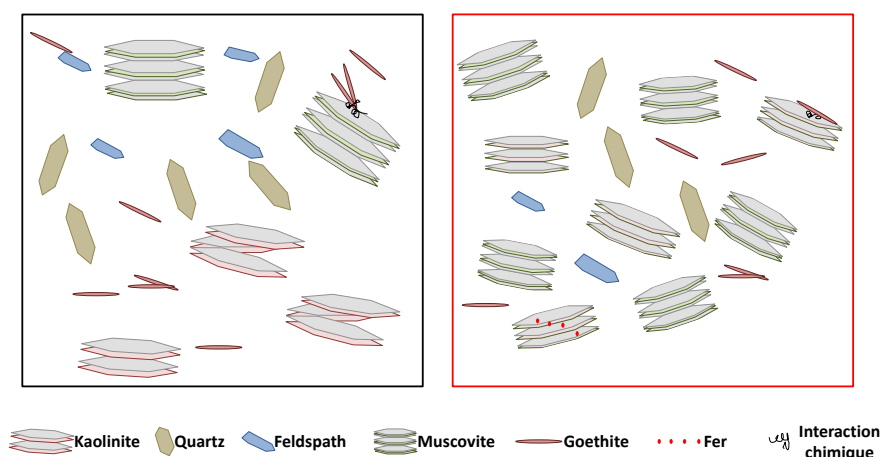


Figure 18. *Modèle proposé concernant les différents types de prélèvements (— A et — B)*

V. VALIDATION DE LA RECHERCHE POUR L'INDUSTRIE

Les hypothèses émises sont difficilement observables à partir de méthodes existantes dans des laboratoires industriels, faiblement équipés. Les différences les plus significatives entre des prélèvements d'une même carrière ont été observées par analyse thermique (ATD-ATG), révélant alors des phénomènes de perte de masse plus importants pour les fractions 40 – 80 μm et le bulk. Ainsi, la discrimination de la qualité des argiles est alors envisageable à partir d'équipements de type tamis ou encore four électrique de laboratoire en industrie.

En considérant la variation de minéralogie dans les fractions 40 – 80 et 80 – 125 μm avec une présence importante de minéraux argileux dans les prélèvements négatifs, et en considérant la variation de la présence de fer, une technique de discrimination par différente calcination a été mise en place après de nombreux essais (**Figure 19**). Le test consiste à la séparation de la fraction granulométrique 40 – 500 μm par une méthode de tamisage, puis à la calcination successive à 200, 350 et 700 $^{\circ}\text{C}$, en évaluant la perte de masse après ces différentes températures.

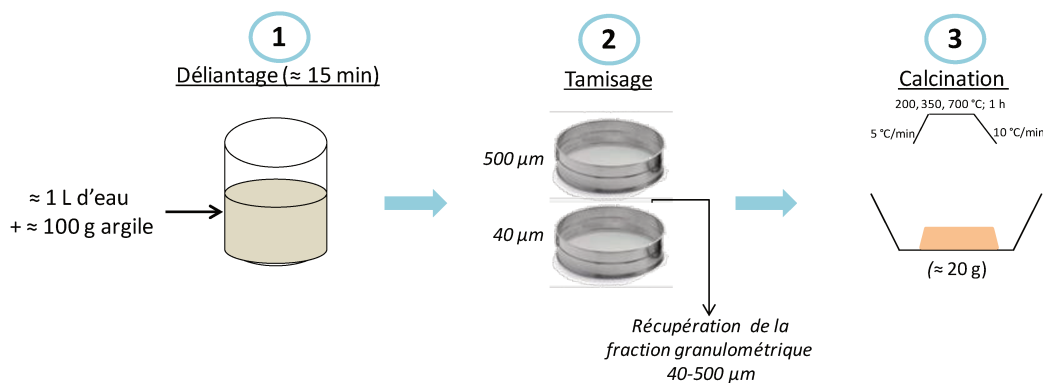


Figure 19. Protocole mis en place pour la détermination de la qualité des prélèvements argileux d'une même carrière

Le test a été vérifié industriellement par l'entreprise pour le gisement LT. La carrière LS a été étudiée au laboratoire et a confirmé les résultats issus de l'analyse réalisée en entreprise. La **Figure 20** révèle ainsi l'évolution de la perte de masse de la fraction (40-500 μm) entre 350 et 700 °C (rapporté à 1 kg de matière première bulk) en fonction des données de perte de masse obtenues par analyse thermique.

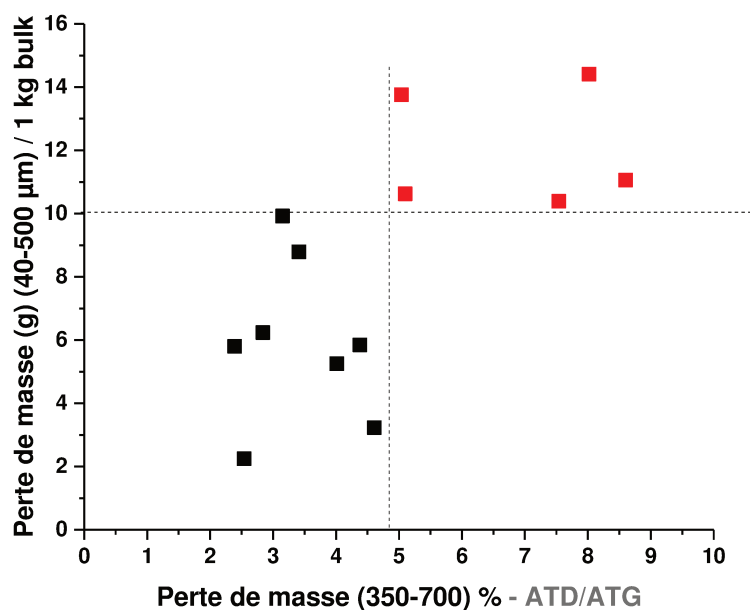


Figure 20. Perte de masse entre les calcinations 350 et 700 °C (ramenée à 1 kg de matière première bulk) en fonction de la perte de masse détectée en ATD-ATG pour cette fraction 40 – 500 μm, avec **■**LS₄₀₋₅₀₀(+) et **■**LS₄₀₋₅₀₀(-)

Deux observations sont alors mises en évidence : (i) le lien entre les données issues de l'ATD et celles issues de la calcination est vérifié et (ii) deux zones sont observées. En effet, les prélèvements argileux qui ne présentent pas d'aptitude favorable pour la production de briques sont tous caractérisés par des valeurs de perte de masse entre 350 et 700 °C de la fraction 40 – 500 µm (rapportée à un kilogramme de dégraissant) supérieure à 10 g et par des valeurs de pertes de masse observées en ATG supérieures à 5 %. Le protocole opératoire de calcination est en accord avec l'ensemble des données obtenues et confirment une quantité plus importante d'argile de type kaolinique dans ces prélèvements. La valeur de perte de masse de 10 g pour 1 kg de matière première bulk semble être une valeur seuil pour la détermination de la qualité.

Un protocole opératoire, adapté pour une mise en œuvre dans l'industrie des briques, a été mise en place pour la détermination de la qualité des matières premières argileuses.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] C.E. Weaver, J.M. Wampler, T.E. Pecuil, Mossbauer analysis of iron in clay minerlas, *Science* 156 (1967), p 504-508.
- [2] S.A. Fysh, J.D. Cashion and P.E. Clark, Mossbauer effect studies of iron in kaolin I. Structural Iron, *Clays and Clay Minerals* 31 (1983), p 285-292.
- [3] O. Castelein, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, J.P. Bonnet, P. Blanchart, ⁵⁷Fe Mössbauer study of iron distribution in a kaolin raw material : influence of the temperature and the heating rate, *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), p 1767-1773.
- [4] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides, Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses*, Wiley VCH Verlag GmbH & Co, KGa, Weinheim (2002).
- [5] L. Carlos Duarte Cavalcante, H.L. Sousa Bezera da Silva, J. Domingos Fabris, J. Domingos Ardisson, Red and yellow ocores from the archaleological site Pedra to Cantagalo I, in Piripiri, Piaui, Brazil, *Hyperfine Interact* (2017), p 222-238.
- [6] T. Hanzlicek, D. Niznansky, J. Dedecek, M. Steinerova, P. Straka, J. Triskova, Discoloration of fired kaolinite clays (Study of Fe³⁺ coordination by Mössbauer and UV VIS NIR spectroscopy, *Journal of the American Ceramic Society* 90 (2007), p 2843-2848.
- [7] D.M. Sherman, Electronic spectra of Fe³⁺ oxides and oxide hydroxides in the near IR to near UV, *American Mineralogist* 70 (1985), p1262-1269.
- [8] P.M.A. de Bakker, E. De Grave, R.E. Vandenberghe, L.H. Bowen, R.J. P Pollard and R.M. Persoons, Mossbauer Study of the thermal decomposition of lépidocrocite and characterization of the decomposition products, *Physics and Chemistry of Minerals* 18 (1991), p 131-143.
- [9] Cornell RM, Schwertmann U. *The iron oxides*. Ed. Meinheim, Germany: VCH Verlagsgesellschaft (1996).
- [10] Walter D, Buxbaum D, Laqua W. The mechanism of the thermal transformation from goethite to hematite. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 63 (2001), p 733-748.

- [11] S. Gialanella, F. Girardi, G. Ischia, I. Lonardelli, M. Mattarelli, M. Montagna, On the goethite to hematite phase transformation, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 102 (2010), p 867-873.
- [12] J. Kim, A.J. Illot, D.S. Middlemiss, N.A. Chernova, N. Pinney, D. Morgan, C.P. Grey, ^2H and ^{27}Al Solid state NMR study of the local environments in Al-doped 2-line ferrihydrite, Goethite and Lepidocrocite, *Chemistry of Materials* 27 (2015), p 3966-3978.
- [13] J. Komusinski, L. Stoch, Dehydroxylation of kaolinite group minerals: an ESR study, *Journal of Thermal analysis* 29 (1984), p 1033-1040.
- [14] D. Magagnin, C.M.F. dos Santos, A. Wanderlind, J. Jiusti, A. De Noni Jr., Effect of kaolinite, illite, and talc on the processing properties and mullite content of porcelain stoneware tiles, *Materials Science and Engineering A* 618 (2014), p 533-539.
- [15] G.L. Nana Koumtoudji Lecomte, Transformations thermiques, organization structural et frotage des composés kaolinite-muscovite, Thèse de l'Université de Limoges, Spécialité : Matériaux Céramiques et Traitement de Surface (2004).
- [16] I. Adama, V. Diella, A. Pavese, P. Vignola, F. Francescon, Na-feldspar (F) and kaolinite (K) system at high temperature : resulting phase composition, micro-structural features and mullite glass Gibbs energy of formation, as a function of F/K ratio and kaolinite crystallinity, *Journal of the European Ceramic Society* 33 (2013), p 3387-3395.
- [17] J. Thorez, Practical identification of clay minerals, Editions G. Lelotte (1976)
- [18] E. Garcia-Diaz, Réactivité pouzzolanique des métakaolinites : Corrélations avec les caractéristiques minéralo-géologiques des kaolinites. Génie des procédés, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne (1995).
- [19] J.M. Cases, O. Lietard, J. Yvon, J.F. Delon, Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques, superficielles de kaolinites désordonnées, *Bulletin de la Société française de minéralogie* 105 (1982), p 439-455.
- [20] J. Ambroise, S. Martin-Calle, J. Pera, Pozzolanic behavior of thermally activated kaolin, *Special Publication* 132 (1992), p 731-748.
- [21] L. Sanchez-Munoz, J. Sanz, I. Sobrados, Z. Gan, Medium range order in disordered K feldspars by multinuclear NMR, *American Mineralogist* 98 (2013), p 2115-2131.
- [22] D. Massiot, P. Dion, K.F. Alcover, F. Bergaya, ^{27}Al and ^{29}Si MAS NMR study of kaolinite thermal decomposition, by controlled rate thermal analysis, *Journal of American Ceramic Society* 11 (1995), p 2940-2945.
- [23] D.L. Carroll, T.F. Kemp, T.J. Bastow, M.E. Smith, Solid-state NMR characterization of the thermal transformation of a Hungarian white illite, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 28 (2005), p 31-43.
- [24] J. Kim, A. J. Illot, D.S. Middlemiss, N.A. Chernova, N. Pinney, D. Morgan, C.P. Grey, ^2H and ^{27}Al Solid State NMR Study of the local environments in Al doped 2-line ferrihydrite, goethite and lépidocrocite, *Chemistry of materials* 27 (2015), p 3966-3978.
- [25] X. Pardal, F. Brunet, T. Charpentier, I. Pochard, A. Nonat, ^{27}Al and ^{29}Si Solid state NMR characterization of calcium aluminosilicate hydrate, *Inorganic Chemistry* 51 (2012), p 1827-1836.
- [26] W. Wei-Lin Shao, NMR studies of amorphous silicon and aluminosilicate glass, PhD thesis, Iowa State University (1989).
- [27] B. Fabbri, S. Gualtieri, C. Leonardi, Modifications induced by the thermal treatment of kaolin and determination of reactivity of metakaolin, *Applied Clay Science* 73 (2013), p 2-10.

- [28] R.H. Newman, C.W. Childs, G.J. Churchman, Aluminium coordination and structural disorder in halloysite and kaolinite by ^{27}Al NMR Spectroscopy, *Clay Minerals* 29 (1994), p 305-312.
- [29] S.E. Ashbrook, J. McManus, K.J.D. MacKenzie, S. Wimperis, Multiple Quantum and Cross Polized ^{27}Al MAS NMR of mechanically treated mixtures of Kaolinite and gibbsite, *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), p 6408-6416.
- [30] L. Heller-Kallai, I. Lapidus, Dehydroxylation of muscovite : study of quenched samples, *Physics and Chemistry of Minerals* 12 (2015), p 835-845.
- [31] S. Guggenheim, Y.H. Chang, A.F. Koster van Groos, Muscovite dehydroxylation : high temperature studies, *American Mineralogist* 72 (1987), p 537-550.
- [32] P. Aparicio, E. Galan, Mineralogical interference on kaolinite crystallinity index measurements, *Clays and Clay Minerals* 47 (1999), p 12-27.

CHAPITRE V

Interactions d'un mélange
argileux avec une solution
alcaline

I. INTRODUCTION	150
II. IMPACT DES PRECURSEURS SOLIDES : INFLUENCE DU CALCIUM.....	150
1. Les différentes sources aluminosilicates.....	150
2. Faisabilité et influence du calcium sur les réactions de polycondensation...	152
a. Suivi par spectroscopie IRTF	152
b. Analyse thermique (ATD-ATG) in situ	154
c. Propriétés d'usages	156
III. IMPACT DES PRECURSEURS LIQUIDES : SOLUTIONS MIXTES ET MODES DE PREPARATION.....	158
1. Caractérisations des solutions de silicate	158
2. Analyse in situ : spectroscopie IRTF	160
3. Caractéristiques des produits consolidés.....	163
IV. MODELE THEORIQUE.....	165
V. APPLICATIONS INDUSTRIELLES	167
VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	169
VII. PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES.....	172

I. INTRODUCTION

Ce chapitre présente les différentes études menées sur le rôle du calcium lors des réactions de polycondensation. Il prend en compte les trois publications ACL1, ACL2, ACL3 (cf. VII)172 [1,2,3] consacrées à la compréhension de la présence de cation alcalino-terreux de type calcium dans une source aluminosilicate peu réactive (minéraux argileux utilisés dans la production de briques) et l'influence de la solution de silicate pure ou mixte. L'exploitation de l'ensemble des données a permis d'établir un modèle de réactivité pour la source aluminosilicate selon le type de solution de silicate utilisée. Ce chapitre détaille ensuite l'étude de la mise en œuvre de billes géopolymères [ACL4 - cf. VIII172], à partir de sources aluminosilicates variables, dans le but de remplacer les billes d'argiles expansées largement employées dans le domaine du bâtiment.

II. IMPACT DES PRECURSEURS SOLIDES : INFLUENCE DU CALCIUM

1. Les différentes sources aluminosilicates

Les données physicochimiques des différentes matières premières utilisées sont résumées dans le **Tableau 1** (ACL1 et ACL2). Les principales différences entre les sources aluminosilicates Bc et Pr sont relatives aux températures de calcination d'un mélange argileux utilisé dans la production de briques en terre cuite (Br). La source Bc_{Ca} est une source préparée au laboratoire, après la calcination à 750 °C (5 h) d'un mélange Br et de calcite.

Tableau 1. Caractéristiques physico-chimiques des matières premières aluminosilicates

Matières premières	Si/Al	% wt Fe	% wt Ca	Valeur de demande en eau (μL/g)
Br _{25°C}	2,4	9	3	256
Bc _{750°C}				444
Pr _{960°C}				450
Bc _{Ca}			6	460

Quelles que soient les sources aluminosilicates, il est noté la présence de calcium et de fer (à hauteur de 3 et 9 % massique). L'augmentation des valeurs de mouillabilité de 256 à 444 et 450 μL/g pour respectivement Br, Bc et Pr est en accord avec la littérature, due au traitement thermique [4]. L'ensemble de ces données suggère alors des variations de la réactivité des matières premières aluminosilicates [5]. Les matières premières calcinées présentent une

réactivité de surface plus élevée, qui va influencer leur comportement vis-à-vis de la solution alcaline.

Les compositions minéralogiques des précurseurs aluminosilicates ont été déterminées par diffraction des rayons X (**Figure 1**). Le mélange argileux Br, typique d'un mélange pour la fabrication de briques [6], est caractérisé par la présence de kaolinite, muscovite, quartz et de minéraux secondaires de type plagioclases, oxohydroxyde de fer et calcite. Les calcinations à 750 et 960 °C (Bc et Pr) entraînent la déshydrolytation de la phase kaolinite en métakaolinite [7]. Il est à noter une légère altération des muscovites, ainsi qu'une légère amorphisation, traduite par l'apparition d'un léger dôme entre 20 et 30 ° (2θ). La source aluminosilicate Bc_{Ca} est composée des mêmes phases que celles de Bc et de calcite, du fait d'un traitement thermique, de faible durée, ne permettant pas sa décomposition pendant le temps considéré.

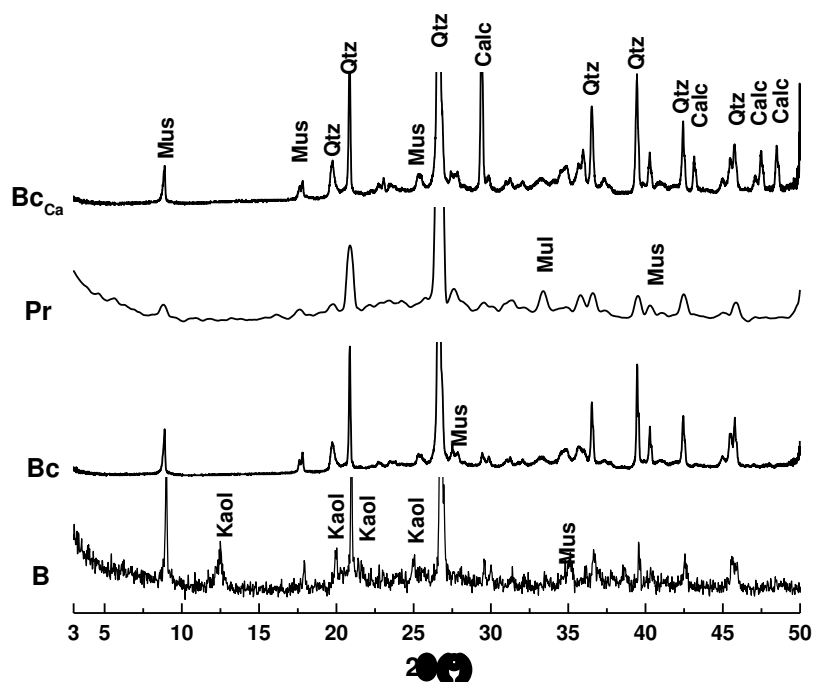


Figure 1. Diffractogrammes des différentes sources aluminosilicates (B, Bc, Pr, Bc_{Ca}) (Fiches PDF, Musc : Muscovite 00-003-0849, Qtz : Quartz 01-078-1252, Kaol : Kaolinite 00-003-0052, Calc : Calcite 00-047-1743, Mul : Mullite 15-0776)

Les données physico-chimiques et structurales mettent en évidence à la fois des variations de réactivité des sources aluminosilicates et la présence de calcium disponible ou sous forme de calcite, susceptible de modifier les réactions de polycondensation.

2. Faisabilité et influence du calcium sur les réactions de polycondensation

a. Suivi par spectroscopie IRTF

Une étude de faisabilité a été réalisée à partir de différentes solutions de silicates (**Publication 1 – ACL1**) et de différentes sources aluminosilicates. La **Figure 2 (A, B)** détaille un exemple de suivi IRTF d'un mélange réactionnel et présente l'ensemble des résultats issus de cette analyse en fonction de la composition chimique des mélanges réactionnels étudiés.

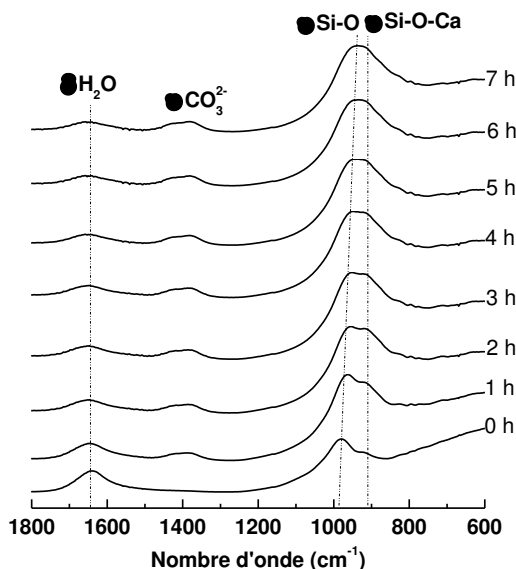
Les données IRTF de $^{0,58}\text{SiK}_\text{K}\text{Bc}$ (**Figure 2A**) mettent en évidence la diminution de l'intensité de la bande de vibration d'angle due aux liaisons OH de l'eau, (1640 cm^{-1}) et un déplacement de la vibration des liaisons Si-O-M vers des nombres d'onde plus faibles (de 977 à 935 cm^{-1}) entre 0 et 7 h, traduisant la substitution des liaisons Si-O-Si en Si-O-Al. Ces observations sont caractéristiques des réactions de polycondensation [8]. De plus, une augmentation de l'intensité de la bande attribuée à la vibration de la liaison Si-O-Ca (920 cm^{-1}) est observée dans le temps, soulignant alors l'influence de la présence de calcium dans la source aluminosilicate. Les valeurs de déplacement maximal de la bande Si-O-M, de la pente associée à ce déplacement (pente Si-O-M) ainsi que le rapport de l'intensité des bandes $I_{\text{Si-O-Ca}}/I_{\text{OH}}$ (pente Si-O-Ca) permettent d'évaluer la cinétique de la réaction de polycondensation (**voir Chapitre II**). L'ensemble des valeurs de pente Si-O-M et Si-O-Ca a été tracée en fonction du rapport molaire entre le silicium réactif, le calcium et le cation alcalin M (Na ou K) (**Figure 2B–a,b**). Ce rapport traduit la formation des différents réseaux issus des réactions de polycondensation dépendant des cations calcium et alcalins [9]. Seul les données concernant la source aluminosilicate Bc et Bc_{Ca} sont indiquées, car l'étude des mélanges réactionnels à partir de mélange de briques Br ou encore de mélange Br/Pr ne révèle pas de réaction de polycondensation importante due à la faible réactivité de la source aluminosilicate.

Quelle que soit la source aluminosilicate utilisée (**Figure 2B–a,b**), deux variations antagonistes sont observées telles que : (i) l'augmentation de la valeur de la pente Si-O-Ca et (ii) la diminution de la valeur de la pente Si-O-M, lorsque le rapport molaire augmente de 2 à 5. L'addition de calcium dans la source aluminosilicate modifie les valeurs de pente Si-O-M et Si-O-Ca.

L'ajout de calcium dans la source aluminosilicate (**Figure 2B-b**) conduit à une diminution importante des pentes Si-O-Ca et à une augmentation de celles relatives aux bandes Si-O-M (respectivement $0,05$ et $0,012\text{ min}^{-1}$ pour $^{0,58}\text{SiK}_\text{K}\text{Bc}$ et $^{0,58}\text{SiK}_\text{K}\text{Bc}_{\text{Ca}}$ pour la pente Si-O-Ca)

(Publication II – ACL2). Ces variations, traduisant les réactions de polycondensation (dans l'étude des liaisons Si-O-M et Si-O-Ca), sont plus faibles pour une solution de silicate sodique, par rapport à une solution de silicate potassique. Ceci traduit les différences d'affinités entre les cations alcalins (Na, K) et le cation alcalino-terreux calcium.

(A)



(B)

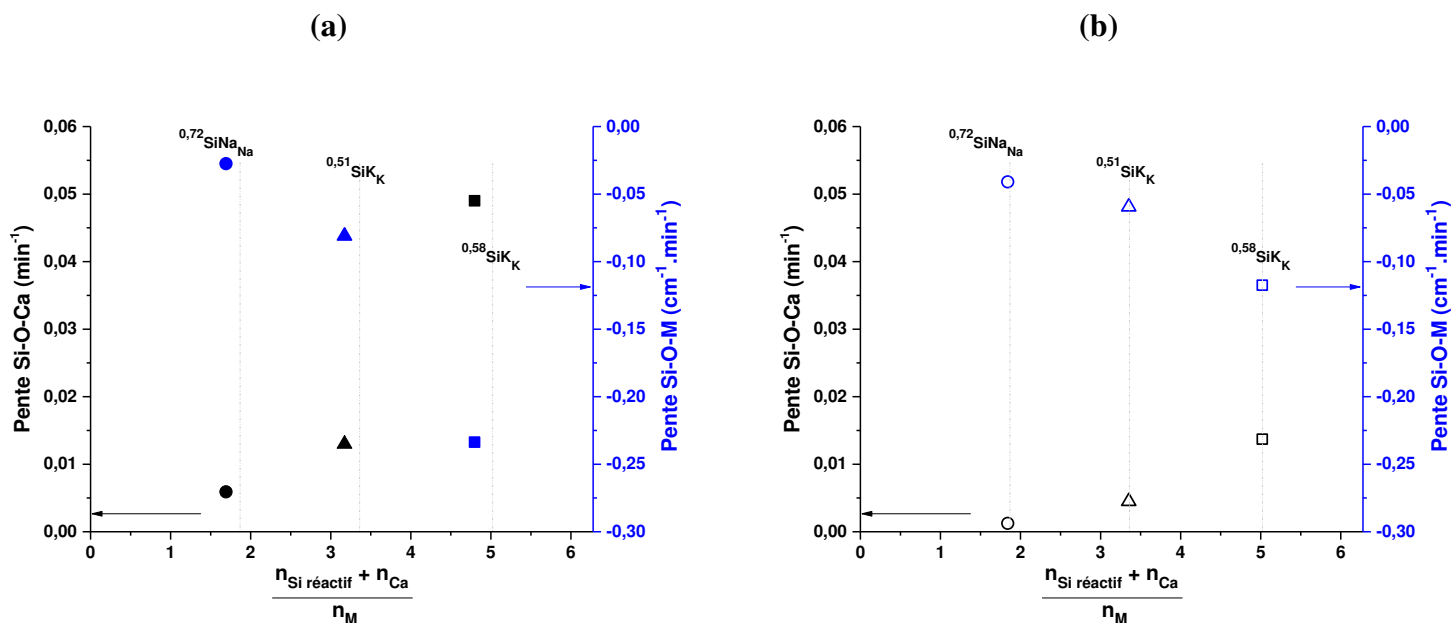


Figure 2. (A) Exemple de suivi IRTF dans le temps du mélange réactionnel $^{0,58}\text{SiK}_K\text{Bc}$ et (B) évolution de la valeur de la pente Si-O-Ca (—) et Si-O-M (—) en fonction de la composition chimique pour les différents mélanges (a) $^a\text{SiM}_M\text{Bc}$ et (b) $^a\text{SiM}_M\text{BCa}$

b. Analyse thermique (ATD-ATG) in situ

Il est également possible de suivre les différentes étapes des réactions de polycondensation par analyse thermique in situ (**voir Chapitre II**). La **Figure 3 (A, B)** présente respectivement un exemple d'analyse thermique in situ d'un mélange réactionnel ainsi qu'une corrélation entre les énergies de formation des oligomères (E) en fonction de la composition chimique. L'analyse thermique (ATD-ATG) in situ (**Figure 3A**) renseigne sur les différentes réactions à partir des phénomènes endothermiques et des pertes de masse associées aux cours de la formation. Les pertes de masses sont respectivement attribuées à la réorganisation structurale (I), à la dissolution des espèces (II), à la formation des oligomères (III) et à la réaction de polycondensation (IV). L'énergie de formation des oligomères est déduite de la phase III [10]. La réactivité des matières premières aluminosilicates, tout comme celle de la solution de silicate, ont une influence sur les différentes étapes de formation des matériaux géopolymères, et notamment sur la formation des oligomères. Dans cette étude, les solutions de silicate employées sont caractérisées par des degrés de réactivité différents. En effet, les précédents travaux [12] ont démontré une très faible réactivité pour la solution $^{0,58}\text{SiK}_K$ par rapport à celle de $^{0,51}\text{SiK}_K$ et $^{0,72}\text{SiNa}_{Na}$, de réactivités élevées et similaires.

Les réactions de polycondensation étant modifiées par l'ajout de calcium et par le type de solution utilisée (**Figure 2B-b**), l'évolution de l'énergie de formation des oligomères (déterminée par analyse thermique – **voir Chapitre II**) est tracée en fonction de la composition chimique. Ce rapport traduit l'influence des cations modificateurs (M et Ca) par rapport aux cations formateurs (Si et Al), c'est-à-dire l'équilibre entre le réseau chargé positivement et négativement [11].

Quelle que soit la source aluminosilicate considérée, une même tendance est observée, avec une augmentation des valeurs de l'énergie $E_{\text{oligomère}}$ lorsque le rapport augmente. L'énergie associée à la formation des oligomères est la plus élevée pour la solution $^{0,58}\text{SiK}_K$ par rapport aux deux autres solutions qui présentent des valeurs similaires. Ceci est dû à la réactivité de ces solutions [12], avec notamment la concentration molaire en silicium, élevée pour les solutions $^{0,51}\text{SiK}_K$ (4 mol/L) et $^{0,72}\text{SiNa}_{Na}$ (6 mol/L) par rapport à $^{0,58}\text{SiK}_K$ (3 mol/L). En effet, ces deux solutions $^{0,51}\text{SiK}_K$ et $^{0,72}\text{SiNa}_{Na}$ ont l'aptitude de dissoudre les matières premières peu réactives (en augmentant alors le temps de l'étape de dissolution), favorisant ainsi la formation de ces oligomères, entraînant une énergie plus faible [13].

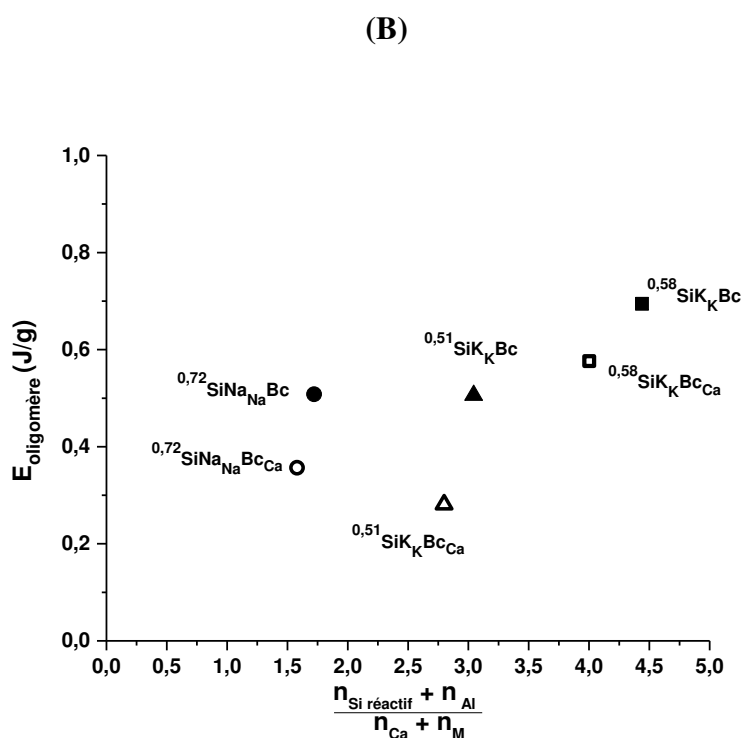
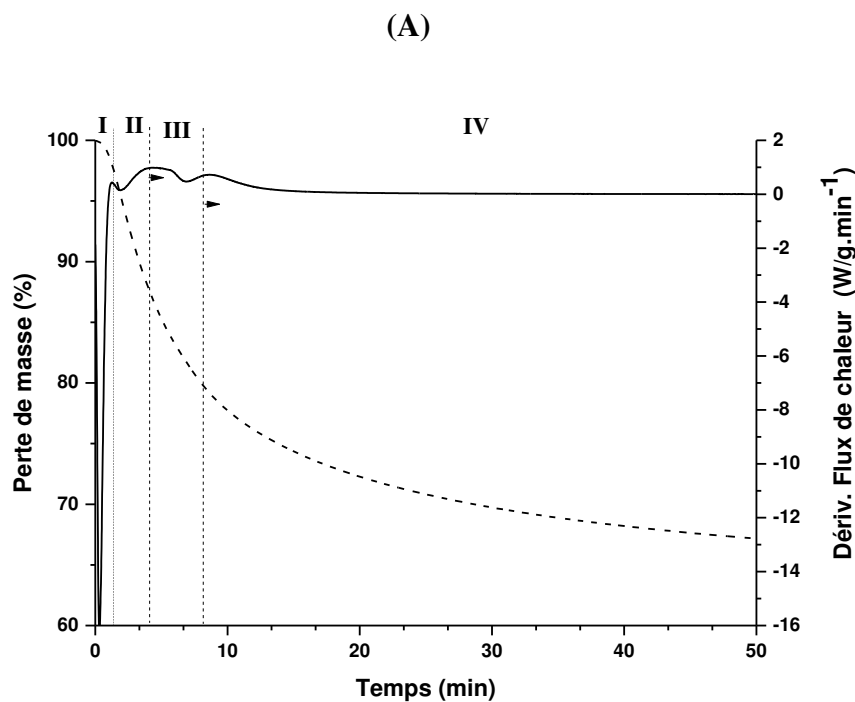


Figure 3. (A) Courbe de perte de masse (---) et de la *dérivée du flux de chaleur* (—) pour le mélange réactionnel $^{0,58}\text{SiK}_\text{K}\text{Bc}$ et (B) évolution de l'énergie des oligomères en fonction de $\frac{n_{\text{Si réactif}} + n_{\text{Al}}}{n_{\text{Ca}} + n_{\text{M}}}$ pour les différents mélanges $^a\text{SiM}_\text{M}\text{Bc}$ (remplis) et $^a\text{SiM}_\text{M}\text{BcCa}$ (vides)

Quel que soit le mélange considéré, l'ajout de calcium induit une diminution des valeurs d'énergie de formation des oligomères (respectivement 0,50 et 0,28 J/g pour $^{0,51}\text{SiK}_\text{K}\text{Bc}$ et

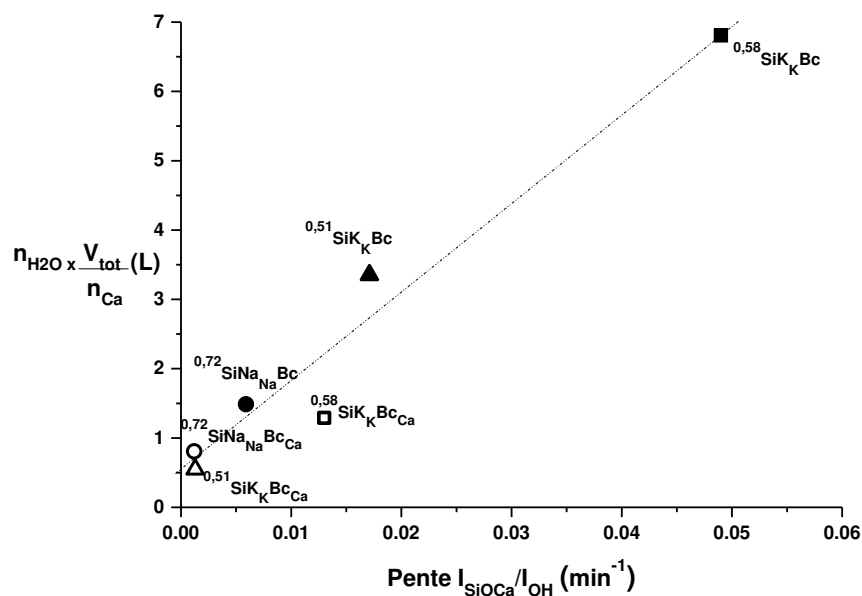
$^{0,51}\text{SiK}_K\text{BCa}$), mettant en évidence des interactions au sein du mélange réactif. Dans ce cas, les cations calcium réagissent avec les espèces siliceuses pour former des composés responsables de la présence de la bande Si-O-Ca par spectroscopie IRTF. Ceci a pour conséquence de diminuer la disponibilité des espèces siliceuses pouvant réagir avec les espèces alumineuses. Dans ce cas, le milieu réactionnel est plus dilué et la formation de phases métastables est favorisée. Ceci a pour conséquence la formation de différents réseaux liés alors au déplacement observé en spectroscopie IRTF. Un autre facteur à prendre en compte est aussi la compétition entre les cations alcalino terreux et les cations alcalins en solution [14]. En effet, ces cations présentent des différences en terme de taille ($R_K > R_{Ca} > R_{Na}$) [15,16]. Le cation calcium, de par sa taille comprise entre celle du sodium et du potassium, va perturber le mélange réactionnel limitant ainsi la formation de liaisons Si-O-M et des liaisons Si-O-Ca entraînant de fait, la formation de nombreuses espèces « K-O-Si-O-Ca-O Al-O-Na » de nature non identifiées à ce stade des études.

c. Propriétés d'usages

Un des paramètres primordiaux dans la réalisation des matériaux géopolymères est leur taux d'eau, influençant leur propriété finale et leur microstructure [17]. Ainsi, la **Figure 4 (A, B)** représente la quantité d'eau éliminée après un traitement thermique à 1000 °C (déterminée par ATD-ATG, voir **Chapitre II**) en fonction des valeurs de pente Si-O-Ca (caractéristique du réseau local) et les valeurs de contraintes à rupture en fonction de la composition chimique.

Quelle que soit la source aluminosilicate, une relation linéaire est obtenue entre la teneur en eau et la valeur de pente Si-O-Ca (**Figure 4A**). Les mélanges à base de la solution $^{0,58}\text{SiK}_K$ présentent les valeurs les plus élevées en eau, en relation avec l'énergie de formation des oligomères. En effet, pour ce mélange réactionnel, l'énergie associée à la formation des oligomères étant élevée, les réactions de polycondensation nombreuses et complexes vont induire une quantité d'eau plus élevée. A l'inverse, si les réactions de polycondensation sont favorisées, la quantité d'eau sera faible et compensée par le milieu réactionnel. L'ajout de calcium, diminuant les valeurs associées aux énergies de formation des oligomères induit alors la diminution de la quantité d'eau évacuée, due à l'apparition de réactions secondaires supposées plus rapides.

(A)



(B)

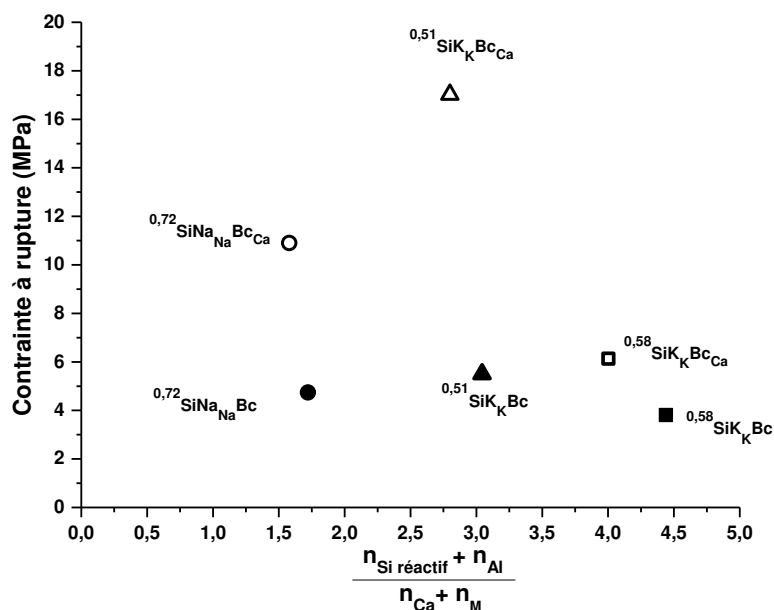


Figure 4. (A) Rapport *entre le nombre de mole d'eau libérée après 50 min et celui de calcium en fonction de la pente Si-O-Ca en fonction du temps et (B) valeurs de contrainte à rupture en fonction de la composition chimique pour les différents mélanges $^aSiM_M Bc$ – points remplis et $^aSiM_M BcCa$ - points vides*

Ces quantités d'eau piégées au sein du réseau vont induire des propriétés mécaniques différentes. Ainsi, la **Figure 4B** présente alors les valeurs de contrainte à rupture en fonction

de la composition chimique. Les contraintes à rupture augmentent avec le rapport caractéristique de la composition chimique, entre les cations alcalino terreux et alcalins (M et Ca) et les cations formateurs (Si, Al). Les faibles rapports sont caractéristiques d'échantillons dont les propriétés mécaniques sont principalement dues au cation formateur, et sont alors faibles. A l'inverse, un rapport élevé souligne l'influence positive des cations modificateurs et/ou formateurs de réseau M et Ca sur les propriétés mécaniques. Pour une même composition, l'ajout de calcium conduit à l'augmentation des valeurs de contrainte. La valeur de contrainte à rupture est de 5 MPa pour celle à base de $^{0,58}\text{SiK}_\text{K}\text{Bc}$, alors qu'elle atteint 18 MPa pour celle à base de $^{0,51}\text{SiK}_\text{K}\text{Bc}_{\text{Ca}}$. Ceci est à nouveau lié aux compétitions entre les cations alcalins et alcalino-terreux. La différence observée entre les échantillons avec et sans ajout de calcium est due uniquement au taux de calcium et aux réactions de polycondensation ayant conduit aux produits consolidés. Plus il y a de calcium au sein de l'échantillon, plus le taux d'eau diminue en accord avec les énergies d'oligomères plus faibles. Dans ce cas, les interactions avec les cations alcalins et alcalino terreux sont prépondérantes.

Il existe une relation entre la composition chimique, contrôlant les propriétés finales, et la compétition entre les cations alcalin et alcalino-terreux.

III. IMPACT DES PRECURSEURS LIQUIDES : SOLUTIONS MIXTES ET MODES DE PREPARATION

1. Caractérisations des solutions de silicate

L'influence du calcium a été démontrée et a permis de mettre en évidence des affinités différentes selon le type de cations (Na, K). Ici, l'étude s'intéresse principalement aux différentes réactions de polycondensation selon le type de solution de silicate : commerciales (C), laboratoire (L), pures (soit Na soit K) ou mixtes (Na et K).

Les solutions de silicate ont été analysées par spectroscopie Raman et un exemple de décomposition est présenté dans la **Figure 5** (voir **Chapitre II**). Le spectre Raman est composé de contributions dues à la présence des chaînes ($\text{C}_{5,6,7}$), des anneaux (R_{5+} , R_4 , R_3) et des espèces Q^n . L'ensemble des solutions présente les mêmes contributions, variant en intensité, et conduisant alors à des variations dans les quantités des espèces siliceuses (Tableau 2) (**Publication III, ACL3**).

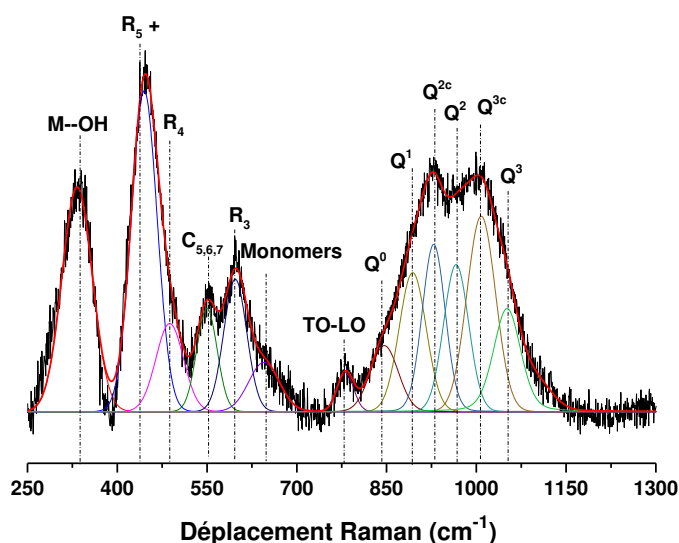


Figure 5. Exemple de la décomposition d'un spectre Raman pour la solution $^{0,72}_{\text{C}}\text{SiNaNa}$

En accord avec les travaux de L. Vidal [18] au sein du laboratoire, quelle que soit la méthode de préparation, les solutions de silicate de potassium présentent des quantités d'anneaux (R_3 , R_4 et R_{5+}) plus élevées, et des quantités d'espèces Q^{2C} et Q^{3C} moins élevées, que pour celles à base de sodium. Ceci est directement relié aux caractéristiques des cations (sphère d'hydratation, taille des cations, et donc coefficient de diffusion) [19]. En effet, le cation potassium de vitesse de diffusion élevée conduit à la formation des anneaux, par la rupture des chaînes au profit d'espèces Q^n plus facilement. De plus, des taux élevés d'espèces M—O sont notables pour les solutions $^{0,51}_{\text{CL}}\text{SiK}_M$ et $^{0,72}_{\text{CL}}\text{SiNa}_M$, caractéristiques de solutions dépolymérisées et réactives dans un mélange géopolymère, en accord avec les travaux de Gharzouni [20].

Lors de l'ajout d'un cation différent dans les solutions de silicate, de légères variations sont observées dans les quantités d'espèces Q^n mais aussi d'anneaux. Ces variations sont directement reliées au cation alcalin (taille, mobilité), qui a des effets sur les espèces siliceuses [21].

Les solutions de silicate préparées au laboratoire, synthétisées à partir de silice amorphe, sont particulièrement riches en espèces siliceuses Q^{3C} , alors que les espèces R_{5+} et Q^{2C} sont prépondérantes pour les solutions commerciales, en accord avec la méthode de préparation [22].

Tableau 2. Données brutes issues des décompositions des spectres Raman des solutions de silicate commerciales (—) et laboratoires (—)

	Position (cm ⁻¹)	Code figure	M—O (modificateurs de réseaux)	δ[R ₅₊]	D1 (δ[R ₄])	D2 (δ[R ₃])	vs Si-O-Si (Q ^{2C})	vs Si-O-Si (Q ^{3C})
			350 - 360	400 - 490	450 - 550	587 - 606	900 - 950	1000 - 1050
Type de solution de silicate	^{0,58} _C SiK _K	■	8,63	27,43	4,99	5,85	9,02	4,52
	^{0,58} _C SiK _{Na}	□	9,77	33,35	8,08	7,46	5,95	2,89
	^{0,51} _C SiK _K	▲	10,81	24,84	6,65	5,05	11,04	3,34
	^{0,51} _C SiK _{Na}	△	7,99	18,68	5,06	8,19	17,06	5,01
	^{0,72} _C SiNa _{Na}	●	13,19	24,23	5,27	3,66	17,50	2,27
	^{0,72} _C SiNa _K	○	12,98	25,44	6,12	5,94	13,28	3,96
	^{0,58} _L SiK _K	■	6,59	23,62	8,42	7,09	7,52	10,74
	^{0,58} _L SiK _{Na}	□	7,60	24,93	9,52	6,7	7,48	7,98
	^{0,51} _L SiK _K	▲	12,64	23,02	7,32	4,88	11,35	8,95
	^{0,51} _L SiK _{Na}	△	13,19	23,16	7,37	4,45	10,74	9,32
	^{0,72} _L SiNa _{Na}	●	14,22	17,78	4,69	5,90	9,95	11,23
	^{0,72} _L SiNa _K	○	15,14	17,40	4,53	6,50	10,70	12,84

Les variations observées selon le mode de préparation des solutions alcalines et la présence des cations alcalins vont avoir une influence sur les interactions avec le calcium.

2. Analyse in situ : spectroscopie IRTF

Les données de spectroscopie IRTF permettent d'établir l'influence de ces solutions sur les réactions de polycondensation et les réactions avec le calcium. La **Figure 6 (A, B)** représente les valeurs de pente Si-O-M x [C_m] en fonction de la quantité d'espèces M—O (où C_m représente la teneur de source aluminosilicate par rapport à la solution alcaline), ainsi que les valeurs de pente Si-O-Ca en fonction du pouvoir polarisant des cations M (Na, K, Ca) (pour une même concentration en silicium).

Une variation linéaire croissante des valeurs de pente Si-O-M est observée avec l'augmentation du taux de M—O pour les solutions de silicate (**Figure 6A**). Ces données soulignent l'importance de la quantité d'espèces M—O. Pour de faibles quantités de M—O, la

valeur de pente est élevée compte tenu de la faible présence d'espèces, limitant la dissolution, et conduisant à la formation d'espèces métastables et donc à différents réseaux au sein du matériau. Ceci est d'autant plus marqué pour les solutions $^{0,58}_{C}SiK_K$ et $^{0,58}_{L}SiK_K$.

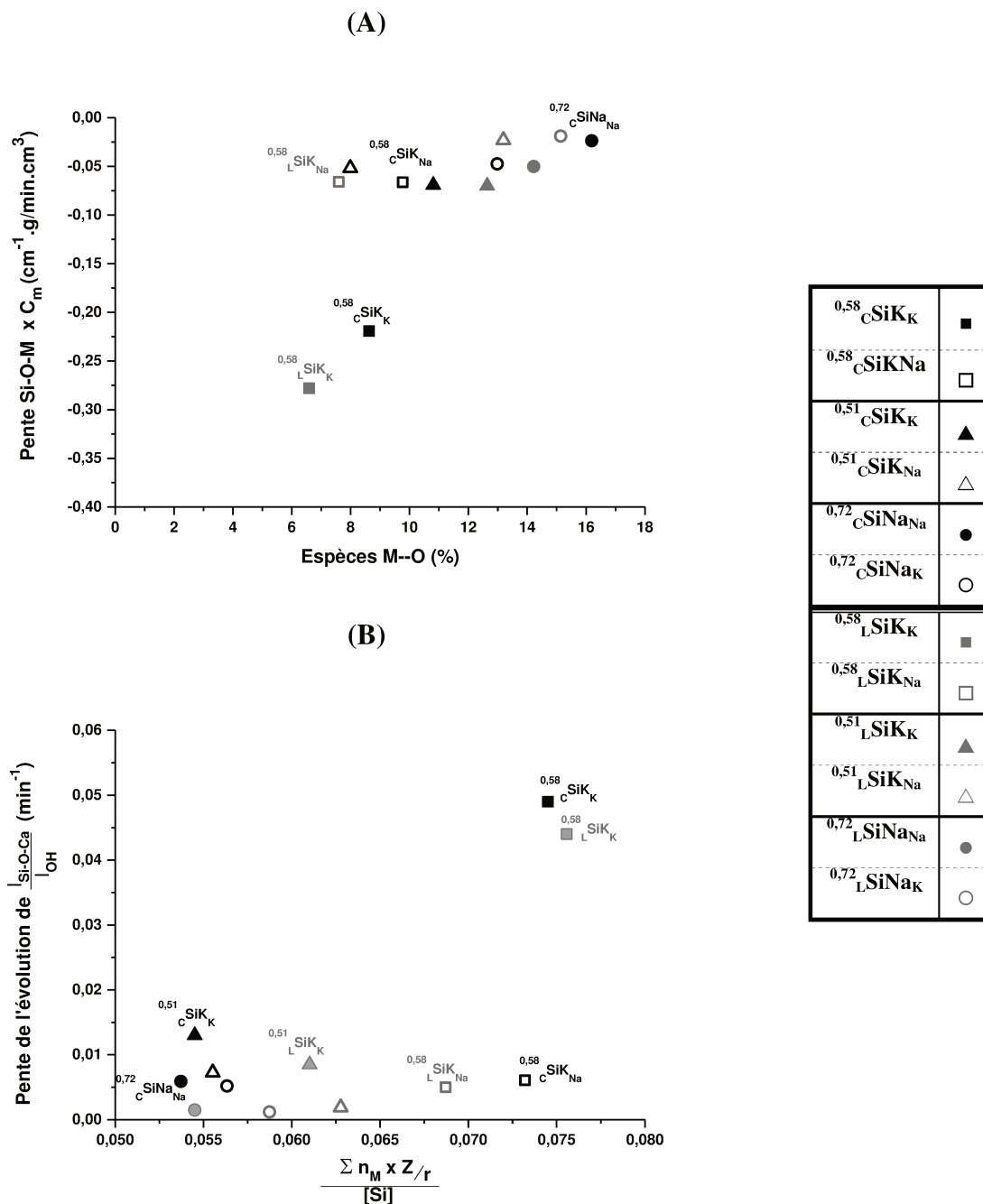


Figure 6. Evolution de la pente (A) Si-O-M x [C_m] en fonction des espèces M—O et (B) Si-O-Ca en fonction du pouvoir polarisant des cations M (Ca, Na, K), corrigé par la concentration en [Si], pour des mélanges $^{a}_{C}SiM_M$ et $^{a}_{L}SiM_M$

Dès que les solutions sont plus réactives, les valeurs de pente diminuent et la formation de réseaux plus stables est favorisée. Il semblerait que les solutions laboratoires présentent des valeurs de pente inférieures de par la présence d'entité Q^0 [22]. La présence de cations mixtes dans les solutions peu réactives ($^{0,58}_C\text{SiK}_{\text{Na}}$ et $^{0,58}_L\text{SiK}_{\text{Na}}$) conduit à une augmentation importante de ces valeurs. Ceci est encore une fois à corrélérer à la mobilité des espèces et à la réactivité de la solution. Le sodium, de diffusion plus faible que celle du potassium [19] entraîne une diminution des espèces Q^{2C} et Q^{3C} , liée à une augmentation des chaînes et des anneaux, semblant contrebalancer la faible réactivité de la solution, et ainsi augmenter la valeur de la pente Si-O-M.

Compte tenu des données précédentes, il apparaît opportun de se focaliser sur la formation du réseau Si-O-Ca en fonction du pouvoir polarisant du cation de la solution alcaline. (**Figure 6B**). De plus, ceci permet de déterminer l'effet des cations compensateurs de charges du réseau aluminosilicate négatif [23,13]. Comme précédemment, deux comportements sont observés à savoir les données relatives aux mélanges réactifs $^{0,58}_C\text{SiK}_K$ et $^{0,58}_L\text{SiK}_K$ et les autres.

En présence de solutions pures de potassium, dont le cation est peu polarisant [24], les espèces siliceuses seront donc moins polarisables. Par conséquent, différents composés peuvent se former et réagir alors avec les espèces de type calcium présentes dans la source aluminosilicate, issue de la production de briques en terre cuite. En effet, le calcium, de pouvoir polarisant supérieur à celui du potassium aura tendance à créer des liaisons Si-O-Ca [25]. Pour les solutions pures de sodium, le pouvoir polarisant du sodium étant plus élevé que celui du calcium, conduira à la formation simultanée de liaisons Si-O-M-Si-O-Ca. Ceci est observé à un plus faible degré pour les solutions laboratoires, et est dû à la méthode de préparation avec de la silice amorphe, induisant plus d'espèces dépolymérisées [22].

L'addition d'un cation de nature différente dans les solutions initiales de potassium $^{0,58}_{CL}\text{SiK}_K$ et $^{0,51}_L\text{SiK}_K$ induit une diminution plus importante des valeurs de pente Si-O-Ca, par rapport aux autres mélanges à base de sodium dans lesquels le cation potassium a été ajoutée. La présence de différents cations dans les solutions, conduit à des diminutions importantes des valeurs de pente pour les mélanges initialement réalisés à partir de solution de potassium. Ces différences sont à corrélérer à la présence des espèces siliceuses anioniques de tailles plus élevées, avec notamment l'augmentation du taux d'anneaux R_{5+} et R_3 , respectivement de 27,4 et 5,9 % pour $^{0,58}_C\text{SiK}_K$ et de 33,4 et 7,5 % pour $^{0,58}_C\text{SiK}_{\text{Na}}$. Ces espèces, de tailles élevées, sont faiblement polarisables et leur réactivité diminue donc en solution.

L'étude des différentes solutions a souligné les effets des cations alcalins dans des mélanges réactifs à base de source aluminosilicate contenant du calcium.

3. Caractéristiques des produits consolidés

Les différences entre les solutions commerciales et laboratoires, modifiant la réaction de polycondensation, le taux d'eau contenu dans le matériau final (déduit par analyse thermique) est reporté en fonction de la nature des espèces observées par spectroscopie Raman dans la **Figure 7 (A, B)** pour les matériaux géopolymères à base de Bc.

Les pertes de masse des échantillons consolidés après 28 jours à température ambiante présentent une perte de masse liée au départ de l'eau libre et de l'eau porale [26] (**Figure 7A**).

Le rapport entre le nombre de moles d'eau libérés après calcination à 1100 °C, et celui de silicium dans le mélange réactif, tracé en fonction du rapport entre les espèces siliceuses d'anneaux et de chaînes pour un même taux d'eau (d'après le travail préliminaire de L. Vidal [18]) (**Figure 7B**), met en évidence deux variations relatives aux deux modes de préparation. En effet, la diminution du taux d'eau plus rapide dans le cadre des échantillons réalisés à partir des solutions laboratoires est liée à leur préparation (silice amorphe), qui conduit à un taux plus important d'espèces dépolymérisées plus riches favorisant les réactions de polycondensation. Les monomères plus réactifs vont nécessiter moins d'eau et par conséquent le taux d'eau résiduel sera moindre.

Quelle que soit la méthode de préparation, les mélanges réactifs synthétisés à partir de solutions réactives ($^{0,51}_{C/L}SiK_M$ et $^{0,72}_{C/L}SiNa_M$) démontrent une quantité d'eau libérée moins élevée que pour le mélange avec la solution faiblement réactive $^{0,58}_{C/L}SiK_M$, en accord avec les observations obtenues dans des travaux précédents [12]. L'utilisation des solutions commerciales reste plus favorable afin de diminuer le taux d'eau à éliminer après la consolidation. Les produits $^{0,58}_C SiK_K$ et $^{0,51}_C SiK_K$ présentent des taux d'eau piégés dans la structure plus élevés, mettant en évidence ici des interactions plus fortes avec l'élément calcium (formation de liaisons de type Si-O-Ca), limitant l'élimination de l'eau de la structure (observée également en spectroscopie IRTF - **Figure 2**). De plus, à l'exception des produits synthétisés à partir des solutions faiblement réactives, l'influence des cations est peu vérifiée avec des taux d'eau éliminés similaires. Au sein de la solution $^{0,58}_{C/L}SiK_M$, les cations mixtes conduisent à une quantité importante d'espèces de tailles élevées de type R₄ et R₅, caractérisant la polymérisation de la solution. Ces espèces polymérisées moins polarisables vont pouvoir contenir de l'eau expliquant la différence de taux d'eau éliminée.

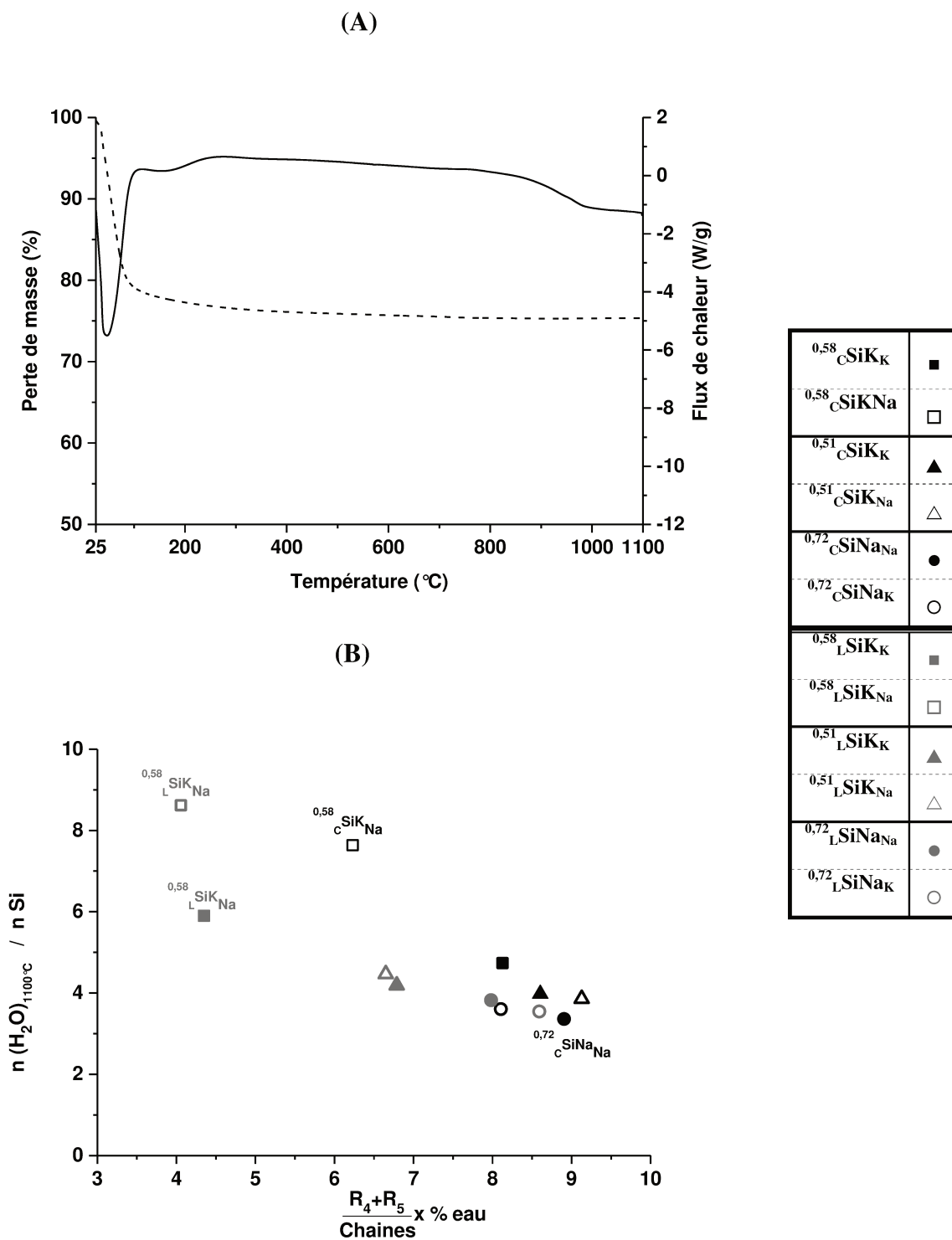


Figure 7. (A) Courbes d'analyse thermique de l'échantillon consolidé $^{0,72}_C SiNaNaBc$ et (B) taux d'eau en fonction du taux de réactivité des solutions déterminé par spectroscopie Raman pour des mélanges (points noirs : $^a_C SiM_M$, et points gris : $^a_L SiM_M$)

Les différentes espèces anioniques des solutions de silicate ont une influence sur les caractéristiques finales des échantillons à base du mélange argileux de production de briques, dues aux interactions entre les cations alcalins et alcalino-terreux.

IV. MODELE THEORIQUE

L'ensemble des résultats obtenus concernant l'étude de la source aluminosilicate ainsi que les solutions de silicate a permis de mettre en place un modèle de réactivité (**Figure 8**).

Trois solutions de silicate de cation alcalin différent (SiK, SiK-Na et SiNa) et une source aluminosilicate contenant un mélange traditionnel de céramique de type brique (Bc) ainsi que du calcium en addition (Bc_{Ca}) ont été choisies pour modéliser les différents mécanismes observés durant ces études.

- SiK représente une solution potassique faiblement réactive de concentration [M] faible (5,53 mol/L) caractérisée par une quantité importante d'espèces de types anneaux et peu d'espèces de type Q³; Q². Les espèces siliceuses de type anneaux sont majoritaires par rapport aux chaînes.
- SiK-Na est une solution de silicate initialement de potassium dans lequel le cation sodium a été ajouté de façon stœchiométrique de concentration [M] identique au cas précédent (5,57 mol/L) mais dont le nombre d'espèces de type anneaux et de chaînes augmente par rapport à la solution précédente.
- SiNa est une solution sodique réactive, de concentration molaire [Na] = 11,5 mol/L. Les taux d'espèces siliceuses de type Q³, Q² sont nettement supérieurs au détriment des anneaux et des chaînes.
- Le mélange brique calciné est un mélange brique issu de la production de brique en terre cuite, calciné à 750 °C, faiblement réactive avec des taux élevés d'impuretés de type muscovite et quartz. Par ailleurs, il est caractérisé par la présence de calcium sous forme de calcite et de dolomite en faible quantité.

(i) En présence **d'une solution de potassium**, la faible réactivité de la source aluminosilicate favorise simultanément les réactions de polycondensation ainsi que la formation de liaison Si-O-Ca dans le mélange réactif. Les espèces siliceuses réactives peu présentes, faiblement polarisables, vont engendrer des quantités d'eau importantes dans l'échantillon consolidé, piégées à l'intérieur des anneaux.

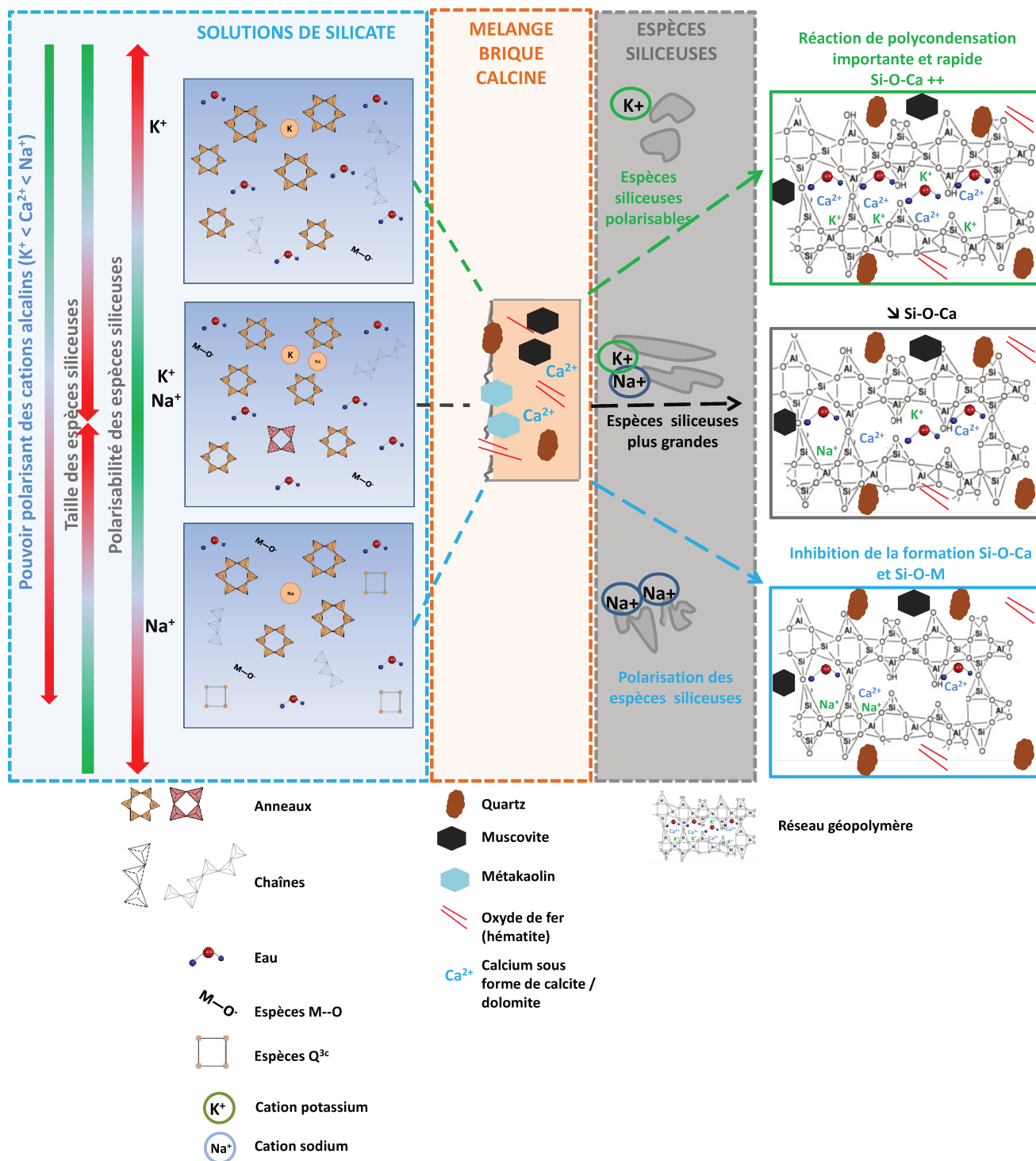


Figure 8. Représentation schématique des réactions de polycondensation en fonction des solutions alcalines SiK, SiK-Na et SiNa pour un mélange argileux de production contenant du calcium et calciné à 750 °C

(ii) En présence d'une **solution potassium-sodium**, les réactions de polycondensation (substitution des liaisons Si-O-Al en Si-O-Si) ainsi que celles liées à la formation de liaisons de Si-O-Ca sont limitées. En effet, il existe une interaction entre le cation calcium provenant

de la source aluminosilicate et le cation sodium apporté par la solution de silicate. Les espèces de tailles élevées plus nombreuses à nouveau difficilement polarisables, vont induire des taux d'eau élevés. La quantité de monomère n'est pas suffisante pour diminuer le taux d'eau au sein du matériau consolidé.

(iii) En présence d'une **solution sodique**, le fort pouvoir polarisant du cation Na induit une perturbation au sein du réseau local et différentes réactions de polycondensation sont possibles de par la compétition entre les cations Na^+ et Ca^{2+} . De plus, le nombre des anneaux ayant diminué et celui des monomères augmenté, le taux d'eau au sein de l'échantillon est plus faible.

(iv) L'addition de calcium dans la matière première argileuse confirme les compétitions entre les cations sodium et calcium, en diminuant fortement les réactions de polycondensation et la formation de liaisons Si-O-Ca. La présence de calcium en addition modifie les étapes de la réaction de polycondensation et notamment la formation des oligomères.

Quelles que soient les solutions de silicate, le produit consolidé est constituée d'un réseau de type géopolymère et d'un second réseau, dépendant du pouvoir polarisant du cation alcalin et de la polarisabilité des espèces siliceuses.

V. APPLICATIONS INDUSTRIELLES : REMPLACEMENT DES BILLES D'ARGILES EXPANSEES

Dans le but de remplacer les billes d'argiles expansées industrielles, dont la fabrication met en œuvre une consommation accrue d'énergie, cette partie est consacrée à l'étude de faisabilité de la mise en œuvre de billes géopolymères à partir de différentes sources aluminosilicates et de renforts minéraux. Cette partie fait l'objet d'un article scientifique (ACL4).

La **Figure 8 (A, B)** résume le travail réalisé dans la mise en œuvre des billes géopolymères. Les compositions géopolymères pour l'étude complète ont été déterminées par un test de tenue à l'eau. En effet, dans la littérature, la faiblesse des matériaux poreux de type mousse géopolymère réside dans leur capacité à rester performants dans un milieu aqueux. Ainsi, parmi trente compositions de géopolymères testées, seulement quatre ont présenté une tenue à l'eau satisfaisante après 28 jours.

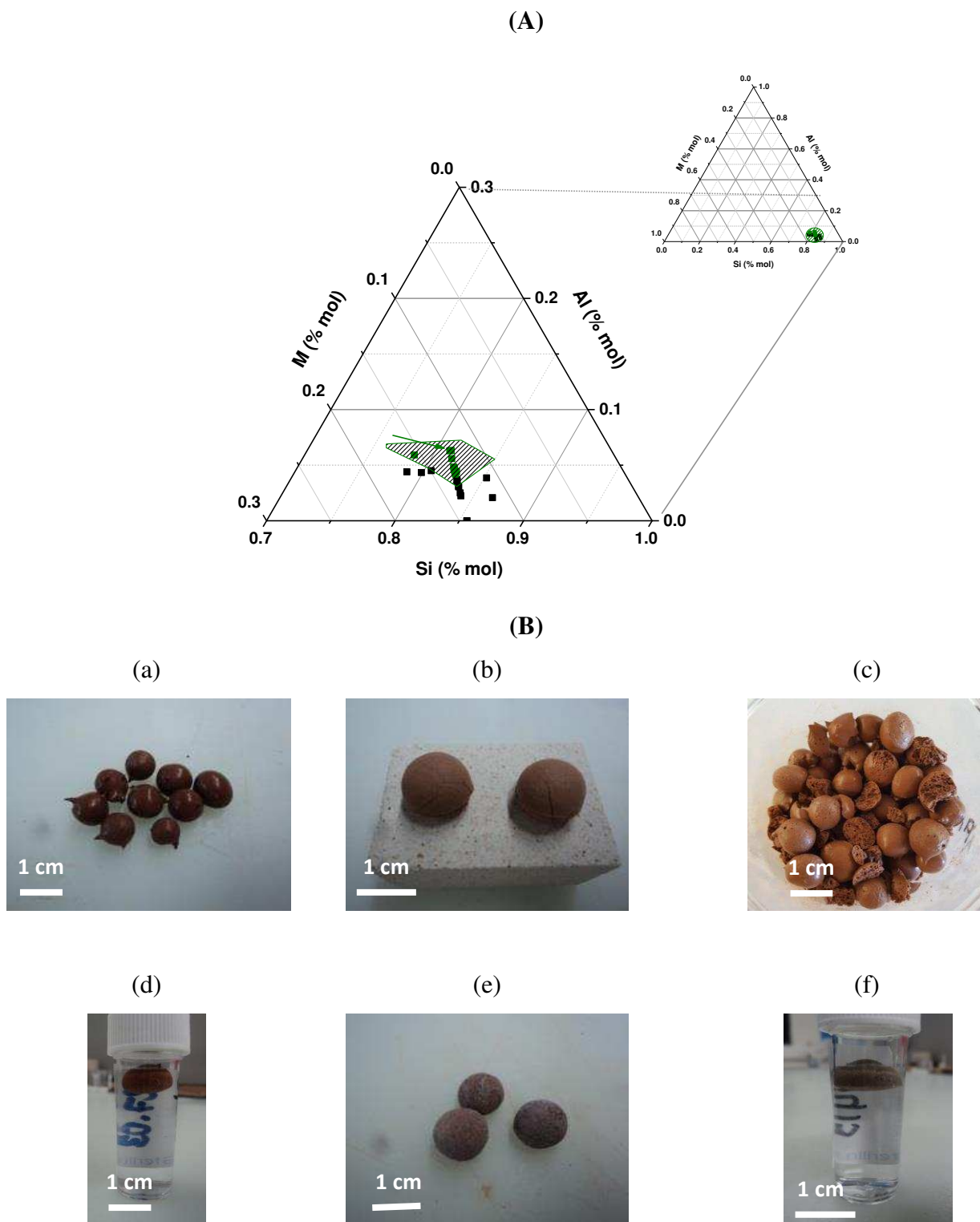


Figure 9. (A) Ternaire Si-Al-M avec l'ensemble des compositions testées, avec compositions stables après 1 jour dans l'eau ; (B) photographies des différentes billes synthétisées ${}^{\text{SF}}\text{Si}_{\text{Na}}{}^{0.6}\text{M}_{515}\text{Pr}_{15}$ (a) après la synthèse à 7 jours, (b) après une calcination à 500 °C, (c) après le test d'écrasement (d) après une immersion dans l'eau pendant 28 jours, (e) après un test gel – dégel, et (f) immergé dans l'eau après le gel – dégel

Il a donc été possible de délimiter, au sein du ternaire Si-Al-M réduit (**Figure 8A**), une zone dont les compositions étaient stables après une immersion d'une journée en milieu aqueux. La **Figure 8B (a, b, c, d, e, f)** présente l'ensemble des principaux résultats consacrés à l'étude d'une de ces compositions, synthétisées à partir de poudre de rectification (coproduit industriel de la fabrication de briques en terre cuite) et de métakaolin M5. Les billes présentent une surface lisse, sans macro porosité ouverte en surface (**Figure 8B-a**). Ces billes sont résistantes mécaniquement et présentent également une résistance en température (**Figure 8B-b**), une tenue à l'eau (après 28 jours – **Figure 8B-d**), une tenue au gel/dégel (**Figure 8B-e**), ainsi qu'une tenue à l'eau après avoir subi un cycle de gel-dégel (**Figure 8B-f**)

De plus, toutes les billes géopolymères sont caractérisées par des mesures de masse volumiques, de taux d'absorption d'eau ou encore de conductivité thermique, en accord avec les données commerciales des billes d'argiles expansées [27,28]. En effet, elles présentent toutes des masses volumiques entre 0,3 et 0,5 g/cm³, des taux d'absorption d'eau après 24 h entre 5 et 20 % ainsi que des conductivités thermiques entre 0,14 et 0,21 W.m⁻¹.K⁻¹.

Les billes géopolymères présentent alors de réelles aptitudes pour le remplacement des billes d'argiles expansées, dans le domaine notamment des matériaux de construction.

VI. REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. Payne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol, Feasibility of producing geopolymer binder from a terra cotta brick clay mixture, *Ceramics International* 43 (2017), p 9860-9871.
- [2] J. Payne, J. Gautron, J. Doudeau, E. Joussein, S. Rossignol, Influence of calcium addition on brick clay based geomaterials, a thermal and FTIR spectroscopy study, *Construction and Building Materials* 15, Volume 152 (2017), p 794-803.
- [3] J. Payne, J. Gautron, J. Doudeau, E. Joussein, S. Rossignol, Influence of silicate solution preparation on geomaterials based on brick clay materials, *Journal of Non Crystalline Solids* 1, Volume 471 (2017), p 110-119.
- [4] K.E. Atchloli, E. Padayodi, J.C. Sagot, T. Beda, O. Samah, J. Vantomme, Thermomechanical behavior of the structures of tropical clays from Togo (west Africa) fired at 500 °C, 850 °C and 1060 °C, *Construction and building Materials* 27 (2012), p. 141-148.
- [5] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation : the existence of several networks, *Journal of Colloid and Interface Science* 408 (2013), p 43-53.
- [6] G. Cultrone, E. Sebastian, K. Elert, M. Jose de la Torre, O. Cazalla, C. Rodriguez-Navarro, Influence of mineralogy and firing temperature on the porosity of bricks, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004), p 547-564.

- [7] J. S. Killingley and S. J. Day, Dehydroxylation kinetics of kaolinite and montmorillonite from Queensland Tertiary oil shale deposits, *Fuel* 69 (1990), p 1145-1149.
- [8] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.M. Clacens, S. ROsignol, Role of alkaline cations and water content on geomaterial foams: monitoring during formation, *Journal of Non-Crystalline Solids* 357 (2012), p 1270-1278.
- [9] A. Sabbatini, L. Vidal, C. Pettinari, I. Sobrados, S. Rossignol, Control of shaping and thermal resistance of metakaolin based geopolymers, *Materials and Design* 116 (2017), p 374-385
- [10] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Rossignol, Role of the silica source on the geopolymerization rate: A thermal analysis study, *Journal of Non-Crystalline Solids* 366 (2013), p 13-21.
- [11] P. Duxson, A. Fernandez-Jimenez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science* 42 (2007), p 2917-2933.
- [12] A. Gharzouni, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks, *Journal of Colloids and Interface Science* 405 (2016), p 43-53.
- [13] P. Steins, Influence des paramètres de formulations sur la texturation et la structuration des géopolymères, Thèse de l'université de Limoges, Spécialité : Matériaux céramiques et traitement de surface (2014).
- [14] A.C. J.H. Johnson, P. Greenwood, M. Hagström, Z. Abbas, S. Wall, Aggregation of nanosized colloidal silica in the presence of various alkali cations investigated by the Electro Spray Technique, *Langmuir* 24 (2008), p 12798-12806.
- [15] J. Swenson, S. Adams, Mixed Alkali Effect in Glasses, *Physical Review Letters* 90 (2003), p 15501-15507.
- [16] J.O. Isard, The mixed alkali effect in glass, *Journal of Non Crystalline Solids* 1 (1969), p 235-261.
- [17] M. Lizcano, A. Gonzalez, S. Basu, K. Lozano, M. Radovic, Effects of Water Content and Chemical Composition on Structural Properties of Alkaline Activated Metakaolin-Based Geopolymers, *Journal of the American Ceramic* 95 (2012), p 2169-2177.
- [18] L. Vidal, Contrôle de l'interaction entre des espèces siliceuses et des espèces aluminosilicates en présence d'une solution alcaline, Thèse de l'Université de Limoges, Spécialité : Matériaux céramiques et traitement de surface (Septembre 2016).
- [19] J. Mähler, I. Persson, A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solutions, *Inorganic Chemistry* 51 (2012), p 425-438.
- [20] A. Gharzouni, Contrôle de l'attaque des sources aluminosilicates par la compréhension des solutions alcalines, Thèse de l'Université de Limoges, Spécialités : Matériaux céramiques et traitement de surface (Septembre 2016).
- [21] P.W.J.G. Wijnen, T.P.M. Beelen, J.W. De Haan, L.J.M. Van De Ven, R.A. Van Santen, The structure directing effect of cations in aqueous silicate solutions, A ²⁹Si-NMR study. *Colloids and Surfaces A* 45 (1990), p 255-268.
- [22] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Sanz, I. Sobrados, J-L. Gelet, J. Absi, S. Rossignol, Controlling the reactivity of silicate solutions: a FTIR, Raman and NMR study, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 503 (August 2016), p 101-109.

- [23] P. Duxson, A. Fernandez-Jiménez, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Deventer, Geopolymer technology: the current state of the art, *Journal of Materials Science* 42 (2007), p 2917-2933.
- [24] J. Madejova, M. Janek, P. Komadel, H-J. Herbert, H.C. Moog, FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems, *Applied Clay Science* 20 (2002), p 255-271
- [25] H. Coker, Polarizability changes on ion hydration, the *Journal of Physical Chemistry* 80 (1976), p 2084-2091.
- [26] D.S. Perera, E.R. Vance, K.S. Finnie, M.G. Blackford, J.V. Hanna, D.J. Cassidy and C.L. Nicholson, Disposition of water in metakaolinite based geopolymers, *Ceramic Transactions* 185 (2005), p 225-236
- [27] Guide for structural lightweight-aggregate concrete, Reported by ACI Committee 213, American Concrete Institute (2013)
- [28] NF-EN-13055-1-2003 : Granulats légers - Partie 1: granulats légers pour bétons et mortiers

VII. PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

Publication 1 (ACL 1)

J. Payne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol

“Feasibility of producing geopolymer binder based on a brick clay mixture”

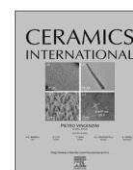
Ceramics International 43 (2017), p 9860-9871.



Contents lists available at ScienceDirect

Ceramics International

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ceramint



Feasibility of producing geopolymer binder based on a brick clay mixture

Julie Peyne^{a,c}, Emmanuel Joussein^b, Jérôme Gautron^c, Julie Doudeau^d, Sylvie Rossignol^{a,*}

^a *Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France*

^b *Université de Limoges, GRESE EA 4330, 123 Avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France*

^c *Bouyer Leroux, L'établère, 49280 La Séguinière, France*

^d *Bouyer Leroux Structure, 32 route d'Auch, 31770 Colomiers, France*

ARTICLE INFO

Keywords:

Geopolymer binder synthesis
Clays (D)
Calcination (A)
Spectroscopy (B)

ABSTRACT

A brick clay mixture from a company localized in the north west of France is used for this study. The feasibility of producing geopolymer materials from a clay mixture was investigated. The final aim is to find a new application for this aluminosilicate material. One metakaolin (for a reference), the brick clay mixture, and the clay mixture calcined at two temperatures were compared after reaction with each of three alkaline solutions with different reactivity (the reactivity of each is defined). Physical, chemical, structural (FTIR and XRD) and thermal characterization (DTA) were first performed on the raw materials. Then, the structural evolution of the formed geopolymers was investigated using FTIR spectroscopy and XRD. Thus, this study demonstrates the feasibility of producing consolidated materials from a calcined brick clay (containing calcium oxides), which exhibits higher reactivity than brick clay. Plus, from a mixture of 25 wt% of less reactive materials such as ground brick clay and 75 wt% of reactive materials, it is possible to obtain geopolymer materials. FTIR study reveals the presence of a Ca²⁺ release phenomena, with a simultaneous polycondensation reaction for products based on calcined brick clay, which is different according to the silicate solution. Moreover, a link between [M⁺+M²⁺] and the different networks formed in the samples based on calcined clay was found. Indeed, it appears that the concentration within the range 10.5–14 mol/l favors the geopolymer network formation.

1. Introduction

Clay minerals are classically used around the world in several industrial applications due to the specific physicochemical properties relative to their swelling properties, the cationic exchange capacity, the cationic absorption properties or also due to the specific surface area. As expected, the properties and the industrial applications of clay-type geopolymers are dependent [1]. Traditionally, clay is used in sanitary ware, ceramics, building materials, pharmaceuticals, ore deposits, as well as in catalysis or oil and gas industry [2] due to its low cost and its strong presence on earth. Nowadays, clay has been one the most important raw materials used in masonry as additive/charge material for binder or for bricks (calcined such as terra cotta or not calcined) formulation [3]. Recently, progress was demonstrated by the use of waste bricks for the concrete production, by substituting a part of cement by fired brick material, in the way to develop an eco-friendly cement [4]. Besides, a brick made from “red clay” mixed with 50 wt% of fine granulated fired brick waste has been developed by a traditional process [5]. Moreover, and in accordance to the great interest on alkaline binder such as geopolymer based materials, it is crucial to

develop and understand the potential for the use of natural clay resources for geopolymer applications [6,7]. Geopolymers are aluminosilicate binders, formed by a 3D amorphous network through polycondensation reaction [8–10]. They are currently of considerable interest because of their synthesis at low temperature (below 100 °C) in presence of alkaline solution and aluminosilicate material (fly ash, blast furnace slag, raw clay, calcined clay) [11]. Different parameters govern the polycondensation reaction: alkaline solution or aluminosilicate raw materials properties. Indeed, several studies have demonstrated the role of each source: the aluminosilicate material type, the kaolin properties, the calcination temperature and the material purity [7,12–14]. Recently, the role of the kaolin deposits for geopolymer binders, was highlighted. Moreover, the activation thermal treatment of raw clays is depending on the type of the clay mineral phases as well as their crystalline structure. The thermal activation of clay minerals induces the formation of amorphous phases, which present a higher dissolution rate in alkaline media compared to raw clays, due to the more intensive reaction of the amorphous phases. [15,16] evaluated the best performance to obtain a geopolymer binder by fully dehydroxylating clay minerals and preventing the formation of stable

* Corresponding author.

E-mail address: sylvie.rossignol@unilim.fr (S. Rossignol).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.04.169>

Received 8 November 2016; Received in revised form 28 April 2017; Accepted 28 April 2017
0272-8842/© 2017 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

phases such as spinel. A geopolymer formation model, according to the metakaolin properties has risen into Autef and coauthors works [17]. Furthermore, the alkali cation (classically Na⁺ or K⁺) and the alkaline silicate solution imply different final properties. For example, K-based geopolymers exhibit better thermal and mechanical properties than Na-based ones [18]. Indeed, the potassium cation is more basic, which allows a higher rate of dissolution. Thus, a polycondensation reaction occurs, leading to a greater network formation, inducing an increase of the compressive strength [19]. Recently, Kuenzel et al. [20] reported the influence of alkali cations on the critical minimum water contents, required to prevent a shrinkage on MK-based geopolymer. In fact, due to the lower charge density of K⁺(relative to Na⁺), a decrease of the required minimal amount of structural water was observed for K-based metakaolin geopolymers.

Finally, the use of brick raw material can be useful for improving geopolymer binders due to their large deposits. However, a major problem is related to high amounts of quartz, swellable clays and iron oxides in the clay resources used for terra cotta/crude. This variability of clay minerals composition undermines the suitability of clay sources for geopolymer production, as demonstrated in several notes [21,22]. Even if geopolymers are produced classically with calcined kaolinite-based materials, some authors have reported the potential use of illite and/or smectite-based calcined clays in the formulation [16,23]. The latter point can be of high interest.

This work aims on studying the feasibility of producing geopolymers from a clay mixture which is initially used in the bricks production (terra cotta). Thus, the brick clay mixture (with or without calcination at two temperatures) was studied in the laboratory applying three geopolymer binder mixtures. Physical and chemical features of clay were mainly investigated by XRD, FTIR, DTA. The polycondensation reaction was studied by an in situ infrared measurement for the synthesized products.

2. Experimental part

2.1. Raw materials and nomenclature

For the study of geopolymer binder mixtures, numerous aluminosilicate materials were applied, depending on the treatment. The brick clay mixture was given from one of the main brick manufacturer in France (Bouyer-Leroux compagny). The clay mixture has been directly taken in the factory, after the coarse grinding step. A quartering was done to ensure the homogenization of the sampling. The clay mixture was then dried at 40 °C for 12 h, and next ground finely by a planetary mill for half an hour. This sample of fine ground clay was named (B). The B fine grounded clay mixture was also calcined at 750 °C for 5 h, and was named calcined clay (Bc). Moreover, a brick rectification powder which was taken in the brick factory after the fired brick rectification step was also used. The last material corresponds to the B fine ground clay mixture, calcined at a higher temperature (depending on the terra cotta process) than the Bc-calcined clay, and was named rectification powder (Pr). The fine grained brick rectification powder was sampled by taking it from the brick cutting production step. In addition, a metakaolin (MK) from Imerys, three different silicate solutions (named SN, S1 and S3) [24] and hydroxide pellets (KOH or NaOH) were used in the geopolymer formulation (see data from [25]). The characteristics of the silicate solutions are reported in Table 1.

The geopolymer synthesis protocol is detailed in Fig. 1. Numerous aluminosilicate material sources were studied into the geopolymer mixture: fine ground clay (B), calcined clay (Bc), rectification powder (Pr), metakaolin (MK) and mixtures between those four (B, Bc, Pr, MK). The nomenclature and the composition of the prepared mixtures are reported in Table 2. The nomenclature was made as follows: [S(X_{ref}+x)_{1-y}Y]_z, where S is the alkaline solution, X the aluminosilicate source, "ref" refers to the laboratory geopolymer composition for aluminosilicate material X, x is the additional insertion of material X into the

Table 1
Features of alkali silicate solution and alkali hydroxide pellets.

Compound	Supplier	Condition	Features (molar ratio and purity)
SN	Woellner	liquid	Si/M=1.71 Si/M+H ₂ O=0.12
S1	Woellner	liquid	Si/M=1.69 Si/M+H ₂ O=0.06
S3	Woellner	liquid	Si/M=0.67 Si/M+H ₂ O=0.08
KOH	VWR	pellets	85.2% of purity
NaOH	Fisher Chemical	pellets	97% of purity

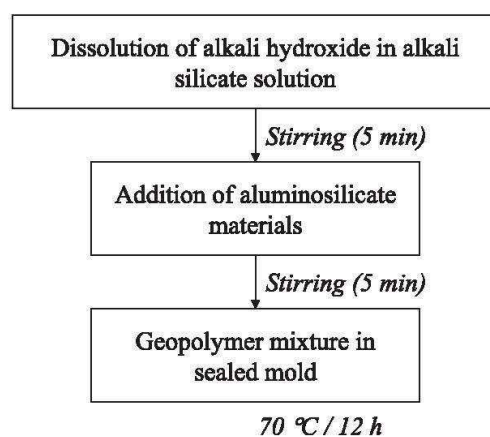


Fig. 1. Synthesis protocol of geopolymer mixtures.

Table 2
Composition and nomenclature of synthesized samples (S: type of solution; B: fine ground clay; Bc: calcined clay; Pr: brick rectification powder; MK: metakaolin and ref: reference laboratory mixture).

Samples	Type of solution							
	x	y	SN		S1		S3	
			Si/M	Si/Al	Si/M	Si/Al	Si/M	Si/Al
[S (B _{ref+x})]	0	0	0.7	5.84	0.8	5.11	0.7	5.53
	0.17			5.14		4.68		5.04
	0.33			4.62		4.36		4.67
	0.67			3.89	0.9	3.9	0.8	4.16
[S (Bc _{ref+x})]	0	0	0.7	5.84	0.8	5.11	0.7	5.53
	0.17			5.14		4.68		5.04
	0.33			4.62		4.36		4.67
	0.67			3.89	0.9	3.9	0.8	4.16
[S (MK _{ref+x})]	0	0	1.9	1.9	2.1	1.62	1.7	1.68
	0.67		2.6	1.6	3.1	1.44	2.4	1.48
[S (B _{ref+x}) _{1-y} Pr] _z	0.67	0.25	0.7	3.89	0.9	3.9	0.8	4.16
		0.50						
		0.75						
[S (B _{ref+x}) _{1-y} MK] _z	0.67	0.20	1.0	2.46	1.2	2.36	1.0	2.48
[S (B _{ref+x}) _{1-y} Pr] _z	0.33	0.50	0.7	4.62	0.8	4.36	0.7	4.67

laboratory mixture in wt%, then Y is the second aluminosilicate source inserted in substitution with y in wt% (calculated from the total mass of X). For example, the product [SN(B_{ref+0.33})_{0.80}MK_{0.20}] was a mixture

based on the SN solution and ground clay (B) in the reference composition, with an additional 33 wt% of ground clay. From this mixture, 20 wt% of ground clay was substituted by a metakaolin.

2.2. Characterization investigations

The particle size distribution of the raw materials was measured using a laser particle size analyser Mastersizer 2000. The powder was first suspended into a 20 ml volume of water, then ultrasound was used to avoid agglomeration.

The specific surface area (BET) on the raw materials was determined using N₂ adsorption using a Micrometrics Tristar II 3020 volumetric adsorption/desorption apparatus. Prior to the measurement, the samples were degassed at 250 °C, applying vacuum for 12 h. The elemental composition of the metakaolin (MK) and the clay mixture was determined by X-Ray fluorescence analysis (ARL 8400, XRF 386 software).

FTIR spectra were obtained using a Thermo Fisher Scientific 380 infrared spectrometer (Nicolet) to characterize the raw materials. Briefly, pellets were prepared by mixing 1 mg of powdered sample with 150 mg of KBr. The mixture was then compressed for 5 min applying 9 metric-tons of force. The IR spectra were recorded between 4000 and 500 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹. The OMNIC software (Nicolet Instruments) was used for data acquisition and spectral analysis. The geopolymerization was observed using the attenuated total reflection (ATR) method. To monitor the geopolymer formation, a macro was used to receive a spectrum (64 scans) every 10 min for 13 h.

Differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetric analysis (TGA) were performed using a SDT Q600 apparatus from TA Instruments to characterize the raw materials. DTA-TGA experiments were carried out with samples in a Pt crucible between 25 °C and 1100 °C. The samples were heated at 10 °C/min in flowing dry air.

The mineral phases of aluminosilicate sources were identified by XRD with a BRUKER AXS D8 Advance powder diffractometer using CuK α radiation (λ_{Cu} =0.154186 nm). The analysis was carried out between 2.5 and 65° (2theta) with a step of 0.03° (2theta) and an acquisition time of 2 s. JCPDS files (Joint Committee Powder Diffraction Standard) were used for principal phase identification.

3. Results

3.1. Raw material characterization

The chemical compositions as well as the physical and chemical features of the aluminosilicate materials are gathered in Table 3. The Si-Al molar ratio of MK metakaolin was near 1.17 while the Si-Al molar ratio for fine ground clay (B), calcined clay (Bc) and brick rectification powder (Pr) reached a value of 2.39, which revealed the presence of high amounts of Si-rich phases such as quartz and feldspars compared to MK [16]. The Fe and Ca content of 9 and 3 wt%, respectively, for the brick mixture clearly evidenced the presence of other impurities in the fine ground clay sample such as iron oxides (hematite), feldspars/plagioclases and carbonate compounds. Those elements are classical in a brick clay mixture, evidenced by the red colors [26]. The MK

Table 3
Physical and chemical features of raw materials MK, B, Bc, and Pr.

	MK	B	Bc	Pr
Si/Al	1.17	2.39		
Fe (wt%)	–	9		
Ca (wt%)	–	3		
S _{BET} (cm ² /g)	17	30	9	3
D ₅₀ (µm) ± 1	10	18	21	7
SPAN ± 1	3.2	2.8	3.4	3.4
Wettability (µl/g) ± 2	770	256	444	270

metakaolin exhibited a specific surface area of 17 m²/g. The specific surface area values of the brick mixtures decreased with the increase of the calcination temperature, showing values of 30, 9 and 3 m²/g for the fine ground clay (B), the calcined clay at 750 °C (Bc) and the rectification powder (Pr) respectively. The S_{BET} for the B samples was in accordance with its mineralogical nature and common for a terra cotta mixture. The rectification powder displayed a lower value of S_{BET} than the calcined clay at 750 °C, correlated to a higher calcination temperature (1000 °C). Indeed, the increase in the temperature (above 900 °C) led to a decrease in S_{BET} value which was more relevant, due to changes in the mineralogical phases. The highest and lowest wettability values were observed for the MK metakaolin and for the fine ground clay (B) (770 and 256 µl/g). After a calcination at 750 °C, this value increased significantly to 444 µl/g, related to the clay dehydroxylation phenomenon, leading to an increase of the reactive phases i.e. formation of amorphous phases [27]. The thermal treatment near 1000 °C of the Pr-sample induced a clear reduction of the wettability value to 270 µl/g. Indeed, a portion of the reactive phase was transformed into mullite, limiting consequently this value, and was in accordance with the decrease of the S_{BET} (see before; [28]).

The particle size distribution of the raw materials (Fig. 2) is at least composed of two contributions and their evolution in function of the calcination temperature is in agreement with the specific surface area (S_{BET}) and wettability values (see Table 2). D₅₀ values of fine ground clay (B) and calcined clay (Bc) are quite similar (18 and 21 µm, respectively) whereas the ones related to the rectification powder and metakaolin are lower (10 and 7 µm). The particle size distribution widths of the materials are analogous (span values of 3.2, 2.8, 3.4 and 3.4 respectively for MK, B, Bc and Pr), which reveals an homogeneous particle size distribution.

XRD patterns of the MK metakaolin, fine ground clay (B), calcined clay (Bc) and rectification powder (Pr) are presented in Fig. 3. As expected, the MK metakaolin was mainly amorphous with the presence of a dome between 20° and 30° (2-theta), and was composed of minor impurities such as quartz, muscovite and anatase [25]. On the contrary, the other materials consisted mainly of crystallized phases. The fine ground clay (B) is typical of a clay mixture composed of kaolinite, muscovite, gypsum, carbonates such as calcite and/or dolomite, quartz and with a small amount of swellable clays (not shown in the XRD patterns). The calcination at 750 °C (Bc) led to the disappearance of kaolinite and gypsum phases while carbonate phases, quartz and muscovite remained. XRD pattern of the rectification powder (Pr) highlighted the resistance of quartz and muscovite. Nonetheless, the (001) and (002) muscovite reflection peaks decreased in the Pr-aluminosilicate material in accordance with the dehydroxylation temperature [29]. The presence of mullite is also distinct. Finally, the

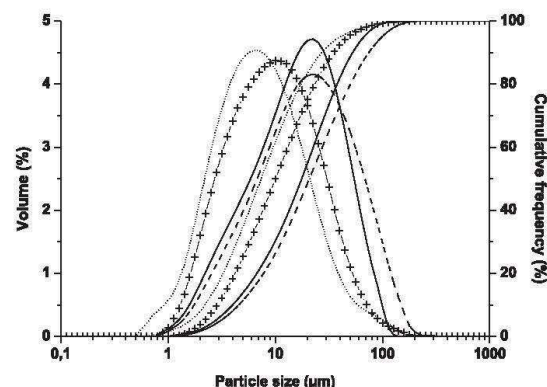


Fig. 2. Particle size distribution of MK (+), B (-), Bc (-) and Pr (x).

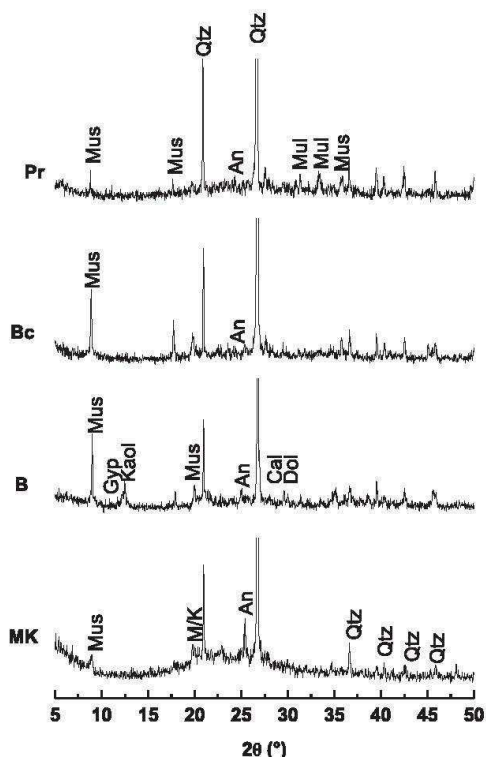


Fig. 3. XRD patterns of metakaolin MK, crushed clay B, calcined clay Bc and rectification powder Pr (Mus: Muscovite; Kaol: Kaolinite; Qtz: Quartz; An: Anatase; Dol: Dolomite; Cal: Calcite; Gyp: gypsum; Mull: Mullite).

physical chemical data (Table 3) are related to the mineral composition seen in the raw samples. For example, in the Br-sample, the main phases were quartz and mullite, whereas in the Bc-calcined clay at 750 °C, the muscovite phase was more present, which could explain the specific surface area value of 9 m²/g compared to 3 m²/g in the Bc one.

FTIR spectra of the aluminosilicate materials are shown in the Fig. 4. The main infrared bands observed are listed in the Table 4. The MK metakaolin spectrum revealed the absence of the kaolinite OH-stretching bands in accordance with the data of Autef et al. [25]. The main band at 1034 cm⁻¹ is attributed to the stretching vibration of Si–O [30,31] and the ones at 785 and 691 cm⁻¹ are due to the quartz doublets [32]. Moreover, the bands at 534 and 469 cm⁻¹ are characteristics of bending vibration of Si–O–Al (δ Si–O–Al) and Si–O–Si (δ Si–O–Si) [33]. For the fine ground clay (B), OH stretching vibration bands of kaolinite (3692, 3651, 3642 and 3620 cm⁻¹) appeared clearly [33,34]. However, the symmetry and morphology of the various absorption bands in the OH stretching range clearly traduces the presence of 2:1 clay phases i.e. mainly muscovite, in accordance with XRD patterns. Besides, the bands at 1431 and 872 cm⁻¹ arise from the carbonate species [35,36], and the one at 1635 cm⁻¹ from the water. The calcination at 750 °C of the sample led to the disappearance of OH stretching bands of kaolinite, suggesting the quasi total kaolinite dehydroxylation, as confirmed by XRD (Fig. 3). The bands for carbonate species and those attributed to Si–O–Si bonding remained. Nonetheless, those last ones are not well defined due to the amorphous phase and the lowering of the structural order [37]. The Pr brick rectification powder sample spectrum is analogous to the calcined clay with a higher contribution intensity of the Si–O–Si vibration band near 1100 cm⁻¹, due to the crystallized phase formation such as mullite

[38]. Nevertheless, hydrogenocarbonate bands at 2900 cm⁻¹ appeared and might be due to the alkali cations in the initial clay which could be carbonated [33].

In order to evaluate the initial kaolinite and gypsum content in the fine ground clay (B), a thermal analysis experiment was performed on the aluminosilicate materials. The results are presented in Fig. 5. The metakaolin curve (Fig. 5a) is in accordance with the literature [25]. Different weight losses linked to endothermic and exothermic peaks are observed for the fine ground clay (B) (Fig. 5b). Indeed, between 20 and 120 °C, the weight loss of 0.8 wt% is related to the evaporation of the free and physisorbed water in the clay sample [38]. Between 120 and 320 °C, the weight loss of 0.7 wt% is due to the presence of iron oxyhydroxides such as goethite, which dehydroxylated into hematite [39] and to the water loss in the gypsum dehydroxylation. Thus, it was possible to evaluate the gypsum content at 2.1 wt%. The structural dehydroxylation of kaolinite is observed by the endothermic peak between 400 and 575 °C, related to a weight loss of water of 2.1 wt%. From this behavior, it was possible to determine the kaolinite initial content of 15 wt%. In the range of 750–900 °C, the low weight loss of 0.6 wt% implies the carbonate species such as dolomite or calcite, and also the decomposition of other phases like muscovite [40]. The DTA curve for calcined clay (Bc; Fig. 5c) shows a very small weight loss, linked to the presence of one weak endothermic peak at 573 °C, attributed to the α→β quartz. The same observations are notable for the brick rectification powder (Pr) with an extra weak weight loss at 700 °C, which can be attributed to carbonate species localized on the surface [33], consistent with the carbonate species observed in the FTIR spectrum.

Finally, the results obtained for the fine ground clay mixture (B) evidenced a low reactive material with a small amount of kaolinite (15wt%), the primary raw clay material for geopolymer synthesis. However, after activation by thermal treatment at 750 °C (Bc sample), the reactivity seems to be more significant (see Table 3). In general, the total results suggested a potential difficulty of producing geopolymer materials with only this aluminosilicate brick clay source.

3.2. Feasibility study

All the brick clay samples (B, Bc, Pr) did not show the same reactivity. According to this, a feasibility study was conducted in order to determine a composition adjusted to the brick clay mixture. The Fig. 6 (A and B) summarizes the synthesized mixtures of geopolymers based on SN, S1, and S3 silicate solutions, with metakaolin (MK), fine ground clay (B), calcined clay (Bc), and rectification powder (Pr) as aluminosilicate sources as well as the resulting products.

First, a feasibility study was performed on the SN solution based mixtures (Fig. 6Aa). To compare all the following samples with the brick clay mixture, the reference laboratory mixture with metakaolin [SN(MK_{ref})] was synthesized, corresponding to the reference geopolymer, which was well solidified, resulting in a hardened product showing a homogeneous surface (Fig. 6Ba). Then, from this composition, the total substitution of metakaolin by ground clay and calcined clay ([SN(B_{ref})] and [SN(Bc_{ref})]]) was performed. The two products did not gain strength enough and exhibited a soft surface on the top. This result could be linked to the low initial content of less reactive material not enough to lead to a solid geopolymer binder. To counterbalance this fact, an addition of “initial clay source” in the composition was performed for fine ground clay and calcined clay. The products [SN(B_{ref}+x)] realized with natural fine ground clay did not solidified regardless of the addition of B-material (x=0.17, 0.33, and 0.67), the products were soft and exhibited a heterogeneous surface. On the contrary, the products synthesized with calcined clay (Bc), such as [SN(Bc_{ref}+x)], showed an increase of strength with increasing x (from 0.17 over 0.33 to 0.67), and exhibited a homogeneous product surface for the sample cast with a calcined clay addition of 0.67 wt%. It was evidenced here that the calcined clay had more reactivity leading easily to a geopoly-

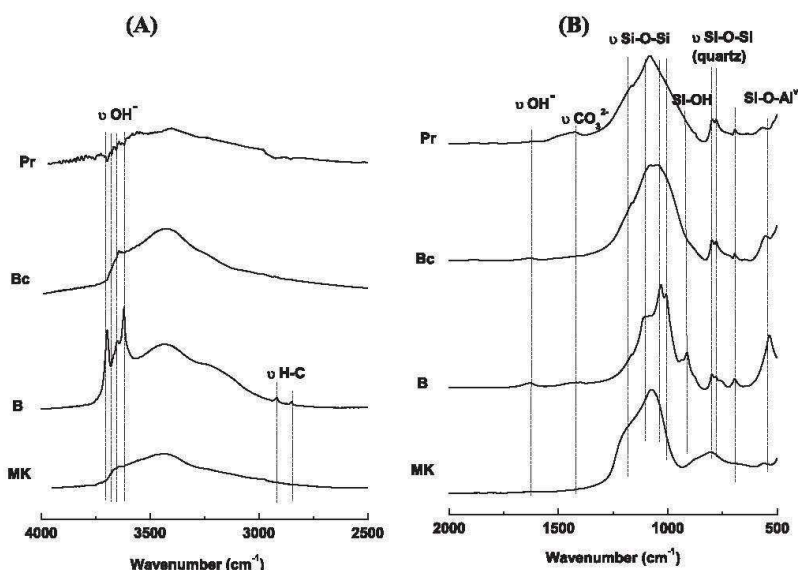


Fig. 4. FTIR spectra of MK, B, Bc and Pr in the spectral region (A) 4000–2500 cm^{-1} and (B) 2000–500 cm^{-1} .

Table 4
Main vibration bands observed in FTIR for raw materials and mixtures analyses.

Wavenumber (cm^{-1})					Assignment	
MK	B	Bc	Pr	Geopolymer mixture	Bond type	Reference
–	3697	–	–	–	ν OH [–] (kaolinite)	[35,44]
–	3668	–	–	–		
–	3650	–	–	–		
–	3620	–	–	–		
–	3659	–	–	–	ν OH [–] (muscovite)	[30]
–	3643	–	–	–		
–	3620	–	–	–		
–	1633	1619	–	1640	δ H ₂ O	[44]
–	1410	1401	1416	1410–1390	ν CO ₃ ^{2–}	[36,37]
–	1390	–	–	–		
–	1164	1167	1165	–	ν Si–O–Si	[44]
–	1035	1031	1038	–	ν Si–O–Si	[40]
–	1008	–	–	–		
–	–	–	–	980–940	ν Si–O–M (M=Si, Al)	[36,37]
–	939–912	–	–	–	δ Al ₂ –OH	[35]
–	–	–	–	920–910	ν Si–O–Ca	[43]
–	876	–	–	–	δ Si–OH	[36,37]
–	785	797	798	–	ν Si–O–Si (Quartz)	[33]
–	779	780	777	–		
–	756	–	–	–	Si–O–Al ^{IV}	[34]
–	691	694	693	695	δ Si–O–Si (Quartz)	[33]
–	534	536	551	555	δ Si–O–Al ^V	[34]

mer binder in accordance with the previous characterization results and literature [14]. In order to expand the feasibility area, fine ground clay in the composition $[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})]$ was substituted by 20 wt% of metakaolin MK: the final product $[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_{0.8}\text{MK}_{0.2}]$ was a well-hardened solid material. The total substitution of fine ground clay by the MK metakaolin was consistent with the laboratory reference composition $[\text{SN}(\text{MK}_{\text{ref}+0.67})]$: the product presented a homogeneous sample with a surface like polished. Since the calcined clay (Pr) was analyzed as highly reactive, the substitution of the metakaolin (MK) by Pr-material was tested. The Pr was applied in the composition with

ground clay (B, reported as $[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_y\text{Pr}_y]$, with $y=0.25, 0.50$, and 0.75). A 25 wt% substitution $[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_{0.75}\text{Pr}_{0.25}]$ was sufficient to obtain a hard product, similar to a geopolymer material.

Subsequently, the same feasibility study was conducted on the S1 silicate solution (Fig. 6Ab). All mixtures based on metakaolin $[\text{S1}(\text{MK}_{\text{ref}})]$ and $[\text{S1}(\text{MK}_{\text{ref}+0.67})]$ were able to form geopolymer binders [23]. Additionally, for the reference compositions with ground clay and calcined clay ($[\text{S1}(\text{B}_{\text{ref}})]$ and $[\text{S1}(\text{Bc}_{\text{ref}})]$), two behaviors were observed. A gel phase was found at the surface of the sample $[\text{S1}(\text{B}_{\text{ref}})]$, whereas the product $[\text{S1}(\text{Bc}_{\text{ref}})]$ was similar to a geopolymer binder. The higher reactivity of S1 and Bc-calcined clay was evidenced. The S1 solution exhibited higher water content than SN solution (Table 1). Thus, a low content of reactive aluminosilicate clay (B and Bc), characterized by a low wettability value (Table 3), induced an excess of alkali solution which did not react in this composition and was found as a gel in the product. The products $[\text{S1}(\text{B}_{\text{ref}+x})]$ with $x=0.33$ and $x=0.67$ were solid, and here the impact of the alkali cation was evidenced, since the same samples cast with SN solution $[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})]$ and $[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.33})]$ did not harden. The partial substitution of 20 wt% by a metakaolin $[\text{S1}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_{0.80}\text{MK}_{0.20}]$ or by rectification powder up to 25 wt% $[\text{S1}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_{0.75}\text{Bc}_{0.25}]$ (Fig. 6Bc) led to the formation of a solid product with a homogeneous surface.

The tests using the more reactive S3 silicate solution showed difficulties in the formation of geopolymers, if applied with ground clay $[\text{S3}(\text{B}_{\text{ref}})]$ and calcined clay $[\text{S3}(\text{Bc}_{\text{ref}})]$. The products did not form solid samples. The study of ground clay addition $[\text{S3}(\text{B}_{\text{ref}+x})]$ with $x=0.17, 0.33$, and 0.67 (Fig. 6Ab) led to a homogeneous product, but only for $x=0.67$. Below that percentage, the products did not harden. Herein the impact of the water-solution ratio was evidenced. Indeed, a higher water solution content (S1) led to a solid product, already with a small addition of B fine ground clay ($[\text{S1}(\text{B}_{\text{ref}+0.33})]$). The addition of calcined clays $[\text{S3}(\text{Bc}_{\text{ref}+x})]$ with $x=0.17, 0.33$, and 0.67 (Fig. 6Bbd) led to the formation of geopolymer binders. Partial and total substitutions at 20 and 100 wt% of ground clay by metakaolin $[\text{S3}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_{0.80}\text{MK}_{0.20}]$ and $[\text{S3}(\text{MK}_{\text{ref}+0.67})]$, respectively, and substitutions of ground clay by calcined clay/rectification powder $[\text{S3}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_y\text{Bc}/\text{Pr}_y]$ with $y=0.25, 0.50$, and 0.75 were performed. Even for lowest percentage of substitution, the products hardened (Fig. 6Bd), showing a homogeneous surface.

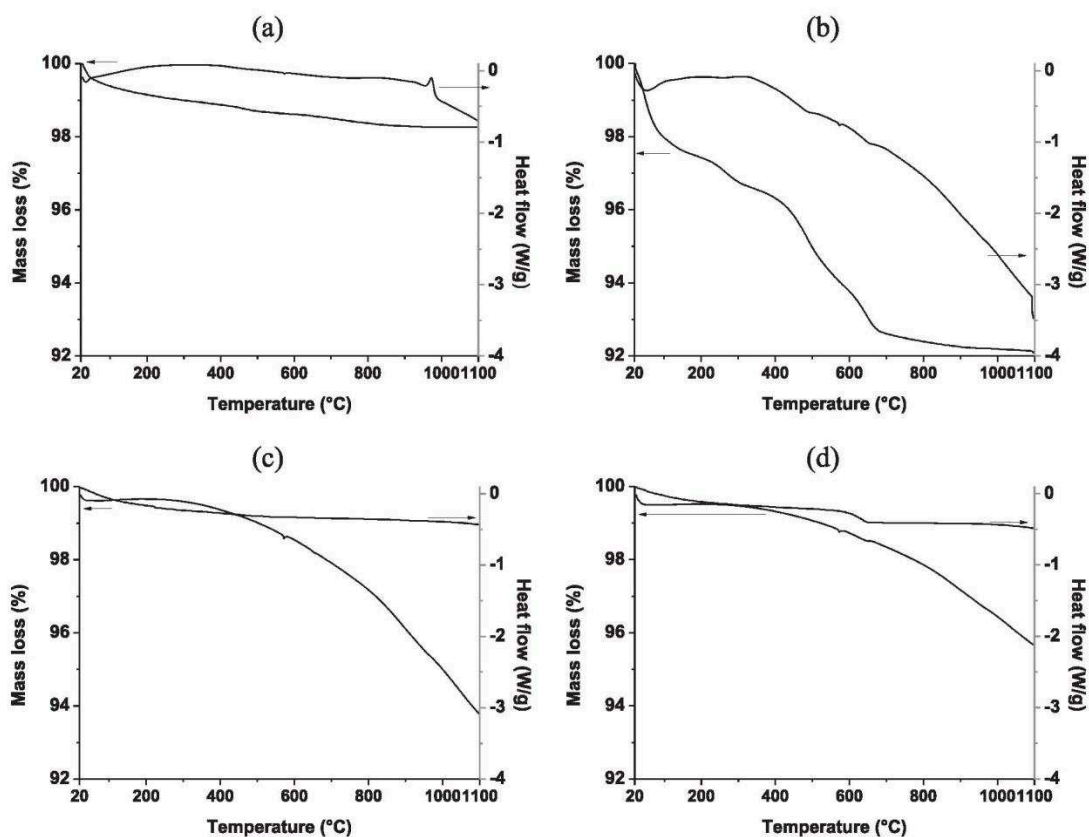


Fig. 5. Thermal analysis curves of (a) MK, (b) B, (c) Bc, and (d) Pr samples.

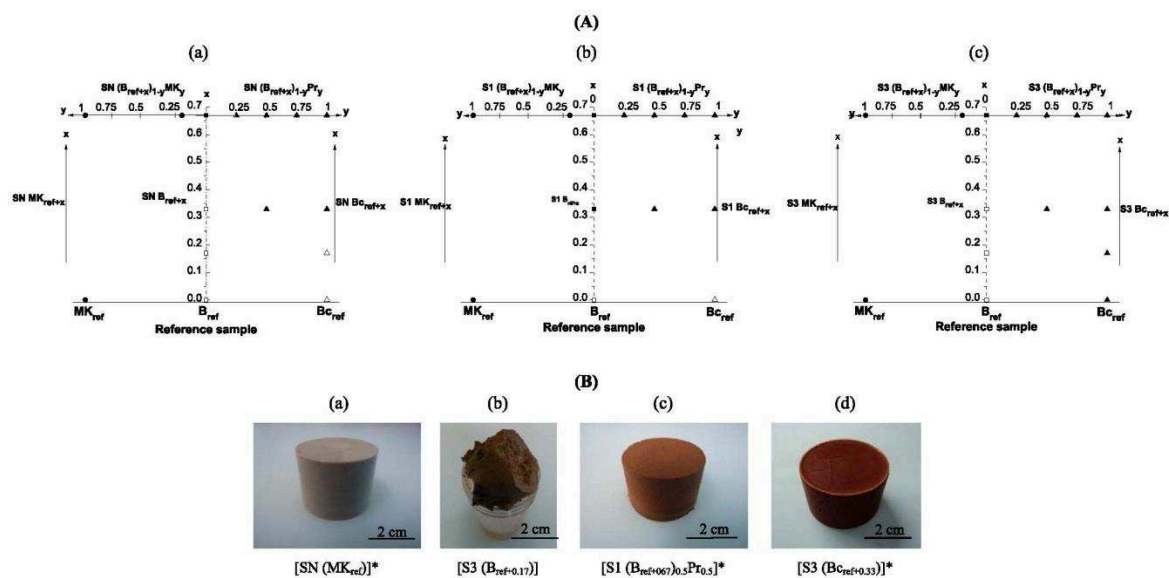


Fig. 6. (A) Various compositions and several mixtures synthesized from (a) SN, (b) S1 and (c) S3 (■ • ▲, solidified; □ ○ Δ non solidified) and (B) photography of solidified (*) and non solidified samples.

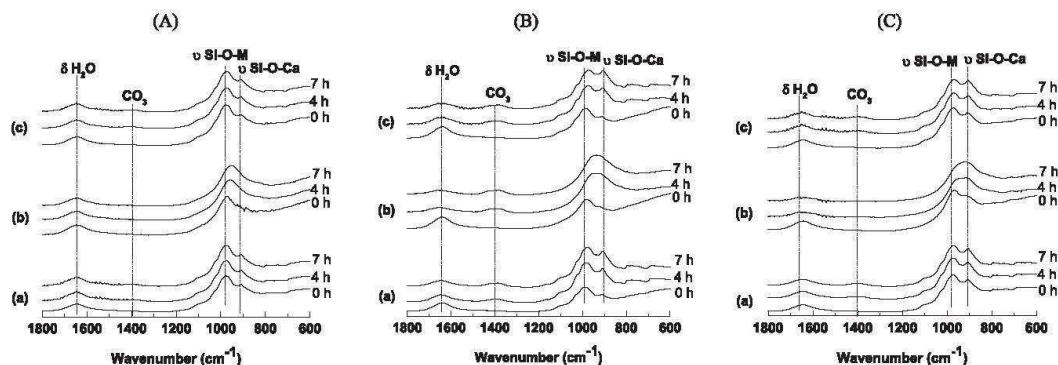


Fig. 7. Infrared spectra of the hardened products synthesized from (A) SN, (B) S1 and (C) S3 silicate solutions with (a) $B_{ref+0.67}$, (b) $B_{cref+0.67}$ and (c) $(B_{ref+0.67})_{0.75}Pr_{0.25}$.

In order to study the polycondensation reaction occurring in the mixtures, FTIR results of only the following compositions were presented: $[S(B_{ref+0.67})]$, $[S(B_{cref+0.67})]$, $[S(B_{ref+0.67})_{0.75}Pr_{0.25}]$ using S (SN, S1, and S3).

3.3. Knowledge of solidification mechanism

3.3.1. Investigation of the synthesis by FTIR spectroscopy

The behavior of ground clay and calcined clay/rectification powder or the association of both in the presence of alkaline solutions was studied using FTIR spectroscopy in the ATR mode to monitor the structural evolution of the synthesized mixtures. Fig. 7 shows the FTIR spectra in function of time for the studied mixtures i.e. synthesized from the three silicates solution SN, S1, and S3 for a composition of $(B_{ref+0.67})$, $(B_{cref+0.67})$ and $(B_{ref+0.67})_{0.75}Pr_{0.25}$. Regardless of the samples, the absorption bands are similar (Table 4). Briefly, the absorption bands correspond to an OH vibration band (ν OH) of water at 3400 cm^{-1} and to the bending vibration of water (δ H_2O) at 1640 cm^{-1} [23]. The ones at $980\text{--}940\text{ cm}^{-1}$ and $920\text{--}910\text{ cm}^{-1}$ are assigned to asymmetric stretching of a Si–O–M bond ($M=Al, Si$) [41], and Si–O–Ca bond [42]. The bands at 1410 and 1390 cm^{-1} correspond to the C–O vibration in CO_3^{2-} , proving the growth of carbonate species Na_2CO_3 and $CaCO_3$ [33], respectively. It highlighted the availability of Ca-atoms and Na-atoms, which did not react along polycondensation reaction. Indeed, the increase of sodium carbonate band might be explained by the atmospheric carbonation of sodium silicate, which did not act in the polycondensation reaction. Those results are discussed in the following parts. A more or less severe diminution of the OH water band intensity with an increase of the one related to Si–O–Ca was observed in dependence of the mixtures.

In the case of the SN silicate solution, a slight increase of Si–O–Ca band as well as a low carbonate formation band are observed ($[SN(B_{ref+0.67})]$; Fig. 7Aa). The use of calcined clay $[SN(B_{cref+0.67})]$ (Fig. 7Ab) led to a very low evolution of carbonates and OH water vibration band. Nonetheless, one difference is observed in the shift of the Si–O–Si vibration band. Indeed, when only fine ground clay is used, no shift is observed $[SN(B_{ref+0.67})]$. The Si–O–Si vibration band of the calcined clay mixture $[SN(B_{cref+0.67})]$ shifted towards lower wavenumber value. The FTIR data of $[SN(B_{ref+0.67})_{0.75}Pr_{0.25}]$ (Fig. 7Ac) are similar to the one based on fine ground clay $[SN(B_{ref+0.67})]$ with a slight increase of carbonates and Si–O–Ca bands associated to a decrease of OH water band.

The study of the compositions based on the S1 solution is shown in Fig. 7B. A small shift of the Si–O–M band is observed for $[S1(B_{ref+0.67})]$ with simultaneously a significant increase of carbonates and Si–O–Ca bands (1410 and 910 cm^{-1}) and a decrease of OH water band (1642 cm^{-1}). The shift of the Si–O–M vibration band is more significant for $[S1(B_{cref+0.67})]$ (Fig. 7Bb) with a simultaneous signifi-

cant increase of Si–O–Ca band. The behavior of $[S1(B_{ref+0.67})_{0.75}Pr_{0.25}]$ is close to the behavior of $[S1(B_{ref+0.67})]$ (Fig. 7Bc).

The compositions ($[S3(B_{ref+0.67})]$, $[S3(B_{cref+0.67})]$, and $[S3(B_{ref+0.67})_{0.9}MK_{0.26}]$) based on the S3 solution are presented in Fig. 7C. The synthesized mixture with ground clay $[S3(B_{ref+0.67})]$ leads to a significant increase of carbonates and Si–O–Ca bands. The diminution of OH water band is as significant as the increase of those previous bands (Fig. 7Ca). For a composition based on (Bc) calcined clay (Fig. 7Cb), the flattening of OH water band and the growth of carbonates bands are more significant. Besides, a more important shift of the Si–O–M band is observed, as well as an increase of the Si–O–Ca vibration band. The partial substitution of ground clay by rectification powder at 25 wt% $[S3(B_{ref+0.67})_{0.75}Pr_{0.25}]$ exhibits the same trend as the one with only fine ground clay (Fig. 7Cc).

Finally, the growth of carbonates and Si–O–Ca vibration bands as well as the diminution of the OH water vibration bond were definitively less significant for compositions based on SN and S3 solutions than the one based on S1 solution. A Si–O–M shift for ground clay mixture appeared only for the composition based on S1 solution.

To understand the Ca-release and the polymerization process, the evolution of the $I(Si-O-Ca)-I(H_2O)$ ratio and Si–O–M bond was examined, from the previous FTIR spectra (Fig. 7), as shown in Fig. 8.

The evolution of the $I(Si-O-Ca)-I(H_2O)$ ratio was examined for product $[S(B_{ref+0.67})]$, $[S(B_{cref+0.67})]$, and $[S(B_{ref+0.67})_{0.75}Pr_{0.25}]$, and for each solution, as shown in Fig. 8A. The trend of the Si–O–Ca band in function of time gives information on the calcium reactivity as well as the presence of Si–O–Si bonds, which did not react with the sodium silicate solution. The $I(Si-O-Ca)-I(H_2O)$ ratio increases with time. The evolution of this ratio for products based on SN solution (Fig. 8Aa) shows a very slow and progressive increase over time. This evolution is similar for the product $[SN(B_{ref+0.67})]$ and $[SN(B_{cref+0.67})_{0.75}Pr_{0.25}]$. Between $t=0$ and $t=500$ min, the initial and final ratio are 3.5 and 3.8, whereas the ratio increases of 2.5 in 500 min for the product $[SN(B_{cref+0.67})]$; the evolution is stronger and quicker.

For the products $[S1(B_{ref+0.67})]$ and $[S1(B_{cref+0.67})_{0.75}Pr_{0.25}]$, the trend is similar but the increase of the ratio is stronger than for the SN solution based mixture (Fig. 8Ab). Those products have initial and final ratios of 1.5 and 5 (in 500 min). Another trend is observed for the product $[S1(B_{cref+0.67})]$. Indeed, a significant increase is noted from $t=0$ until $t=200$ min (1 and 6), before a more moderate increase after $t=200$ min (the ratio reached only 8.5). Fig. 8Ac shows the $I(Si-O-Ca)-I(H_2O)$ ratio for the S3 solution based mixtures. Similarly, products $[S3(B_{ref+0.67})]$ and $[S3(B_{cref+0.67})_{0.75}Pr_{0.25}]$ have the same trend with a more progressive increase from $t=0$ and $t=450$ min (4 and 5). On the contrary, the rise of this ratio is stronger, indeed, within 450 min the ratio increases from 3.5 to 7. Despite of a very low reactive calcium content in the ground clay (considered as 3 wt% located in gypsum mineral; see characterization paragraph), it has been shown here that

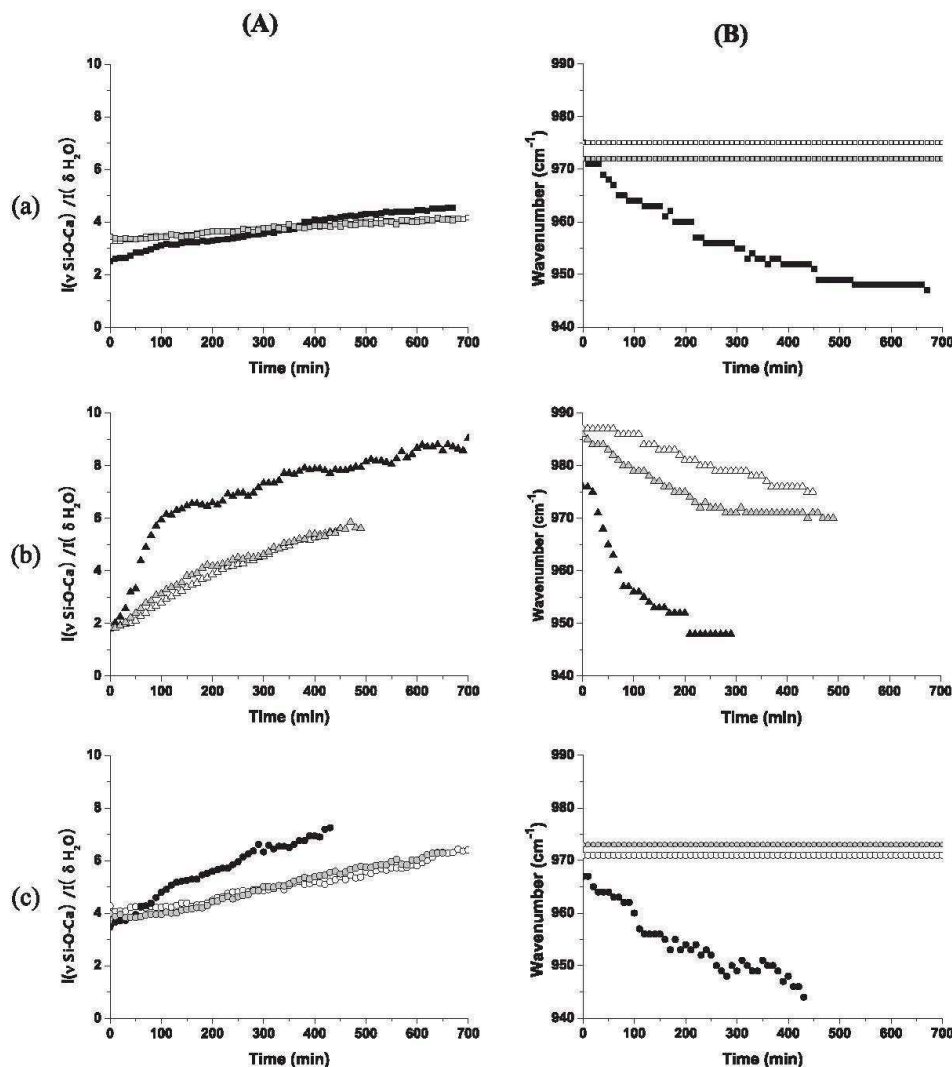


Fig. 8. Evolution of (A) the $I(\delta \text{ Si-O-Ca})/I(\nu \text{ H}_2\text{O})$ ratio and (B) the Si-O-M peak position as a function of time for solidified products from (a) \square SN, (b) Δ S1 and (c) \circ S3 solution in black: $(\text{B}_{\text{ref}+0.67})$; grey: $(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_{0.75}\text{Pr}_{0.25}$ and white: $(\text{B}_{\text{ref}+0.67})$.

the availability of calcium was different according to the type of solution. Products based on fine ground clay/calced clay $[\text{S}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_{0.75}\text{Pr}_{0.25}]$ are characterized by a Ca^{2+} release which seems to be similar to the products $[\text{S}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})]$. Indeed, they exhibit a same evolution on the Si-O-Ca vibration intensity band in function of time. Moreover, it seems that the use of calced clay $[\text{S}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})]$ improves the Ca^{2+} release at the beginning of the polycondensation reaction. This could be attributed to the fact that the thermal activation of the ground clay led to an anhydrous soluble gypsum. This soluble phase could enhance the Ca^{2+} release. Then, after a certain time, it leads to a release, similar to the one observed for products $[\text{S}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})]$ and $[\text{S}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_{0.75}\text{Pr}_{0.25}]$. The reaction kinetic for compositions based on SN solution was lower than for mixtures based on S3 and S1 solution. Thus, the S1 solution might help in the bonding formation of Si-O-Ca.

The evolution of the wavenumber of Si-O-M vibration band (M=Al, Si) versus time for all the samples is shown in the Fig. 8B.

The curves exhibit a decreasing trend until a different asymptotic value for each mixture. The shift value characterizes the substitution of the Si-O-Si bonds by Si-O-Al bonds whereas the slope value determines the kinetics of the reaction [23]. Those features are key parameters to understand the polycondensation reaction occurring during the product solidification [43].

The polycondensation study for compositions based on SN solution ($[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})]$, $[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})]$ and $[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_{0.8}\text{MK}_{0.20}]$) is plotted in Fig. 8Ba. A shift of 28 cm^{-1} is observed only for the mixture based on calced clay $[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})]$, whereas mixtures based on fine ground clay $[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})]$ and mixed of calced clay/rectified clay $[\text{SN}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})_{0.75}\text{Pr}_{0.25}]$ do not show a shift. However, a small solidification was observed. Thus, this slight gain of strength might be performed by a coating of the clay by the silicate solution.

A higher shift value of about 42 cm^{-1} is obtained for the composition based on S1 solution and calced clay $[\text{S1}(\text{B}_{\text{ref}+0.67})]$ (Fig. 8Bb)

than the one based on SN solution. The investigation on compositions based on (i) fine ground clay [SN(B_{ref+0.67})] or (ii) on a mix of rectification powder/ground clay [S1 (B_{ref+0.67})_{0.75} Pr_{0.25}] shows a shift of 12 and 16 cm⁻¹, respectively. Thus, a polycondensation reaction occurred even while ground clay was used in the S1 solution mixture. Nonetheless, the substitution of ground clay by rectification powder leads to a polycondensation reaction, demonstrated by a slight increase of the shift value. Indeed, the contribution of the higher reactive material was shown here since the product [S1(B_{ref+0.67})_{0.75} Pr_{0.25}] was harder than [S1(B_{ref+0.67})].

To finish, compositions based on S3 solution (Fig. 8Bc) are studied. The mixtures with calcined clay [S3 B_{Cref+0.67}] exhibits a shift value of 23 cm⁻¹, corresponding to a polycondensation reaction. The absence of polycondensation reaction is observed for [S3 (B_{ref+0.67})_{0.75} Pr_{0.25}] and [S3 B_{ref+0.67}], since these mixtures do not present a shift of the Si–O–M band. The solidification of this samples might only be due to the coating of the alkaline solution.

At t=0, wavenumber values for the Si–O–M band are higher for SN and S1 based mixtures than for the S3 one (975, 976 and 966 cm⁻¹, respectively). It can be explained by the Si–M ratio of solutions which reached 1.71 and 1.69 for SN and S1 solutions, and only 0.69 for S3 solution. Indeed, previously it has been demonstrated that the more the Si–M ratio decreases, the more the NBO (Non Bonding Oxygens) increases. Consequently, the initial position of Si–O–M band is at a lower value.

However, the polycondensation reaction kinetic is the fastest for S1 solution based compositions. Indeed, the slope is higher for [S1(B_{Cref+0.67})] (about -0.23) than for [SN(B_{Cref+0.67})] and [S3(B_{Cref+0.67})], (-0.1 and -0.07 respectively). Si–M ratio of solutions at 0.7, 0.9 and 0.8 for the compositions [SN(B_{Cref+0.67})], [S1(B_{Cref+0.67})] and [S3(B_{Cref+0.67})] could explain those observations. In fact, a slowdown of polycondensation reaction occurs when the Si–M molar ratio decreases [12].

To characterize the Ca²⁺ release in more detail, the slope values of the I_{Si-O-Ca}-I_{OH} ratio in function of time, are plotted in function of the Ca molar concentration in Fig. 9. The slope values decrease with the increase of the Ca molar concentration. To highlight this behavior, other samples were synthesized by changing the rate of calcined clay addition [(S(B_{Cref+x}))] with x varying from 0.42 to 0.67. First, for products [S1(B_{Cref+x})] and [S3(B_{Cref+x})] based on potassium silicate solution, a drastic decrease of the I_{Si-O-Ca}-I_{OH} slope is observed with the increase of the calcium molar concentration, due to a higher rate of calcined clay. These values suggested the limit of the calcium reactivity. In effect, for a low calcium molar concentration, the reactive mixture was essentially composed of aluminosilicate species dispersed in the silicate solution. On the contrary, for a high Ca molar concentration, the silicate solution reached the saturation limit. Consequently, the degree of the Ca²⁺ release depended on the attack of the alkaline

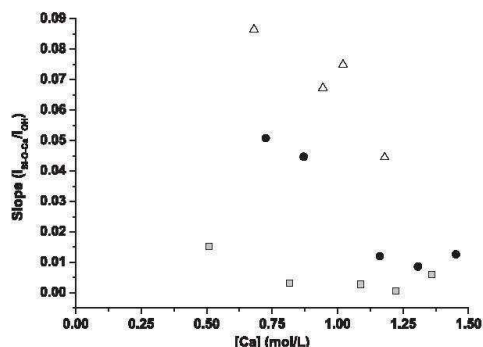


Fig. 9. Slope values of I_{Si-O-Ca}/I_{OH} ratio in function of the calcium molar concentration for solidified products (from Bc calcined clay) and based on ■ SN solution, □ S1 solution, and △ S3 solution.

solution. Thus, the effect of the calcium content is governed by the water and silicium amount. The difference observed between S1 and S3 could be correlated to the amount of water and the concentration of silicate. Consequently, it appeared that S1 is more favorable to the liberation of Ca²⁺ which react with the silicium at lower concentration. In addition, in presence on the SN solution ([SN(B_{Cref+x})]), a small decrease is also observed. Indeed, the I_{Si-O-Ca}-I_{OH} slope values for products based on sodium silicate solution (SN solution) are low regardless of the calcium molar concentration, and decrease slightly with the increase of this concentration. To take into account the last parameter, the Si-(M+H₂O) molar ratio values of the silicate solution were investigated, and characterized by the reactivity of the solutions, according to Vidal's work (2015). These values of 0.12, 0.08, and 0.06 for SN, S1 and S3 solution respectively, are in accordance with the evolution of the three solutions. It is necessary to control the water and silicium content. These data evidenced that the influence of calcium was major for low calcium molar concentration and for silicate solution containing alkali cation with a Lewis force close to calcium (i.e. sodium [44]). The Ca²⁺ release may influence the structural features of the synthesized samples.

3.3.2. Structural data of synthesized samples

XRD analyses were carried out for samples with MK metakaolin (M_{ref+0.67}), fine ground clay (B_{ref+0.67}) and calcined clay (B_{Cref+0.67}) at t=0 and t=28 days after the solidification (Fig. 10). A large dome between 20 and 30° (2-theta) is seen for the product [SN(MK_{ref+0.67})], characteristic of the geopolymer amorphous phase (Fig. 10Aa). Plus, impurities such as quartz and muscovite were detected in the metakaolin (see text above and paper of Autef et al. [17]). The XRD pattern of [SN(B_{ref+0.67})] shows specific peaks of quartz, muscovite and kaolinite mainly after one day, with no evidence of evolution after 28 days (Fig. 10Ab). This pattern is similar to the one observed in the structural fine ground clay (B) characterization part. Peaks mainly attributed to muscovite and quartz are noted for the product [SN(B_{Cref+0.67})] (Fig. 10Ac). Besides, a small dome is observed between 20 and 30° (2-theta), corresponding to an amorphous phase formation. No change is observed between t=0 and t=28 days, suggesting the absence or a non-detectable reaction at these conditions. The XRD pattern of [S1(MK_{ref+0.67})] is similar to the [SN(MK_{ref+0.67})] one (Fig. 10Ba). Quartz, kaolinite and muscovite are the main phases of [S1(B_{ref+0.67})] (Fig. 10Bb), however, a small change in the pattern is observed after 28 days, suggesting a reaction within time. With the use of calcined clay [S1(B_{ref+0.67})] (Fig. 10Bc), this product is composed mainly of quartz, muscovite and an amorphous phase consistent with the dome between 20 and 30° (2-theta). XRD patterns for products based on S3 solution are plotted in Fig. 10C. Metakaolin impurities coupled to a dome localized in the 20–30° (2-theta) region are observed (Fig. 10Ca). Identical phases and identical features are found both in the XRD pattern of [S3(B_{ref+0.67})] (Fig. 10Cb), showing quartz, muscovite and kaolinite. In the pattern of [S3(B_{Cref+0.67})] (Fig. 10Cc), a broad dome and crystallized phases such as quartz and muscovite are also observed.

4. Discussions

In order to evaluate the feasibility of producing geopolymer binders from traditional clay mixtures, the comparison with other studies and with the feasibility results is needed. Various compositions are plotted for SN, S1 and S3 solutions, in a Si-Al-K or Na/O ternary diagram (Fig. 11) [45]. The differentiation between fine ground clay (B) and calcined clay/rectification powder was impossible since the chemical composition is identical. The products of [SN(B_{ref+x})] with x=0, 0.17, 0.33, and 0.67 were localized in the solid materials and gel zone, whereas the products of [SN(MK_{ref})], [SN(MK_{ref+0.67})], and [SN(B_{ref+0.67})_{0.5}MK_{0.2}] were found in the geopolymer area (Fig. 11a). By analogy, the product [S1(MK_{ref+0.67})] was in the geopolymer zone whereas product [S1(B_{ref+x})] with x=0 and x=0.67 were out of the

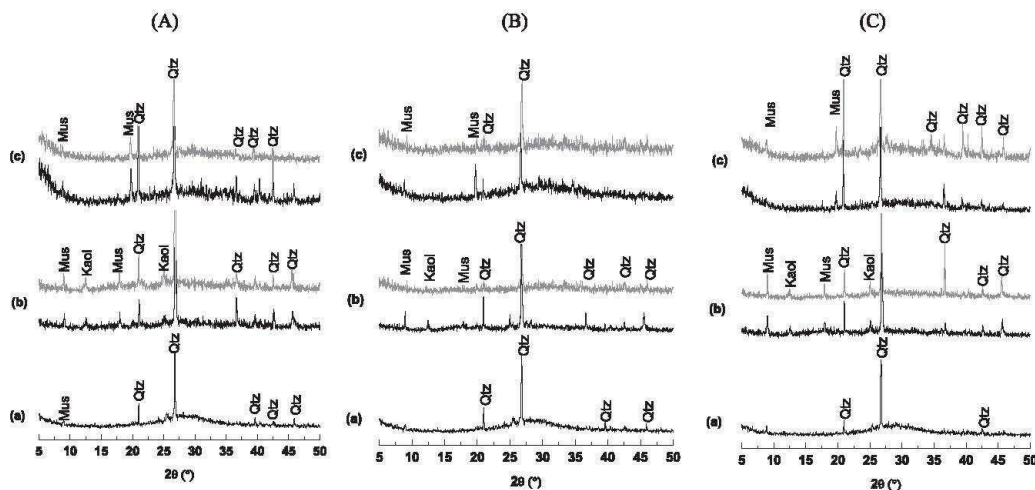


Fig. 10. XRD patterns of products synthesized from the solution (A) SN, (B) S1, and (C) S3 with (a)- $MK_{ref+0.67}$, (b)- $B_{ref+0.67}$, and (c)- $B_{ref+0.67}$ (■ $t=1$ day, ▨ $t=28$ days).

specific areas (Fig. 11b). The sample produced by the substitution of ground clay by 20 wt% of MK metakaolin was situated at the boundary of solid product and geopolymer zones according to this diagram, characterized by a hard product with homogeneous surface. The results were in accordance with the polycondensation reaction shown before.

The products $[S3(B_{ref+x})]$ with $x=0, 0.17, 0.33, 0.67$ and $[S3(B_{ref+0.67})_{0.9}MK_{0.2}]$ were all at the limit of solid materials zones (Fig. 11c), defined by a previous study of Gao et al. (2013). Nonetheless, experimentally, the substitution of fine ground clay by metakaolin promoted the solidification and the homogeneous surface. This sample was not defined by a geopolymer network. The reference products with only metakaolin $[S3(MK_{ref+x})]$ with $x=0$ and $x=0.67$ were found inside the geopolymer area. The substitution of fine ground clay by metakaolin corresponded to a higher contribution of Al and Si, favoring thus the formation of a geopolymer material in all of those three compositions. Indeed, a higher contribution of Al and Si released by the metakaolin led to a higher amount of oligomer formation. Metakaolin is known to be more amorphous than fine ground clay. Thus, metakaolin was more dissolved by alkaline solution than natural ground clay. The products based on fine ground clay did not exhibit any specific feature to geopolymer material, in fact no polycondensation reaction was observed by FTIR. Nevertheless, a higher amount of ground clay incorporated in the initial composition led to more solid materials, which was explained by a slight shift towards the geopolymer zone in the ternary diagram (Fig. 11). In all three compositions, the (Bc)

calced clay was more reactive, and initiated a polycondensation reaction, forming thus a harder product (Essaidi et al., 2014b). Indeed the calcination steps led to a disordered structure, which was more reactive in alkaline media.

Product variations due to the addition of aluminosilicate materials were studied, considering the influence of Ca content on the polycondensation reaction. Si-O-M shift and Si-O-M slope values (for calcined clay addition of 33 and 67 wt% in the three reference compositions) versus the $[M^+ + M^{2+}]$ molar concentration are plotted in Fig. 12. Two trends were observed with the increase of $[M^+ + M^{2+}]$ molar concentration: (i) a linear increase of the slope values and (ii) a linear decrease of the shift values with the increase in the molar concentration. A clearer reduction of Si-O-M shift and a stronger rise of the slope values became evident for $(B_{c_{ref+0.33}})$ in comparison to $(B_{c_{ref+0.67}})$. Moreover, according to the previous work of Gao et al. (2013), various zones according to slope and shift values were demonstrated. Indeed, the evolution of the Si-O-M shift values and Si-O-M slope values revealed a correlation with the $[M^+ + M^{2+}]$ molar concentration, linked to the presence of different networks for a molar concentration below 10.5 mol/l. The products $[S1(B_{c_{ref+0.67}})]$ and $[S1(B_{c_{ref+0.33}})]$ were in this range of molar concentration. In this range of concentration, a geopolymer network plus a coating phase of agglomerated materials were formed. Furthermore, for a molar concentration within the range 10.5–14 mol/l, products of $[SN(B_{c_{ref+0.67}})]$, $[SN(B_{c_{ref+0.33}})]$, and $[S3(B_{c_{ref+0.67}})]$, $[S3(B_{c_{ref+0.33}})]$ were found in this area. From the

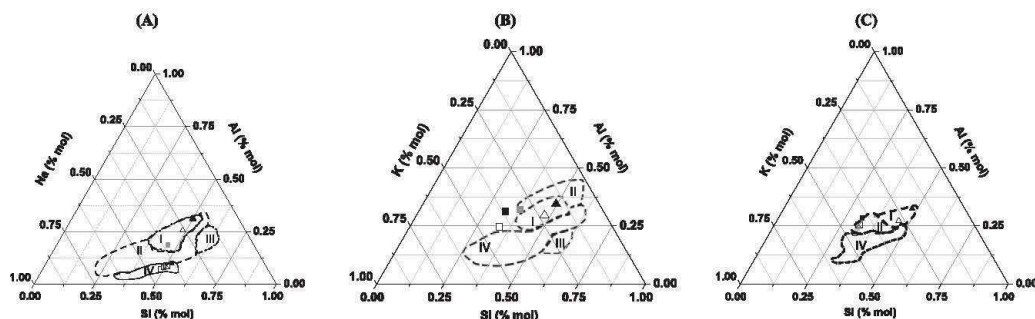


Fig. 11. Positions of the different mixtures synthesized in the Si-Al-Na/O ternary diagram for (A) the SN solution, in the Si-Al-K/O ternary diagram for (B) S1 solution and (C) S3 solution (□ B_{ref} ; ■ $B_{ref+0.17}$; ▨ $B_{ref+0.33}$; ▩ $B_{ref+0.67}$; ▧ $B_{ref+0.67+0.2}MK_{0.2}$; △ MK_{ref} ; ▲ $MK_{ref+0.67}$) (I, geopolymer; II, solidified material; III, gel; IV, sedimented material).

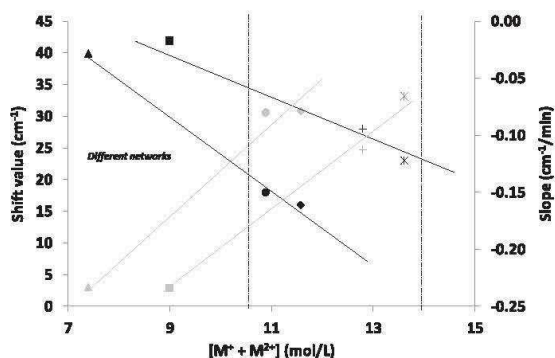


Fig. 12. Evolution of the Si-O-M shift values (■) and slope values associated (—) depending on the molar concentration $[M^+ + M^{2+}]$ ($M^+ = Na, K; M^{2+} = Ca$) for Δ [S1($B_{ref} + 0.33$)], \square [S1($B_{ref} + 0.57$)], \circ [SN($B_{ref} + 0.33$)], \bullet [SN($B_{ref} + 0.57$)], \blacktriangle [S3($B_{ref} + 0.33$)], and \blacktriangle [S3($B_{ref} + 0.57$)].

literature, it can be assumed that this range is favored for a geopolymer formation.

5. Conclusions

In this work, the potential use of brick raw material for the synthesis of geopolymer materials was investigated. This study focused (i) on the aluminosilicate materials by using different compositions and contents of calcined brick clay formed at two temperatures, terra cotta brick clay and metakaolin and (ii) on the reactivity of alkaline solutions. The main results based on characterization results and FTIR listed as follows:

- (i) The comparative characterization of aluminosilicate materials evidenced different reactivity. Indeed, the fine ground brick clay is poorly composed of kaolinite but rich in impurities such as quartz. As expected, the calcinations step improves the reactivity of the brick clay.
- (ii) Hardened materials were synthesized from calcined brick clay and from a mix of ground brick clay and more reactive materials (metakaolin and rectification powder).
- (iii) A polycondensation reaction with a Ca^{2+} release was only observed during the formation of solid materials from calcined brick clay. The more the reactive mixture contained Si, the less the Ca^{2+} became significant.
- (iv) A correlation between the $[M^+ + M^{2+}]$ molar concentration and the different networks formed for mixtures based on calcined brick clay was determined. Indeed, within 10.5 mol/l a geopolymer network plus a coating phase of the materials were formed, while within 10.5–14 mol/l a geopolymer network was favored during the polycondensation.

References

[1] J. Addai-Mensahand, J. Ralston, Investigation of the role of interfacial chemistry on particle interactions, sedimentation and electroosmotic dewatering of model kaolinite dispersions, *Powder Technol.* 160 (2005) 35–39.
 [2] H.H. Murray, Overview-clay mineral applications, *Appl. Clay Sci.* 5 (1991) 379–395.
 [3] A.F. Gualtieri, A. Ricchi, Lassnanti, M. Gualtieri, S. Maretto, M. Tamburini, Kinetic study of the drying process of clay bricks, *J. Therm. Anal. Calorim.* (2015) 153–167.
 [4] Z. Ge, Y. Wang, R. Sun, X. Wu, Y. Guan, Influence of ground waste brick on properties of fresh and hardened concrete, *Constr. Build. Mater.* 98 (2015) 128–136.
 [5] G. Nirmala, G. Viruthagiri, A view of microstructure with technological behavior of waste incorporated ceramic bricks, *Spectrochim. Acta Part A: Mol. Biomol. Spectrosc.* 135 (2015) 76–80.
 [6] M.B. Ogundiran, S. Kumar, Synthesis and characterisation of geopolymer from

Nigerian Clay, *Appl. Clay Sci.* 108 (2015) 173–181.
 [7] N. Essaidi, S. Basnet, S. Baklouti, S. Rossignol, The role of hematite in aluminosilicate gels based on metakaolin, *Ceram. Slik.* 58 (2014) 1–11.
 [8] J. Davidovits, *Geopolymer: Chemistry and Applications*, 2nd ed, Institut Géopolymère, St-Quentin, 2008.
 [9] J.L. Provis, J.L. Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what?, *Mater. Struct.* 47 (2014) 11–25.
 [10] J. Davidovits, *Scientific tools, X-rays, FTIR NMR, Geopolymer: Chemistry and Applications*, second ed., St-Quentin, France, 2008, pp. 61–76.
 [11] H. Xu, *Geopolymerisation of Aluminosilicate Minerals* (Ph.D. thesis), Department of Chemical Engineering, University of Melbourne, Australia, 2013.
 [12] A. Autef, E. Joussein, B. Gasgnier, S. Prosnier, S. Rossignol, Evidence of a gel in geopolymer compounds from pure metakaolin, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 67 (2014) 1641–1648.
 [13] S.S. Musil, W.M. Kriven, In situ mechanical properties of chamotte particulate reinforced, Potassium Geopolymer, *J. Am. Ceram. Soc.* 97 (2014) 907–915.
 [14] C. Ferone, B. Liguori, I. Capasso, F. Colangelo, R. Cioffi, E. Cappelletto, R. Di Maggio, Thermally treated clay sediments as geopolymer source material, *Appl. Clay Sci.* 107 (2015) 195–204.
 [15] T. Seiffarth, T. Hohmann, M. Posern, K. Kaps, Effect of thermal pre-treatment conditions of common clays on the performance of clay based geopolymeric binders, *Appl. Clay Sci.* 73 (2013) 35–41.
 [16] A. Buchwald, M. Hohmann, C. Kaps, The suitability of different clay resources in respect to form geopolymeric binders, *Appl. Clay Sci.* 46 (2009) 300–304.
 [17] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Prosnier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks, *J. Colloids Interface Sci.* 408 (2013) 43–53.
 [18] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids Surf. A* 269 (2005) 47–58.
 [19] D. Khale, R. Chaudhary, Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 729–746.
 [20] C. Kuenzel, L.J. Vandepitte, S. Donatello, A.R. Boccacini, C. Cheeseman, Ambient temperature drying shrinkage and cracking in metakaolin based geopolymers, *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 3270–3277.
 [21] A. Buchwald, M. Hohmann, C. Kaps, The suitability of different clay resources in respect to form geopolymeric binders, in: *Proceedings of the 3rd Conference on Alkali Activated Materials*, 2007, pp. 137–148.
 [22] C. Kaps, A. Buchwald, Property controlling influences on the generation of geopolymeric binders based on clay, in: *Proceedings of the 3rd International Conference on Geopolymers*, G.C. Luckey, Melbourne, Australia, 2002.
 [23] E. Prud'homme, P. Michard, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, In situ organic foam prepared from various clays at low temperature, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 15–22.
 [24] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Sanz, J. Sobrados, J.L. Gelet, J. Absi, S. Rossignol, Controlling the reactivity of silicate solutions: an FTIR, Raman NMR Study (2016) 127–134.
 [25] A. Autef, E. Joussein, G. Gasgnier, S. Prosnier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, *Powder Technol.* 250 (2013) 33–39.
 [26] M. Dondi, M. Raimondo, C. Zianelli, Clay and bodies for ceramic tiles: reappraisal and technological classification, *Appl. Clay Sci.* 96 (2014) 91–109.
 [27] S.C. Taylor-Lange, E.L. Lamou, K.A. Riding, M.C.G. Juenger, *Appl. Clay Sci.* 108 (2015) 84–93.
 [28] P. Phaly, N. Tessier Doyen, D. Njopwouo, J.P. Bonnet, Effects of densification and multirization on the evolution of a clay based material during firing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1579–1586.
 [29] L. Heller-Kallai, I. Lapidés, Dehydroxylation of muscovite: study of quenched samples, *Phys. Chem. Miner.* (2015) 1–11.
 [30] C.I. Fialips, S. Petit, A. Decareau, A. Beaufort, Influence of synthesis pH on kaolinite "crystallinity" and surface properties, *Clays Clay Miner.* 48 (2000) 173–184.
 [31] R.L. Frost, A.M. Vassallo, The dehydroxylation of kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy, *Clays Clay Miner.* 44 (1996) 635–651.
 [32] R. Ravisanka, Mineralogical characterization studies of ancient potteries of Tamilnadu, India by FT-IR spectroscopic technique, *J. Chem.* 7 (2014) 185–190.
 [33] V. Farmer, *Infrared Spectra of Minerals*, Mineralogical Society, 1974.
 [34] J. Madejova, FTIR techniques in clay mineral studies, *Vib. Spectrosc.* 31 (2003) 1–10.
 [35] M. Criado, A. Palomo, A. Fernández, A. Jiménez, Alkali activation of fly ashes. Part 1: effect of curing conditions on the carbonation of the reaction products, *Fuel* 87 (2005) 2048–2054.
 [36] F.B. Reig, J.V. Adelantado, FTIR quantitative analysis of calcium carbonate (calcite) and silica (quartz) mixtures using the constant ratio method. Application to geological samples, *Talanta* 5 (2008) 811–821.
 [37] A. Alujas, R. Fernandez, R. Quintana, K.L. Scrivener, F. Martirena, Pozzolanic reactivity of low grade kaolinic clays: influence of calcination temperature and impact of calcination products on OPC hydration, *Appl. Clay Sci.* 108 (2015) 94–101.
 [38] I.K. Oikonomopoulos, M. Perraki, N. Tongiannidis, T. Perraki, H.U. Kasper, M. Gurk, Clays from Neogene Achlada lignite deposits in Florina basin (Western Macedonia, N. Greece): a prospective resource for the ceramics industry, *Appl. Clay Sci.* 103 (2015) 1–9.
 [39] H.D. Ruan, R.L. Frost, J.T. Kloprogge, L. Duong, Infrared spectroscopy of goethite dehydroxylation: FTIR microscopy of in situ study of the thermal transformation of goethite to hematite, *Spectrochim. Acta Part A* 58 (2002) 967–981.

- [40] F. Lopez, R. Martirena Fernandez, J.F. Scrivener, The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: a comparison between kaolinite, illite and montmorillonite, *Cem. Concr. Res.* 45 (2011) 113–222.
- [41] I. Ozer, S. Soyer-Uzun, Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios, *Ceram. Int.* 41 (2015) 10192–10198.
- [42] P. Saravanapavan, L. Hench, Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis, *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003) 1–13.
- [43] W.K.W. Lee, J.S.J. Van Deventer, Use of infrared spectroscopy to study géopolymérisation of heterogenous amorphous silicate, *Langmuir* 19 (2003) 8726–8734.
- [44] G.N. Lewis, *Acids and bases*, J. Franklin Inst., 226(3), September 1938, pp. 293–313.
- [45] X.X. Gao, A. Autef, E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, S. Rossignol, Synthesis of consolidated materials from alkaline solutions and metakaolin: existence of domains in the Al-Si-K/O ternary diagram, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 65 (2013) 220–229.

Publication 2 (ACL 2)

J. Payne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol

”Influence of calcium addition on brick clay based geomaterials: a thermal and FTIR spectroscopy study”

Construction and Building Materials 15, Volume 152 (2017), p 794-803



Influence of calcium addition on calcined brick clay based geopolymers: A thermal and FTIR spectroscopy study



J. Peyne^{a,*,1}, J. Gautron^b, J. Doudeau^b, E. Joussein^c, S. Rossignol^a

^aSPCTS, ENSCI, 12 rue Aikardi, 87068 Limoges Cedex, France

^bBouyer Iroquois, L'Étable, 44210 La Sèguinière, France

^cUniversité de Limoges, GREC EA 4330, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France

HIGHLIGHTS

- Calcined brick clay based geopolymers were synthesized.
- The Si–O–Ca formation is less important for Na based geomaterials.
- The calcium addition improves the compressive strength values.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 January 2017

Received in revised form 15 June 2017

Accepted 4 July 2017

Keywords:

Geopolymers
Calcium compound
FTIR spectroscopy
Silicate solutions

ABSTRACT

This study focused on understanding the behavior of brick clay containing a low calcium amount in an alkaline silicate solution. Silicate solutions were used and calcium (in calcite mineral form) was added during the brick clay preparation. The addition of calcium induces (i) a delay in the oligomer formation, (ii) a modification of the polycondensation reaction and (iii) an increase of the mechanical properties of the geopolymers. The addition of Ca in the brick clay materials increases the mechanical properties and this work highlights the role played by Ca cation in the structural modification of the consolidated materials.

© 2017 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

A new class of materials synthesized at low temperature, known as “geopolymers” has emerged as a promising new class of binders which are environmentally friendly [1,2] and have good working properties. They are synthesized from the action activation of aluminosilicate source by an alkaline silicate solution [3]. Their working properties result from a 3D amorphous network, through a polycondensation reaction [4,5]. This reaction mechanism and the final working properties of the material are totally dependent on the alkaline solution (classically Na or K solutions) and on the type of aluminosilicate materials (metakaolin, fly ash, raw and calcined clay and blast furnace slag). Nonetheless, the use of blast furnace slag has been widely studied from the late 30' with firstly Kuhl, 1930 [6] in the development of alkali activated binders (alkali activated fly ash or alkali activated slag for

instance). The products made between a blast furnace slag and an alkali silicate are generally dominated by an aluminum substituted calcium silicate hydrate gel [13]. The dissolved Si, Al, Ca and Fe species from the blast furnace slag by the highly alkaline solution combine and precipitate to form alkaline aluminosilicate hydrate N–A–S–(H) or calcium aluminosilicate hydrate C–(A)–S–H products as the main phases, depending on composition of the precursor and activator solution [7]. Compared to conventional Portland cement, they show higher strength and durability against chloride and sulfate attack and less permeability to water. Plus, the use of low calcium fly ash have been extensively studied due to its availability [8]. Nonetheless, its main disadvantage is the low strength development at ambient temperature curing [9]. Yet, J. Temujin et al. (2009) [10] have demonstrated the possibility to improve the mechanic properties by the addition of CaO and Ca(OH)₂. They have highlighted that the calcium compound is likely to result in precipitation of calcium silicate hydrate or calcium silicate aluminate hydrate phases and at the same time improve the dissolution of the fly ash in the alkaline medium and subsequently

* Corresponding author at: SPCTS, ENSCI, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France.

E-mail address: peyne.rossignol@unilim.fr (J. Peyne).

the geopolymerisation reaction. A wide variety of industrial by products is used in this approach of developing new green binder.

In this approach, F. Zawah et al. (2016) [11] showed indeed the option to mix industrial by products of brick production (waste fired clay brick) and granulated blast furnace. They highlighted that the inclusion of blast furnace slag into the waste fired brick clay leads to an increase in the physic-mechanical properties up to 83 MPa with an inclusion of 60% of slag into the waste fired brick clay-slag system. L. Reig et al. (2013) [12] also investigated the alkali activation of red clay brick waste (RCBW) and they obtained a compressive strength up to 30 MPa after curing for 7 days at 65 °C. Recently, Reig et al. (2016) [13] performed new experimentations on the alternative cementitious system by the alkali activation of red clay brick waste at 65 °C. They demonstrated the acceleration phenomena of the alkali activation process by the addition of calcium aluminate cement (CAC) and obtained then a compressive strength value up to 50 MPa after a 3 day curing at 20 °C with a 40 wt% CAC addition. Robayo et al. (2016) [14] have also investigated the impact of the addition of Portland Cement (OPC) in alkali activated red brick waste. With the addition of a 20 wt %OPC and Na₂SiO₃, they succeeded in performing a sample with a compressive strength up to 102 MPa after a 28 day curing at 20 °C. Consequently, these various studies display alternative cement with OPC, CAC and alkali activated waste brick.

Therefore, this study aims at studying the behavior of a calcined brick clay containing calcium in presence of various alkaline solutions. To achieve this objective, calcined brick clay material was studied in three alkaline solutions (K and Na). Then, several samples were also synthesized (with and without addition of calcite). The structural evolution of the reactive mixtures was monitored by FTIR spectroscopy, pH values measurement and thermal analysis. Finally, the consolidated materials were characterized by compression tests.

2. Raw materials and characterization techniques

2.1. Raw materials and samples preparation

Two aluminosilicates materials were used as solid precursors in this study: (i) Bc, which is a calcined brick clay mixture and (ii) Bc_{Ca}, where calcite (CaCO₃) was added before the aluminosilicate preparation (see features in Table 1).

To sum up, a raw brick clay mixture supplied by one of the main brick manufacturer in France was used. This raw clay was directly taken in the plant after a coarse grinding and a quartering to ensure the homogenization of the sample. Next, the brick clay mixture was dried at 40 °C for 12 h and then finely crushed in a planetary mill for half an hour. Next, the aluminosilicate source is directly calcined at 750 °C (Bc) for 5 h with a heating rate of 5 °C/min in an electrical lab kiln. To increase the calcium content of the brick clay, calcite (CaCO₃, Sigma Aldrich¹) was added to the raw brick clay. Then, this brick clay-calcite mixture was calcined with the same thermal treatment. The aluminosilicate source preparation is explained in Fig. 1.

The geopolymers was first prepared from the dissolution of KOH and/or NaOH pellets (85.7 and 99% of purity respectively) in potassium or sodium silicate solutions supplied by Woellner². The features of the various silicate solutions (Si/M, %water) studied are gathered in Table 2.

Then, the aluminosilicate material Bc or Bc_{Ca} was added to these solution. The reactive mixture was placed in an open polystyrene

mold in a ventilated oven at 70 °C for 24 h to complete the polycondensation reaction. The synthesis protocol of aluminosilicate raw material and geopolymers preparation is sum up in the Fig. 1. Different geopolymers with varying molar ratio Si/M and cation type of the solution and varying the aluminosilicate were synthesized (Table 2). The final product is named according to the following nomenclature: aSiM Bc, with a is the Si/M molar ratio of the silicate solution, M is the cation type of the solution and x is Ca when calcite was added. For example, the product 0.5SiK Bc is made from a SiK commercial silicate solution, where KOH pellets were dissolved to obtain a Si/M molar ratio of 0.58, and where calcined brick clay (Bc) was added to this solution.

2.2. Characterization techniques

The particle size distribution of the raw materials was measured using a laser particle size analyser Mastersizer 2000. The powder is first suspended into a 20 ml volume of water, and then to avoid agglomeration, the ultrasound is used.

The specific surface area (S_{bet}) was determined using N₂ adsorption using a Micromeritics Tristar II 3020 volumetric adsorption/desorption apparatus. Prior to the measurement, the samples were degassed at 250 °C, under vacuum for 12 h. The elemental composition of the raw materials was determined by X-ray fluorescence (ARL 8400, XRF 386 software).

The wettability value (water demand) of the aluminosilicate source is the volume of water that can be absorbed by 1 g of powder until saturation. This quantity depends directly on the particle size, the specific surface area and the morphology of the powder. One gram of powder is weighted and then deposited on a glass slide. Using a micropipette, the water added to the powder (microlitre by microlitre) until visual saturation of the granular.

The mineral phases of aluminosilicate sources were identified by XRD with a BRUKER AXS D8 Advance powder diffractometer using CuK α radiation ($\lambda = 0.154186$ nm). The analytical is between 2.5 and 65° (2theta) with a step of 0.03° (2theta) and an acquisition time of 2 s. XPDFS files (Joint Committee Powder Diffraction Standard) were used for principal phase identification.

To monitor the geomaterial formation, FTIR spectroscopy was used (ThermoFisher Scientific Nicolet 380 infrared spectrometer). The IR spectra were collected over a wavenumber range of 525 to 4000 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹. The atmospheric CO₂ contribution was removed using a straight line between 2400 and 2280 cm⁻¹. To allow comparisons of the spectra, they were corrected using a baseline and were normalized.

Differential thermal analyses (DTA) and thermogravimetric analyses (TGA) were performed in platinum crucibles on an SDT Q600 apparatus from TA Instruments in an atmosphere of flowing dry air (100 mL/min). Signals were measured with Pt/Pt-10%Rh thermocouples. In order to characterize the raw materials, the samples were heated up to 1100 °C at a rate of 10 °C/min. Then, to follow the formation of consolidated products, the reactive mixtures were heated at 70 °C for 120 min, as previously realized in the laboratory [15], in order to evaluate the different steps within the consolidation process of the geopolymers. As the polycondensation and geopolymerization reactions are characterized by a quick kinetic, only the first fifty minutes are crucial in order to understand the consolidation process. The importance of water in the reactive mixture implies to use DTA instead of DSC experimentation.

The pH measurements were made using a Schott Instrument Lab860 (with the pH ALCAIN U402 57 A120 electrode, from ThermoFisher) at room temperature. To follow the variation of the pH during geopolymerization, a small amount of the reactive mixture was placed in a mold, water was added and the electrode was placed in the mixture. The geopolymer/water mass ratio was

¹ Sigma Aldrich, CABOT GmbH, Rheinlöhler, Krossen 2, D-79618 Rheinlöhler (Germany).

² Woellner, Wöllnersstraße 26, 67065 Ludwigshafen am Rhein, Allemagne.

Table 1
Physico-chemical features of the aluminosilicate sources.

	Supplier	wf% Ca	See (m^2/g)	D_{50} (μm)	Wettability ($\mu L/g$)	Si/Ca	Si/Al	Si/Fe
Bc	Bouyer Leroux (France)	3	9	21	444	20.4	2.39	12.3
Bc _{Ca}	Laboratory	6	22	45	465	13.2	2.39	12.3

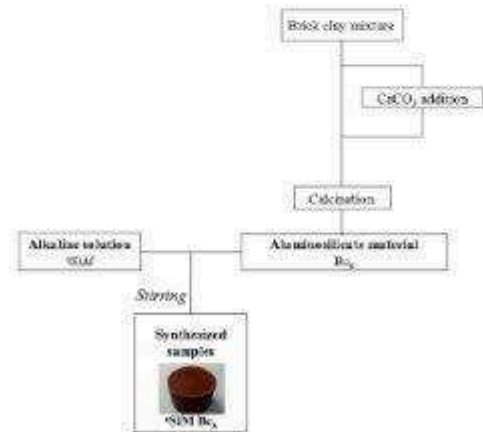


Fig. 1. Synthesis protocol of aluminosilicate materials and samples preparation (a = Si/M molar ratio; M = K or Na; x = Ca or \emptyset).

0.12. The pH value was recorded after 3 min. The evolution of the pH values versus time was performed twice to validate the results.

Compressive strengths were performed using a LLOYD EZ20 universal testing machine with a crosshead speed of 0.1 mm/min. The compressive tests were performed on ten samples for each composition. The values of compressive strength represent the average of the ten obtained values. The samples were left in a closed mold at 70 °C for 24 h and then were left at room temperature for 28 days.

3. Results

3.1. Raw materials characterization

The chemical and physical features of the Bc and Bc_{Ca} aluminosilicate sources are gathered in Table 1. The specific surface area for the brick clay calcined at 750 °C (Bc) reaches a value of 9 m²/g. This value is classical for a terra cotta mixture calcined at this temperature [16]. The addition of CaCO₃ (Bc_{Ca}) leads simultaneously to a slight increase to 22 m²/g and to an increase of the median diameter (from 21 to 45 μm) and a similar wettability value (444 and

465 $\mu L/g$ respectively), suggesting thus an equal reactivity of the powder for the materials synthesis.

XRD patterns and FTIR spectra of brick clay (Bc) and brick clay-calcite (Bc_{Ca}) mixture are presented in Fig. 2(A,B).

XRD patterns (Fig. 2A) of the calcined brick clay (Bc) and the calcined clay with calcite (Bc_{Ca}) are characteristic of a clay mixture composed of muscovite, quartz and other minerals such as calcite and feldspath [17] revealing thus the non total alteration of initial calcite added during the calcinations step at 750 °C [18].

The FTIR spectra of Bc and Bc_{Ca} (Fig. 2B) are similar and are in agreement with the mineral determination by XRD (Fig. 2A). The major differences are observed in the increase of the vibration bands at 3641, 1480, 1429 and 872 cm⁻¹, attributed to the OH vibration of portlandite for the first one [19] and C–O vibration of CaCO₃ [20] for the last three ones respectively, for the Bc_{Ca}. Indeed, the partial calcite decomposition releases CO₂ and free calcium atoms, which can react with oxygen atoms or with hydroxide, and then form CaO hydrates. Moreover, they both present a same broad band located at 3422 cm⁻¹ which is simply due to the asymmetric stretching vibration of the adsorbed water (H-bonded water) [21]. Plus, the bands at 1080 and 1042 cm⁻¹ are assigned to Si–O–Si vibration of other clay minerals. Then, they both exhibit the quartz doubler at 792–777 cm⁻¹ and the contribution at 750 cm⁻¹, both attributed to the Si–O–Si stretching vibration of the quartz (Ravisanka et al., 2014) [20]. It appears that the calcinations of CaCO₃ in Bc leads at the same time, to the non total alteration of calcite during the calcination step and to the apparition of some CaO hydrates phases.

A thermal analysis was performed on the Bc brick clay and Bc_{Ca} brick clay-calcite materials (Fig. 3).

The thermal analysis of Bc is characterized by a very small total weight loss (0.7%) while two significant weight loss for the Bc_{Ca} material are observed (between 300–500 and 500–800 °C), attributed to the dehydroxylation process of Ca(OH)₂ [22] and the decomposition of calcite [18] respectively. The presence of secondary phases in the brick clay (quartz, Na and K feldspath, carbonate phases) can lead to a diminution of the decomposition temperature of calcite phase where the hydration of calcium can then occur explaining the formation of Ca(OH)₂ [23]. Plus, for both aluminosilicate materials, an endothermic peak is observed at 573 °C, attributed to the $\alpha \rightarrow \beta$ quartz structural transformation [24], in adequation with the XRD patterns (see Fig. 2A). Besides, a weak weight loss for Bc_{Ca} material, linked to an endothermic reaction between 850 and 1100 °C is notable and could be attributed to the structural decomposition of some potassium carbonates, as observed in FTIR spectroscopy [25].

Table 2
Nomenclature of the various silicate solutions (supplied by Woflmer) and synthesized samples.

Raw materials	Cation	Silicate solutions		Synthesized samples			
		Si/M	% water	Si/M	Si/Ca	Si/Al	Nomenclature
Bc	K	0.58	65	0.63	4.3	2.07	^{0.63} Si/Bc
	K	0.51	55	0.57	4.76	2.20	^{0.57} Si/Bc
	Na	0.72	56	0.73	6.11	2.06	^{0.73} Si/Na/Bc
Bc _{Ca}	K	0.58	65	0.63	2.18	2.07	^{0.63} Si/Bc/Bc _{Ca}
	K	0.51	55	0.57	2.38	2.20	^{0.57} Si/Bc/Bc _{Ca}
	Na	0.72	56	0.73	3.05	2.06	^{0.73} Si/Na/Bc _{Ca}

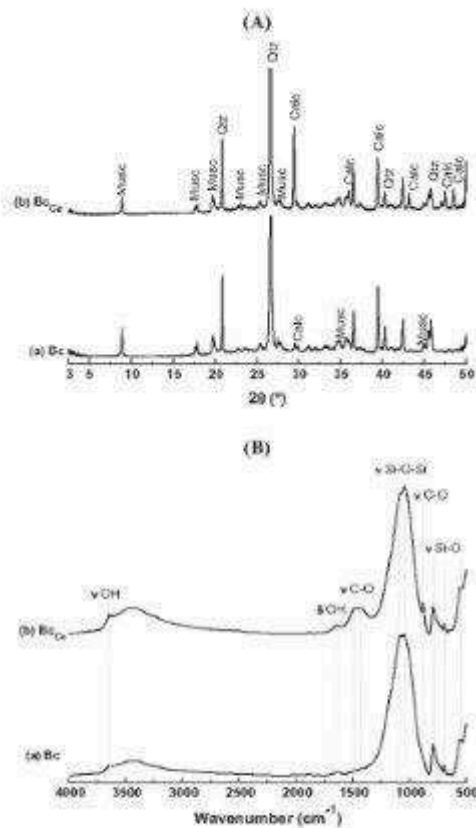


Fig. 2. (A) XRD patterns (PDF Files of Muscovite (Muscov): 00-003-0848; Quartz (Qz): 01-078-1252; Calcite (Calc): 47-1743) and (B) FTIR spectra of (a) Bc and (b) BcCa raw materials.

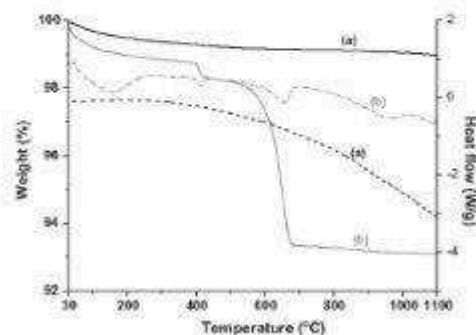


Fig. 3. Thermal analysis of the (a) Bc and (b) BcCa raw materials (solid line: weight and dash line: heat flow).

Finally, the results evidenced here the reactivity of the two aluminosilicate materials for the geopolymer synthesis with the formation of a small amount of hydrateous calcium phases in BcCa which is willing to react while mixed in an alkali environment.

3.2. Reactive mixtures characterization

3.2.1. FTIR monitoring

In order to evaluate the different reactions occurring between the silicate species, calcium phases and the alkaline environment, FTIR spectroscopy investigation was performed on several mixtures made from various silicate solutions with different types of alkali cation and with two aluminosilicate materials.

The spectra at $t = 0, 2, 5$ and 7 h for only $^{29}\text{SiK Bc}$ and $^{29}\text{SiK BcCa}$ mixture are shown in Fig. 4.

All the reactive mixture followed by FTIR reveal the same characteristics with a more or less intensity evolution of each contribution. For the reactive mixture $^{29}\text{SiK Bc}$ (Fig. 4A-a), the spectra at $t = 0$ h displayed four contributions at $3400, 1640, 978$ and 917 cm^{-1} attributed to the ν_{OH} [26, 1996], δ_{OH} [26], $\nu_{\text{Si-O-Al}}$ (M = Si, Al) [27] and $\nu_{\text{Si-O-Si}}$ vibration band [28] respectively. After 2 h, some changes are observed with (i) the diminution of the bands at 3400 and 1640 cm^{-1} revealing thus a polycondensation reaction, where the water content is consumed during the different steps of the reaction [29] and (ii) the increase of the bands at 1420 and 1380 cm^{-1} , assigned to CO_3^{2-} species (K_2CO_3 and CaCO_3) respectively. This behavior underlines the formation of carbonate species in the mixture [30] and notably the possibility of non-reactive potassium cations which could react with the CO_2 of the ambient air. A shift of the Si-O-T band which increases with the time is observed, from 978 to 935 cm^{-1} for $t = 0$ and 7 h respectively. This observation confirms the dissolution of the reactive phases of the aluminosilicate materials, evidencing thus the substitution of Si-O-Si bonds by Si-O-Al [31]. Finally, an increase in the intensity of the Si-O-Ca vibration bond is observed with the time. No major modification on the FTIR spectra is observed with the addition of calcite in the aluminosilicate materials ($^{29}\text{SiK BcCa}$) since the same contributions and the same evolution of spectra in function of time is observed. Nonetheless, one difference was observed for the band at 1420 cm^{-1} which is slightly less intense, according to the presence of Ca in higher amount in the mixture. The weak contribution observed at 3640 cm^{-1} observed could be attributed to the presence of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ phases [18] according to the thermal analysis results.

In order to evaluate the polycondensation reaction and the role of calcium in the reactive mixture, the shift of the Si-O-M position band as well as the intensity ratio between the Si-O-Ca band intensity revised by the OH band intensity, obtained by FTIR measurements, were plotted in function of time for the different mixtures in Fig. 5(A,B).

Regardless the reactive mixtures, the same curves of the Si-O-M shift values, characterizing the substitution of the Si-O-Si bonds by Si-O-Al bonds, are obtained with a quick decreasing trend until an asymptotic value of the Si-O-M position band (Fig. 5A) [31]. At $t = 0$ h, the $^{29}\text{SiK Bc}$ reactive mixture displays a band of Si-O-M located at 978 cm^{-1} which shifts until 935 cm^{-1} at 450 min (total shift value of 43 cm^{-1}). From 0 to 100 min, the Si-O-M position band shift is very quick, revealing by a high slope value [-0.234 $\text{cm}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$]. The addition of calcite in the mixture ($^{29}\text{SiK BcCa}$) leads to the diminution of the total shift value (23 cm^{-1}) and the diminution of the slope. The addition of calcium tends to affect the polycondensation reaction of samples made from potassium silicate solution. For a same alkali cation type in the silicate solution, the same trend is observed. Indeed, first the $^{29}\text{SiK Bc}$ reactive mixture exhibits a lower initial band Si-O-T position at 967 cm^{-1} which can be explained by the depolymerized

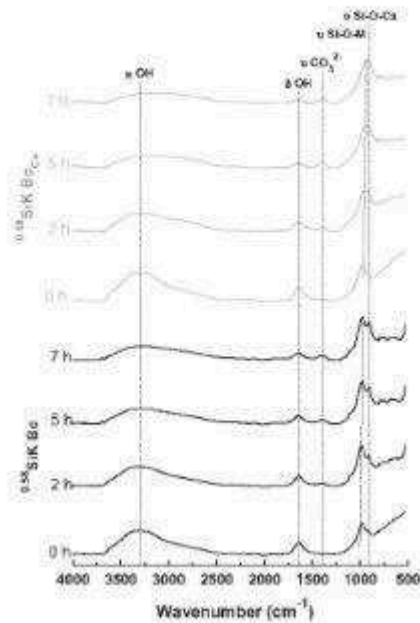


Fig. 4. FTIR spectra in function of time for prepolymer mixture — $^{0.5}\text{SiK Bc}$ and — $^{0.5}\text{SiK BcCa}$.

state of the solution in agreement with a smaller Si/M molar ratio [31] inducing the initial position of Si-O-M bands is at a lower value and a total shift lower than the $^{0.5}\text{SiK Bc}$ reactive mixture (23 cm^{-1}) due to the high reactivity. The change of alkaline cation ($^{0.72}\text{SiNa Bc}$) induces a shift of the initial position band (970 cm^{-1}) also due to the diminution of the Si/M molar ratio of the alkaline solution. The total shift of the Si-O-T vibration band and the slope value are lower (18 cm^{-1} and -0.083 cm^{-1} respectively). This weaker slope and shift value are due to the higher reactivity of the $^{0.72}\text{SiNa}$ solution (similar to $^{0.5}\text{SiK}$ solution). No major change is observed with the addition of calcite in the aluminosilicate materials ($^{0.72}\text{SiNa BcCa}$). This polycondensation reaction does not seem to be affected by the addition of calcium. The calcium content added to the raw materials seems to affect mainly the polycondensation reaction for K based geopolymers.

In order to fully understand the effect of calcium inside the mixture, the evolution of the intensity ratio of the Si-O-Ca intensity band revised by the OH water bond intensity differs in function of time (Fig. 5B). The reactive mixture $^{0.5}\text{SiK Bc}$ displays a quick and significant increase in this ratio value from 1.5 to 6.5 (for $t=0$ and $t=150\text{ min}$ respectively) reaching a plateau (6.5–8) for $t=150\text{--}450\text{ min}$. The addition of calcium ($^{0.5}\text{SiK BcCa}$) induces a slow-down of the increase of the Si-O-Ca/OH intensity ratio. Indeed, a slower but more important increase from $t=0$ to $t=450\text{ min}$ is observed (from 1.5 to 12 respectively). These results are in the opposite with the evolution of Si-O-M vibration bond in function of time. Indeed, with a low concentration of calcium inside the aluminosilicate materials ($^{0.5}\text{SiK Bc}$), the polycondensation reaction is quick and important inducing the formation of different networks according to previous works [32]. The use of another K based silicate solution in the sample synthesis ($^{0.5}\text{SiK}$

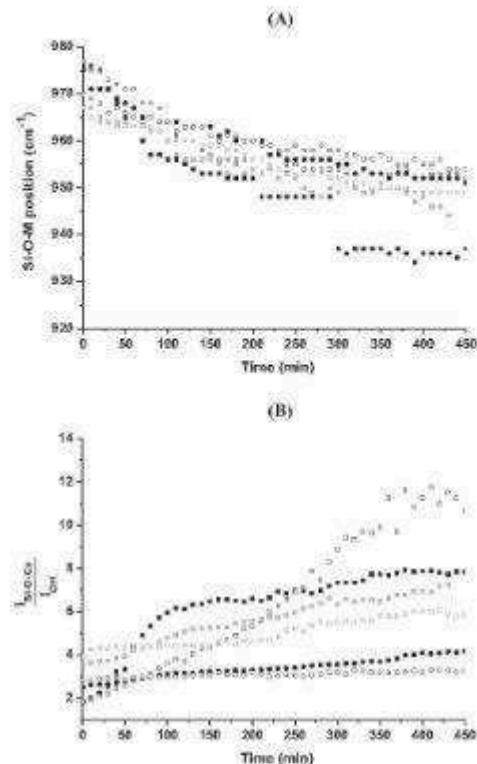


Fig. 5. (A) Shift of the Si-O-M position band and (B) intensity ratio between Si-O-Ca and OH band from IR spectra in function of the time at room temperature for $^{0.5}\text{SiK Bc}$, $^{0.5}\text{SiK BcCa}$, $^{0.72}\text{SiNa Bc}$, $^{0.72}\text{SiNa BcCa}$ and $^{0.5}\text{SiK BcCa}$ reactive mixtures.

Bc and $^{0.5}\text{SiK BcCa}$) induces a similar behavior of the intensity ratio of the Si-O-Ca intensity bond revised by the OH water bond intensity versus the time. On the contrary, the use of sodium silicate solution ($^{0.72}\text{SiNa Bc}$) induces a very low increase (from 2.5 to 4 in 450 min) of the intensity ratio between Si-O-Ca and OH water bond intensity. The same trend is noticed for $^{0.72}\text{SiNa BcCa}$, with even a lower increase of this intensity ratio (from 2.7 to 3).

For Na based geopolymers, simultaneously the polycondensation reaction is low and the Si-O-Ca formation is almost null and slow, which reveals a competition between the alkali cations Ca and Na due to Lewis acidity.

3.2.2. Determination of pH value during setting

To assess the formation of the consolidated materials, the variation of the pH value of the reactive mixtures during the first 400 min of the formation was studied. The results are presented in Fig. 6.

The measurement of pH values in function of time reveals the presence of alkaline species (silicium, aluminium or potassium) in solutions, which did not react yet and which are leached in the solutions as demonstrated by [31]. In effect, in presence of metakaolin, two type of behavior can be distinguished, either the mix-

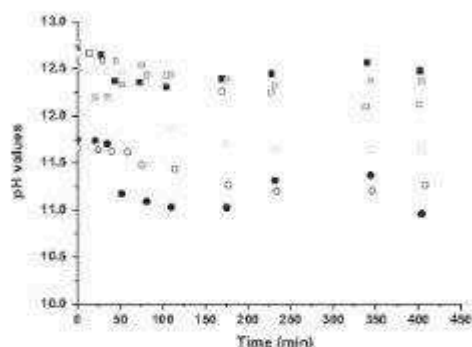


Fig. 6. Variation of the pH values along the polycondensation, measured in an aqueous media for reactive mixture based on $^{0.58}\text{SiK Bc}$, $^{0.58}\text{SiK BcCa}$, $^{0.51}\text{SiK Bc}$, $^{0.51}\text{SiK BcCa}$, $^{0.72}\text{SiNa Bc}$ and $^{0.72}\text{SiNa BcCa}$ samples.

ture is reactive and the pH values drop rapidly or the polycondensation is difficult and the pH value varies slowly [33]. In our case, whatever the alkaline solutions and aluminosilicate materials used, the same behavior is observed in function of time, the pH values decrease as well as in presence of calcium. According to the type of silicate solutions used, the initial pH values vary from 12.70; 12.60 and 11.70 for mixtures based on $^{0.58}\text{SiK}$, $^{0.51}\text{SiK}$ and $^{0.72}\text{SiNa}$ solutions respectively. Indeed, the lower initial pH value for the mixtures based on $^{0.72}\text{SiNa}$ solution (which is highly reactive) suggests that species in the mixtures react easily and quickly compared to the products based on $^{0.58}\text{SiK}$ solution. For $^{0.58}\text{SiK Bc}$ mixture, the pH value decreases from 12.70 to 12.30 in 120 min and after 200 min a value of 12.6 is reached suggesting a different behavior than in presence of metakaolin underlining the presence of calcium. The same trend occurs with the addition of calcium ($^{0.58}\text{SiK BcCa}$), with yet a slower decrease of the pH values. At the beginning, the slow decrease of the pH value is due to the highly diluted media where the various species in interaction need time to polycondense. Then, the exceeding of species which did not react leads to an increase of pH value. This behavior is directly linked to the presence of calcium which could react with siliceous species of the solution [34]. The same observation is noted for mixtures made from the $^{0.51}\text{SiK}$ solution. Nonetheless, due to the high reactivity of $^{0.51}\text{SiK}$ solution, the pH values decreasing (from 12.6 to 12.18) appears more quickly (in 25 min) than previously. The addition of calcium induces a similar trend as for $^{0.58}\text{SiK BcCa}$ [25]. Nonetheless, the calcium seems to react with siliceous and/or aluminous species involving polycondensation reaction since the pH value decreases at the beginning. For $^{0.72}\text{SiNa Bc}$ and for $^{0.72}\text{SiNa BcCa}$, a similar trend is evidenced with an initial pH value lower than for $^{0.58}\text{SiK Bc}$ and $^{0.51}\text{SiK Bc}$. In this case the sodium cation could interact with the calcium as it was demonstrated from FTIR spectroscopy. This behavior is visible by the pH value decrease appearing rapidly and consequently an increase is observed after 2 h up to 11.47. The addition of calcium $^{0.72}\text{SiNa BcCa}$ emphasizes the competition between Ca/Na cations since the pH decreasing is slower and lower.

Regardless the alkaline solutions (either K or Na), the addition of calcium inside the aluminosilicate materials induces a perturbation of the polycondensation reaction.

3.2.3. Thermal analysis of the reactive mixture

Previously, the pH value measurement showed an influence of the calcium addition on the polycondensation reaction. To better

understand the influence of calcium in the geopolymers materials, the reactive mixtures were followed by thermal analysis at 70 °C for 2 h. This experiment is in agreement with the real laboratory conditions in the consolidation process for the various synthesized samples. The weight loss and the first derivate of heat flow profiles during the first 50 min (as previously stated in part 2.2) for the $^{0.58}\text{SiK Bc}$ and $^{0.58}\text{SiK BcCa}$ reactive mixtures are presented in Fig. 7.

Whatever the alkaline solutions used, a weight loss is observed during the first 50 min of the geopolymers formation. A weight loss of 35% is reached quickly for $^{0.58}\text{SiK Bc}$. This high value is in accordance with the silicate solution features (Table 2), where the water initial content is high for $^{0.58}\text{SiK}$ solution inducing the low reactivity of the alkaline solution. Indeed, a high water content to evacuate is an inhibiting factor for the oligomer formation and the polycondensation reaction [36]. The addition of calcium induces for $^{0.58}\text{SiK BcCa}$ mixtures a different behavior in the total weight loss evolution in function of time but with a similar total weight loss value. This observation is linked to the calcium compound which could react with siliceous species of the potassium solution as previously seen in the pH values measurement (see Fig. 6) and thus block the following polycondensation reaction.

Similar derivate heat flow profiles are observed for all the mixtures with four zones. The beginning time of these zones differs regarding the alkali solutions used and the aluminosilicate source (with and without calcium). According to the analysis of the first derivate of the heat flow profile, four primary zones can be distinguished and attributed to several reactions involved in the setting process as seen in various previous work [15]. The first area (I) corresponds to a reorganization of the species, the second one (II) is attributed to the dissolution of the reactive species (metakaolin mainly), the third one (III) is due to the oligomers formation and the last area (IV) is due to the polycondensation reaction. For the $^{0.58}\text{SiK Bc}$ reactive mixture, the dissolution of the reactive species begins earlier (at 4.3 min approximatively) so does the following oligomer formation step (at 4.7 min). The addition of calcium in the reactive mixture ($^{0.58}\text{SiK BcCa}$) slightly delayed the apparition time of each zone.

The obtained weight loss values (referred to the total mass of the sample) for each zone, deduced from this derivate heat flow profile are plotted in the Fig. 8.

The weight loss values are different for each zone according to the silicate solution and/or aluminosilicate material used. For the $^{0.58}\text{SiK Bc}$ reactive mixture, the highest weight loss is observed for the dissolution of the reactive aluminosilicate step (11.8%) due to the highly diluted $^{0.58}\text{SiK}$ alkaline solution. The weight losses, linked to the energy associated to the oligomer formation is at 12.4% and the one linked to the polycondensation reaction (6.4%) is weaker. In effect, the high required energy to attack the surface of the reactive aluminosilicate materials in relation with the low availability of the aluminous and siliceous species whose the species favors the oligomer formation and thus the polycondensation reaction occurs spontaneously. The addition of calcium $^{0.58}\text{SiK BcCa}$ disturbs the system by a diminution of both the dissolution of aluminosilicate materials and oligomer formation steps suggesting that the aluminosilicate source surface is modified by the presence of the decarbonation of CaCO_3 . This phenomena is evidenced by the presence of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ band in FTIR Data (see Fig. 2). The area of the polycondensation reaction requires consequently a higher energy since a competition occurs between the aluminosilicate oligomers and calcium based oligomers. From previous work [3], it was deduced that a small area of the polycondensation reaction (i.e. a small weight loss), means a polycondensation reaction which is favored inside the mixture. Thus, the increase of this previous area (i.e. an increase in the weight loss value) simply signifies a polycondensation reaction which is less favored due to secondary phases (such as calcium phases). This reaction requires

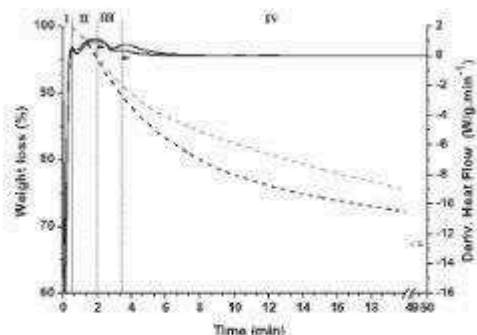


Fig. 7. Weight loss (—) and decrease of heat flow (---) from the DTA measurement during the first 50 min for $^{0.58}\text{SiK Bc}$ (in black) and $^{0.58}\text{SiK Bc}_{Ca}$ (in grey) geopolymer mixtures: I – reorganization of the species, II – reactive aluminosilicate dissolution, III – oligomers formation, IV – polycondensation reaction.

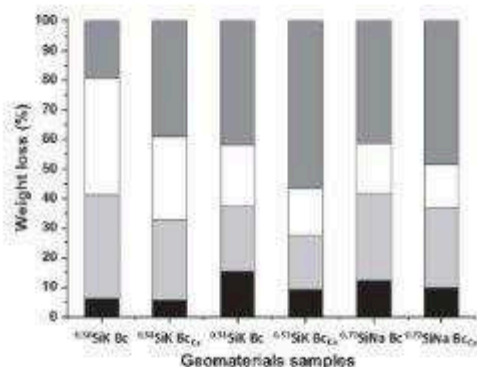


Fig. 8. Weight loss for various samples during the ■ reorganization of the species, ■ reactive aluminosilicate dissolution, □ oligomers formation, and ■ polycondensation reaction.

a higher energy to be implemented. The change of alkaline solution ($^{0.58}\text{SiK Bc}$) induces a higher energy for the speciation step mainly due to the higher reactivity of the alkaline solution than $^{0.72}\text{SiK}$. Consequently, the reactive mixture requires less energy to the dissolution of the reactive species and the oligomer formation (1.5 and 1.3% respectively). This can be explained by the higher amount of depolymerized siliceous species which favors the dissolution of the aluminosilicate material favoring all the reactions. By analogy, a same behavior is observed with the addition of calcium ($^{0.58}\text{SiK Bc}_{Ca}$). Indeed, the calcium synergy which affects the aluminosilicate surface and therefore the polycondensation reaction is highlighted here by the changes in the weight loss values. The same behavior is observed for the $^{0.72}\text{SiNa Bc}$ and $^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$ reactive mixtures. Slightly higher weight losses of the dissolution species and oligomer formation steps (2.3 and 1.3% respectively) are obtained. The addition of calcium inside this mixture ($^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$) induces a very weak diminution of dissolution species and oligomer formation (2.2 and 1.2% respectively) with no delay of the oligomer formation. This observation evidenced here an initial competition between calcium and sodium inside the Bc materials.

Moreover, the increase of the required energy for the polycondensation, after the addition of calcium, is weaker than the one based on potassium silicate solution. This fact enhances more the initial competition between Na and Ca initially.

The addition of calcium in the reactive mixture affects the different steps of the consolidation process mainly for the K based reactive mixture.

3.3. Final properties of the consolidated materials

The differences in the polycondensation reaction and in the reaction with the calcium are likely to affect the mechanical properties of the consolidated materials. To observe these effects, the mechanical properties were evaluated by a compression test on samples left at room temperature for twenty-eight days. As the compressive strength values for samples aged of seven days were low (approximately 2 MPa), to better evaluate the calcium content, it was decided to wait until the total consolidation of the various samples at 28 days. The mechanical behavior of the various samples is reported in Fig. 9.

The curve shape of $^{0.58}\text{SiK Bc}$ is characteristic of a more plastic materials with a poor compressive strength value of 4 MPa [37]. The addition of calcium ($^{0.58}\text{SiK Bc}_{Ca}$) leads to an increase of the compressive strength value to 6.5 MPa and induces a change in the mechanical behavior. Its curve displays a more ascension part, suggesting a more brittle material. The same observations are noted in the compressive strength value increasing and in the mechanical behavior for $^{0.51}\text{SiK Bc}$, $^{0.51}\text{SiK Bc}_{Ca}$ (6 and 18 MPa respectively) and $^{0.72}\text{SiNa Bc}$, $^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$ (5 and 12 MPa respectively).

Whatever the silicate solution used, the compressive strength are higher with the addition of calcium in the aluminosilicate materials.

4. Discussion

For a given aluminosilicate source such as brick clay, the consolidation process have been clearly impacted by the addition of calcium observed in the pH values measurement, FTIR spectroscopy and thermal analysis, during setting leading finally to better mechanical properties. To understand the effect of the calcium added and the formation of Si–O–Ca phases, the evolution of the total weight loss after formation (DTA data) corrected by the calcium concentration in function of the slope of the $I_{Si-O-Ca}/I_{Si-O-Al}$ evolution is plotted for each mixture in Fig. 10.

A linear growth trend is observed. For Bc based materials $^{0.58}\text{SiK Bc}$, the evacuated water is important and it reveals a spontaneous Si–O–Ca formation very quickly. Indeed, this observation could be explained by the presence of a highly diluted system suggesting thus a metastable media, leading to species willing to interact with others species [38] inducing both the formation of Si–O–Al and Si–O–Ca bond. These behaviors are at the origin of various networks containing water to evacuate. On the contrary, the Bc based materials synthesized from the highly reactive solutions ($^{0.51}\text{SiK Bc}$ and $^{0.72}\text{SiNa Bc}$) exhibit a weaker slope value with a small amount of evacuated water. This is correlated to the presence of a poorly diluted system [39]. In this case, the Si–O–Ca/Na formation is less spontaneous and less important. The same trend is observed, whatever the alkaline solution, in presence of the calcium addition. As an example, the addition of calcium for the highly diluted system ($^{0.58}\text{SiK Bc}_{Ca}$) is responsible of a smaller slope value than $^{0.58}\text{SiK Bc}$, associated to an evacuated water less important which is meaningful for this kind of metastable system which is due to the Ca addition which enriches the system leading to a less metastable media than in $^{0.58}\text{SiK Bc}$. For the $^{0.51}\text{SiK Bc}_{Ca}$ and $^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$

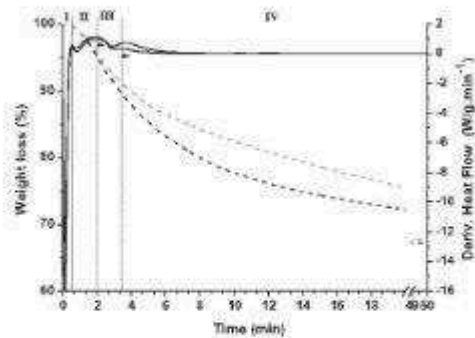


Fig. 7. Weight loss (—) and decrease of heat flow (---) from the DTA measurement during the first 50 min for $^{0.58}\text{SiK Bc}$ (in black) and $^{0.58}\text{SiK Bc}_{Ca}$ (in grey) geopolymer mixtures: I – reorganization of the species, II – reactive aluminosilicate dissolution, III – oligomers formation, IV – polycondensation reaction.

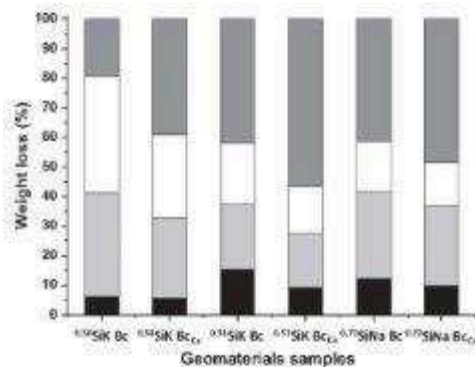


Fig. 8. Weight loss for various samples during the I reorganization of the species, II reactive aluminosilicate dissolution, III oligomers formation, and IV polycondensation reaction.

a higher energy to be implemented. The change of alkaline solution ($^{0.58}\text{SiK Bc}$) induces a higher energy for the speciation step mainly due to the higher reactivity of the alkaline solution than $^{0.72}\text{SiK}$. Consequently, the reactive mixture requires less energy to the dissolution of the reactive species and the oligomer formation (1.5 and 1.3% respectively). This can be explained by the higher amount of depolymerized siliceous species which favors the dissolution of the aluminosilicate material favoring all the reactions. By analogy, a same behavior is observed with the addition of calcium ($^{0.58}\text{SiK Bc}_{Ca}$). Indeed, the calcium synergy which affects the aluminosilicate surface and therefore the polycondensation reaction is highlighted here by the changes in the weight loss values. The same behavior is observed for the $^{0.72}\text{SiNa Bc}$ and $^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$ reactive mixtures. Slightly higher weight losses of the dissolution species and oligomer formation steps (2.3 and 1.3% respectively) are obtained. The addition of calcium inside this mixture ($^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$) induces a very weak diminution of dissolution species and oligomer formation (2.2 and 1.2% respectively) with no delay of the oligomer formation. This observation evidenced here an initial competition between calcium and sodium inside the Bc materials.

Moreover, the increase of the required energy for the polycondensation, after the addition of calcium, is weaker than the one based on potassium silicate solution. This fact enhances more the initial competition between Na and Ca initially.

The addition of calcium in the reactive mixture affects the different steps of the consolidation process mainly for the K based reactive mixture.

3.3. Final properties of the consolidated materials

The differences in the polycondensation reaction and in the reaction with the calcium are likely to affect the mechanical properties of the consolidated materials. To observe these effects, the mechanical properties were evaluated by a compression test on samples left at room temperature for twenty-eight days. As the compressive strength values for samples aged of seven days were low (approximately 2 MPa), to better evaluate the calcium content, it was decided to wait until the total consolidation of the various samples at 28 days. The mechanical behavior of the various samples is reported in Fig. 9.

The curve shape of $^{0.58}\text{SiK Bc}$ is characteristic of a more plastic materials with a poor compressive strength value of 4 MPa [37]. The addition of calcium ($^{0.58}\text{SiK Bc}_{Ca}$) leads to an increase of the compressive strength value to 6.5 MPa and induces a change in the mechanical behavior. Its curve displays a more ascension part, suggesting a more brittle material. The same observations are noted in the compressive strength value increasing and in the mechanical behavior for $^{0.51}\text{SiK Bc}$, $^{0.51}\text{SiK Bc}_{Ca}$ (6 and 18 MPa respectively) and $^{0.72}\text{SiNa Bc}$, $^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$ (5 and 12 MPa respectively).

Whatever the silicate solution used, the compressive strength are higher with the addition of calcium in the aluminosilicate materials.

4. Discussion

For a given aluminosilicate source such as brick clay, the consolidation process have been clearly impacted by the addition of calcium observed in the pH values measurement, FTIR spectroscopy and thermal analysis, during setting leading finally to better mechanical properties. To understand the effect of the calcium added and the formation of Si–O–Ca phases, the evolution of the total weight loss after formation (DTA data), corrected by the calcium concentration in function of the slope of the $h_{0.0025}/h_{0.01}$ evolution is plotted for each mixture in Fig. 10.

A linear growth trend is observed. For Bc based materials $^{0.58}\text{SiK Bc}$, the evacuated water is important and it reveals a spontaneous Si–O–Ca formation very quickly. Indeed, this observation could be explained by the presence of a highly diluted system suggesting thus a metastable media, leading to species willing to interact with others species [38] inducing both the formation of Si–O–Al and Si–O–Ca bond. These behaviors are at the origin of various networks containing water to evacuate. On the contrary, the Bc based materials synthesized from the highly reactive solutions ($^{0.51}\text{SiK Bc}$ and $^{0.72}\text{SiNa Bc}$) exhibit a weaker slope value with a small amount of evacuated water. This is correlated to the presence of a poorly diluted system [39]. In this case, the Si–O–Ca/Na formation is less spontaneous and less important. The same trend is observed, whatever the alkaline solution, in presence of the calcium addition. As an example, the addition of calcium for the highly diluted system ($^{0.58}\text{SiK Bc}_{Ca}$) is responsible of a smaller slope value than $^{0.58}\text{SiK Bc}$, associated to an evacuated water less important which is meaningful for this kind of metastable system which is due to the Ca addition which enriches the system leading to a less metastable media than in $^{0.58}\text{SiK Bc}$. For the $^{0.51}\text{SiK Bc}_{Ca}$ and $^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$

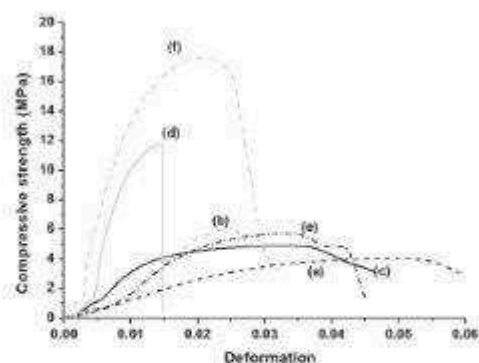


Fig. 9. Mechanical behavior of (a) $^{0.52}\text{SiK Bc}$, (b) $^{0.52}\text{SiK Bc}_{Ca}$, (c) $^{0.72}\text{SiNa Bc}$, (d) $^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$, (e) $^{0.92}\text{SiK Bc}$ and (f) $^{0.92}\text{SiK Bc}_{Ca}$ samples after 28 days at room temperature.

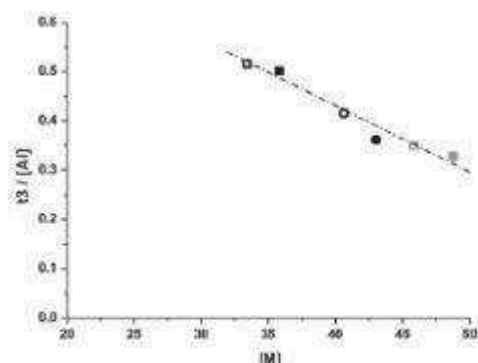


Fig. 11. Ratio of the period of the oligomer formation (t_3) versus the aluminum molar concentration in function of the alkali molar concentration (Na,K) for various samples: ■ $^{0.52}\text{SiK Bc}$, ● $^{0.72}\text{SiNa Bc}$, ▨ $^{0.52}\text{SiK Bc}_{Ca}$, □ $^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$, ○ $^{0.92}\text{SiK Bc}_{Ca}$.

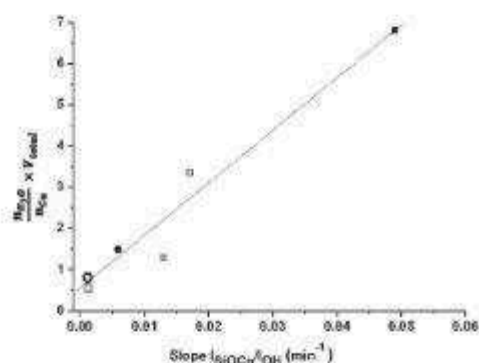


Fig. 10. Ratio between the total weight loss during formation (after 30 min) over the calcium molar versus the slope of the intensity ratio $I_{\text{SiO}_4^{\text{OH}}}$ evolution (over time) for various samples: ■ $^{0.52}\text{SiK Bc}$, ● $^{0.72}\text{SiNa Bc}$, ▨ $^{0.52}\text{SiK Bc}_{Ca}$, □ $^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$, ○ $^{0.92}\text{SiK Bc}_{Ca}$.

reactive mixtures, both slope values and evacuated water decrease slightly. The effect of the Ca addition is less important than previously observed for the highly diluted system. The more the system is Ca-rich, the less the Si–O–Ca bond formation is spontaneous leading to a smaller amount of water evacuated.

Previously, the DTA analysis showed a difference mainly in the beginning and the duration of the oligomers formation according to the type of silicate solutions and aluminosilicate materials used. In order to correlate this data to the chemical composition, a ratio between the duration of the oligomer formation versus the aluminum molar concentration in function of the alkali molar concentration of the reactive mixture is plotted in Fig. 11.

Whatever the composition, the increase of the alkali molar concentration leads to a decrease of the period of time of the oligomer formation step with a linear decreasing trend. For a low alkali molar concentration (for $^{0.52}\text{SiK Bc}$), the $(3[\text{Al}])$ ratio is the highest ($0.52 \text{ min}/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$) suggesting a long duration of the oligomer formation. This is in agreement with the low availability of the aluminous and siliceous species for this reactive mixture revealed by a

high energy required for this step (see Fig. 8). The addition of calcium $^{0.52}\text{SiK Bc}_{Ca}$ induces both a diminution of an alkali molar concentration and a slight increase in the duration of the oligomer formation. Indeed, the oligomer formation begins later and last longer which highlights here a change in the rate of the reactive species dissolution due to the calcium added which seems to modify the dissolution step. This could be explained by a much smaller mobility of the calcium cation than potassium cation which induces this influence on the oligomer formation. Nonetheless, this longer duration of the oligomer formation is linked to a diminution of the required energy (see Fig. 8). However, this observation could be attributed to the formation of extra nucleation sites for the precipitation of dissolved species as demonstrated by Van Deventer et al. (2006) [40] which favors then the oligomer formation inducing (thus a required energy less important. For higher reactive alkaline solution ($^{0.92}\text{SiK}$, with a higher (M) value), the same trend is observed with an increase of the time of the oligomer formation with the addition of calcium. Nonetheless, for the $^{0.92}\text{SiK Bc}$ reactive mixture, a weaker $(3[\text{Al}])$ ratio is observed at $0.35 \text{ min}/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$ which is in agreement with the higher rate of depolymerized species which favors the oligomer formation and thus decreases the period of this step. The same observations are so detected for the $^{0.72}\text{SiNa}$ based reactive mixtures ($^{0.72}\text{SiNa Bc}$ and $^{0.72}\text{SiNa Bc}_{Ca}$). These both reactive mixtures exhibit the lowest $(3[\text{Al}])$ ratio values (0.12 and $0.35 \text{ min}/(\text{mol} \cdot \text{l}^{-1})$), thus the influence of calcium on the oligomer formation time is the less important, which is in agreement with all the previous results (from FTIR to DTA analysis) which correlates the competition between Na and Ca cation in this alkaline media.

The correlation between the alkaline silicate solutions with the Si–O–Ca bond formation has been established and some trends could be correlated to the mechanical properties. Thus, in order to correlate the mechanical properties and the chemical compositions of the various mixtures, the evolution of the compressive strength values are plotted versus a molar ratio between the number of mole of alkali cation (Na, K), calcium and aluminum in Fig. 12.

Whatever the aluminosilicate materials used (Bc or Bc_{Ca}), the compressive strength values increase as the molar ratio increases. Nonetheless, all the mixtures which present a higher rate of calcium are characterized by higher compressive strength values. These results are in accordance with FTIR results which highlight

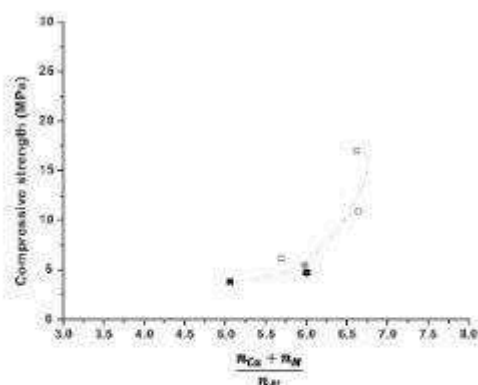


Fig. 12. Compressive strength values obtained at 28 days as function of a molar ratio between the number of mole of alkali cations (Na, K), calcium and aluminum for various samples: ■ 0.5SiK Bc, ● 0.7SiNa Bc, ■ 0.5SiK BcCa, □ 0.7SiNa BcCa, □ 0.5SiK BcCa.

the presence of some calcium phases (Si–O–Ca) as well as some aluminosilicate phases. Both the 0.5SiK Bc and 0.5SiK BcCa exhibit low compressive strength value in relation with the presence of several network. Nevertheless, in previous work [31], the compressive strength reaches 30 MPa. The difference is directly in relation with the competition of Si–O–Ca and Si–O–Al bond. The addition of calcium inside the aluminosilicate source is more significant for 0.5SiK alkaline silicate solutions than for 0.5SiK, due to the higher reactivity of 0.5SiK. The presence of a geopolymer network and the presence of a calcium phase obtained by the highly reactive solution enhance better the mechanical properties. Thus, this fact can be explained by the high molar ratio, which highlights here the effect of the alkali earth and alkali cations (Ca²⁺ + M⁺) on the mechanical properties [10;12]. The increase of the compressive strength value is observed with the calcium addition probably due to a formation of some calcium phases (Si–O–Ca or C–S–H). The same observation is noted for 0.7SiNa Bc and 0.7SiNa BcCa with an increase from 5 to 11 MPa respectively with the addition of calcium.

The obtained results showed thus that the use of highly reactivity of the alkaline solution and calcium is the best alternative to favor the mechanical properties for a geomaterial based on clay from the brick industry.

5. Conclusions

This study evidenced the behavior of brick clay material containing calcium in presence of various alkaline solutions. Three various compositions differing in the used of alkaline solution and two aluminosilicate materials (with and without the addition of calcium) were investigated.

- (i) The characterization of the aluminosilicate sources (with and without Ca addition) evidenced similar physical-chemical features and the reactivity of the aluminosilicate materials with the formation of a small amount of hydrateous calcium phases in the Ca-aluminosilicate.
- (ii) By FTIR spectroscopy, it was demonstrated that for Na based geopolymers, simultaneously the polycondensation reaction is low and the Si–O–Ca formation is nearly null and slow, which reveals a competition between the alkali cations

Ca²⁺ and Na⁺ due to Lewis acidity. Then, the pH value evolution reveals that the addition of calcium inhibits the polycondensation reaction, DTA data characteristic of the consolidation process (such as the reorganization of the species and the oligomer formation) were modified mainly for K based geopolymers.

- (iii) The better mechanical properties were obtained for higher calcium content.

This study is finally important in the understanding of the brick clay containing calcium in various alkali media (K and Na based). The calcium addition is able to modulate the reactivity of the mixture and to influence the mechanical properties.

References

- [1] R.C. McMillan, R.P. Williams, J. Jay, A. Van Kester, G.D. Conder, Costs and carbon emissions for geopolymer pastes: a comparison to ordinary portland cement, *J. Clean. Prod.* 19 (2011) 1080–1090.
- [2] Davidovits J. False Values on CO2 Emissions For Geopolymer Cement/Concrete published in Scientific Papers, Technical Paper 924, Geopolymer Institute Library, www.geopolymer.org (2015).
- [3] P. Duxson, A. Fernandez-Jonzon, J.L. Provis, G.C. Lukey, A. Palomo, J.S.J. Van Deventer, Geopolymer: technology, the current state of the art, *J. Mater. Sci.* 42 (2007) 2037–2053.
- [4] J. Davidovits, *Geopolymer: Chemistry and Applications*, second ed., Technic Geopolymère, St-Genest, 2008.
- [5] J.L. Provis, Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? *Mater. Sci. 47* (2014) 11–33.
- [6] Kull H. Slag cement and process of making the same, US Patent 506,939 (1998).
- [7] R. Masagheba, S. Saitowati, F. Pasaboyun, Utilization of alkali activated glass powder in heavy metal ion ash pozzolanic cement, slag fly ash and hydrated lime, *Water, Sci. 50* (2017) 16–24.
- [8] P. Nish, F.K. Sarker, Effect of GGBFS on setting, workability and early strength properties of fly ash geopolymer concrete cured in ambient condition, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 163–171.
- [9] Walish SE, Kangan BE. Low calcium fly ash based geopolymer concrete: Long term Properties, Curtin University of Technology, 2016.
- [10] J. Jermolaitis, A. Van Borssem, E. Williams, Influence of calcium compounds on the mechanical properties of fly ash geopolymer pastes, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 82–94.
- [11] M.F. Zaveri, B.A. Gada, N. Fattin, S. Dussourou, L. Devotto, Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast furnace slag for geopolymer production, *Process Saf. Environ. Prot.* 100 (2016) 233–252.
- [12] L. King, M.M. Tashima, M.V. Bonachero, J. Munoz, C.H. Chatterjee, J. Paya, Properties and microstructure of alkali activated red clay brick waste, *Constr. Build. Mater.* 43 (2013) 89–100.
- [13] L. King, L. Santaber, M.V. Bonachero, J. Munoz, J. Paya, Influence of calcium aluminosilicate cements (CAC) on alkaline activation of red clay brick waste (RCBW), *Constr. Concr. Compos.* 65 (2016) 177–185.
- [14] R.A. Roldán, A. Muñoz, J. Muñoz, R. Mejía de Gutiérrez, Alternative cements based on alkali activated red clay brick waste, *Constr. Build. Mater.* 128 (2016) 163–169.
- [15] A. Astel, L. Jancovic, G. Gargnier, S. Boissigol, Role of the silica source on the geopolymerization rate: a thermal analysis study, *J. Non Cryst. Solids* 346 (2013) 13–21.
- [16] S. Mahmoudi, A. Benfouar, A. Meguebel, E. Saita, E. Zagari, Characterization and traditional criteria: application of clays from the Bouzet region in South Tunisia, *Appl. Clay Sci.* 327 (2016) 78–87.
- [17] Saegert A, Gancev de Azevedo A et al. Characterization of a clay body used for red cements in São Sebastião, Distrito de campos dos góes, state of Rio de Janeiro, Brazil, *Mater. Sci. Forum* 2014:8208–12.
- [18] Z. Pařík, A. Tesík, T. Holvavská, L. Štejnberová, V. Ráhal, E.F. Trnávka, R. Gony, DSC and TG analysis of a blended binder based on waste ceramic powder and Portland cement, *Int. J. Thermophys.* (2016) 32–52.
- [19] H.K. Choudhary, G.V. Aravamudan, et al. Observation of phase transformations in concrete during hydration, *Constr. Build. Mater.* 10 (2015) 122–129.
- [20] Farmer V. et al. *Infrared Spectra of Minerals*. Mineralogical Society (1974).
- [21] J. Madjoui, Review: FTIR techniques in clay mineral studies, *Vibr. Spectrosc.* 31 (2013) 1–10.
- [22] B.S. Mithal, S. Brar, L.E. Copeland, Kinetics of the thermal decomposition of calcium hydroxide, *J. Colloid Interf. Sci.* 21 (1996) 394–406.
- [23] J.M. Huang, K.E. Daugherty, Inhibition of the calcination of calcium carbonate, *Thermochim. Acta* 130 (1986) 171–176.
- [24] K. Gelas, Composition and ceramic properties of ball clays for porcelain stoneware tiles manufacture in Poland, *Appl. Clay Sci.* 51 (2011) 94–95.
- [25] G.A. Jolliffe, M.H. Arkai, Thermal decomposition of some natural sulphates, *Thermochim. Acta* 31 (1975) 65–72.
- [26] R.L. Frost, G.M. Vissato, The deshydroxylation of kaolinite clay mineral using infrared emission spectroscopy, *Clay Clays Miner.* 44 (1996) 636–654.

- [27] I. Dow, S. Sayer-Uddin, Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios, *Ceram. Int.* 41 (2015) 30192–30198.
- [28] P. Saranogopalan, L. Hérib, Metoporous calcium silicate glasser I Synthesis, *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003) 1–13.
- [29] Prud'homme E, Michaud P, Joussein E, Peyratout C, Smith A, Rossignol S, In situ organic foam prepared from various clays at low temperature, *Appl. Clay Sci.* 2014;31: 15–22.
- [30] M. Cyr, R. Pochet, Carbonation in the pore solution of metakaolin based geopolymer, *Ceram. Conv. Res.* 88 (2016) 227–235.
- [31] A. Ghazouani, E. Joussein, B. Simez, S. Bakdoui, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, *J. Ther. Crystal. Solids* 410 (2015) 127–134.
- [32] A. Boueiri, Joussein, A. Pouchouart, G. Laugier, A. Perron, J. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin content on potassium geopolymer formation: the existence of several networks, *J. Colloid Interface Sci.* 405 (2016) 43–53.
- [33] Vidal L, Joussein E, Sobrados J, Aho J, Rossignol S, How to counteract the low reactivity of an alkaline solution,
- [34] F. Alhadi, E. Joussein, N. Elmiel Karadi, S. Rossignol, The influence of calcium content on the performance of metakaolin based geopolymer applied in mortars restoration, *Mater. Des.* 103 (2016) 3–9.
- [35] H. Wang, J.E. Gilotti, Mechanism of alkali-silica reaction and the significance of calcium hydroxide, *Cem. Concr. Res.* 21 (1991) 647–654.
- [36] Z. Zibva, V. Aiso, Z. Hagan, C. Voe, Role of water in the synthesis of calcium-kalium based geopolymer, *Appl. Clay Sci.* 61 (2) (2009) 218–223.
- [37] A. Ghazouani, B. Simez, S. Bakdoui, E. Joussein, S. Rossignol, Addition of low reactive clay into metakaolin based geopolymer: Nontoxic synthesis, exothermic duration and properties, *powder Technol.* 288 (2016) 212–220.
- [38] M. Henry, J.P. Jolivet, L. Uggé, Anionic chemistry of zeolite anions: hydrolysis, condensation and templation, *Struct. Bond.* (1993) 1–64.
- [39] J.T.G. Overbeek, Recent developments in the understanding of alkali stability, *J. Colloid Interface Sci.* 38 (1972) 406–422.
- [40] J.S. Van Deemter, J.L. Provis, P. Duxson, G.C. Lookey, Reaction mechanisms in the geopolymeric conversion of inorganic waste to useful products, *J. Hazard. Mater. A* 178 (2007) 506–513.

Publication 3 (ACL 3)

J. Payne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol

**"Influence of silicate solution preparation on geomaterials based on brick
clay materials"**

Journal of Non Crystalline Solids 1, Volume 471, (2017), p 110-119



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Non-Crystalline Solids

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jnoncrysol



Influence of silicate solution preparation on geomaterials based on brick clay materials

J. Peyne^{a,b}, J. Gautron^b, J. Doudeau^b, E. Joussein^c, S. Rossignol^{a,*}

^a SPCTS, ENSCI, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France

^b Bouyer Leroux, L'établère 44210 La Séguinière, France

^c Université de Limoges, GRESE EA 4330, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France

ARTICLE INFO

Keywords:

Polarizability
Raman spectroscopy
Geomaterials
Brick clay mixture
Silicate solution
Calcium content

ABSTRACT

Brick clay mixtures are raw materials with the potential for use in geomaterials other than tiles or bricks. This study concerns the effect of mixed alkali cation solutions on the polycondensation reactions of geomaterials based on brick clay mixtures. To evidence the feasibility and the understanding of such effects, FTIR and Raman spectroscopy, thermal analyses and compressive tests were investigated to reveal the performance of the alkaline solution and aluminosilicate source. The various solutions used contained different siliceous species (rings, chains) that modified the polycondensation reactions and the Si-O-Ca bond formation. The effect of the polarizability of the alkaline and alkaline earth solutions must be controlled to enhance the final properties. Better mechanical properties were obtained with a low water content.

1. Introduction

Clay minerals are among the most abundant minerals on earth and are of considerable interest due to their low cost [1]. Therefore, they are widely used in a large range of industries [2,3]. Indeed, they exhibit outstanding properties, such as functional surface chemistry, cation absorption and adsorption [4], dry and fired strength [5], and swelling ability, as well as, more importantly, their various mineral and chemical compositions. Novel applications for the use of aluminosilicate materials have been developed during the last two decades of geopolymer synthesis.

Geopolymer materials are a promising and innovative new class of binders generated from the activation of an aluminosilicate source with an alkaline solution [9]. The increasing interest in these new materials in last two decades is attributed to their ability to be more environmentally friendly than classic binders [6,7] and their good working properties [8]. A 3D amorphous geopolymer network is formed by a polycondensation reaction [9,10]. The geopolymer synthesis simply requires the dissolution of aluminosilicate species in the alkaline environment. The polycondensation reaction mechanism and the final working properties of the geopolymer are totally dependent on the type of alkaline solution (Na or K solutions) used and on the type of aluminosilicate materials (metakaolin, fly ash, raw and calcined clay and blast furnace slag) used. Metakaolin is one of the most commonly used raw materials because of its purity and high reactivity [11,12,13].

Recently, the search for alternative low cost and easily available materials has led to the development of geopolymers based on natural clays [14], which are more available. Indeed, in some country like Tunisia, clay is widely available, and could be very interesting to use in geopolymer materials. Then, Essaidi et al. [15] have demonstrated the use of two Tunisian clays, from two localizations (fresh and calcined), as potential aluminosilicate precursors.

It has already been demonstrated that the activation process of raw clay by a thermal treatment between 500 and 800 °C leads to more reactive clay minerals [16,17] and then to geomaterials presenting good mechanical properties or durability. A previous study demonstrated the feasibility of producing geomaterials made from a brick clay aluminosilicate source that was calcined at 750 °C [18,19], but they exhibited lower mechanical properties and water resistance than geopolymers from metakaolin. According to L. Reig's works [20], the use of red clay brick waste in alkali activated cement pastes leads to a compressive strength up to 50 MPa after curing for 7 days at 65 °C. Moreover, M. F. Zawrah et al. [21] also showed that a mix of byproducts from brick production with granulated blasting led to an increase in the mechanical properties up to 83 MPa with 60% of the slag incorporated into the waste fired brick clay system. Thus, corroborating the literature, a previous study performed on geomaterials synthesized from calcined brick clay [19] demonstrated an increase in the mechanical properties (from 4 to up to 20 MPa) in the presence of red bricks, corresponding to the competition between the alkali cations

* Corresponding author.

E-mail address: sylvie.rossignol@unilim.fr (S. Rossignol).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.017>

Received 4 January 2017; Received in revised form 12 May 2017; Accepted 15 May 2017
0022-3093/ © 2017 Elsevier B.V. All rights reserved.

(Ca²⁺ and Na⁺).

The influence of the alkali cations in the silicate solution as well as the preparation methods for the alkaline solutions lead to changes in the siliceous species of the silicate solutions [22]. For example, increasing the alkali cation size leads to both an increased amount of charged siliceous species and to a slightly higher amount of Q^{2C} and Q^{3C} siliceous species [23]. Moreover, Stephen D. Kinrade and David L. Pole [24] showed that the extent of polymerization increases (Li⁺ < Na⁺ < K⁺) as the ion pair formation constants decrease. Plus, they also proved that the ion paired cations stabilize several specific oligomers by immobilizing their large ring structures. Finally, Melkior et al. [25] proved that K⁺ cations exhibit a higher mobility than Na⁺ cations due to their Stokes radius values, which are linked to the size of the hydration shell. Thus, all of these parameters could be responsible for affecting the polycondensation reaction for geomaterials. For example, McCormick and Bell [26] evidenced that the larger cations increase the extent of condensation during the formation of aluminosilicate structures due to their hydration spheres and the charge densities of the Na⁺ and K⁺ cations. All the effects of the alkali metals on the polycondensation process can lead to some structural changes. Indeed, H. Xu et al. [27] evidenced for the first time that for a kaolinite mixture, Na⁺, compared to K⁺, enhanced the dissolution of the aluminum and siliceous species, but the compressive strength remained higher with K⁺ cations. The influence of mixed alkali cations on geomaterials based on low reactive aluminosilicate sources has not been yet studied.

This study aims at understanding the effects of mixed alkali cations solutions on polycondensation reactions for geomaterials based on a brick clay mixture. To achieve this goal, calcined brick clay was added into various sodium and/or potassium silicates from laboratory or commercial solutions. The influence of the alkali metals on the features of the silicate solutions was investigated by FTIR and RAMAN spectroscopy. Then, the structural evolution of the reactive mixtures was monitored by FTIR spectroscopy and thermal analyses. Finally, the consolidated materials were characterized by compressive tests.

2. Raw materials and characterization techniques

2.1. Raw materials

A brick clay mixture supplied by one of the main brick manufacturers in France was used for the geopolymer mixture synthesis as previously described [18]. The geopolymer was prepared from an alkali silicate solution, which was either prepared in a lab or from a commercial provider as described in Fig. 1. The lab-prepared solutions were obtained by the dissolution of KOH and NaOH pellets and amorphous silica in deionized water at room temperature as described in previous works [28]. The various silicate solutions are gathered in the Table 1. The final geomaterials are named according to the following nomenclature: $\frac{a}{L}SiM_{bM}$, where a is the Si/M molar ratio of the silicate solution, SiM represents the alkali cations (Na and/or K) of the starting solution, C/L is the manufacturing process (C: Commercial and L: Laboratory) and M is the alkali cation added in the starting silicate solution (Na or K). The lab-prepared solutions are characterized by the same chemical features of the commercial silicate solution (as seen in Table 1). Indeed, the Si/M molar ratio, alkali cation concentration and water content are similar.

2.2. Characterization techniques

FTIR spectroscopy in ATR (attenuated total reflectance) mode was used to characterize the silicate solutions and geopolymer mixtures. FTIR spectra were obtained using a ThermoFisher Scientific Nicolet 380 infrared spectrometer. The IR spectra were collected over a wavenumber range of 525 to 4000 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹. The atmospheric CO₂ contribution was removed by using a straight line

between 2400 and 2280 cm⁻¹. To allow comparisons between the spectra, they were corrected using a baseline and were normalized. To monitor the geopolymer formation, a programmed routine was used to acquire a spectrum (64 scans) every 10 min for 450 min.

Raman spectroscopy was performed on the silicate solutions using a T64000 Horiba-Jobin-Yvon spectrophotometer with 514 nm laser excitation operated at a power of 30 mW. Scattered light was collected in backscattering mode using a long working distance objective (×50) with a triple diffraction grating (1800 lines/mm). The spectral range was 300 to 1400 cm⁻¹, and the exposure times of the solutions were 15 s each for 60 accumulations. The acquired spectra were corrected by subtracting the baseline, which was modeled by a 5th polynomial curve. Then, the spectra were decomposed using Wire 4.0 software.

Differential thermal analyses (DTA) and thermogravimetric analyses (TGA) were performed in platinum crucibles on an SDT Q600 apparatus from TA Instruments in an atmosphere of flowing dry air (100 mL/min). Signals were measured with Pt/Pt-10%Rh thermocouples. To characterize the geomaterials, the samples were heated up to 1100 °C at a rate of 10 °C/min.

Compressive strengths were performed using an LLOYD EZ20 universal testing machine with a crosshead speed of 0.1 mm/min. The compressive tests were performed on ten samples for each composition. The values of the compressive strength represent the average of ten obtained values and are expressed in MPa. Test tubes used for the compression tests were cylindrical with a Ø/H ratio of 1/2 according to the standard. The samples were left in a closed mold at 70 °C for 24 h and then were left at room temperature for 28 days.

3. Results

3.1. Effect of the alkaline silicate solution preparation

To determine the role of the preparation of the alkaline silicate solutions on the polycondensation reaction, a preliminary study of the alkaline solution was performed using various spectroscopy techniques, such as FTIR and Raman spectroscopy.

The infrared spectra of all the alkaline solutions are presented in Fig. 2 (A, B – a-a', b-b', c-c'). The various bands and their attributions are shown in Table 2. All the spectra exhibit a contribution near 1640 cm⁻¹ and a broad band near 1000 cm⁻¹ due to the bending of water molecules (δ-OH) and the asymmetric stretching of Si-O-Si bonds (ν_{as} Si-O-Si), respectively, [29]. The majority of the species for these solutions are Q² species, with a high contribution near 980 cm⁻¹. For a the pure $^{0.58}C_{SiK}$ commercial alkaline solution (Fig. 2A-a), three peaks at 979, 921 and 823 cm⁻¹ are observed and all attributed to the ν_{as} Si-O-Si [30]. The introduction of mixed alkali cations (Na⁺) $^{0.58}C_{SiKNa}$ (Fig. 2A-a) did not induce any important changes in the FTIR spectra. The intensity of the band at 921 cm⁻¹ increased, whereas the band intensity of the band at 979 cm⁻¹ decreased. Thus, the introduction of Na⁺ in the commercial potassium silicate solution induced slight depolymerization phenomena. The same observations were noted for the lab-prepared solutions of $^{0.58}L_{SiK}$ and $^{0.58}L_{SiKNa}$ (Fig. 2B-a). Nonetheless, the changes in the band intensity values at 921 and 979 cm⁻¹ between the pure and mixed alkali solutions were more significant for the lab-prepared solutions.

For the pure $^{0.51}C_{SiK}$ and mixed $^{0.51}C_{SiKNa}$ commercial alkaline silicate solutions (Fig. 2A-b), the same observations and contributions were observed, with the increase in the intensity of the bands attributed to the vibrations of ν_s Si-O-Si at 921 and 813 cm⁻¹ due to the depolymerization phenomena. In addition, a weak shift in the ν_s Si-O-Si contributions toward lower wavenumbers was observed (968 to 914 cm⁻¹). The $^{0.51}L_{SiK}$ and $^{0.51}L_{SiKNa}$ lab-prepared solution (Fig. 2B-b) spectra display the same contributions with, nonetheless, a significant decrease in the band intensity values at 914, 820 and 979 cm⁻¹. Finally, for the $^{0.72}C_{L}SiNa_{Na}$ and $^{0.72}C_{L}SiNa_{K}$ pure and mixed alkali cation commercial and laboratory silicate solutions (Fig. 2A, b – c), the

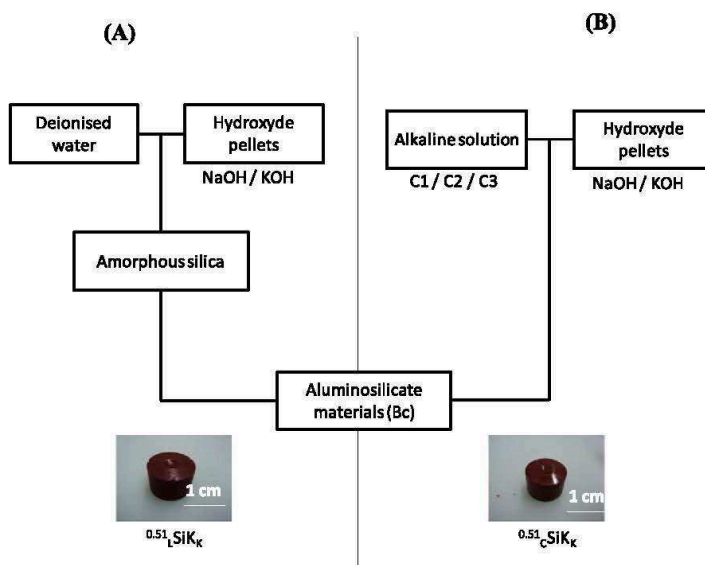


Fig. 1. Synthesis protocol of the geomaterial samples, from (A) commercial and (B) Lab prepared solutions.

Table 1
Features and nomenclature of the various synthesized samples (βSiM_M with $M = \text{Na}$ and/or K).

Alkaline solution features			
Nature of the alkali cation	Si/M	% water	Nomenclature
K	0.58	65	${}^{0.58}\text{C}_{\text{SiK}}\text{K}$
Na-K	0.58	68	${}^{0.58}\text{L}_{\text{SiKNa}}\text{K}$
K	0.58	65	${}^{0.58}\text{L}_{\text{SiK}}\text{K}$
Na-K	0.58	68	${}^{0.58}\text{L}_{\text{SiKNa}}\text{Na}$
K	0.51	55	${}^{0.51}\text{C}_{\text{SiK}}\text{K}$
Na-K	0.51	56	${}^{0.51}\text{C}_{\text{SiKNa}}\text{K}$
K	0.51	55	${}^{0.51}\text{L}_{\text{SiK}}\text{K}$
Na-K	0.51	56	${}^{0.51}\text{L}_{\text{SiKNa}}\text{K}$
Na	0.72	56	${}^{0.72}\text{L}_{\text{SiNaNa}}\text{Na}$
Na-K	0.72	53	${}^{0.72}\text{C}_{\text{SiNaK}}\text{K}$
Na	0.72	56	${}^{0.72}\text{L}_{\text{SiNaNa}}\text{Na}$
Na-K	0.72	53	${}^{0.72}\text{L}_{\text{SiNaK}}\text{K}$

same contributions were observed. The diminution of the intensity of the bands at 921 and 822 cm^{-1} that was previously observed with the lab-prepared solution is, here, much less significant for both the ${}^{0.72}\text{L}_{\text{SiNaNa}}\text{Na}$ and ${}^{0.72}\text{L}_{\text{SiNaK}}\text{K}$ solutions.

To further investigate the influence of the pure and mixed alkali cations and the influence of the preparation methods on the silicate solution features, Raman spectroscopy was used. An example of the Raman decomposition of the commercial silicate solution is presented in Fig. 3. After baseline subtraction with a 5th polynomial curve model, the spectra were decomposed by various pseudo-Voigt functions attributed to several contributions as described in the literature [29]. Raman spectroscopy is not a quantitative technique, but the collection and the processing of the acquired data was similar for all the solutions. Because of this, it was possible to compare the obtained data and to determine the trends of the variations of the various entities. Indeed, after the decomposition, the different contributions were normalized by the total area within the 250 to 1400 cm^{-1} range. According to the previous work of L. Vidal et al. [28], the various contributions observed in the various spectra are presented in Table 2 [31,32,33,34,35]. All the Raman spectra exhibited the same contributions. A contribution attributed to the $\text{M}-\text{O}^-$ bonds is located near 325 cm^{-1} [35]. Plus,

contributions due to the ring breathing mode of the 5 (or higher), 4 and 3 membered rings (denoted as R_3 , R_4 and R_5) located at 450 , 490 and 600 cm^{-1} , respectively, [34,31] were observed. In addition, between 750 and 1100 cm^{-1} , the Q species were noted in the following order: Q^0 , Q^1 , Q^{2c} , Q^2 , Q^{3c} , and Q^3 . Between the pure and mixed alkali solutions, and the commercial/laboratory solutions, the siliceous species differed. The major siliceous species in the commercial silicate solutions were the $\text{M}-\text{O}^-$, R_5 (and higher), Q^{2c} and Q^2 species varying from 8.63 to 13.19% , 24.23 to 33.35% , 5.95 to 17.50% , and 6.29 to 15.97% , respectively. The Q^3 and monomer species were, on the contrary, the least present, varying from 0 to 2.15% and 2.40 to 4.37% , respectively. To compare similar chemical features, the major siliceous species observed for the lab-prepared silicate solutions were the R_5 (and higher), R_4 , Q^{3c} and Q^3 species in the range of 17.40 to 24.93% , 4.69 to 9.52% , 7.98 to 12.84% and 5.26 to 8.65% , respectively. In agreement with FTIR spectroscopy results, the silicate solutions presented similar siliceous species with, nonetheless, a significant difference in the relative amounts.

3.2. In situ FTIR spectroscopy

The different silicate solutions (pure or mixed cation and commercial or lab-prepared) exhibited various features, as seen previously, that can be responsible for different reactivity probabilities in a geopolymer mixture. To evaluate their impact on the geomaterial synthesis, an FTIR spectroscopy investigation was performed on various reactive mixtures. The spectra at $t = 0, 2, 5$ and 7 h for ${}^{0.58}\text{C}_{\text{SiK}}\text{K}$ and ${}^{0.58}\text{L}_{\text{SiK}}\text{K}$ are shown in Fig. 4 (A, A'). The other spectra are available in the supplementary files. The changes in the FTIR spectra as a function of time were similar in all the reactive mixtures with only differences observed in the intensity of each contribution. For the ${}^{0.58}\text{C}_{\text{SiK}}\text{K}$ reactive mixture (Fig. 4A), the spectra at $t = 0\text{ h}$ displays four contributions at 3400 , 1640 , 978 and 917 cm^{-1} attributed to the $\text{Si}-\text{OH}$, H_2O , $\text{Si}-\text{O}-\text{T}$ (with $\text{T} = \text{Al}, \text{Si}$) and $\text{Si}-\text{O}-\text{Ca}$ bonds, respectively, [36,37,38]. All the assignments from the FTIR spectroscopy study are found in Table 2. As the reaction progressed, several changes were noted such as (i) the diminution of the bands at 3400 and 1640 cm^{-1} , thus revealing the polycondensation reaction, and (ii) the increase of the bands at 1420 et 1390 , assigned to the CO_3^{2-} species of K_2CO_3 and CaCO_3 , respectively, [39]. The formation of the

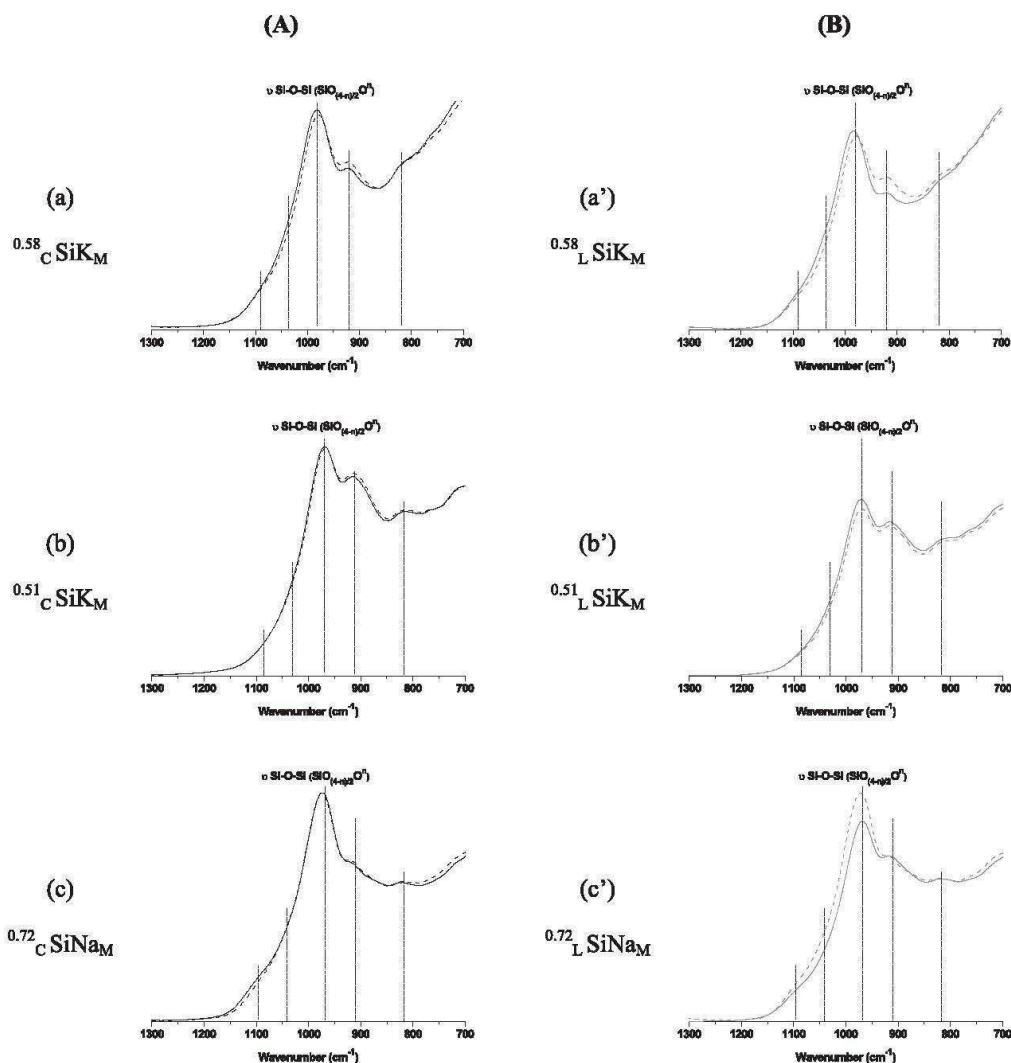


Fig. 2. FTIR spectra of the (A) the commercial solution (black) and (B) lab prepared one (grey) alkaline silicate solutions (for a,a' : b,b' - M = K, -M = Na and for c,c' : -M = Na, -M = K).

carbonate species was also probably due to the non-reactive potassium cations, which can react with the CO_2 of the ambient air. Moreover, a shift in the Si-O-M band was observed and increased with time from 978 to 935 cm^{-1} (for $t = 0$ and 7 h , respectively). Here, this shift highlights the dissolution of the reactive phases of the aluminosilicate materials, thus revealing the substitution of Si-O-Si by the Si-O-Al bond [41]. Lastly, it was observed that the Si-O-Ca band intensity increased with time, suggesting a reaction between the free Si and the calcium from the aluminosilicate source. The use of the $^{0.58}\text{SiK}_M$ lab-prepared silicate solution (Fig. 4A') in the reactive mixture led to a similar evolution in the spectra with time with a similar Si-O-M position shift. However, the diminution of the contributions attributed to the OH vibrations of water (at 3400 and 1640 cm^{-1}) was more significant. In addition, after 7 h , the contribution of the carbonate species increased significantly, as well as that due to the Si-O-Ca formation. Finally, a slight increase of a vibration band located at 3785 cm^{-1} appeared, which is characteristic of the Ca(OH)_2 . According to the siliceous

species in the silicate solutions, the polycondensation reaction outcome was different for the various mixtures based on the commercial and lab-prepared solutions and for the Si-O-Ca formation.

To evidence the role played by the various alkaline solutions, the shift of the Si-O-M position band and the intensity ratio of the Si-O-Ca band over the OH band for all reactive mixtures are plotted in Fig. 5 (A, B - a, b, c). Similar curves for the shift value were observed with a decreasing trend (reasonably rapid) until an asymptotic value of the Si-O-T position band was reached, which is characteristic of the substitution of Si-O-Si bonds by Si-O-Al bonds.

At $t = 0 \text{ min}$, the $^{0.58}\text{SiK}_M$ reactive mixture (Fig. 5A-a) displayed an initial band at 975 cm^{-1} , which shifted rapidly toward lower wavenumbers until reaching 935 cm^{-1} after 450 min . In contrast, the $^{0.58}\text{SiK}_{Na}$ mixed alkali cation reactive mixture exhibited a lower and slower decrease at 450 min (from 979 to 955 cm^{-1}). The evolution of the Si-O-M position in the pure and mixed alkali cation lab-prepared solutions of $^{0.58}\text{SiK}_M$ and $^{0.58}\text{SiK}_{Na}$, respectively, was, on the contrary,

J. Peyne et al.

Journal of Non-Crystalline Solids xxx (xxxx) xxx-xxxx

Table 2
Main vibration bands observed in FTIR and RAMAN spectroscopy for raw materials and mixtures analysis.

Contribution	Position (cm ⁻¹)	References
M-O (-M ⁺ O ⁻) (network modifiers)	350-360 (R)	[33]
δ[R _{sand more}]	400-490 (R)	[33]
D ₁ (δ[R ₄])	453-550 (R)	[29]
ν ₂ (Si-O-Si) C _{5,6,7}	515-535 (R)	[31]
D ₂ (δ[R ₂])	587-606 (R)	[30]
ν ₂ (Si-O) Monomers	639-649 (R)	[33]
ν Si-O-Si (TO-LO)	650-850 (R)	[32]
ν Si-O-Si (Quartz)	797-777 (IR)	[35]
ν ₂ Si-O-Si (Q ⁰)	800-850 (R)	[32]
ν ₂ Si-O-Si (Q ¹)	850-900 (R)	[33]
ν Si-O-Ca	920-910 (IR)	[36]
ν ₂ Si-O-Si (Q ^{2C})	900-950 (R)	[29]
ν ₂ Si-O-Si (Q ²)	950-1000 (R)	[29]
	1099 (IR)	
ν Si-O-M (M = Si, Al)	980-940 (IR)	[34]
ν ₂ Si-O-Si (Q ^{3C})	1000-1050 (R)	[31]
ν ₂ Si-O-Si (Q ³)	1050-1100 (R)	[31]
	1011-1014 (IR)	
ν ₂ Si-O-Si (Q ⁴)	1154 (IR)	[26]
ν Si-O-Si	1165 (IR)	[36]
ν CO ₃ ²⁻	1410 (IR)	[37]
δ H ₂ O	1643 (IR)	[35]
ν H ₂ O	3300 (IR)	[35]

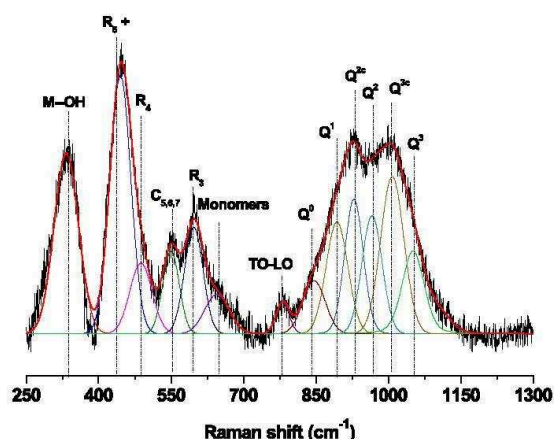


Fig. 3. Example of the RAMAN spectra deconvolution for ^{0.72}SiNa_{Na} commercial solution.

totally different (Fig. 5A-a). The initial wavenumber at $t = 0$ was at a higher position (987 and 981 cm⁻¹, respectively). Then, until 150 min, the Si-O-T band position decreased (to 960 and 955 cm⁻¹, respectively). Then, a subsequent shift toward a higher wavenumber was observed until 450 min (975 cm⁻¹) for the ^{0.58}SiK_K reactive mixture, while a plateau was reached for the ^{0.58}SiK_{Na} mixture. For the ^{0.51}SiK_K and ^{0.51}SiK_{Na} reactive mixtures (Fig. 5A-b), the same trend was observed for both mixtures; however, ^{0.51}SiK_{Na} had a lower total shift value than that of the ^{0.58}SiK_K reactive mixture. The use of the lab-prepared solutions (^{0.51}SiK_K and ^{0.51}SiK_{Na}) induced the same behavior for the Si-O-T shift with, nonetheless, a slightly higher effect with the addition of sodium into the potassium lab-prepared solutions.

Finally, for the ^{0.72}SiNa_{Na} and ^{0.72}SiNa_K sodium silicate solutions (Fig. 5A-c), the same observations were noted. Nonetheless, it appears that the Si-O-M shift was less rapid and significant for the sodium solution, as indicated by a lower slope value.

The evolution of the intensity ratio of the Si-O-Ca band over the OH band was similar regardless of the reactive mixture (Fig. 5B). Indeed, an

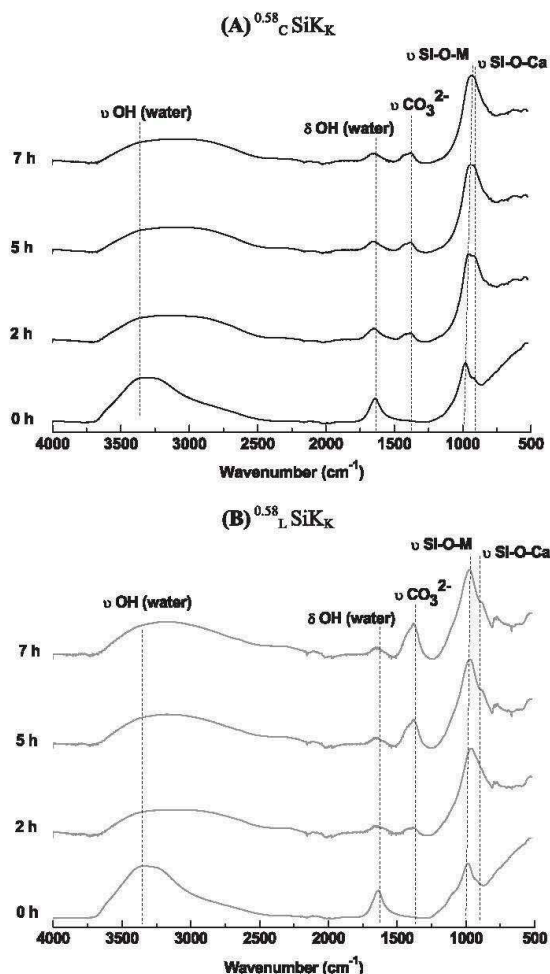


Fig. 4. Example of FTIR spectra in function of time for geonaterials mixtures made from a (A) ^{0.58}SiK_K commercial silicate solution and (B) ^{0.58}SiK_L laboratory prepared solution.

increasing trend that was reasonably significant and rapid during the reaction time indicated the formation of Si-O-Ca phases during the polycondensation reaction.

For the pure potassium alkali cation commercial solution (^{0.58}SiK_K) (Fig. 5B-a), a rapid increase of the $I_{Si-O-Ca}/I_{OH}$ ratio between $t = 0$ and 125 min was observed (from 2 to 6), and then, a slower increase was noted until 450 min (until a ratio of 7.5), as indicated by a lower slope value. The addition of sodium cations (^{0.58}SiK_{Na} - Fig. 5B-a) was responsible for the change in the behavior of the $I_{Si-O-Ca}/I_{OH}$ ratio evolution, where the increase was slower and lower (from 2 to 4.5 in 450 min). After 200 min, a slow decrease of this ratio was observed, which can be attributed to the presence of a siliceous gel appearing during the consolidation process.

The same observations were finally noted for the ^{0.51}SiK_K and ^{0.51}SiK_{Na} reactive mixtures (Fig. 5B-b, c), where the introduction of sodium led to a diminution of the Si-O-Ca formation. Nonetheless, for both reactive mixtures, the evolution of the $I_{Si-O-Ca}/I_{OH}$ ratio was less significant at 450 min than at previous times. Finally, a difference was observed between the ^{0.72}SiNa_{Na} and ^{0.72}SiNa_K reactive mixtures

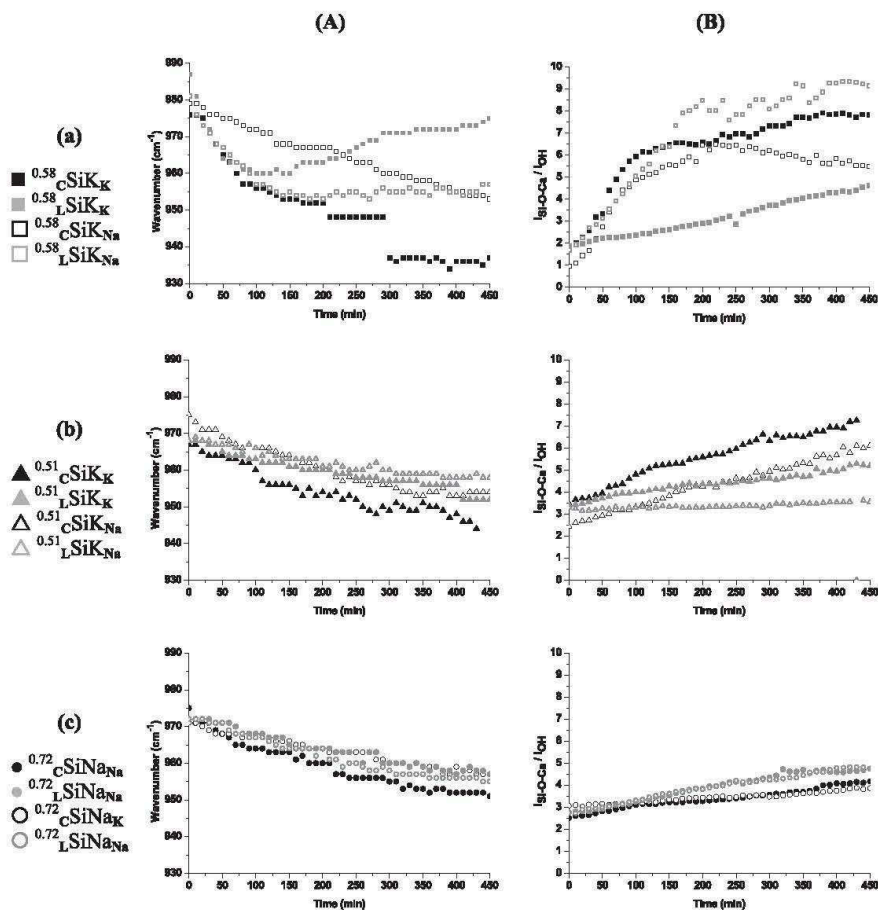


Fig. 5. (A) Si-O-M position band and (B) intensity ratio between Si-O-Ca and OH water bonds evaluated from FTIR spectroscopy for reactive mixture based on (a) $^{0.58}\text{SiK}_M$, (b) $^{0.51}\text{SiK}_M$ and (c) $^{0.72}\text{SiNa}_M$ silicate solutions with (b = C or L, M = Na or K).

because there was no increase in the $I_{\text{Si-O-Ca}}/I_{\text{OH}}$ ratio as a function of time.

3.3. Thermal and mechanical properties evaluation

All the synthesized samples left at room temperature for 28 days were subject to thermal analyses with a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ up to 1000°C . Only the results for $^{0.58}\text{C/LSiNa}_M$ and $^{0.72}\text{C/LSiNa}_M$ are presented in Fig. 6 (A, B). The other analysis results can be found in the supplementary files. For all the samples, the thermal behavior was similar, with two main weight losses between 30 and 125°C and 125 – 250°C , which are attributed to the free water content and the adsorbed water in the small pores or in surface hydroxyl groups, respectively. The total weight loss values were different according to the initial reactive mixture. For each mixture, the use of the laboratory silicate solutions ($^{0.58}\text{LSiNa}_M$ and $^{0.72}\text{LSiNa}_M$) induced a slightly higher total weight loss value than that of the geomaterials based on the commercial silicate solutions ($^{0.58}\text{CSiNa}_M$ and $^{0.72}\text{CSiNa}_M$ – 35 to 40% and 20 to 23%, respectively). The $^{0.58}\text{C/LSiNa}_M$ samples exhibited higher total weight loss than the $^{0.72}\text{C/LSiNa}_M$ samples due to the higher initial water content of the silicate solutions used. However, some differences were observed between the weight loss values between 600 and 800°C for $^{0.58}\text{CSiNa}_M$ only (Fig. 7B), attributed to the formation of carbonate

species, similar to a previous study [40] and in agreement with the FTIR analysis (Fig. 4). In addition, for the commercial sodium silicate solution $^{0.72}\text{CSiNa}_M$, a weight loss between 200 and 400°C was observed and may have been due to the formation of zeolites species [41], which is in agreement with the literature observations for sodium based geopolymer materials.

The differences observed for the polycondensation reaction and the reaction with calcium can affect the final properties of the geomaterial samples. To observe these effects, the mechanical properties were evaluated by a compressive test on samples left at room temperature for twenty-eight days. Indeed, the compressive strength values for samples aged for seven days could not be measured due to the non-consolidation of most of the samples. The mechanical behaviors of only $^{0.72}\text{C/LSiNa}_M$ and $^{0.58}\text{C/LSiNa}_M$ are reported in Fig. 7 (A, B). The mechanical behavior of the other synthesized samples can be found in the supplementary files. Regardless of the type of alkali cation used and the preparation process of the silicate solutions, the mechanical properties of the geomaterial samples were low and did not exceed 5 MPa . All the materials tested exhibited a plastic deformation. The samples made from the lab-prepared silicate solution exhibited similar compressive strength values and similar behaviors as compared to the ones prepared with a commercial solution. However, the mechanical behavior is slightly different since the maximal compressive strength value is

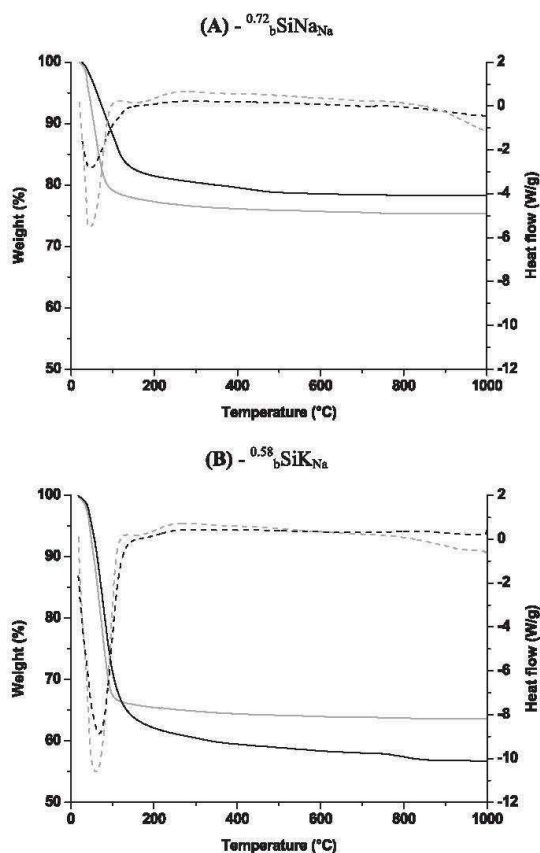


Fig. 6. Thermal curves (weight loss (—) and heat flow (---)) of consolidated samples made from a commercial silicate solutions (■ b = C) and a lab prepared solution (□, b = L) for (A) ${}^{0.72}{}_{b}\text{SiNa}_{\text{Na}}$ and (B) ${}^{0.58}{}_{b}\text{SiK}_{\text{Na}}$ samples.

obtained for a various strain. Indeed, in both the pure and mixed alkali silicate solutions, the highest compressive strength values were obtained with a lower strain in the case of the lab-prepared silicate solutions. In addition, the highest compressive strength values were observed for ${}^{0.72}{}_{C/L}\text{SiNa}_{\text{Na}}$ while the lowest values were reported for ${}^{0.58}{}_{b}\text{SiK}_{\text{Na}}$ (4.5 and 2.5 MPa, respectively). These observations are in agreement with the thermal analysis (Fig. 6 A, B). Indeed, the weakest compressive strength values were observed for samples with the highest weight loss values. This is in agreement with the observations made by Gharzouni et al. [42], where the authors clearly demonstrated that the compressive strength depended on the amount of water trapped in the structure. The higher the water content, the lower the compressive strength values.

The mechanical properties were not influenced by the preparation method of the silicate solutions, but they were dependent on the physical and chemical features (such as the water content) of the silicate solutions.

4. Discussion

To corroborate the physical and chemical features of the silicate solutions and the polycondensation reactions, the Si-O-M slope values (revised by the solid/liquid ratio of the reactive mixtures) are plotted as a function of the M—O⁻ siliceous species content in the silicate

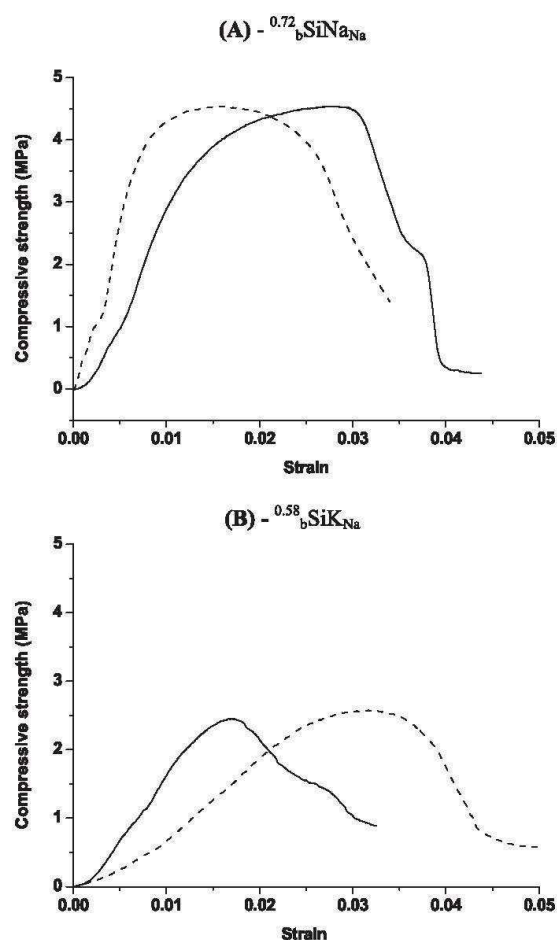


Fig. 7. Values of compressive strength in function of strain for samples made from a commercial silicate solutions (■ b = C) and a lab prepared solution (□, b = L) for (A) ${}^{0.72}{}_{b}\text{SiNa}_{\text{Na}}$ and (B) ${}^{0.58}{}_{b}\text{SiK}_{\text{Na}}$ samples.

solutions, determined by Raman spectroscopy, in Fig. 8. The Si-O-M slope value was calculated from the in situ FTIR by the Si-O-M shift between 0 and 100 min over the time (100 min). The M—O⁻ species interacted with the aluminosilicate species. The two similar trends observed are due to the pure cation silicate solutions (containing K^+ or Na^+) and to the mixed alkali cation silicate solutions (K^+ and Na^+). For 10% M—O⁻ content, the Si-O-M slopes values were constant at $-0.04 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ for mixed silicate solutions while in presence of pure silicate solutions; the diminution in the slope value was more significant in relation to the stability of the mixture. In both cases, the increase of the M—O⁻ species content led to a decrease in the Si-O-M slope values, suggesting the formation of stable species. In effect, considering the low slope values, the deduced shift is characteristic of a network based on one single composition [42]. For a M—O⁻ species content lower than 10%, the formation of metastable species seemed to be favored due to the presence of a diluted pure alkali mixture in relation with the high amount of water (${}^{0.58}{}_{C/L}\text{SiK}_{\text{Na}}$, see Table 3). In this solution, the increase of the M—O⁻ species in relation with the decrease of the water content induced a decrease in the slope value, leading to a single network. Nevertheless, this behavior was modified by the presence of the Na^+ or K^+ cations added to each solution.

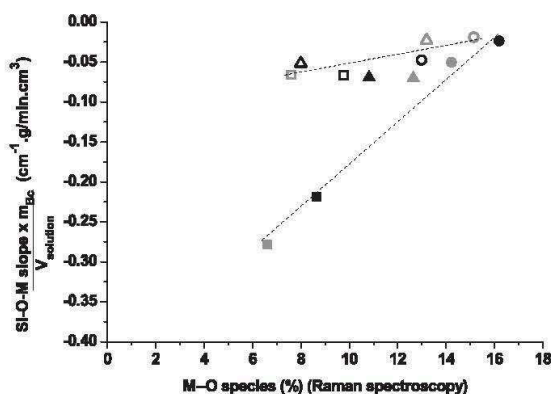


Fig. 8. Slope values of the Si-O-M position (revised by the ratio between the volume of the silicate solution and the aluminosilicate Bc mass) as a function of the M-O species amount (Raman spectroscopy) for various mixtures ${}^b\text{SiM}_M$ (full points: pure alkali cation, empty points: mixed alkali cations, \blacksquare commercial and \blacksquare lab prepared solutions) with \blacksquare ${}^{0.58}\text{L}\text{SiK}_K$; \blacktriangle ${}^{0.51}\text{L}\text{SiK}_M$ and \bullet ${}^{0.72}\text{L}\text{SiNa}_M$.

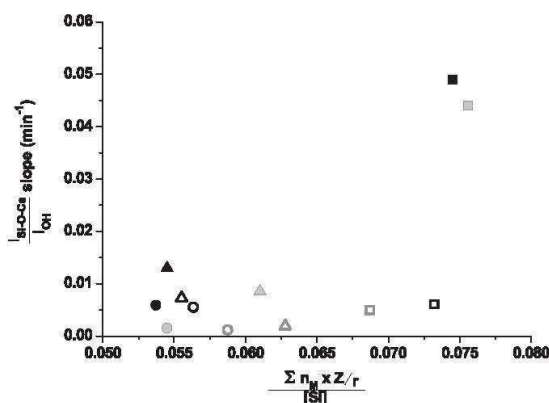


Fig. 9. Slope value of the intensity ratio $I_{\text{Si-O-Ca}}/I_{\text{OH}}$ evolution as a function the M molar number ($M = \text{Na}, \text{K}, \text{Ca}$) revised by the ionic charge/radius ratio and the $[\text{Si}]$ molar concentration of the solution for various mixtures ${}^b\text{SiM}_M$ (full points: pure alkali cation, empty points: mixed alkali cations, \blacksquare commercial and \blacksquare lab prepared solutions) with \blacksquare ${}^{0.58}\text{L}\text{SiK}_K$; \blacktriangle ${}^{0.51}\text{L}\text{SiK}_M$ and \bullet ${}^{0.72}\text{L}\text{SiNa}_M$.

To clearly evaluate the global alkali cation (Na^+ , K^+) and alkali earth cation (Ca^{2+}) effect from both the silicate solutions and the aluminosilicate source, respectively, the various slope values of the evolution of the $I_{\text{Si-O-Ca}}/I_{\text{OH}}$ ratio are plotted as a function of the polarization power of the cations (as revised by the Si molar concentration) in Fig. 9. In agreement with the Si-O-M slope value determination, the Si-O-Ca slope value is defined by the ratio of $\Delta(I_{\text{Si-O-Ca}}/I_{\text{OH}})$ between 0 and 100 min over the time (100 min).

This graph helps toward understanding the effect of the counterbalancing charge cations in the aluminosilicate negative network. As previously observed, two behaviors were notable and linked to the silicate solution type. Whatever the commercial silicate solution, the cation polarization power induced a change in the $I_{\text{Si-O-Ca}}/I_{\text{OH}}$ slope value. For the geopolymer reactive mixtures made from the potassium silicate solutions (${}^{0.58}\text{L}\text{SiK}_K$), the Si-O-Ca slope value was high (0.049 cm^{-1}), whereas the Na^+ cation addition in this solution, with less polarization power [43], induced a diminution in the slope value to 0.006 cm^{-1} . This observation was also noted for the ${}^{0.51}\text{L}\text{SiK}_K$ and ${}^{0.51}\text{L}\text{SiK}_{\text{Na}}$ mixtures with slope values of 0.0013 and 0.007 cm^{-1} , respectively. This behavior was also correlated to the siliceous species in the silicate solutions. Indeed, with the introduction of different alkali cations in the initial silicate solutions, the size of the condensed species increased (see Table 3). For example, in the ${}^{0.58}\text{L}\text{SiK}_K$ and ${}^{0.58}\text{L}\text{SiK}_{\text{Na}}$ silicate solutions, the R_3 species increased (5.86 and 7.46%, respec-

tively), and the R_5 species increased to 27.4 and 33.5%, respectively. This phenomenon was observed to a lesser degree for the laboratory prepared silicate solutions. For comparison, the R^3 species contents in the ${}^{0.58}\text{L}\text{SiK}_K$ and ${}^{0.58}\text{L}\text{SiK}_{\text{Na}}$ mixtures were quasi similar (7.09 and 6.7%, respectively), while only a weak R_5 species content increase was noted (23.6 and 24.9%, respectively). This is essentially due to the amorphous silica added during the laboratory silicate solutions preparation, which initially contains more depolymerized species [28]. Thus, it was demonstrated that because the siliceous species are more polarizable for pure silicate solutions, various compounds could be formed. This as indicated by the increase of the $I_{\text{Si-O-Ca}}/I_{\text{OH}}$ slope values. In contrast, for the mixed silicate solutions, the bigger siliceous species are more important and are less polarizable. These species are more likely to interact with the cations with a higher polarizing power such as Na^+ and Ca^{2+} (the polarizing power of the cations $\text{K}^+ < \text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+}$ from [44]). The hypothesis to form N-A-S-H and C-A-S-H was eventually studied, but according to the literature the low Ca content of the aluminosilicate source does not enable these gels formation [45,46]. Moreover, supplementary XRD analysis (not presented here) did not exhibit a C-A-S-H and/or N-A-S-H gel. Thus, this hypothesis was rejected. Regarding the various polarization effects between the lab and commercial solutions and the various predominant siliceous species, the polycondensation reaction could be modified, including the residual water content in the synthesized material.

Table 3
Decomposition of Raman spectra of the commercial and lab prepared silicate solutions.

Silica species (% area ± 1 %)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Commercial silicate						Lab prepared silicate					
		${}^{0.58}\text{L}\text{SiK}_K$	${}^{0.58}\text{L}\text{SiK}_{\text{Na}}$	${}^{0.51}\text{L}\text{SiK}_K$	${}^{0.51}\text{L}\text{SiK}_{\text{Na}}$	${}^{0.72}\text{L}\text{SiNa}_{\text{Na}}$	${}^{0.72}\text{L}\text{SiNa}_K$	${}^{0.58}\text{L}\text{SiK}_K$	${}^{0.58}\text{L}\text{SiK}_{\text{Na}}$	${}^{0.51}\text{L}\text{SiK}_K$	${}^{0.51}\text{L}\text{SiK}_{\text{Na}}$	${}^{0.72}\text{L}\text{SiNa}_{\text{Na}}$	${}^{0.72}\text{L}\text{SiNa}_K$
M-O network modifiers	350–360	8.63	9.77	10.81	7.99	13.19	12.98	6.59	7.60	12.64	13.19	14.22	15.14
$\delta[\text{R}_{\text{Sand more}}]$	400–490	27.43	33.35	24.84	18.68	24.23	25.44	23.62	24.93	23.02	23.16	17.78	17.40
D_1 ($\delta[\text{R}_4]$)	453–550	4.99	8.08	6.65	5.06	5.27	6.12	8.42	9.52	7.32	7.37	4.69	4.53
ν_6 (Si-O-Si) $\text{C}_{5,6,7}$	515–535	7.06	9.45	4.30	4.73	3.81	4.23	7.52	7.88	7.32	6.69	4.60	5.90
D_2 ($\delta[\text{R}_3]$)	587–606	5.85	7.46	5.05	8.19	3.66	5.94	7.09	6.7	4.88	4.45	5.90	6.50
ν_6 (Si-O) Monomers	639–649	2.8	4.37	2.91	2.40	3.10	2.01	2.93	3.86	3.60	3.50	3.21	2.45
ν Si-O-Si (TO-LO)	650–850	5.76	2.65	2.54	5.39	2.69	3.10	0.94	1.05	1.33	1.20	1.09	0.78
ν_2 Si-O-Si (Q^0)	800–850	5.47	3.21	6.32	4.77	4.48	3.51	2.52	2.35	1.30	2.15	3.35	2.21
ν_2 Si-O-Si (Q^1)	850–900	4.39	4.42	5.26	3.86	2.64	6.11	5.61	5.78	6.05	6.20	7.23	5.75
ν_2 Si-O-Si ($\text{Q}^{2\text{C}}$)	900–950	9.02	5.95	11.04	17.06	17.50	13.28	7.52	7.48	11.35	10.74	9.95	10.70
ν_2 Si-O-Si (Q^2)	950–1000	11.93	6.29	15.97	14.92	14.17	11.19	7.86	7.03	6.18	6.76	9.12	7.96
ν_2 Si-O-Si ($\text{Q}^{3\text{C}}$)	1000–1050	4.52	2.89	3.34	5.01	2.27	3.96	10.74	7.98	8.95	9.32	11.23	12.84
ν_2 Si-O-Si (Q^3)	1050–1100	2.15	2.11	0.96	1.93	0.00	2.14	8.65	8.40	6.08	5.26	7.63	7.83

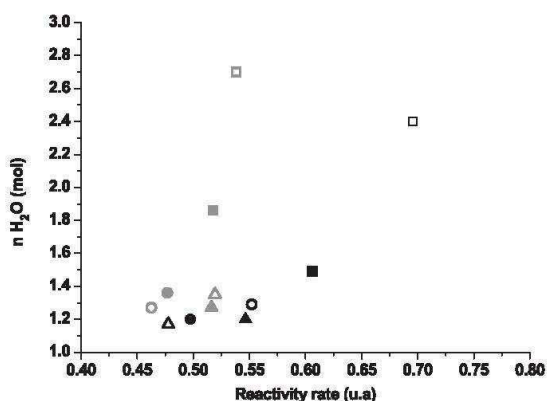


Fig. 10. Number of mol of water loss during thermal treatment in function of a ratio between the amount of reactive species and unreactive species for various mixtures β SiM_M (full points: pure alkali cation, empty points: mixed alkali cations, ■ commercial and □ lab prepared solutions) with ■, □ $^{0.58}_{L/C}$ SiK_M; ▲, △ $^{0.51}_{L/C}$ SiK_M and ●, ○ $^{0.72}_{L/C}$ SiNa_M.

Consequently, in order to supplement these data, the siliceous species reactivity rates of the silicate solutions (determined from Raman spectroscopy, see Table 3), i.e., the reactive species/unreactive species rates were taken into account. The molar amount of water loss determined by the thermal analysis is plotted as a function of this reactivity rate in Fig. 10 for each reactive mixture. Regardless of the method of the silicate solution preparation, the same behavior was observed with an increase of the total water weight loss value with the increase of the siliceous species reactivity rate. The $^{0.58}_{L/C}$ SiK_M and $^{0.58}_{L/C}$ SiK_{Na} reactive mixtures exhibited the highest molar amount of water loss (2.4 and 1.5 mol), while the $^{0.51}_{L/C}$ SiK_M and $^{0.72}_{L/C}$ SiNa_M reactive mixtures presented the lowest values (between 1 and 1.4 mol). For the lab-prepared silicate solutions, the molar amount of water loss was higher due partly to the amorphous silica used during the preparation of the solutions, highlighted by Vidal et al. [28], inducing higher amounts of the Q⁰ species, leading, consequently, to more water in the synthesized samples. Thus, the use of the commercial silicate solutions is favorable since the water weight loss was minimal. Nonetheless, regardless of the silicate solution preparation method, for solutions containing more than 65% of water, the introduction of mixed alkali cations leads to higher water weight loss. Previously, it was highlighted that mixed alkali cations in the solution lead to bigger siliceous species that are less polarizable. This effect could lead to electrostatic repulsion [], which might increase the possibility of sodium interacting with its hydration shell. In this case, the siliceous species may have been in a perpetual exchange in the diluted solution leading, thus, to a significant polycondensation reaction rate with a high water content. Thus, this higher water weight loss means higher energy was available to evacuate the water from the material. In addition, these observations are directly linked to the siliceous species content variation, observed from Raman spectroscopy (Table 2), where R₅, R₄, are Q^{3c} were present in higher amounts. Moreover, these siliceous species are more likely to have trapped water, which is more difficult to eliminate. In contrast, the mixed commercial silicate solutions exhibited more reactive sites, which induced the presence of water that was more likely to be evacuated.

These various data highlight the importance of controlling the siliceous species in the solutions. Their reactivity rates enable the determination of the reactivity area, leading to low water content materials (linked to the polycondensation reaction).

5. Conclusions

This study was conducted to understand the effect of mixed alkali

cation solutions on polycondensation reactions for geomaterials based on a brick clay mixture using various silicate solutions. The silicate solution (lab and commercial prepared) characterization by FTIR and Raman spectroscopy highlighted the presence of similar siliceous species in various amounts, as indicated by an increase of the polycondensed R³ species of the mixed alkali cation silicate solutions. In addition, the lab-prepared solutions (with either pure or mixed alkali cations) exhibited higher R⁵, and R⁴ species contents. Consequently, this variation of the siliceous species modifies (i) the polycondensation reactions and (ii) the Si-O-Ca formation, which favors perturbations toward the final materials.

- The mechanical properties were dependent on the features of the silicate solutions since the polycondensed siliceous species, such as the R⁵, R⁴ and R³ species, were more likely to trap water and then to decrease the mechanical properties.
- An increase of the M—O⁻ species induced a low Si-O-M slope value, thus indicating a single geomaterials network.
- In the case of the pure silicate solutions, the siliceous species were found to be more polarizable and more likely to react with other compounds, such as calcium, to form a Si-O-Ca bond.

Finally, the importance of controlling the siliceous species in the solutions to obtain low water content materials, i.e., with good mechanical properties, was demonstrated.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.05.017>.

References

- [1] M.B. M'Barek Jemai, N. Karoui-Yaakoub, A. Sdiri, I. Ben Salah, R. Azouzi, J. Duplay, Late Cretaceous and Palaeocene clays of the northern Tunisia: potential use for manufacturing clay products, Arab. J. Geosci. (2015) online.
- [2] H.H. Murray, Overview – clay mineral applications, Appl. Clay Sci. 5 (1991) 395–397.
- [3] H.H. Murray, Applied clay mineralogy today and tomorrow, Clay Miner. 34 (1999) 39–49.
- [4] F. Ayari, E. Srasra, Characterization of bentonitic clays and their use as adsorbent, Desalination 185 (2005) 391–397.
- [5] J.C. Bidoung, P. Pliya, P. Meukam, A. Noumowé, T. Beda, Behaviour of clay bricks from scale production units after high temperature exposure, Mater. Struct. (2016).
- [6] B.C. McLellan, R.P. Williams, J. Lay, A. van Riessen, G.D. Corder, Costs and carbon emissions for geopolymer pastes in comparison to ordinary portland cement, J. Clean. Prod. 19 (2011) 1080–1090.
- [7] J. Davidovits, False Values on CO2 Emission for Geopolymer Cement/Concrete Published in Scientific Papers, Technical Paper #24, Geopolymer Institute Library www.geopolymer.org, (2015).
- [8] W.C. Wang, H.Y. Wang, H.C. Tsai, Study on engineering properties of alkali activated ladle furnace slag geopolymer, Constr. Build. Mater. 123 (2016) 800–805.
- [9] J. Davidovits, Geopolymer: Chemistry and Applications, second ed., Institut Géopolymère, St-Quentin, 2008.
- [10] J.L. Provis, Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? Mater. Struct. 47 (2014) 11–25.
- [11] Y.J. Zhang, S. Li, Y.C. Wang, D.L. Xu, Microstructural and strength evolutions of geopolymer composite reinforced by resin exposed to elevated temperature, J. Non-Cryst. Solids 358 (2012) 620–624.
- [12] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Role of metakaolin dehydroxylation in geopolymer synthesis, Powder Technol. 250 (2013) 33–39.
- [13] A. Autef, E. Joussein, A. Poulesquen, G. Gasgnier, S. Pronier, I. Sobrados, J. Sanz, S. Rossignol, Influence of metakaolin purities on potassium geopolymer formulation: the existence of several networks, J. Colloid Interface Sci. 408 (2013) 43–53.
- [14] C. He, B. Osbaeck, E. Makovicky, Pozzolanic reactions of six principal clay minerals: activation, reactivity assessments and technological effects, Cem. Concr. Res. 25 (8) (1995) 1691–1702.
- [15] N. Essaidi, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Feasibility of producing geopolymers from two different Tunisian clays before and after calcination at various temperatures, Appl. Clay Sci. 88–89 (2014) 221–227.
- [16] L. Heller-Kallai, Thermally modified clay minerals, in: F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Eds.), Handbook of Clay Science, Development in Clay Science, Elsevier, Amsterdam, 2006, pp. 289–308.
- [17] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, Geopolymerisation of multiple minerals, Miner. Eng. 15

- (2002) 1131–1139.
- [18] J. Peyne, J. Gautron, J. Doudeau, E. Joussein, S. Rossignol, Feasibility of producing geomaterials binder from a terra cotta brick clay mixture, *Ceram. Int.*, (in revision), 2017.
- [19] J. Peyne, J. Gautron, J. Doudeau, E. Joussein, S. Rossignol, Influence of calcium addition on brick clay based geomaterials: a thermal and FTIR study, *Mater. Struct.*, (in revision) 2017.
- [20] L. Reig, M.M. Tashima, M.V. Borrachero, J. Monzo, C.R. Cheeseman, J. Paya, Properties and microstructure of alkali activated red clay brick waste, *Constr. Build. Mater.* 43 (2013) 98–106.
- [21] M.F. Zawrah, R.A. Gado, N. Feltin, S. Ducourtieux, L. Devoille, Recycling and utilization assessment of waste fired clay bricks (Grog) with granulated blast furnace slag for geopolymer production, *Process. Saf. Environ. Prot.* 103 (2016) 237–251.
- [22] I. Halasz, M. Agarwal, R. Li, N. Miller, What can vibrational spectroscopy tell about the structure of dissolved sodium silicates? *Microporous Mesoporous Mater.* 135 (2010) 74–81.
- [23] P. Steins, Influence des paramètres de formulation sur la texturation et la structuration des géopolymères (Thèse de doctorat), Université de Limoges, 2014.
- [24] S.D. Kinrade, D.L. Pole, Effect of alkali metal cations on the chemistry of aqueous silicate solutions, *Inorg. Chem.* 31 (1992) 4558–4563.
- [25] T. Melkior, S. Yahiaoui, D. Thoby, S. Motellier, V. Barthès, Diffusion coefficients of alkaline cations in Bure mudrock, *Phys. Chem. Earth* 32 (2007) 453–462.
- [26] A.V. McCormick, T. Bell, The solution chemistry of zeolite precursors, *Catal. Rev. Sci. Eng.* (1989) 31–97.
- [27] H. Xu, J.S.J. Van Deventer, G.C. Lukey, Effect of alkali metals on the preferential geopolymerisation of stilbite/kaolinite mixtures, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 3749–3756.
- [28] L. Vidal, E. Joussein, M. Colas, J. Cornette, J. Sanz, I. Sobrados, J.-L. Gelet, J. Absi, Controlling the reactivity of silicate solutions: a FTIR, RAMAN and NMR study, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 503 (2016) 101–109.
- [29] M. Muroya, Correlation between the formation of silica skeleton and Fourier transform reflection infrared absorption spectroscopy spectra, *Colloid Surf., A* 157 (1999) 147–155.
- [30] M.T. Tognonvi, J. Soro, S. Rossignol, Physical-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part 1: effect of cation size, *J. Non-Cryst. Solids* 358 (2012) 81–87.
- [31] C. Le Losq, D.R. Neuville, Effect of the Na/K mixing on the structure and the rheology of tectosilicate silica rich melts, *Chem. Geol.* 346 (2013) 57–71.
- [32] B.O. Mysen, L.W. Finger, D. Virgo, F.A. Seifert, Curve fitting of Raman spectra of silicate glasses, *J. Am. Mineral.* 67 (1982) 686–695.
- [33] B.O. Mysen, G.D. Cody, Solution mechanisms of H₂O in depolymerised peralkaline melts, *Geochim. Cosmochim. Acta* 69 (23) (2005) 5557–5566.
- [34] M. Chlilguat, Etude des propriétés optiques et mécaniques des verres binaires silicatés d'alcalins lourds, Thèse d'université, Université d'Orléans, 2010.
- [35] B. Hehlen, D.R. Neuville, Raman response of network modifier cations in aluminosilicate glasses, *J. Phys. Chem. B* 119 (2015) 4093–4098.
- [36] R.L. Lost, A.M. Vassallo, The deshydroxylation of kaolinite clay minerals using infrared emission spectroscopy, *Clay Clay Miner.* 44 (1996) 636–651.
- [37] I. Ozer, S. Soyler-Uzum, Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios, *Ceram. Int.* 41 (2015) 10192–10198.
- [38] P. Saravanapavan, L.L. Hench, Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis, *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003) 1–13.
- [39] C.K. Huang, P.F. Kerr, Infrared study of the carbonate minerals, *The American mineralogist* 45 (1960).
- [40] E. Ul Haq, S.K. Padmanabhan, A. Licciulli, In situ carbonation of alkali activated fly ash geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 66 (2014) 781–786.
- [41] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.-M. Clacens, S. Aril-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, S. Rossignol, Structural characterization of geomaterials foams – thermal behavior, *J. Non-Cryst. Solids* 357 (21) (2011) 3634–3647.
- [42] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin on geopolymer formation, *Journal of Non Crystalline Solid* 410 (2015) 127–134.
- [43] H. Coker, Polarizability changes on ion hydration, *J. Phys. Chem.* 80 (19) (1976) 2084–2091.
- [44] J. Madejova, M. Janek, P. Komadel, H.-J. Herbert, H.C. Moog, FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinity salt solution systems, *Appl. Clay Sci.* 20 (2002) 255–271.
- [45] I. Garcia-Lodeiro, A. Palomo, A. Fernandez-Jimenez, D.E. Macphee, Compatibility studies between N-A-S-H and C-A-S-H gels. Study in the ternary diagram Na₂O-CaO-SiO₂-H₂O, *Cem. Concr. Res.* 41 (2011) 923–931.
- [46] T. Phoo-Ngernkham, A. Mazegawa, N. Mishima, S. Hatanaka, P. Chindaprasirt, Effects of sodium hydroxide and sodium silicate solutions on compressive and shear bond strengths of FA-GBFS geopolymer, *Constr. Build. Mater.* 91 (2015) 1–8.

Publication 4

J. Payne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol

"Development of low temperature lightweight geopolymer aggregate, from industrial waste, in comparison with high temperature processed aggregates"

Submitted to Journal of Cleaner Production

DEVELOPMENT OF LOW TEMPERATURE LIGHTWEIGHT GEOPOLYMER AGGREGATE, FROM INDUSTRIAL WASTE, IN COMPARISON WITH HIGH TEMPERATURE PROCESSED AGGREGATES

Julie Peyne^{1,3}, Raphaël Serra¹ Emmanuel Joussein², , Jérôme Gautron³, Julie Doudeau⁴, Sylvie Rossignol^{1,*}

¹ Science des Procédés Céramiques et de Traitements de Surface (SPCTS), Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges Cedex, France

² Université de Limoges, GRESE EA 4330, 123 avenue Albert Thomas, 87060 Limoges, France

³ Bouyer Leroux, L'établère, 49280 La Séguinière, France

⁴ Bouyer Leroux Structure, 32 route d'Auch, 31770 Colomiers, France

* Corresponding author: sylvie.rossignol@unilim.fr, tel.: +33 5 87 50 25 64

ABSTRACT

The purpose of this study is the development of new aggregates based on geopolymer formulations in order to replace commercial lightweight aggregates (LWAs), which requires high energy consumption due to its industrial sintering process. Geopolymers are innovative materials which are synthesized at low temperature and which exhibit efficient mechanical and thermal properties. Thus, the feasibility of producing geopolymer aggregates was investigated. Numerous metakaolins and by products of bricks production were applied in a porous geopolymer formulation using sodium silicate solution, and silica fume as pore forming agent. Among 30 compositions, four mixtures exhibit suitable water resistance properties to replace LWAs. Then, these mixtures were investigated by in situ FTIR study. Thermal and mechanical properties of the synthesized samples were also determined by Laser Flash method and compressive test (crushing tests for the aggregates). Next, the microstructure of the porous aggregates was evaluated through image analysis, SEM observations. Finally, various critical environments such as fire and freeze-thaw test were applied on the aggregates. Geopolymer aggregates reveal then thermal properties, density values, water absorption rate and also a crushing behavior similar to the commercial aggregates. They remained constant after a freeze-thaw test and fire test. This work has demonstrated the great potential of geopolymer aggregates to replace LWAs, since they exhibit similar properties.

KEYWORDS

Lightweight aggregates; geopolymer; metakaolin; brick clay; by-product

1. Introduction

Porous spheres are in various industrial applications and can be manufactured through numerous processes. Among them, hydrothermal methods were applied to obtain porous carbon spheres (of 1 μm) as cathode material for lithium ion battery [29]; carbonization and template removal process were also used to form hollow porous carbon spheres for adsorption applications [30]. Besides, the preparation of porous spheres containing wollastonite (0.5 μm) by an electrospray method was also found in the literature [31]. Finally, gelation-solidification method can be used to prepare porous sphere of 1-2 mm for treatment and removal of heavy metals, as Ge and Wan have demonstrated [32]. In applications where greater size porous spheres are needed, porous spheres (called aggregates) are mainly synthesized by a sintering process. These oversized porous spheres are called lightweight aggregates (LWAs).

Over the past decades, the use of LWAs is exponentially increasing, mainly in the building industry since they exhibit outstanding properties [33,34,35] (improving thermal, acoustic and thermohygrometric performances when incorporated in mortar/cement [36]). They also can be used in other applications such as water treatment, hydroponic substrates, and aquaponics [37]. They are numerous types of lightweight aggregates. They can be synthesized from natural raw materials (like vermiculites, shale, and clay [38]) and are manufactured by expanding natural clays at about 1300 $^{\circ}\text{C}$ in rotary kilns. Moreover, lightweight aggregates can also be obtained from natural lightweight materials (like pumice, perlite, volcanic scoria, diatomite, and cinders [39]), which

only require crushing step, until a more or less spherical shape is obtained. Depending on their industrial applications, LWAs exhibit various mechanical, chemical, mechanical properties. Nonetheless, they are all highly porous with a spherical shape with lower density value not exceeding 1200 kg/m^3 [40]. According to their chemical composition, the water absorption of those LWAs after a 24 h water immersion is in the range of 5 – 20 wt% [41] linked to random or non-spherical pores. For example, the more the porosity is interconnected, the higher the water absorption is [42]. The thermal conductivity of the LWAs is only found on the data published by the supplier: a range from 0.1-0.2 $\text{W}/\text{m}^{\cdot}\text{K}^{-1}$ is generally admitted. Besides, due to the geometry of the lightweight aggregates, mechanical tests cannot be performed: basically, this is only the effect of the LWAs on the mechanical properties of the concrete/mortar which is evaluated. Notwithstanding the lack of methods to determine the mechanical behavior, one test was implemented [43] to evaluate the crushing resistance of the aggregates. Hence, the compressive strength values of the expanded clays aggregates are in the range of 3-9 MPa. Due to the firing process, the energy requirement is high. Moreover, in recent years, challenges such as a declining availability of raw materials, the decreasing of energy consumption are to be tackled. Thus, in the past decades, the use of various waste materials in LWAs was investigated. Numerous papers confirm with the use of coal power plant residues (such as fly ash [44]), waste from the water treatment [45], aluminum scrap from the metallurgical industry [46], or waste from the construction and demolition

[47], for the replacement of materials for LWAs.

Despite the numerous studies, the high energy consumption remains a problematic. Thus, the use of environmentally friendly products is essential. A new geopolymer binder, synthesized at low temperature (< 100 °C), has already demonstrated its use in building applications [48]. They are simply the dissolution of an aluminosilicate source (varying from a pure one, as metakaolin [49] from byproduct such as brick clay mixture [53]) by an alkaline silicate solution. From the addition of pore forming agent, it is possible to initiate a porosity rate between [40 – 90 wt%]. Thus, G. Masi et al. [50] have studied various foaming methods for the synthesis of lightweight geopolymers and highlighted a good control of the properties and of the mechanical properties with hydrogen peroxide. Besides, Prud'homme et al. [63,52] also observed the possibility of forming a porosity in the geopolymer matrix with various aluminosilicate sources. This latter point is of a great interest, since the use of by products can be applied in the reactive mixtures. Moreover, some studies have demonstrated the non-durability of metakaolin based geopolymers in water over time [72].

This work aims on studying the development of new lightweight geopolymer aggregates, based on various aluminosilicate sources using sodium silicate solution and silica fume, exhibiting efficient properties. First, a feasibility study was implemented to highlight four formulations based on water resistance properties which would be further analyzed. Then, the influence of silica fume in the reactive mixtures was analyzed

by in situ FTIR spectroscopy. The physic and chemical features of the aggregates were determined and were compared to commercial lightweight expanded clay aggregates properties. Thermal and mechanical analyses were also performed on the geopolymer and commercial aggregates. Finally, the microstructures of the aggregates after a freeze thaw tests were observed through SEM analysis.

2. Materials and methods

2.1. Materials and aggregate preparation

Lightweight geopolymer aggregate were synthesized using a sodium silicate solution (S), a pore forming agent and numerous aluminosilicate source and additives (Table 5).

Table 3. Raw materials features (used for the preparation of the silicate solution and reactive mixture)

Raw materials	Name	Nomenclature	Features
Alkaline silicate solution	Sodium silicate	SN	Si/M = 1,7 SiO ₂ = wt% Na ₂ O = wt% H ₂ O = wt%
	Sodium hydroxide	NaOH	Purity = 95 wt%
Blowing agent	Silica fume	SF	Free Si = 0.7 wt% SiO ₂ = 99.0 wt.% C = 0.3 wt%
Aluminosilicate source	Metakaolin	M1	SiO ₂ = 55.0 Al ₂ O ₃ = 40.0
		M2	SiO ₂ = 55.0 Al ₂ O ₃ = 39.0
		M5	SiO ₂ = 59.9 Al ₂ O ₃ = 35.3
	Kaolin	KI	SiO ₂ = 55 Al ₂ O ₃ = 45
Brick mixture	Pr	SiO ₂ = 65.1 Al ₂ O ₃ = 15.6	
Additives	Dolomie	Dol	Mg/Ca = 1
	Mica muscovite	Mi	Si/Al = 1
	Calcite	Ca	CaCO ₃
	Calcined clay (Chamotte)	Ch	Si/Al = 1

According to previous study [51,52], the porogent agent used is a silica fume¹ (SiO₂: 97 %), an industrial waste from the metallurgy industry, which is characterized by the presence of an amorphous phase, with a nanometer size and a small amount

¹ Ferropem, 517 Avenue de la Boisse, 73025 Chambéry Cedex (France)

of free silicon. In order to compare the influence of the aluminosilicate source and the additives, a similar sodium silicate solution and a similar rate of silica fume were used. Then, in order to increase the durability of the geopolymer foam/aggregate, various metakaolins³ and kaolins³ (M1, M2, M5, KI) were tested such as various additives (calcined clay², calcite¹, mica³, dolomite¹). Moreover, so as to increase the rate of industrial byproduct in the formulation, a brick mixture [53] was also applied in the formulation.

The lightweight geopolymers synthesis is described in Figure 22 (a,b).

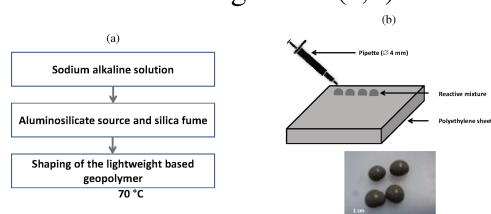


Figure 10. Protocol synthesis of the (a) reactive foam mixture and (b) lightweight based geopolymer (with an example of the synthesized samples)

The foam reactive mixtures were prepared from a sodium commercial silicate solution (where NaOH pellets⁴ was dissolved) and from the addition of simultaneously the silica fume, the aluminosilicate source, and the additives (Figure 1a). In order to ensure the total dissolution of the solid materials, an electrical propeller was used (IKA WERKE – RW16 basic). Depending on the characterization tests, the reactive mixture were then shaped into a cylinder shape, with a polystyrene mold (Ø: 54 mm, h: 70

mm) or into aggregate shape with the use of plastic pipette, as described in Figure 1b. Various size of aggregate could be obtained with this manufacturing process. Nonetheless, aggregates of approximately 0.7 cm were synthesized. To initiate a complete polycondensation reaction, the reactive mixtures after shaping were placed in an oven at 70 °C for 8 h. After 8 h of polycondensation reaction, the synthesized aggregates exhibited a spherical shape. To compare the influence of the addition of silicate fume, some solid geopolymers were synthesized without the addition of the porogene agent. A large number of reactive mixtures were synthesized and plotted in the Si-Al-M ternary (figure). All the formulations are given in the supplementary files.

The used nomenclature is ${}^a\text{S}_{\text{Na}}{}^{0.6}\text{A}_c\text{B}_d$, where S is the alkaline silicate solution; a, refers to the silica fume addition (a=SF in this case); Na indicates the presence of the sodium cation in the solution; 0.6 is the Si-M molar ratio of this solution; A and B indicate the presence of the aluminosilicate materials and the additives and finally, c and d correspond to their weight percentage respectively. For example, the $\text{SF}_{\text{Na}}{}^{0.6}\text{M1}_{3.75}\text{M5}_{3.75}$ sample was synthesized from the sodium alkali solution (with a 0.6 Si-Na molar ratio) and from the dissolution of two metakaolins (M1 and M5) and the silica fume. The $\text{S}_{\text{Na}}{}^{0.6}\text{M1}_{3.75}\text{M5}_{3.75}$ reactive mixture was synthesized from the same amount of metakaolins M1 and M5 without the addition of silica fume.

2.2. Characterization techniques

The resulting ratio between the foam volume at $t = 7$ days and the initial volume of mixture introduced in a cylinder mold is

² Ceradel, ZA du Prouet., 53 Rue de la Filature, 87350 Panazol (France)

³ Imerys Ceramics, 8 rue Soyouz, 87000 Limoges (France)

⁴ Sigma Aldrich, CABOT GmbH, Rheinfelden, Kronenstr.2, D-79618 Theinfelden (Germany)

named the volume expansion and is noted Ev. This volume expansion was measured directly after the 10 h at 70 °C in the oven. The compacted bulk density (ρ_{bulk}) of the aggregates was evaluated by the mass of non-compacted aggregates required to fill the container of a unit volume ($h=70$ mm, $\varnothing=54$ mm) [54], while the apparent density (ρ) of the cylinder foam samples was determined according the mass and the volum of a cylindered sample.

In order to investigate the reactive mixtures and particularly the structural evolution of these mixtures, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in ATR mode was used. The FITR spectra were obtained using a ThermoFischer Scientific Nicolet 380 Infrared spectrometer. The IR spectra were gathered over a range of 400 to 4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . The atmospheric CO_2 contribution was removed with a straight line between 2400 and 2280 cm^{-1} . To monitor the polycondensation, software was used to acquire a sprectrum (integrated from 64 scans) every 10 minutes for 13 hours. For comparison, the spectra were baseline-corrected and normalized [55]. This monitoring during the material formation permits the observation of two phenomena: (i) the silica fume dissolution, as evidenced by the intensity variations of the band at 1110 cm^{-1} , and (ii) the polycondensation reaction, as evidenced by the displacement of the main peak around 980 cm^{-1} .

The microstructure was evaluated using a a Nikon eclipse 50i optical for the cylindered shape for the aggregates and. The pore size distribution was evaluated from the analysis of each cylindered samples, cut at different heights using the ImageJ

software. The mean pore diameter Γ_v [56] was calculated from the Equation 1:

$$\Gamma_v = \frac{\sum_{i=0}^n n_i d_i^4}{\sum_{i=0}^n n_i d_i^3} \text{ (Equation 1)}$$

where d_i = pore diameter for class i , n_i/n = number of pore inside the class i /total number of pores.

The morphology of the aggregates was so determined with SEM analysis (Scanning Electron Microscope (FEI Quanta 450 FED). A piece of aggregate was slightly rubbed down to obtain an optimal surface, and placed on a carbon plate and coated (30 sec) with a Pt-Ag deposit. The acceleration voltage was 10 kV for the secondary electron images.

The water absorption of the aggregates was determined according to the EN 1097-6 standard [57]. The spherical aggregate was weighted before and after a 24 h immersion in deionized water. The various formulations were tested under water environment. The water resistance was evaluated after a 28 day immersion. For the ones which are consistent in shape and with no coloration of the deionsed water, they were further characterized. A 25-cycle freeze thaw test, as used in the brick and tiles industry and described in the NF EN 771-1/CN) [58] was performed on the aggregates which were water resistant. The aggregates are immersed in water for 48 h, and then freeze (-15 °C) for 1 h and then immersed into a 15 °C water for at least 4 h. The fire resistance of those aggregate was characterized by a 500 °C calcination for 1 h, using an electrical kiln.

Thermal properties of the foam samples were determined using the “Laser Flash” method as described by a previous work [59]. Cylindrical samples were synthesized with a thickness of approximately 2 mm. The measurement

was repeated 3 times per samples and the mean value was taken. The mechanical behavior of the samples with and without the silica fume addition was tested with two procedures. The compressive strengths of the samples without the silica fume addition were tested using a LLOYD EZ20 universal testing machine with a crosshead speed of 0.5 mm/min. The compressive tests were performed on ten samples for every composition. The samples were cylindrical in shape with a diameter of 15 mm and a height of approximately 30 mm, and were aged for 7 and 28 days in a closed mold at room temperature. The forces required to crush the spherical aggregates were measured with the same device, by placing the aggregates in a steel spherical mold (Figure 23 a,b)).

A similar volume of aggregates was defined (h= 3 cm and \varnothing = 6cm) to compare the results. The compression speed of the steel piston was 0.5 mm/min. At least, six tests were performed on each composition.

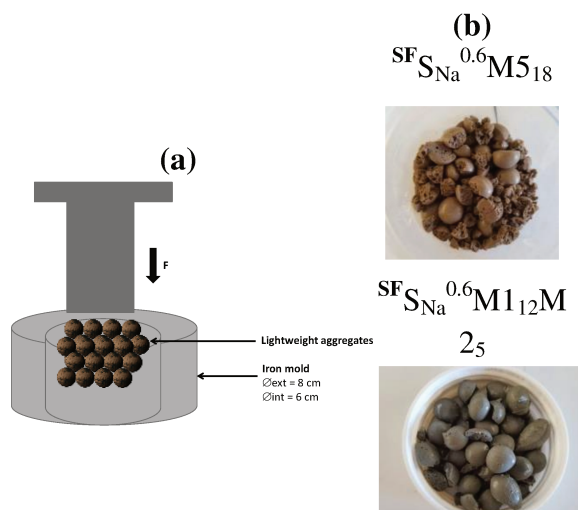


Figure 11. (a) Mechanical crushing test, implemented for the aggregates mechanical evaluation and (b) pictures of the crushed aggregates after a crushing test

3. Results and discussion

3.1. Feasibility study

In order to develop a suitable aggregate formulation for building application, a preliminary feasibility study was performed on 30 compositions gathered in a reduced Si-Al-M ternary diagram (Figure 3), varying the aluminosilicate source and additive contents. The first factor taken into account to characterize the suitability of the aggregate for building application is the water resistance at t=1 day. According to a previous work in the laboratory [60], an aggregate manufactured with no additive and no aluminosilicate source ($SF S_{Na}^{0.6}$) does not exhibit a suitable water resistance and disintegrate almost instantaneously (Composition A - Figure 3A). The use of Ki kaolin was applied into this formulation to reinforce the water resistance. The addition of a KI kaolin ($SF S_{Na}^{0.6} Ki_{13}$) leads to a beginning of the sample dissolution in water (composition B - Figure 24B). This observation highlights here the non-reactive phase of the Ki kaolin, as expected [52]. This aluminosilicate material is not efficiently reactive into alkali solution, thus various metakaolins were applied into the initial formulation in order to increase the water resistance properties.

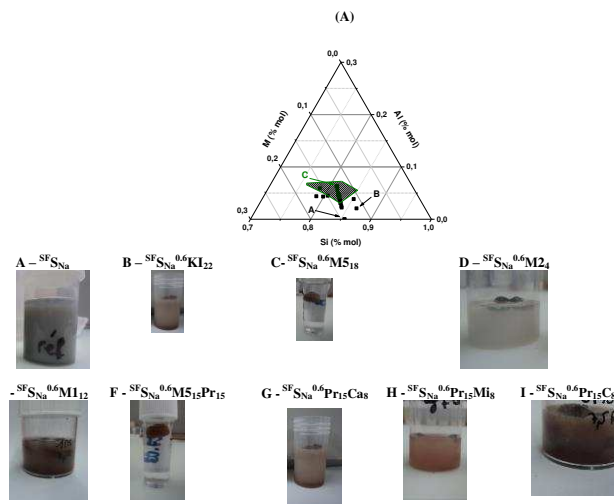


Figure 12. Reactive mixtures positions in the reduced Al-Si-M ternary diagram (■ shaping ■ non shaping viable under a water environment)

The addition of M5 metakaolin was applied (${}^{\text{SF}}\text{S}_{\text{Na}}{}^{0.6}\text{M5}_{18}$ – composition C; Figure 24C). After one day of immersion in water, the aggregates surface is constant and seems unaltered by the water. The amorphous phase of 65 wt% of the M5 metakaolin permits to enhance polycondensation reaction. Other metakaolins, with various reactivity, were studied (${}^{\text{SF}}\text{S}_{\text{Na}}$), like (${}^{\text{SF}}\text{S}_{\text{Na}}\text{M1}_x$ $x=18;12$ or ${}^{\text{SF}}\text{S}_{\text{Na}}\text{M2}_x$ $x=7;4$), or a mix of metakaolins (${}^{\text{SF}}\text{S}_{\text{Na}}{}^{0.6}\text{M1}_9\text{M5}_9$). The ${}^{\text{SF}}\text{S}_{\text{Na}}\text{M2}_4$ (E) and ${}^{\text{SF}}\text{S}_{\text{Na}}\text{M1}_{12}$ (F) samples did not present efficient water resistant. This can be due to a low content of metakaolin limiting the polycondensation reaction [61]. Consequently, another byproduct such as Pr brick mixture was added (${}^{\text{SF}}\text{S}_{\text{Na}}{}^{0.6}\text{M5}_{15}\text{Pr}_{15}$ – D) to greater increase this water resistance. The sample seems to be more resistant to water and is less fragile in relation with minerals content of the Pr mixture, (calcium, quartz), acting as a reinforcement in the samples [53]. For the tested formulations which did not

present any water resistance properties, various additives, used as reinforcement in geopolymer matrix, according to the literature (calcite, mica, calcined clay; composition G,H, and I respectively) [68;72;62], were used to stabilize the aggregates in water. Nonetheless, the disintegration of the samples in water was observed, explained by the additives, which did not initiate any polycondensation reaction in the reactive mixture. To sum up all the investigations on the formulations, it is evidenced here that a higher rate of aluminosilicate sources in the reference mixture (directly corroborated to the higher amount of reactive phases) induces here a better durability in the water environment.

Based on the visual aspect of the aggregates left in water and on the water coloration, two domains can be then distinguished in the reduced ternary diagram (Figure 24A): (i) the compositions which are constant under water environment with no coloration of the water and (ii) the compositions which deteriorated and/or whose the water exhibited a coloration, which is attributed to the sample disintegration. Whatever the aggregates with water resistance properties, the pH values of the water after 1 day in water increased from 7.5 to 12, explaining also the release of silicate alkali species. Due to the water resistance properties, it was possible to determine an area of formulations which were constant under water environment. The feasibility of producing water resistant aggregates at low temperature was then evidenced. In the following study, only four suitable compositions, exhibiting the best visual aspect, with a homogeneous surface, after

a 28 days immersion in water were further investigated.

3.2. Study of the four composition

3.2.1. In situ mixture investigation by FTIR spectroscopy

In order to assess the effect of the silica fume addition and the aluminosilicate sources on the polycondensation reaction, an example of the FTIR spectra at various time ($t= 0; 2; 5$ and 7 h) of the $S_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$ and $SF_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$ reactive mixtures are presented in Figure 25A (a,b).

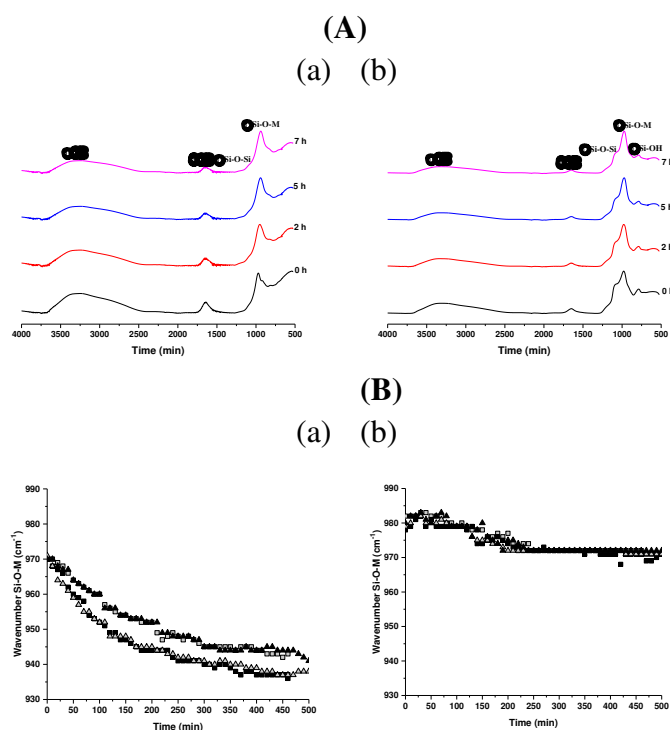


Figure 13. (A) FTIR spectra of (a) $S_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$ and (b) $SF_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$ at various time during formation and (B) shift of the Si-O-M band versus the time at room temperature for (a) $S_{Na}^{0.6}A_cB_d$ and (b) $SF_{Na}^{0.6}A_cB_d$ with $A_cB_d = \blacksquare M5_{18}; \blacksquare Pr_{7.15}M5_{15}; \blacktriangle M1_{12}M2_5$ and $\blacktriangle M1_{12}M5_5$

Regardless of the reactive mixtures without the silica fume addition (Figure 25A a), the same absorption bands and similar behavior within the time were observed.

Indeed, at $t=0$ h, the absorption bands located at 3300 and 1640 cm^{-1} are attributed to the OH groups of the H_2O stretching and bending vibrations respectively [63]. A Si-O-Si stretching vibration band is also located at 970 cm^{-1} . Within the time, two phenomena are observed: (i) the decrease of the H_2O band intensity and a shift toward the lower wavenumber of the Si-O-Si band, and characterized the polycondensation reaction. With the Pr brick powder and M5 metakaolin, the presence of Si-O-Ca band at 920 cm^{-1} is also observed as mentioned by Payne, Gharzouni, and [64]. All the spectra of the reactive mixture with the silica fume addition exhibit the same absorption bands and the same evolution within the time (Figure 3A b), with nonetheless a smaller shift of the Si-O-Si band. Nonetheless, two additional bands are observed at 1118 and 880 cm^{-1} and are assigned to Si-O-Si bond in the asymmetric stretching mode (ν_{AS} Si-O-Si; Q^4) due to the presence of silica fume and to Si-OH bond respectively [65]. A decrease of these two bands is notable within the foam formation, which is due to the dissolution of the raw materials.

To compare all these mixture, the Si-O-M shift toward lower wavenumber for the mixtures without and with the silica fume addition, was plotted in Figure 25B (a,b) respectively. The reactive mixtures without the addition of silica fume exhibit the same decreasing trend until an asymptotic value for each mixture (Figure 25B a). A weak difference between the final Si-O-M band position and the polycondensation reaction kinetic is observed and is not significantly important to discriminate various phenomena. The low reactivity of the aluminosilicate sources used in these

formulations (high rate of M5 or M1 metakaolin and/or Pr brick mixture) induces that the polycondensation reaction is governed by the silicate solution [Gharzouni]. The addition of silica fume in these reactive mixtures induces a change in the Si-O-M position band within the time (Figure 4Bb). Nonetheless, regarding of the aluminosilicate sources used, a same trend is observed with a slight shift toward higher wavenumber from t=0 to 30 min (978 to 983 cm^{-1} respectively), and then a decrease of the Si-O-M wavenumber (toward a 970 cm^{-1} position) until t= 450 min. These observations are in accordance with the work of E. Prud'homme et al [63], which highlight the role played by the silica fume inducing the dissolution of the silica fume and then the polycondensation reaction. Even, the silica fume addition clearly reduces the polycondensation reaction, these porous compounds display various Si-O-Al networks.

3.2.2. Physical and chemical characteristics

The physic and chemical features of the cylindered samples are reported in Table 6.

For comparison, the density of the synthesized samples without the silica fume is also reported in brackets. All the foam cylinder samples exhibit a density value in the range of [0.44 - 0.59] g/cm^3 , lower than formulations without the silica fume addition [63]. The highest value was obtained for the $\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M5}_{15}\text{Pr}_{15}$ lightweight sample, while the lowest one was reached for the $\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M1}_9\text{M5}_9$ sample. The three samples synthesized with only metakaolin show similar low density values, in accordance to the metakaolin features [55]. The highest value for the $\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M5}_{15}\text{Pr}_{15}$ can be either explained by the highest rate of solid





materials containing quartz and clay based on low reactive phase's content (Pr brick). These obtained values are in agreement with the European Standard of the Lightweight which states the normalized aggregates density values [66]. These observations were also constant for the formulations without the silica fume addition.

The study of the volume expansion can help in the understanding of the pore distribution in the matrix. In the $\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M5}_{18}$ geopolymer aggregates, with a volume expansion of 2.48, the low initial viscosity value ($2.7 \cdot 10^5$ Pa.s) enables the formation and the coalescence of gas bubbles with a mean pore size of 1.42 μm . The Pr addition ($\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M5}_{15}\text{Pr}_{15}$) significantly increases this initial viscosity value to $5.95 \cdot 10^5$ Pa.s, restraining consequently the gas bubbles formation, explaining thus the weak value of expansion volume. The higher value of mean pore diameter (1.13 μm) is explained by the longer setting time (verified by a viscosity study within time). The M1 metakaolin addition ($\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M1}_9\text{M5}_9$) induces low initial viscosity value, conducting to a high expansion volume (2.30) and a polycondensation reaction which is slightly higher and instantaneous, (see Figure 4B), hardening then the samples, inhibiting finally the coalescence of the gas bubble (low value of mean pore diameter; 0.99 μm). The M2 metakaolin addition ($\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M1}_{12}\text{M2}_5$) exhibits similar properties of mean pore diameter and volume expansion values. Nonetheless, the higher value of initial viscosity is here explained by the M2 metakaolin feature (higher reactivity and higher wettability value), inducing a more exothermic

reaction, leading to a quicker polycondensation reaction.

Regardless of the reactive mixtures based on M1, M2, and M5 metakaolins, a thermal conductivity value of 0.14 and 0.15 is obtained. Regarding the metakaolin reactivity, for a similar weight percentage of metakaolin in the mixture, the thermal conductivity value is closed. Only the $S_{Na}^{SF}M5_{15}Pr_{15}$ reactive mixture exhibits an increase to 0.21 W/(m.K) which is due to an important amount of non-reactive aluminum in the Pr clay, applied in this mixture. Indeed, in the literature, the negative effect of Al on the thermal conductivity was already highlighted. Moreover, this high value corroborate with a high mean pore diameter, and a low volume expansion. Finally, these values are common in geopolymer foams with this pore size distribution [67].

Table 4. Physic and chemical features of the synthesized samples (in grey, density of the samples without the pore forming agent)

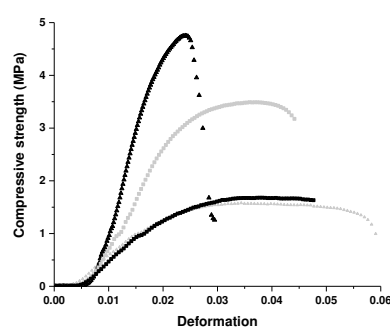
Samples initial reactive mixture icosity 10^5 (Pa.s)	Pictures	ρ (g/cm ³)	E_v ($\pm 7\%$)	Γ_v ($\pm 5\%$) (mm)	Thermal conductivity λ (W/(m.K))	Compressive strength σ (MPa)
$S_{Na}^{0.6}M5_{18}$ (2.77)		0.47 (1.68)	2.48	1.42	0.15	1
$S_{Na}^{0.6}Pr_{15}M5_{15}$ (5.75)		0.59 (1.85)	2.06	1.13	0.21	4
$S_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$ (3.07)		0.44 (1.69)	2.30	0.99	0.14	2
$S_{Na}^{0.6}M1_2M2_5$ (5.36)		0.49 (1.67)	2.59	0.99	0.15	5

3.3. Mechanical behavior

The variation of the mechanical behavior of the synthesized samples without the silica fume addition and the lightweight aggregate is presented in Figure 26 (a,b). Regardless of the

synthesized samples $S_{Na}^{0.6}A_cB_d$, the maximal compressive strength values are low and do not exceed 6 MPa (Figure 5a). Two mechanical behaviors are observed: (i) an elastically regime is observed for the $S_{Na}^{0.6}M5_{18}$ and $S_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$ reactive mixtures, with a lowest compressive strength value (1 MPa) and (ii) a behavior which is closer to a brittle case for the $S_{Na}^{SF}M5_{15}Pr_{15}$ and $S_{Na}^{0.6}M1_2M2_5$ samples (3.5 and 5 MPa respectively).

(a)



(b)

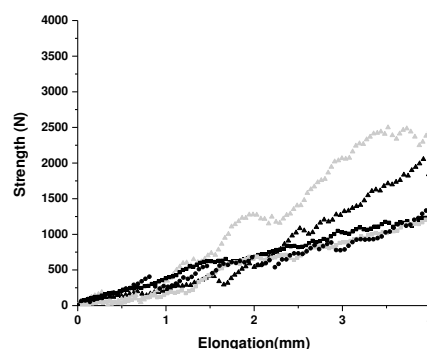


Figure 14. Mechanical behavior for the various samples synthesized (a) without the porogene agent ($a=\emptyset$) and (b) with silica fume (lightweight aggregates) ($a=SF$) for $S_{Na}^{0.6}A_cB_d$ with $A_cB_d = \blacksquare M5_{18}$; $\blacksquare Pr_{7.15}M5_{15}$; $\blacktriangle M1_2M2_5$ and $\blacktriangle M1_2M5_5$

For the $S_{Na}^{0.6}M5_{18}$ sample, the workability of the samples is due to a low metakaolinite phase content of the M5

metakaolin, involving a weak binder phase's content as observed in the FTIR results (Figure 4a). The Pr brick clay addition acts as reinforcement in this mixture, and induces an increase in the compressive strength value. As previously observed, the substitution of M1 metakaolin by a M5 one ($S_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$) does not affect either the mechanical behavior or the maximal compressive strength value since the aluminosilicate source content is very low in comparison of a classical geopolymer content [55]. In contrast, for a low addition of a higher reactive metakaolin, this value increases ($S_{Na}^{0.6}M1_{12}M2_5$), underlining the content of a reactive mixture as in geopolymer material one [68]. This increase and this change of behavior might be attributed to a better dissolution of the metakaolin species leading to a higher oligomer formation, increasing directly the mechanical properties [69]. In general, the microstructure of the synthesized samples brings low mechanical resistance, due mainly to a low amount of aluminosilicate source.

The addition of silica fume does not enable a similar test, thus a non-normalized crushed test was performed and the results are presented in Figure 26b. A similar trend is observed for the geopolymer aggregates and commercial ones. Indeed, an increase in the force value is noted when the elongation increase. A slightly greater increase is notable for the aggregates $S_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$ and $S_{Na}^{0.6}M1_{12}M2_5$. Moreover, this observation is also linked to the less damaged aggregates after the mechanical test. In comparison, the aggregates $S_{Na}^{0.6}M5_{15}Pr_{15}$ and $S_{Na}^{0.6}M5_{18}$ are

almost totally crushed at the end of this test.
















This two observations could be explained by the mean pore diameter: (i) which was higher (1.42 and 1.13 mm) for $S_{Na}^{0.6}M5_{18}$ and $S_{Na}^{0.6}M5_{15}Pr_{15}$ respectively) and could be correlated to a low amount of aluminum located on the pore, due to low metakaolin dissolution and (ii) lower for $S_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$ and $S_{Na}^{0.6}M1_{12}M2_5$ (0.99 mm), responsible of the slight increase in the force value. Thus, the higher resistance of the pore partition for these aggregates was highlighted. Moreover, according to the literature, mechanical properties of geopolymer samples are not high when Si-Al molar ratio is higher than 2 [70]. Whatever the aggregates, they are all characterized by a high Si-Al molar ratio, explaining the damage of the aggregates. The initial chemical composition of $S_{Na}^{0.6}M5_{18}$ with a Si-Al molar ration of 3.13, due to the high quartz content is not favorable to obtain efficient mechanical properties. The addition of Pr ($S_{Na}^{0.6}M5_{15}Pr_{15}$) induce a decrease of the ratio to 2.4, due to the aluminium content, but still since the polycondensation reaction is less important, the condition is not significative to obtain high mechanical properties. For M1-M5 and M1-M2 aggregates, similar and lower Si-Al ratio (2.8) induces a geopolymer network which keeps good performance to mechanical crushing test. To sum up, the four geopolymer aggregates exhibit suitable mechanical properties.

3.4. Discussion: comparison with the commercial lightweight expanded clay aggregates

It was observed that the clay expanded commercial aggregates exhibit a similar mechanical behavior. Then, to compare

these commercial products and the geopolymer aggregates, various tests were performed on the clay such as firing resistance, freeze thaw (F-T) test, and water resistance evaluation after 28 days. The pictures results are gathered in Table 7.

Table 7. Physical and chemical characterization of the geopolymer based aggregates and the commercial aggregates

		Water resistance test (after 28 days)	Fire resistance to 500 °C	Freeze thaw (28 cycles)
SAMPLES	$^{SF}S_{Na}^{0.6}M5_{18}$			
	$^{SF}S_{Na}^{0.6}Pr_{15}M5_{15}$			
	$^{SF}S_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$			
	$^{SF}S_{Na}^{0.6}M1_{12}M2_5$			
	Commercial aggregates			

After 28 days of water immersion, the aggregates did not exhibit any modification in their surface. To verify the durability in water, the pH values were measured. A weak increase 7.5 to 9.5 was observed from $t=0$ to 28 days for $^{SF}S_{Na}^{0.6}M5_{15}Pr_{15}$; $^{SF}S_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$ and $^{SF}S_{Na}^{0.6}M5_{18}$ samples. Only the pH value after 28 days (8) was constant for the $^{SF}S_{Na}^{0.6}M1_{12}M2_5$, in agreement with the polycondensation reaction (Figure 4). This slight change of pH values could be explained by a low release of alkali species in a water environment as evidenced by E. Prud'homme et al. [ref]

The fire resistance of the aggregates was estimated after calcination (500°C). The $^{SF}S_{Na}^{0.6}M5_2$ aggregates appear to be resistant after this calcination, as the $^{SF}S_{Na}^{0.6}M5_{15}Pr_{15}$ ones. Indeed, few cracks

were observed on the M5 aggregates, while no crack was noted when Pr is added. On the contrary, aggregates based on M1 metakaolin ($^{SF}S_{Na}^{0.6}M1_{12}M2_5$ and $^{SF}S_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$) exhibit poor firing resistance with the apparition of numerous cracks and even a division of the aggregates for $^{SF}S_{Na}^{0.6}M1_9M5_9$ aggregates. The presence of calcium in Pr and M5 acts as refractory material and could explain their firing resistance [71]. Moreover, the use of inert crystalline phases, include in the viscous flow (from the Pr brick clay), improved clearly this firing resistance. These results are also in agreement with the work of Sabatini et al. [72], which highlighted the role played by the M5 metakaolin and the weakness of M1 metakaolin geopolymer compositions under firing environment. The commercial clay expanded aggregates are not affected by this calcination, due to the industrial process of the clay expanded aggregates sintering at least at 1300 °C. To sum up, it was demonstrated the potential use of geopolymer aggregates from M5 and Pr brick clay mainly, in a fire environment.

After a freeze-thaw (F-T) test; the geopolymer aggregates are more fragile, compared to the commercial clay expanded aggregates. Nonetheless, regardless of the geopolymer aggregates, they did not exhibit any crack on the surface. A weak carbonation effect is reported due to the hydrothermal media which was applied during 25 cycles. Indeed, the crystallization of carbonates is favored when the water is eliminated [73]. In effect, the water draining throught the pore could induce the formation of carbonate species. The bright and smooth aspect of the geopolymer aggregates with no macro connected pores is also a factor which can

favor the F-T resistance of the aggregates. This fact prevents from the accumulation of water inside the aggregates, and prevents finally the deterioration of the aggregates during F-T test. In order to greater evaluate the effect of the freeze thaw test on the aggregates; they were immersed into water (results only presented in the supplementary files). The aggregates remain constant in a water environment, only a weak increase of the pH values, similar to the aggregates before the F-T test, from 7.5 to 10.5, was noted, linked to a slight release of alkali species, according to the presence of carbonates. The geopolymer aggregates are then suitable since they are constant after a freeze thaw test. All these results are particularly of interest since geopolymer aggregates present water, fire and freeze thaw resistance.

The features of the geopolymer aggregates, compared to the commercial ones (compacted density values, water absorption rate, and force) are presented in Figures 27.

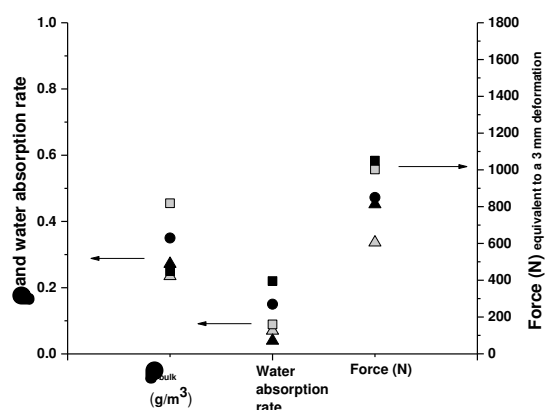


Figure 15. Characterization of the lightweight aggregate based geopolymer $SF S_{Na}^{0.6} A_c B_d$ with $A_c B_d = \blacksquare M5_{18}; \blacklozenge Pr_{7.15} M5_{15}; \blacktriangle M1_{12} M2_5$ and $\blacktriangle M1_{12} M5_5$ compared to the commercial aggregates (\bullet)

The compacted bulk density of the clay expanded aggregate is in the range [0.25 - 0.47] g/m^3 , where the higher loose bulk density value of the $SF S_{Na}^{0.6} M5_{15} Pr_{15}$ (0.47 g/m^3) is directly linked to the high amount of quartz which increases the bulk density value of each aggregate. The other aggregates exhibit all a loose density value weaker than the commercial one (0.360 g/m^3). This characteristic then is of great interest for building applications [40]. The water absorption rate of the commercial aggregates is in the middle of the range 4-20 %, delimited by the geopolymer aggregates. The aggregates present a weaker water absorption rate 4;7 to 9 wt% after 1 day for $SF S_{Na}^{0.6} M1_{12} M2_5$; $SF S_{Na}^{0.6} M1_9 M5_9$ and $SF S_{Na}^{0.6} M5_2 Pr_a$ aggregates respectively. The higher water absorption rate for $SF S_{Na}^{0.6} M5_{18}$ aggregates confirms their crush during the mechanical test in relation with a higher rate of porosity on the surface, decreasing the mechanical resistance and leading to a higher water absorption rate.

The mean equivalent force value to crush the stack of aggregates of 3 mm reveals that commercial aggregates and aggregates from M1-M2 metakaolin $SF S_{Na}^{0.6} M1_{12} M2_5$ needs similar low force value (800 N), while slightly higher force was needed (up to 1800 N) for the other aggregates. A lower crush value was obtained for the M1-M5 aggregates $SF S_{Na}^{0.6} M1_9 M5_9$, in agreement with the important amount of crushed aggregates. On the contrary, a low presence of total crushed samples could be correlated to the more resistance crust of the pore sides, due to the reinforcement effect of the Pr mixture for $SF S_{Na}^{0.6} M5_{15} Pr_{15}$.

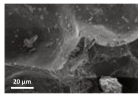
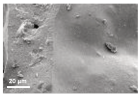
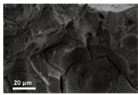
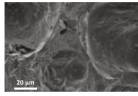
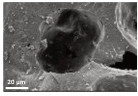
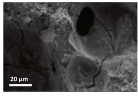
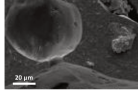
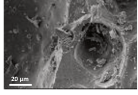
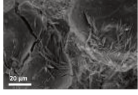
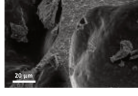
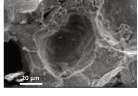
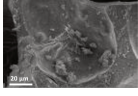
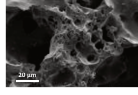
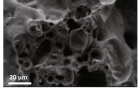
In order to study the microstructure of the aggregates, the SEM micrographs of

the numerous aggregates are gathered in Table 3 (after 7 and 28 days and after a freeze thaw test). The microstructures of the geopolymer aggregates after 7 days could be comparable to a geopolymer microstructure, with a homogenous matrix [63], with micro and macro porosity in relation with the interconnected and open pores was also noted (significant pictures not presented in the text). For the $\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M5}_{18}$ and $\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M5}_{15}\text{Pr}_{15}$ aggregates, the presence of sheet structure or quartz were also detected, revealing the non-total alteration of the low reactive phase [74]. The commercial aggregates exhibit a higher amount of interconnected and open pores. Besides, the pores are less spherical and are smaller, typical in SEM calcined samples observation, with the presence of a vitreous and amorphous phase (notified by a melt phase) [75]. For all samples, no structural change was noted after 28 days (Table 2 – b). The freeze-thaw test implies some important changes on the microstructures of the geopolymer aggregates (Table 2-c). For all the geopolymer aggregates, some micro cracks are observed on the pores sides, which could explained the fragile feature of these aggregates after the F-T test. As previously observed, a matrix, comparable to geopolymer microstructure is noted. Plus, the apparition of needles (mainly located at the deepest side of the pores) is then noted for all the geopolymer aggregates, based on M1 metakaolin ($\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M1}_{12}\text{M2}_5$ and $\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M1}_9\text{M5}_9$). Additional investigations were performed on these samples and revealed the presence of sodium carbonates (supplementary files). The sodium carbonates formation at this location highlights the presence of the metastable phases on these pore sides (around the

cracks in the pores), which favors the sodium migration on this point, due to the pore water evacuation. As expected, the commercial aggregates remain constant after a F-T test.

After a F-T test, the geopolymer aggregates exhibit similar properties to the commercial aggregates.

Table 5. SEM micrographs of the geopolymer and commercial aggregates at $t =$ a-7 days ; b-28 days and c- after a Freeze Thaw (F-T) test

	a - 7 days	b - 28 days	c - after a F-T test
$\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M5}_{18}$			
$\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{Pr}_{15}\text{M5}_{15}$			
$\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M1}_9\text{M5}_9$			
$\text{SF}_{\text{Na}}^{0.6}\text{M1}_{12}\text{M2}_5$			
mercial clay expanded aggregates			

4. Conclusions

In this work, the potential development of low temperature geopolymer aggregates was investigated in order to replace commercial lightweight aggregates (LWAs), which require high energy consumption. This work is based on an initial sodium silicate solution and silica fume as a pore forming agent for the geopolymer mixture. Numerous metakaolins and brick clay byproducts were used as aluminosilicate sources. This study mainly focused on (i) the water resistance properties, (ii) the reactive mixtures investigations and finally, (iii) the

comparison with LWAs according to the physic and chemical features and after various tests such as a calcination and a freeze thaw test.

- Among 30 compositions were synthesized and only four mixtures were selected according to their water resistance after a 28 day immersion in water. The use of brick clay byproduct favors the water resistance of the aggregates.
- The FTIR investigation reveals that polycondensation reaction are maintained by the silica fume addition revealed also by a SEM observation of the aggregates.
- Geopolymer aggregates exhibit efficient thermal properties with thermal conductivity of $0.14\text{-}0.15\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, in agreement with the LWAs thermal properties, and efficient crushing behavior. Besides, the microstructure analysis reveals mean pore diameters within $0.99\text{-}1.4\text{ }\mu\text{m}$ and a volume expansion within $2.06\text{-}2.59$; which were in accordance to the initial viscosity of the reactive mixtures.
- Geopolymer aggregates were also resistant to a fire ($500\text{ }^{\circ}\text{C}$) and a freeze-thaw test; revealing suitable properties for the building applications for example.

This work has demonstrated the great potential of low temperature geopolymer aggregates to replace LWAs, since they exhibit similar properties.

5. Reference

[29] H. Tang, M. Wang, T. Lu, L. Pan, Porous carbon spheres as anode materials for sodium ion batteries with high capacity

and long cycling life, *Ceramics International* 43 (2017), p 4475-4482.

[30] Z. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, Y. Wang, Y. Tong, L. Zhang, Controlled synthesis of hollow porous carbon spheres for enrichment and simultaneous determination of nine bisphenols from real samples, *Talanta* 167 (2017), p 428 – 435.

[31] H. Maeda, T. Okuyama, E. H. Ishida, T. Kasuga, Preparation of porous spheres containing wollastonite by and electro spray method, *Materials Letters* 95 (2013), p 107 – 109.

[32] Z. Li, Y. Ge and L. Wan, Fabrication of a green porous lignin based sphere for the removal of lead ions from aqueous media, *Journal of Hazardous Materials* 285 (2015), p 77 – 83.

[33] J.N. Farahani, P. Shafiq, B. Alsubari, S. Shahnazar, H. Bin Mahmud, Engineering properties of lightweight aggregate concrete containing binary and ternary blended cement, *Journal of Cleaner Production*, Volume 149 (2017), p 976 – 988.

[34] G. Samson, A. Phelipot-Mardel , C. Lanos, A review of thermomechanical properties of lightweight concrete, *Magazine of Concrete Research*, Volume 69 Issue 4, February 2017, p 201-216.

[35] Yliniemi, Paiva, Ferreira, Tianen, Illikainen, Development and incorporation of lightweight waste based geopolymer aggregates in mortar and concrete, *Construction and Building Materials*, Volume 131 (2017), p 784-792.

[36] M. Dondi, P. Cappelletti, M. D'Amore, R. de Gennaro, S.F. Graziano, A. Langella, M. Raimondo, C. Zanelli, Lightweight aggregates from waste materials: Reappraisal of expansion behavior and prediction schemes for bloating, *Construction and Building Materials* 127 (2016), p 394 – 409.

-
- [37] A. Dordio, A.J.P. Carvalho, Constructed wetlands with light expanded clay aggregates for agricultural wastewater treatment, *Sci. Total Environ.* 463 (2013), p 454 – 461.
- [38] A.L. Bush, D.P. Bryan, D.R. Hack, Lightweight aggregates, in: *Industrial Minerals and Rocks: Commodities, Markets, and Uses* (2006) p.181–194
- [39] S. Demirdag, L. Gunduz, Strength properties of volcanic slag aggregate lightweight concrete for high performance masonry units, *Construction and Building Materials* (2006)
- [40] NF-EN-13055-1-2003: Granulats légers – Partie 1: granulats légers pour bétons et mortiers
- [41] Guide for structural lightweight-aggregate concrete, Reported by ACI Committee 2013, American Concrete Institute (2003)
- [42] S.L. Sarkar, S. Chandra, L. Bermsson, Interdependence of microstructure and strength of structural lightweight aggregate concrete, *Cement and Concrete Composites* 14 (1992), p 239-248.
- [43] M. Arnould, M. Virlogeux, *Granulats et bétons légers*, Presses de Ecole Nationale des Ponts et Chaussée, 1986
- [44] S.X. Liu, L.L. Shen, F.S. Niu, Researching status and prospect of lightweight aggregates obtained from solid wastes in China, *Adv. Mater. Res.* 163 (2011), p 624–628.
- [45] J.H. Tay, K.Y. Show, Reuse of wastewater sludge in manufacturing nonconventional construction materials-an innovative approach to ultimate sludge disposal, *Water Sci. Technol.* 26 (1992), p 1165–1174.
- [46] D. Bajare, A. Korjakins, J. Kazjonovs, I. Rozenstrauha, Pore structure of lightweight clay aggregate incorporate with non-metallic products coming from aluminium scrap recycling industry, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012), p 141–148.
- [47] A. Mueller, S.N. Sokolova, V.I. Vereshagin, Characteristics of lightweight aggregates from primary and recycled raw materials, *Constr. Build. Mater.* 22 (2008), 703–712.
- [48] J. Temuuin, W. Rickard, A. Van Riessen, Characterization of various fly ashes for preparation of geopolymers with advanced applications, *Advanced Powder Technology*, Volume 24, Issue 2 (2013), p 495-498.
- [49] V. Benavent, F. Frizon, A. Poulesquen, Effect of composition and aging on the porous structure of metakaolin based geopolymers, *J. Appl. Cryst.* (2016), p 2116-2128.
- [50] G. Masi, W.D.A. Rickard, L. Vickers, M.C. Bignozzi, A. Van Riessen, A comparison between different foaming method for the synthesis of light weight geopolymers, *Ceramics International* 40 (2014), p 13891-13902.
- [51] J. Bourret, E. Prud'homme, S. Rossignol, D.S. Smith, Thermal conductivity of geomaterials foams based on silica fume, *Journal of Materials Science*, 47, Issue 1 (2012), p 391 – 396.
- [52] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Arrii-Clacens, J.M. Clacens, S. Rossignol, Silica fume as porogent agent in geo-materials at low temperature, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 30, Issue 7 (2010), p 1641-1648.
- [53] J. Payne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol, Feasibility of producing geopolymer binder based on a brick clay mixture, *Ceramic International* (2017)
- [54] EN 1097-3, Tests for mechanical and physical properties of aggregates, Part 3: Determination of loose bulk density and voids, 1998

-
- [55] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Vol 511 (2016), p 212-221.
- [56] R.D. Cadle, Particle size – Theory and industrial applications, *Quarterly journal of the royal meteorological society* 92, Issue 393 (1966), p 449.
- [57] EN 1097-6, Tests for mechanical and physical properties of aggregates, Part 6: Determination of particle density and water absorption, 2014.
- [58] NF EN 771-1/ CN Mars 2012, Spécification pour éléments de maçonnerie – Partie 1: briques de terre cuite – Complément national à la NF EN 771-1:2011
- [59] A. Michot, D.S. Smith, S. Degot, C. Gault, Thermal conductivity and specific heat of kaolinite: evolution with thermal treatment, *J. Eur. Ceram. Soc* 28 (2008), p 2639-2644.
- [60] S. Delair, E. Prud'homme, C. Peyratout, E. Joussein, S. Rossignol, Durability of inorganic foam in solution: the role of alkali elements in the geopolymer network, *Corrosion Science* 59 (2012), p 213 – 221.
- [61] A. Gharzouni, E. Joussein, B. Samet, S. Baklouti, S. Rossignol, Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin geopolymer formation, *Journal of Non Crystalline Solids* 410 (2015), p 127 – 134.
- [62] S.S. Musil, W.M. Kriven, In Situ Mechanical properties of Chamotte particulate reinforced, Potassium Geopolymer, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 97, Issue 3 (2014), p 907-915.
- [63] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, C. Peyratout, A. Smith, S. Rossignol, In situ organic foam prepared from various clays at low temperature, *Applied Clay Science* 51 (2011), p 15-22.
- [64] P. Saravanapavan, L. Hench, Mesoporous calcium silicate glasses. I. Synthesis, *Journal of Non-Crystalline Solids* 318 (2003) 1-13.
- [65] W.K.W. Lee and J.S.J. Van Deventer, Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates, *Langmuir* 19 (21), (2003), p 8726-8734.
- [66] EN 13055-1: Lightweight aggregates. Part 1: Lightweight aggregates for concrete, mortar and grout (2002)
- [67] E. Papa, V. Medri, D. Kpogbemabou, V. Morinière, J. Laumonier, A. Vaccari, S. Rossignol, Porosity and insulating properties of silica fume based foams, *Energy and Buildings*, Volume 131 (November 2016), p 223-232.
- [68] Q. Wan, F. Rao, S. Song, D. F. Cholicco Gonzalez, N.L. Ortiz, Combination formation in the reinforcement of metakaolin geopolymers with quartz sand, *Cement and Concrete Composites*, Volume 80 (2017), p 115 – 122.
- [69] A. Gharzouni, I. Sobrados, E. Joussein, S. Baklouti, S. Rossignol, Predictive tools to control the structure and the properties of metakaolin based geopolymer materials, *Colloids and Surface* (2017)
- [70] P. He, M. Wang, D. Jia, S. Yan, J. Yuan, J. Xu, P. Wang, Y. Zhou, Effects of Si/Al ratio on the structure and properties of metakaolin based geopolymer, *Ceramics International*, (2016),
- [71] V. Merk, M. Chanana, S. Gaan, I. Burgert, Mineralization of wood by calcium carbonate insertion for improved

flame retardancy, *Holzforschung* 70(9) (2016), p 867-876.

[72] A. Sabbatini, L. Vidal, C. Pettinari, I. Sobrados, S. Rossignol, Control of shaping and thermal resistance of metakaolin based geopolymers, *Materials & Design*, Volume 116 (February 2017), p 374-384.

[73] R. Pouhet, Formulation and durability of metakaolin based geopolymers, PhD thesis, Génie Civil, University of Toulouse III – Paul Sabatier (Juin 2015)

[74] M.B. Ogundiran, S. Kumar, Synthesis and characterization of geopolymer from Nigerian Clay, *Applied Clay Science*, Volume 108 (2015), p 173-181.

[75] L.M. Kljajevic, S.S. Nenadovic, M. Nenadovic, N.K. Bundaleski, B.Z. Todorovic, V.B. Pavlovic, Z.Lj. Rakocevic, Structural and chemical properties of thermally treated geopolymer samples, *Ceramics International*, Volume 43, Issue 9 (2017), p 6700-6704



Acte de congrès 1 (ACT1)

J. Payne, E. Joussein, J. Gautron, J. Doudeau, S. Rossignol

” EFFECT OF ALKALI CATIONS ON THE POLYCONDENSATION REACTION”

40th Int'l Conf & Expo on Advanced Ceramics & Composites (ICACC 2016)

Focused Session 1: Geopolymers, Chemically Bonded Ceramics, Ecofriendly
and Sustainable Materials

EFFECT OF ALKALI CATIONS ON THE POLYCONDENSATION REACTION

J. Peyne¹, E. Joussein², J. Gautron³, J. Doudeau⁴, S. Rossignol^{1*}

¹ Science des Procédés Céramiques et de Traitement de Surface, Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 LIMOGES CEDEX

² Université de Limoges, GRESE EA 4330, 123 avenue Albert Thomas, 87060 LIMOGES, France

³ Bouyer Leroux, L'établère, 49280 LA SEGUINIÈRE, France

⁴ Bouyer Leroux Structure, 32 route d'Auch, 31770 COLOMIERS, France

* Corresponding author: sylvie.rossignol@unilim.fr, tel.: 33 5 87 50 25 64

ABSTRACT

This paper focuses on the influence of alkali cations in pure and mixed alkali cation solutions on the polycondensation reaction during geopolymer formation. To evaluate this impact, various samples were prepared from three commercial alkaline solutions (Na, K and Na-K) and a metakaolin. The principal objective was to compare the various reactions inside a geopolymer material made from a pure metakaolin and mixed with various types of solutions. The effect of pure alkali and mixed alkali solutions on the working properties was evaluated. The structural evolution of the polycondensation reaction was investigated by FTIR spectroscopy, and the mechanical properties were investigated by compression tests. The results indicated that metakaolin-based geopolymer from pure and/or mixed alkali cation solutions exhibits the same behavior, according to the specific compressive strength values. Moreover, the more the Si molar concentration increases, the higher the specific compressive strength values; this relationship highlights the important role of the starting solution depolymerization state.

INTRODUCTION

There has been great interest in geopolymers since their introduction by Davidovitz in 1978 [1], as evidenced by the current state of this subject. Indeed, according to the data, between 1980 and 2000, only a few scientific papers had titles containing the word "geopolymer", while more than 1100 papers having been written in the year 2000 alone. One of the key issues for industry and academia is the potential reduction in greenhouse gas emissions [2]. Geopolymer materials are made from an alkali silicate activation of aluminosilicate materials, such as industrial wastes, calcined clays, natural minerals, or mixtures of these materials, at ambient temperature (< 100 °C). In a strong alkaline solution, aluminosilicate materials are dissolved to form free $\text{Si}[\text{OH}]_4$ and $\text{Al}[\text{OH}]_4$ oligomers [3,4]. During the polycondensation reaction, an amorphous geopolymer is created by the bonding of tetragonal units. Two main parameters govern this reaction: the alkaline solution and the raw materials reactivity [5]. Various published studies have demonstrated the use of fly ash, slag, raw clay, or calcined clay as an aluminosilicate material. The inhomogeneity of the raw material is an issue in the development of a geopolymer. Indeed, the impact of the presence of impurities, such as calcium, iron oxide, and quartz, on the polycondensation reaction kinetics and on the final mechanical properties has been previously discussed [6, 7, 8, 9]. Metakaolin is the most used raw material for studies because it allows inhibition of the purity issues and provides a model geopolymer. Another key parameter is the characteristics of the silicate solution. Indeed, according to the Si/M molar ratio, the dilution rate, and the type of alkaline cation, various silicate species are found in the silicate solution. Nonetheless, only a few studies have been performed to clearly determine the extent to which alkali type impacts the geopolymerization. Duxson et al. [10] discussed the weak effect of the alkali cation on the mechanical properties for an MK-based geopolymer after 7 days. After 28 days of aging, the

Young's moduli depend on the Si/Al ratio for the pure alkali system only, whereas the mixed alkali samples did not exhibit the same trend.

The aim of this study was to compare pure and mixed alkali solutions (Na, K and Na-K based) in the geopolymer formation. For this purpose, the influence of alkali cations on the polycondensation reaction is studied using FTIR spectroscopy. Then, their effect on the specific compressive strength at 7 days of aging is discussed.

EXPERIMENTAL

Raw materials and nomenclature

Three commercial sodium and potassium silicate solutions (supplied by Wöllner, France) (named SN, S1, S3) (Table 1) were used with a metakaolin (MK) provided by AGS (Clérac, France) (Table 2) to synthesize the geopolymer samples.

Table 1. Physical and chemical feature of silicate solutions before and after the addition of hydroxide pellets

Solutions	Si/M	H ₂ O/M	[M] (mol/L)	ρ (g/cm ³)
SN	1.69	13.31	6.23	1.361
S1	1.71	26.14	1.90	1.119
S3	0.67	7.08	7.02	1.510
SN _{Na} + NaOH	0.72	5.60	8.66	1.510
SN _{Na} + KOH		5.64	8.60	1.517
S1 _K + NaOH	0.58	8.93	5.57	1.345
S1 _K + KOH		9.00	5.53	1.338
S3 _K + NaOH	0.51	5.45	9.14	1.563
S3 _K + KOH		5.42	9.19	1.561

Table 2. Physical and chemical features of metakaolin

	Si/Al	S _{BET} (g/cm ²)	D ₅₀ (μ m) \pm 1	SPAN \pm 1	Wettability (μ L/g) \pm 2
MK	1.17	17	10	3.2	770

To easily compare the influence of the addition of hydroxide pellets (NaOH or KOH) in three alkaline solutions (see chemical features in Table 2), the Si/M ratio was maintained for the three compositions (0.72, 0.58 and 0.51 for SN, S1 and S3 solution, respectively) in accordance with previous studies in the laboratory [13] by dissolving different amounts of potassium and sodium hydroxide pellets (97 and 85.2 wt% of purity, respectively).

Sample preparation and nomenclature

The Na and K hydroxide pellets were mixed with an automatic stirring device in the alkaline solutions and then allowed to cool to room temperature. Then, the aluminosilicate material MK was added. The reactive mixtures were placed in a closed sealable polystyrene mold at 70 °C for 12 hours.

The nomenclature used is [S_{X_M}^{MOH}], where S_{X_M} is the type of solution (SN, S1, or S3), and M is the alkali cation present in the starting silicate solution; MOH is the type of hydroxide pellet (NaOH or KOH); and the product [S3_K^{KOH}] is a geopolymer material made from the dissolution of potassium hydroxide pellets in the potassium silicate solution S3 with the addition of metakaolin.

Sample characterization

FTIR spectroscopy in ATR mode (attenuated total reflectance) was used to characterize the geopolymerization. The FTIR spectra were obtained using a ThermoFisher Scientific Nicolet 380 infrared spectrometer. The IR spectra were collected over a wavenumber range of 500 to 4000 cm^{-1} with a resolution of 4 cm^{-1} . To monitor the geopolymer formation, a macro was used to acquire a spectrum (64 scans) every 10 min for 13 h. OMNIC software (Nicolet Instruments) was used for the data acquisition and spectral analysis. The atmospheric CO_2 contribution was removed using a straight line between 2400 and 2280 cm^{-1} . To allow comparisons of the spectra, the spectra were corrected using a baseline and were then normalized.

The axial compressive strengths were tested using a LLOYD EZ20 universal testing machine with a crosshead speed of 0.1 mm/min. The compressive tests were made on five samples for every composition. The compressive strength values represent the average of the ten obtained values and are expressed in MPa. The samples were cylindrical in shape with a diameter of 15 mm and a height of approximately 30 mm, and they were aged for 7 days in a closed mold at room temperature.

RESULTS

Aluminosilicate material characterization

The main physical and chemical characteristic of the aluminosilicate materials are reported in Table 2. First, the chemical data reveal the presence of impurities in MK (with a molar ratio Si/Al of 1.17). Regarding a previous study and previous XRD data [7], impurities are observed in various secondary minerals (Quartz). Next, the wettability and specific surface area values for metakaolin exhibited a high reactivity (777 $\mu\text{L/g}$ and 17 m^2/g , respectively).

Alkaline solution investigation

The silicate solutions used are investigated before and after the addition of Na and K hydroxide pellets (Table 2 above). Previous studies have demonstrated the use of infrared spectroscopy (FTIR) to describe the silicate species in the solutions and to determine the Q^n species present by following the peak attributed to the asymmetric stretching of the Si-O-Si bond, as introduced by Engelhardt et al. [11]. The three types of alkaline solutions S1, S3 and SN with Na or KOH added were studied using FTIR spectroscopy, as presented in Figure 1. In the case of the SN sodium alkaline solution, the effect of the Si/M molar ratio (from 1.69 to 0.72, Table 1) is clearly observed in Figure 1A. All spectra demonstrate a broad contribution between 1050 and 950 cm^{-1} , attributed to the asymmetric stretching of Si-O-Si bonds (ν_{as} Si-O-Si) linked to the Q^2 units in the solution [12, 13]. For the SN solution (Figure 1A), two contributions located at 1150 and 1100 cm^{-1} are assigned to Q^4 and Q^3 species, respectively [14]. The presence of Q^0 and Q^1 species are not clearly evidenced. A shift in the Q^2 vibration is observed after the dissolution of NaOH and KOH pellets due to the depolymerization phenomenon [15]. Moreover, decreases in Q^4 and Q^3 intensity (evaluated by the increases of Q^2/Q^3 from 2.30 to 5.38 and 6.06, respectively, Table 1), linked to the apparition of Q^0 and Q^1 species, are also observed after the dissolution of hydroxide pellets. This latter finding is also due to the depolymerization effect [13].

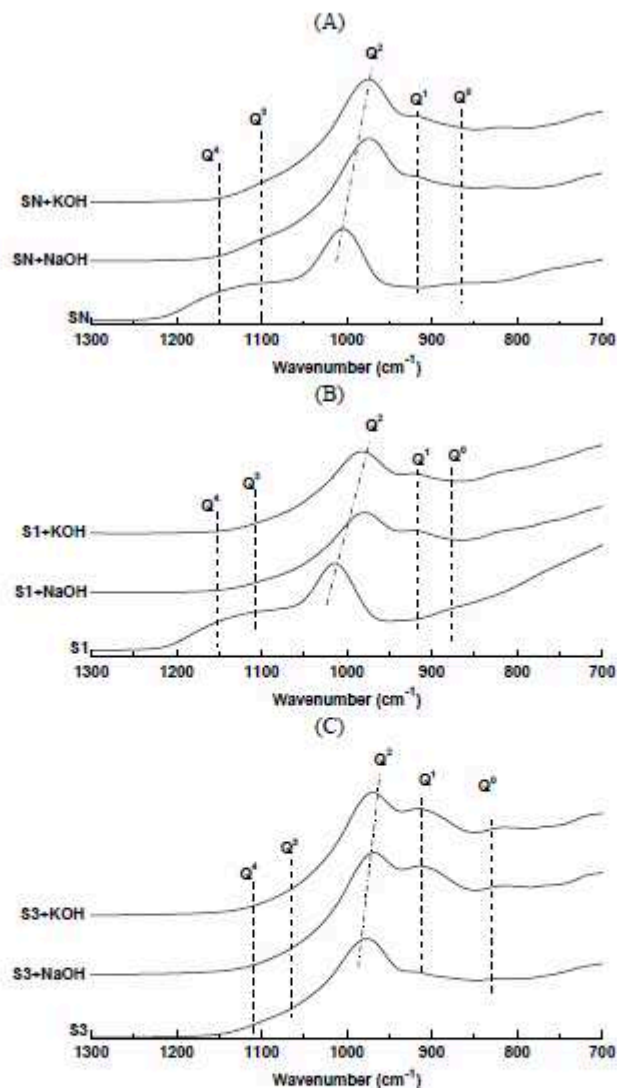


Figure 1. FTIR spectra of (A) SN_{Na} , (B) $S1_K$ and (C) $S3_K$ solutions before and after the addition of MOH hydroxide pellets

For the potassium alkaline silicate solution, the $S1_K$ and $S3_K$ solution (Figures 1B and 1C, respectively) present the same contribution as the SN solution, with the presence of mainly the Q^2 , Q^3 and Q^4 species. Moreover, the Q^1 and Q^0 species are observed for the S3 solution, which is in accordance with the depolymerization state of the solution, as well as the poor shoulder for the Q^3 and Q^4 species. After mixing with hydroxide pellets, the S1 solution (with a similar ratio Si/M as SN, i.e., 1.71 and 1.69), ($S1_K+NaOH$) and ($S1_K+KOH$) show values of Q^2/Q^3 of 2.04, 6.55 and 6.59, respectively, which are in accordance with the SN_{Na} solution values (5.38 and 6.06 for ($SN_{Na}+NaOH$) and ($SN_{Na}+KOH$), respectively). The appearance of

Q^1 and Q^0 species is accentuated with the decrease in the Si/M molar ratio for the S3 solution compared with the S1 and S3 solutions. The FTIR data clearly exhibit the same polymerization state of the silicate solution after the dissolution of either NaOH or KOH in the three solutions. Some experiments using NMR are in progress.

Effect of the alkaline solution on the metakaolin based geopolymers

The behavior of MK mixed in the various silicate solutions were followed using FTIR spectroscopy during the structural evolution of the synthesized materials. As an example, Figure 2 shows the FTIR spectra as a function of time for $[S3_K^{KOH}]$. Regardless of the samples, the vibration bands due to Si-O-M (M=Si, Al, K) are located in the 1100-950 cm^{-1} range [16]. All monitoring of the MK based geopolymers showed an Si-O-M shift, combined with a decrease of the OH bands, which is characteristic of the polycondensation reaction [17].

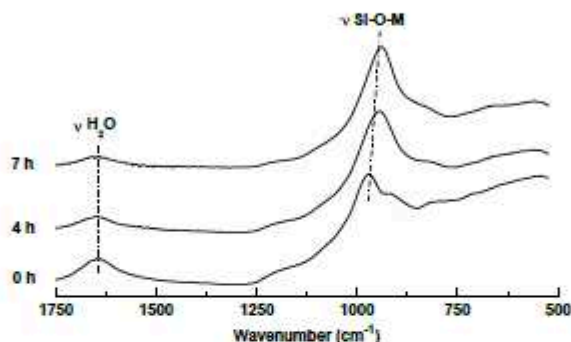


Figure 2. Infrared spectra of $[S3_K^{KOH}]$ mixture at various time

The Q^2 shift evolution as a function of time for both MK geopolymer products is represented in Figure 3. For the MK products made from a pure alkaline solution ($[SN_{Na}^{NaOH}]$, $[S1_K^{KOH}]$ and $[S3_K^{KOH}]$), the Q^2 shift evolution as a function of time is represented in Figure 3(a). It is clear that the $[SN_{Na}^{NaOH}]$ sample has a shift value (i.e., 18 cm^{-1}) much lower than that of the products $[S1_K^{KOH}]$ and $[S3_K^{KOH}]$ (i.e., 47 and 34 cm^{-1} , respectively). However, the polycondensation kinetics are different for each of the products. Indeed, the Si-O-Si substitution to Si-O-Al is faster for $[S1_K^{KOH}]$ than for $[S3_K^{KOH}]$ and $[SN_{Na}^{NaOH}]$ ($[S1_K^{KOH}]$, $[S3_K^{KOH}]$, and $[SN_{Na}^{NaOH}]$ have slope values of -0.314, -0.171, and 0.070 cm^{-1}/min , respectively). The use of $(S1_K+KOH)$ and $(S3_K+KOH)$ solutions increases the network reorganization and affects the kinetics of this reaction. The high shift and slope values for $[S1_K^{KOH}]$ are explained by a combination of Si-O-M (M=Al, Si, K) from the dissolved species, whereas the slow shift value for $[S3_K^{KOH}]$ is due to the high reactivity of the commercial S3_K alkaline solution, which is more depolymerized than the others [18] (see Figure 1 B and C).

The impact of the use of mixed alkali solutions ($[SN_{Na}^{KOH}]$, $[S1_K^{NaOH}]$ and $[S3_K^{NaOH}]$) on the polycondensation reaction is represented in Figure 3(b). The evolution of the polycondensation reaction versus time is not clearly impacted by the use of mixed alkali silicate solutions. Indeed, at the initial time ($t = 0$ min), the initial Q^2 band position is similar for the mixed and pure alkali solutions. Only the kinetics of the polycondensation reaction differ in the case of $[S1_K^{NaOH}]$, whereas the two others mixtures $[S3_K^{NaOH}]$ and $[SN_{Na}^{KOH}]$ present the same trends as those of $[S3_K^{KOH}]$ and $[SN_{Na}^{NaOH}]$. In fact, the Si-O-Si to Si-O-Al

substitution appears slower for $[S1_K^{NaOH}]$ than for $[S1_K^{KOH}]$ (-0.186 and -0.314 $\text{cm}^{-1}/\text{min}$ for $[S1_K^{NaOH}]$ and $[S1_K^{KOH}]$, respectively).

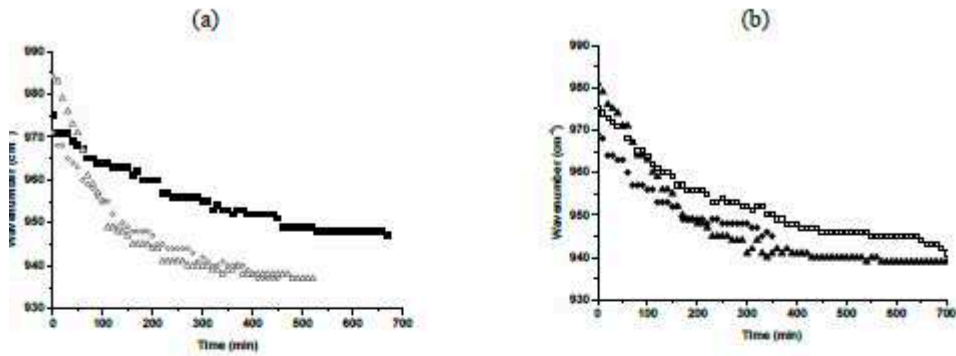


Figure 3. Evolution of the Si-O-M peak position as a function of time for (a) \blacksquare $[SN_{Na}^{NaOH}]$, \triangle $[S1_K^{KOH}]$, and \circ $[S3_K^{KOH}]$ and (b) \square $[SN_{Na}^{KOH}]$, \blacktriangle $[S1_K^{NaOH}]$, and \bullet $[S3_K^{NaOH}]$

DISCUSSION

Because the polycondensation reaction kinetics are not clearly affected by the silicate solution, the effect on the working properties was investigated. The impact of a pure and mixed alkali cation solution on an MK geopolymer was investigated by compression tests after 7 days of aging. To correlate the mechanical properties and the chemical compositions of the mixtures, the evolution of the specific mechanical strength values is investigated as a function of the Si molar concentration for MK based geopolymer samples (Figure 4). Those data are different from the literature and thus are not comparable: indeed, only the compressive strength values and the Young's moduli are primarily discussed and are not correlated with the density of the materials.

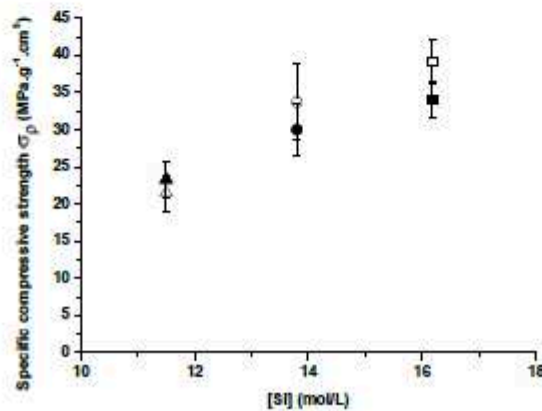


Figure 4. Evolution of the specific compressive strength (σ_c) values versus the Si molar concentration for the different samples [Sx_M^{MOH}] (\blacksquare SN_{Na}^{NaOH} , \square SN_{Na}^{KOH} , \blacktriangle $S1_K^{NaOH}$, \triangle $S1_K^{KOH}$, \bullet $S3_K^{NaOH}$, and \circ $S3_K^{KOH}$)

Samples made from the starting solution SN_{Na} ($[SN_{Na}^{NaOH}]$ and $[SN_{Na}^{KOH}]$) display the highest specific compressive strength values (34 and 39 $MPa \cdot g^{-1} \cdot cm^3$, respectively), whereas the smallest values are observed for products based on the solution $S1_K$ (22 and 23 $MPa \cdot g^{-1} \cdot cm^3$ for $[S1_K^{KOH}]$ and $[S1_K^{NaOH}]$ respectively). The specific compressive strength values for the pure and mixed cation solutions are similar for the three starting solutions and exhibit the same trend. However, the more the Si molar concentration increases, the higher the specific compressive strength values. This trend was confirmed by the results from previous laboratory work. The SN_{Na} and $S3_K$ silicate solutions are similar in terms of reactivity.

Because the starting solution $S1_K$ is poorly reactive [13], the small compressive strength value obtained may be clearly explained. Thus, the poor reactivity of the $S1_K$ solution does not lead to various results with the presence of mixed cations (Na and K) in the solution. In contrast, the $S3_K$ solution is highly reactive, exhibiting a higher state of depolymerization (see Figure 1), which explains the high specific compressive strength values obtained from the compressive test and the lack of effect of the mixed cation (Na and K). For the MK based geopolymers synthesized from the SN solutions, the highest specific compressive strength values could be explained by the formation of cyclic silicate species in the $(SN_{Na}+NaOH)$ and $(SN_{Na}+KOH)$ solutions, as revealed by NMR and Raman spectroscopy (unpublished data). This formation induces a higher reactivity of the solutions, thus leading to a better polycondensation reaction, which favors the compressive strength.

CONCLUSIONS

This work considered the effect of pure and mixed alkali cation solutions in MK based geopolymers. This study focused on the polymerization mechanism using infrared spectroscopy and on the working properties, followed by evaluations using compressive tests. Two types of silicate solutions were used: two potassium silicate solutions (S1 and S3) and one sodium potassium silicate (SN). First, regardless of the starting alkaline solutions, the presence of pure or mixed alkali cation was found to have no impact on the polymerization state of the solutions, as indicated by the FTIR data. The geopolymer mixtures investigated by in situ FTIR measurement revealed that no difference was present, regardless of the alkaline solution. Similar findings were observed for the specific compressive strength values. Moreover, the more the Si molar concentration increased, the higher the specific compressive strength values. Finally, the depolymerization state of the alkaline silicate solution was important for the control of the polycondensation reaction and thus for the working properties of geopolymer materials.

REFERENCES

- ¹ Davidovits, J., 1991, *Therm. Anal.* 37 (8) 1633.
- ² Habert, G., d'Espinose de Lacaillerie, J.B., Roussel, N. (2011). An environmental evaluation of geopolymer based concrete production: reviewing current research trends. *J Clean Prod* 9, 11, 1229–1238.
- ³ Davidovits, J. (2008). Geopolymer: Chemistry and Applications, 2nd edn. *Institut Géopolymère, St-Quentin*.
- ⁴ Provis, J.L. (2014). Geopolymers and other alkali activated materials: why, how, and what? *Materials and Structures*, vol 47, 11-25.

-
- ⁵ Khale, D., Chaudhary, R. (2007). Mechanism of geopolymerization and factors influencing its development: a review. *J Mater Sci*, 729-746.
- ⁶ Essaidi, N., Basmet, S., Baklouti, S., Rossignol, S. (2014) The role of hematite in aluminosilicate gels based on metakaolin, *Ceram.-Silik.*, 58, 1-11.
- ⁷ Zibouchea, F., Kerdjoudjb, H., d'Espinose de Lacaillieriec, J.B., Van Dammec, H. (2009). Geopolymers from Algerian metakaolin. Influence of secondary minerals. *Applied Clay Science* 43, Issue 3-4, 453-458.
- ⁸ Musil, S.S., Kriven, W.M. (2014). In situ mechanical properties of chamotte particulate reinforced, Potassium Geopolymer. *J. Am. Ceram. Soc.* 97, 907-915.
- ⁹ Ferone, C., Colangelo, F., Cioffi, R., Montagnaro, F., Santoro, L. (May 2013). Use of reservoir clay sediments as raw materials for geopolymer binder. *Advances in Applied Ceramics*, Volume 112, Issue 4, 184-189.
- ¹⁰ Duxson, P., Mallicoat, S.W., Lukey, G.C., Kriven, W.M., Van Deventer, J.S.J. (2007). The effect of alkali and Si/Al ratio on the development of mechanical properties of metakaolin based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng. Aspects* 292, 8-20
- ¹¹ Engelhardt, G., Zeigan, D., Jancke, H., Hoebbel, D., Weiker, Z. (1975). *High resolution ²⁹Si NMR of silicates and zeolites*. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 418, 17-28.
- ¹² Tognonvi, M.T., Soro, J., Rossignol, S. (2012). Physical-chemistry of silica/alkaline silicate interactions during consolidation. Part 1: Effect of cation size. *J. Non-Cryst. Solids*. 358, 81-87.
- ¹³ Gharzoumi, A., Joussein, E., Samet, B., Baklouti, S., Pronier, S., Sobrados, I., Sanz, J., Rossignol, S. (2014). The effect of an activation solution with siliceous species on the chemical reactivity and mechanical properties of geopolymers. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 73, 250-259.
- ¹⁴ Couty, R. and Fernandez, L. (1998) Etude du passage de l'état colloïdal à l'état ionique de solutions de silicates sodiques par spectroscopie RMN ²⁹Si et infrarouge. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.* 95, 384-387.
- ¹⁵ Bass, J.L., Turner, G.L., Morris, M.D. (1999). Vibrational and ²⁹Si NMR spectroscopies of soluble silicate oligomers. *Macromol. Symp.* 140, 263-270.
- ¹⁶ Ozer, I., Soyer-Uzun, S. (2015). Relations between the structural characteristics and compressive strength in metakaolin based geopolymers with different molar Si/Al ratios. *Ceramics International*, Volume 41, 10192-10198.
- ¹⁷ Slatya, F., Khourya, H., Rahierb, H., Wastielsc, J. (February 2015). Durability of alkali activated cement produced from kaolinitic clay. *Applied Clay Science* 104, 229-237.
- ¹⁸ Gharzoumi, A., Joussein, E., Samet, B., Baklouti, S., Rossignol, S. (2015). Effect of the reactivity of alkaline solution and metakaolin in geopolymer formation, *Journal of Non Crystalline Solids* 410, 127-134.



CONCLUSION GENERALE

Ce travail de recherche a été mis en œuvre afin de caractériser spécifiquement différentes matières premières, de différents sites d'extraction, utilisées dans le domaine de l'industrie des briques en terre cuite, à géométrie complexe. De plus, il devait permettre la réalisation d'une étude de faisabilité dans la mise en œuvre de ces matières premières/déchets de production, dans les liants géopolymères, afin de développer une nouvelle application. La finalité de l'ensemble de cette étude était d'établir des courbes de types abaques, permettant de définir la qualité des matières premières d'un site d'extraction, avant même l'utilisation de celui-ci dans le mélange de production. Les matières premières ont toutes été caractérisées et les données ont été analysées pour mettre en place des relations.

Les caractérisations des principaux sites d'extraction, composant le mélange de fabrication pour les briques complexes ont mis en évidence des disparités importantes au sein de trois gisements (Saint Cyr, SC ; Saint-Martin, SM, et BRI). En effet, dans un premier temps la composition minéralogique est significativement différente avec des rapports molaires Si/Al élevés pour le gisement de Saint Martin tandis que ceux de Saint Cyr sont plus faibles. Les disparités dans les caractérisations physico-chimiques sont directement liées à la minéralogie des gisements, où le gisement Saint Cyr est davantage de type kaolinite-quartz et ceux de SM et BRI sont respectivement de type illito-kaolinitique et smectique. Les études menées à la fois sur l'ensemble et/ou sur les fractions granulométriques, révèlent que la caractérisation totale du bulk permet directement de discriminer ces gisements, afin d'établir des relations entre l'ensemble des données physico-chimiques, structurales et thermiques. Par analogie, l'étude de mélanges argileux de production n'a pas permis de différencier les données physico-chimiques et structurales. En revanche, l'étude du comportement en température par analyses thermiques et dilatométriques a mis en évidence de légères variations dans les valeurs du taux de kaolinite et de retraits dilatométriques finaux. La focalisation sur un gisement spécifique, entraînant soit des défauts ou des performances satisfaisantes (carrière de La Séguinière - LS) a révélé des disparités dans les données physico-chimiques, minéralogiques et thermiques pour la fraction bulk et la fraction 40 – 80 μm . Le taux de kaolinite – muscovite ainsi que la présence d'hydroxyde de fer semble être problématique.

Afin de comprendre cet aspect, deux moyens ont été mis en œuvre : (i) un traitement chimique et thermique sur les différents prélèvements argileux de cette dernière carrière (LS), puis (ii) la réalisation de mélanges expérimentaux de type kaolinite – muscovite.

La spectroscopie UV-visible a permis d'identifier deux types d'environnements au niveau de la présence du fer de type goethite ou goethite en interaction avec des particules argileuses. Ces données ont été également vérifiées par le traitement chimique au niveau des couleurs visuelles des échantillons. Le traitement relatif à l'extraction du fer a confirmé ces données. Les analyses structurales des différents prélèvements (RMN ^{27}Al , diffraction des rayons X), par comparaison à des échantillons de référence à base de kaolin ou muscovite en interaction ou non avec de la goethite, ont permis d'émettre l'hypothèse suivante : **les prélèvements positifs contiendraient des minéraux argileux de type mica-muscovite en interaction avec le fer, alors que les prélèvements négatifs seraient caractérisés par des phases kaolinitiques en interaction avec le fer.**

Les analyses concernant les mélanges théoriques kaolin-muscovite ont révélé l'importance du taux élevé de kaolinite et de muscovite, ainsi que la meilleure cristallinité de la kaolinite dans les prélèvements conduisant à des déchets importants en production. La validation des différentes analyses a permis d'élaborer un test industriel, avec uniquement des cycles de calcination et de tamisage, dans le but de déterminer la qualité adéquate des matières premières argileuses.

Afin d'établir les différents mécanismes d'interaction des espèces des matériaux argileux de la production de brique en terre cuite avec des solutions de silicate, différentes formulations ont été envisagées. Les mélanges réactifs ont été étudiés principalement par spectroscopie IRTF et par analyse thermique. Différentes matières premières ont été utilisées dans cette mise en œuvre de matériaux géopolymères, à différentes températures, et contenant du calcium ajoutées associées à diverses solutions alcalines.

Une augmentation de réactivité a été observée par les suivis par spectroscopie IRTF, dès lors qu'un traitement thermique est appliqué. La présence de calcium induit une réaction supplémentaire durant la consolidation, avec la formation d'un réseau de type Si-O-Ca. Celle-ci est très significative pour des mélanges géopolymères à partir d'une solution de silicate de potassium.

L'étude de l'ajout de calcium induit des différences selon la nature du cation potassium ou sodium. La présence de cation alcalin de faible pouvoir polarisant comme le potassium ne

permet pas de polariser les espèces siliceuses qui pourraient ainsi réagir et former des liaisons Si-O-Ca. En présence des solutions sodiques, il existe une compétition entre les cations calcium et sodium, et de ce fait la formation de liaison « Si-O-Ca » est diminuée. Ces deux types de comportement se retrouvent lors des étapes de formation des oligomères.

Ces mêmes observations sont observées pour le cas de solutions mixtes contenant deux types de cations alcalins. L'étude de différentes solutions alcalines pures ou mixtes a souligné, en effet, l'influence de la nature des cations alcalins dans des mélanges réactifs à base de source aluminosilicate contenant du calcium. L'ensemble de ces études a permis d'établir un modèle de réaction entre la source aluminosilicate argileuse et les solutions alcalines.

Ces informations ont ensuite été utilisées dans le développement d'une nouvelle application de billes géopolymères, dans le but de remplacer des billes d'argile expansée. Celles-ci, synthétisées en partie avec de la poudre de rectification, matière première recyclée de la production des briques, présentent des propriétés mécaniques, thermiques et physico-chimiques similaires à celles des billes commerciales.

Dans cette étude pluridisciplinaire de recherche et de développement industriel, les caractérisations des matières premières ainsi que la compréhension des mélanges argileux de production dans des formulations de géopolymères ont été établies. Ainsi, l'objectif initial d'améliorer la qualité des produits finis ainsi que de revaloriser ces déchets de production a été atteint. En effet, un test industriel et des abaques ont été établis, puis une revalorisation des déchets dans des billes géopolymères a été mise en place. De plus, ces travaux ont été valorisés par la rédaction de quatre articles scientifiques dans des revues internationales à comité de lecture et par la participation à de nombreux congrès scientifiques nationaux et internationaux.

Les perspectives de ces travaux de recherches pluridisciplinaires restent nombreuses :

- i. Industriellement, il semblerait judicieux de réaliser des mélanges argileux avec l'incorporation des prélèvements défavorables et d'observer à partir de quel taux d'insertion, le taux de déchet est trop élevé. De plus, la comparaison de ces données avec un autre site d'extraction, évalué de la même façon serait aussi à développer. Le développement finalement d'outils spécifiques, autres que ceux utilisés classiquement dans les caractérisations industrielles, paraît nécessaire.

- ii. Il serait intéressant de mettre en place une étude fondamentale consacrée à l'environnement du fer dans ces argiles, et de les comparer à des argiles théoriques de type kaolinite ou bien muscovite.
- iii. L'influence de l'incorporation des billes géopolymères dans des matériaux de type ciment/béton/brique sur la masse volumique, sur les propriétés thermiques et mécaniques pourrait être envisagée afin d'identifier des interfaces entre ces différents matériaux

Résumé

Ce travail est basé sur l'étude la qualité de matières premières argileuses utilisées dans la production de briques en terre cuite ainsi que sur la valorisation de ces matières premières dans les liants géopolymères. Une première étape a consisté à caractériser par des techniques de caractérisations physico-chimiques, structurales, et thermiques plus de 30 matières premières. Ceci a permis de réaliser des abaques à partir des corrélations issues des aptitudes favorables ou mauvaises dans la production de brique. Parallèlement, des investigations sur la présence de fer et de kaolinite / muscovite ont été menées et ont permis d'évaluer la localisation du fer dans ces différents prélèvements. Dans un second temps, une étude associée à la valorisation de ce mélange de production dans les liants géopolymère a été mis en œuvre. Différentes sources aluminosilicates, de température de calcination différente, ont été utilisées. La caractérisation lors de la consolidation par spectroscopie IRTF a alors mis en évidence des réactions de polycondensation et la formation de liaisons Si-O-Ca. La synthèse de liant géopolymère avec addition de calcium dans un mélange de production a alors révélé des interactions différentes selon le type de cation alcalin (sodium, potassium) de la solution de silicate. La revalorisation de ces matières premières dans de nouveaux produits innovants, substituant les agrégats d'argile expansée, a été réalisée.

Mots clés : argiles, qualité, production, briques, terre cuite, hydroxyde de fer, géopolymères, calcium, solution de silicate, réaction de polycondensation

Abstract

This study is based on the investigation of the brick clay quality and on their valorization in a geopolymer binder. First, numerous clay samples were analyzed by physical, chemical, structural and thermal characterizations, which led to abacus plots, allowing to distinguish an efficient or a non-suitable clay for the bricks production. Simultaneously, the iron interaction with the clay minerals was established. An experimental protocol was determined for the company to determine the clay quality for a brick production. Then, a feasibility study of the valorization of these clay minerals in a geopolymer binder was conducted. The FTIR study highlighted a polycondensation reaction and a reaction with the calcium, which was more or less important according to the alkali cation type of the silicate solution. An alternative to the lightweight expanded clay aggregates was evidenced, with the revalorization of brick clay materials in a lightweight geopolymer product.

Keywords: clay, quality, production, bricks, terracotta, iron oxide, geopolymer, calcium, silicate solution, polycondensation reaction