

# CARACTERISATION DE LA KAOLINITE ET DU MICA DANS UN KAOLIN ENRICHI

Reçu le 20/01/2009 – Accepté le 14/03/2010

## Résumé

Le kaolin KT3 (3ème nuance enrichi du kaolin de tamazert) est représentatif d'un groupe important de matières premières utilisées dans les compositions céramiques. Le comportement de ce produit au cours d'un traitement thermique est étudié par A.T.G et A.T.D. La composition minéralogique est déduite par DRX, qui permet d'identifier les phases minérales présentes. Le calcul de l'indice d'Hinckley montre la mauvaise cristallinité de la kaolinite contenue dans le KT3. L'étude du profil de la raie principale de la kaolinite a permis, elle aussi, d'estimer le nombre de feuillets de la kaolinite.

L'étude complémentaire des raies principales du mica montre les effets de taille de grain et les microcontraintes sur la forme des raies RX .

**Mots clés :** kaolin, quartz, traitement thermique, perte

## Abstract

Kaolin KT3 is representative of a large group of raw materials used in ceramic compositions. The behavior of kaolin KT3 during heat treatment is studied by TGA and DSC and mineralogical composition is deduced. The DRX analysis identified the mineral phases present and the index of Hinckley shows poor crystallinity of kaolinite in the KT3. The study profile of the main line of kaolinite allowed also estimating the number of leaflets of kaolinite. The study of the main lines of mica shows the effect of grain size and form on microstrains on X rays.

**Keywords:** kaolin, quartz, thermal behavior, mass loss, crystallinity.

L.REBIAI  
A.BOUYOUCEF  
N.BOUKHEIT  
S.HAMAMDA

Laboratoire thermodynamique et  
traitements de surfaces des  
matériaux (LTTSM).  
Université Mentouri Constantine  
Algérie

## ملخص

الصف tamazert الكاولين المخصب الكاولين KT3 هو ممثل مجموعة كبيرة من المواد الخام المستخدمة في تركيبات السيراميك. تمت دراسة سلوك هذا المنتج خلال المعالجة الحرارية التي السلع العلاجية وسوء المعاملة يستخلص من XRD التركيب المعدني، والتي يمكن التعرف على مراحل المعدنية الحالية. حساب مؤشر يبين هينكلي crystallinity سوء الكولنيت الواردة في KT3. وساعدت دراسة الملف من الخط الرئيسي للالكولنيت، أيضا، لتقدير عدد من طبقات من الكولنيت. الخطوط الرئيسية لمزيد من الدراسة للالميكيا ويبين الآثار المترتبة على حجم الحبوب و microstrain على شكل خط آر إكس.

**الكلمات المفتاحية :** خسارة الكاولين، والكوارتز، والمعالجة الحرارية



# CARACTERISATION DE LA KAOLINITE ET DU MICA DANS UN KAOLIN ENRICHI

## INTRODUCTION

Le gisement de kaolin de Tamazert KT est exploité depuis 1932. Sa taille est considérable, mais la roche brute est si pauvre en kaolinite (~ 20%) (Tableau 1) que certains n'hésitent pas à l'appeler sable de Tamazert, précisément à cause de la concentration très élevée en quartz.

La roche primaire de feldspath orthose s'est décomposée en donnant différents minéraux, principalement de la silice libre, du mica, de la kaolinite et des impuretés d'oxydes métalliques avec une proportion appréciable d'oxyde de fer. Ceux-ci contrarient son utilisation par l'industrie locale.

La qualité de ce kaolin à l'état brut, est donc très médiocre.

Il est enrichi par lévigation dans un système de plusieurs cyclones en série. Après décantation, le KT3 est un sous produit obtenu, riche en kaolinite (Tableau 1).

Nous étudions les caractéristiques de ce produit par la diffraction des rayons X en corrélation avec les propriétés thermodynamiques.

kaolins	KT brut	KT3	DD1
P. F.	5,32	10,80	15,36
SiO <sub>2</sub>	71,51	49,10	45,31
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18,48	34,20	38,85
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,58	1,80	0,01
TiO <sub>2</sub>	0,15	0,25	0,00
CaO	0,22	0,16	0,15
MgO	0,26	0,35	0,23
K <sub>2</sub> O	0,26	2,30	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,26	0,06	-

(P.F. : perte au feu mesurée à 1000°C)

**Tableau 1 : Analyse chimique des kaolins KT brut, KT3 et DD1 (% massique).**

Le kaolin KT3 est plus riche en silice que DD1 (kaolin Djebbel Debbagh, première nuance). Le rapport massique : SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est égal à 1,44 pour KT3 et 1,18 pour la kaolinite pure. Cette différence confirme l'hypothèse de la présence d'une quantité assez élevée de silice libre.

Le kaolin KT3 contient également des impuretés d'oxydes métalliques. Une teneur élevée (2,30 %) en K<sub>2</sub>O provient du mica muscovite résiduel.

## 2. Procédures Expérimentales

### 2.1. Analyses thermiques ATG et ATD

Les pertes de masse (ATG) de l'échantillon KT3 ont été mesurées sous air, entre la température ambiante et 1300°C. L'échantillon a subi un séchage préalable jusqu'à 110°C pendant une heure pour éliminer l'eau de gâchage, puis une cuisson de 08 heures entre 110 et 1300°C. Les résultats sont représentés sur la figure1.

Les mesures d'ATD ont été effectuées à l'aide d'un appareil SETARAM, sous balayage d'air. La vitesse de

montée en température est de 20 °C/min. Les résultats sont représentés dans la Figure- 2.

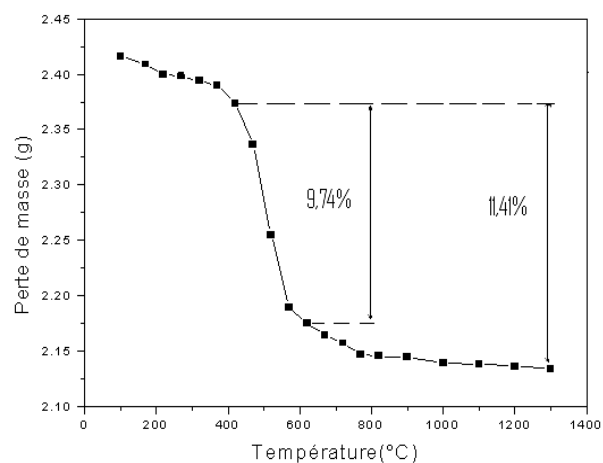
### 2.2. Analyse par D.R.X

Les échantillons sont analysés par DRX à l'aide d'un diffractomètre à focalisation Bragg Brentano, muni d'une anticathode de cuivre ( $\lambda = 0,1542$  nm) avec un filtre de nickel, une fente de divergence de 1° et une fente de réception de 0,1mm.

Le spectre de diffraction des RX est représenté sur la figure3.

## 3. Résultats et discussion

### 3.1. Analyse thermogravimétrique



**Figure 1 : Analyse thermogravimétrique de KT3**

Le KT3 présente une première perte de masse aux environs de 100°C, liée au départ de l'eau supplémentaire hygroscopique [1]. Cependant, une diminution de la masse entre 200 et 400°C est observée, due à la combustion des matières organiques résiduelles.

La perte de masse relative à la déshydroxylation de la kaolinite commence vers 400°C. Ce phénomène est bien connu [1,2]. Il est associé à l'élimination des groupements hydroxyles de la kaolinite au cours de la formation du métakaolin.

Alors que la transformation de la kaolinite en méta kaolin est toujours achevée vers 650-700°C [18].

Au-delà de 600°C, nous remarquons que la masse de l'échantillon continue à diminuer jusqu'à 1300°C. Ce phénomène est lié à l'élimination des groupements hydroxyles résiduels du mica muscovite [2].

La perte de masse, lié à la déshydroxylation entre 400 et 1300°C, représente 11,41 % de la masse initiale de l'échantillon. Cette valeur met en évidence la bonne teneur de ce matériau en phyllosilicates. Elle est inférieure à celle attendue pour de la kaolinite pure (13,94 %) [3]. L'essentiel de cette perte (9,74%) se produit entre 420 et 600°C et correspond à 0,215g de l'eau dégagée. Dans l'hypothèse où cette perte de masse serait due à la seule kaolinite, ce minéral représenterait 64,52 % de la masse initiale de KT3.

Sa teneur en K<sub>2</sub>O (2,30%) et le fait que la fin de la déshydroxylation soit décalée vers les hautes températures sont dues à la présence du mica. [2,3]. Dans cette hypothèse le KT3 perd 0,508 g entre 670 et 1300°C. Ceci correspondrait au mieux à 21,25 % de mica.

### 3.2. Analyse thermique différentielle

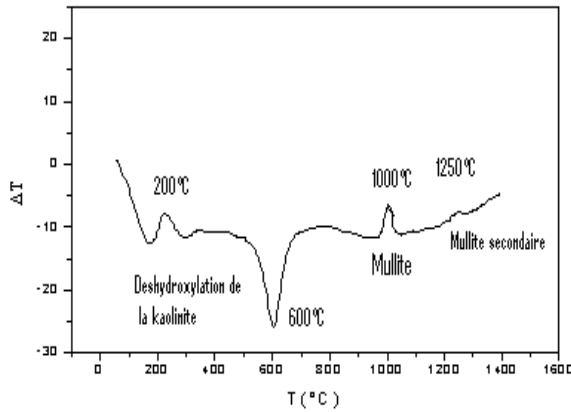


Figure 2: Analyse thermique différentielle de KT3 (Vitesse de monter en température 20°C/min)

Au cours du traitement thermique, la kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques qui sont:

- le pic exothermique observé vers 200°C est dû au dégagement de l'eau supplémentaire absorbée [4].
- le pic endothermique observé vers 600°C est caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite [2,3]. Il s'agit du départ de l'eau de structure et la formation d'un matériau amorphe appelé métakaolin [4,5].
- la transformation associée au pic exothermique observé autour de 1000°C, a fait et fait encore, l'objet de nombreuses études. Il s'agit de la transformation exothermique au sein du métakaolin pour donner la mullite (phase riche en aluminium) dite mullite primaire avec l'apparition d'une phase intermédiaire de structure spinelle. Le rapport entre les quantités de phase de structure spinelle et de mullite formées pendant le phénomène exothermique dépendrait de la ségrégation entre les zones riches en silice et les zones riches en alumine au sein du métakaolin [6].

Des études effectuées sur des produits à base de silice et d'alumine montrent que l'existence de zones enrichies en alumine favorisent la formation de la phase de structure spinelle. D'autres auteurs ont montré que la quantité de cette phase augmente avec la teneur en alumine du produit de départ [7]. La teneur importante en alumine (34,20 %) du KT3 explique la quantité de mullite appréciable observée sur la figure 3. Le pic exothermique observé vers 1200-1250°C est généralement attribué à la formation de la mullite secondaire [3].

### 3.3 Diffraction des Rayons X (D.R.X)

Le diffractogramme des RX de KT3 (fig.3) montre la présence de la kaolinite, du quartz et du mica muscovite. Les intensités relatives des raies les plus intenses des principales phases décelées sont reportées dans le tableau 2 :

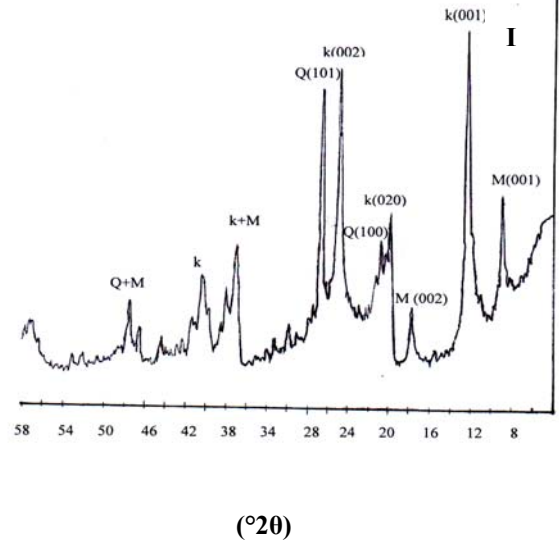


Figure 3: Diffractogramme RX de KT3 (K = kaolinite, M = mica, Q = quartz)

	Kaolinite	mica	quartz	Feldspath
% massique	64,30	21,75	12,90	< 2

Tableau 2 : Les principales raies de la kaolinite, du mica et du quartz observées sur le diffractogramme du kaolin KT3.

Des calculs, réalisés en prenant en compte les résultats de l'analyse chimique et la composition chimique des phases observées par DRX, ont permis d'obtenir la composition minéralogique approchée reportée dans le tableau 3. Les teneurs en kaolinite et en mica de l'échantillon KT3 sont en accord avec celles estimées à partir de l'analyse thermogravimétrique.

# CARACTERISATION DE LA KAOLINITE ET DU MICA DANS UN KAOLIN ENRICHI

Raie (N°)	2θ°	d <sub>hkl</sub> (Å)	h k l	Minéral	I <sub>o</sub>
01	8,85	9,929	(001)	M	100
02	12,35	7,167	(001)	K	100
03	17,75	4,997	(002)	M	48
04	19,85	4,473	(020)	K+M	49
05	20,85	4,260	(100)	Q	53
06	25,02	3,559	(002)	K	85
07	26,66	3,344	(101)	Q+M	100
08	27,65	3,226	(002)	M	48
09	28,05	3,181	(112)	K	22
10	29,24	3,055	(114)	M	35

**Tableau 3 : Composition minéralogique approchée de KT3.**

Raie	2θ <sub>M</sub>	a	b	2ω	I <sub>i</sub>	H <sub>M</sub>	β	Φ
001	12,39	10	13,72	0,44	31,38	47	0,66	0,66

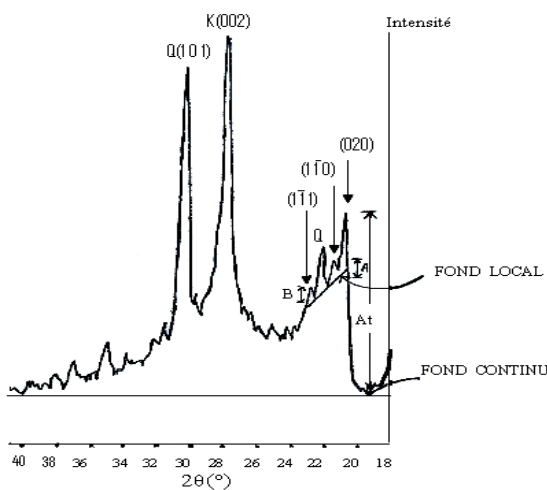
### 3.3.1 Cristallinité

La cristallinité de la kaolinite contenue dans le KT3 peut être estimée à l'aide de l'indice de Hinckley, dont le principe consiste à calculer la valeur de HI [3,8]. Cet indice (HI) est déterminé à partir des pics des bandes (02ℓ) et (11ℓ) en utilisant l'expression :

$$HI = \frac{A + B}{At}$$

Où A et B sont, respectivement, les hauteurs des raies (110) et (111) définies par rapport au bruit de fond local des bandes (02ℓ) et (11ℓ). A<sub>t</sub> est la hauteur du pic (110) mesurée à partir du fond continu existant en dehors de ces bandes.

La bande contenant les raies 020,111 et 110 du diffractogramme des rayons X de l'échantillon, utilisée pour le calcul, est représentée sur la figure 4.



**Figure 4 : Paramètres A, B et A<sub>t</sub> de KT3 selon Hinckley.**

Dans notre étude les paramètres extraient à partir du diffractogramme du kaolin KT3 (figure 4) sont:

$$A_t = 22.5, A = 2.5, B = 4.40$$

D'après la relation analytique de HI on déduit que la valeur de **HI = 0.31**.

Vu les résultats des études précédentes sur la cristallinité de la kaolinite [3,8], on déduit que la valeur faible de l'indice d'Hinckley observée pour le KT3 est caractéristique d'une kaolinite mal cristallisée.

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique, reportés sur la figure 1 sont en accord avec la conclusion tirée de l'indice de Hinckley. En effet, il a été établi [3,6] qu'une faible cristallinité est à l'origine d'une diminution de la température de déshydroxylation de la kaolinite.

**Tableau 5 : Paramètres de la raie 001 de la kaolinite**

Avec :

2θ<sub>M</sub> (°2θ) : position du maximum d'intensité.

a = 2θ<sub>min</sub> et b = 2θ<sub>max</sub> : les abscisses minimale et maximale du pic.

2ω (en°2θ) : Largeur Totale à Mi-hauteur (L.T.M.H.)

I<sub>i</sub> : Intensité intégrale mesurée.

H<sub>M</sub> = Hauteur maximale du pic.

$$\beta = \frac{I_i}{H_M} : \text{Largeur intégrale du Pic.}$$

$$\Phi = \frac{2\omega}{\beta} : \text{Facteur de forme}$$

$$\beta_{hl} = \beta_h (2,0207 - 0,4803\Phi - 1,7756\Phi^2) \dots\dots (2)$$

$$\beta_{gl} = \beta_g (2,0207 - 0,4803\Phi - 1,7756\Phi^2) \dots\dots (3)$$

Avec : β<sub>h</sub> : représente la largeur intégrale de la fonction observée.

β<sub>g</sub> : représente la largeur intégrale de la fonction instrumentale

Dans notre étude on prend β<sub>g</sub> = 0,20 .

La taille apparente moyenne <L> des grains est donnée par la relation de Scherrer [11] :

$$L = \lambda / (\beta_{fl} \cdot \cos\theta) \dots\dots\dots (4)$$

On peut déduire les nombres des feuillettes (N<sub>f</sub>) à partir de la relation (4)

D'où : N<sub>f</sub> = λ / (β<sub>fl</sub> · Cosθ · d<sub>001</sub>) et d<sub>001</sub> : la distance basale avec λ(k<sub>α</sub>cu) = 0,1542 nm , d<sub>001</sub> = 0,717nm

### 3.3.2 Profil du pic 001 de la kaolinite

L'étude du profil de raie de diffraction des RX rend possible la caractérisation de la microstructure de la kaolinite, notamment par la mesure de la taille apparente des grains. D'une façon générale, plusieurs méthodes d'analyses (Stokes, LWL, largeurs intégrales, variance) peuvent être mises en oeuvre.

Dans notre étude, on utilise la méthode des largeurs intégrales qui est plus appropriée au diffractogramme obtenu (Figure 6).

Les caractéristiques et les paramètres de ce pic sont (tableaux 5,6):

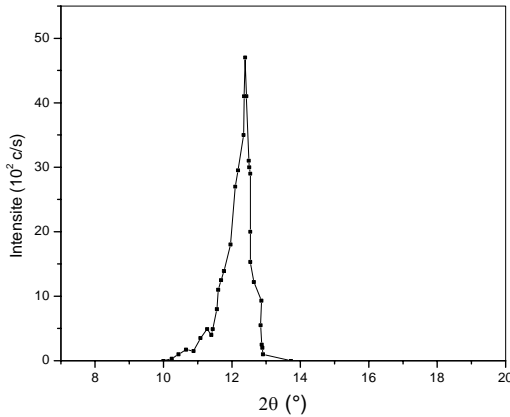


Figure 6 : Raie 001 de la kaolinite

Raie	Φ	β <sub>h</sub>	β <sub>gl</sub>	β <sub>hl</sub>	β <sub>fl</sub>	L (nm)	N <sub>f</sub>
001	0,66	0,66	0,19	0,61	0,42	215	30

Tableau 6: Paramètres de la raie 001 de la kaolinite

### 3.3.3 Tailles des grains selon Scherrer

Afin de calculer la taille des grains de la kaolinite selon la direction 001, nous supposons que les tailles des grains et les contraintes internes sont anisotropes[10]. Le profil du pic de diffraction peut être alors décrit, en première approximation, par la convolution d'une courbe de Lorentz et d'une courbe de Gauss (fonction de Voigt)[9].

Dans cette hypothèse, la contribution de l'effet de taille dans le profil observé peut être considérée comme étant entièrement représentée par la composante de Lorentz :

$$\beta_{fl} = \beta_{hl} - \beta_{gl} \dots\dots\dots(1)$$

La largeur intégrale observée β<sub>hl</sub> est calculée en fonction du facteur de forme (Φ) par les relations [11].

Le résultat reporté dans le tableau 6 montre que la kaolinite contenue dans le KT3 est mal cristallisée. Elle ne renferme qu'une trentaine de feuilletts par domaine cohérent ou grain. En effet, une kaolinite bien cristallisée possède au moins 75 feuilletts [3].

Ce résultat est en accord avec les conclusions tirées de l'indice de Hinckley et de l'ATG concernant la cristallinité de la kaolinite du KT3

### 3.3.4 Effet de taille de grain et de la microdéformation sur les raies de mica

Nous étudions le profil des raies harmoniques 001 et 002 du mica dont les caractéristiques sont reportées dans le tableau 7.

Raie	2θ <sub>M</sub>	a	b	2ω	I <sub>i</sub>	H <sub>M</sub>	β	Φ
001	9,02	7,80	9,92	0,32	8,52	16,9	0,50	0,64
002	17,8	16,87	18,88	0,44	5,89	9,00	0,65	0,67

Tableau 7: Paramètres des raies 001et 002 du mica

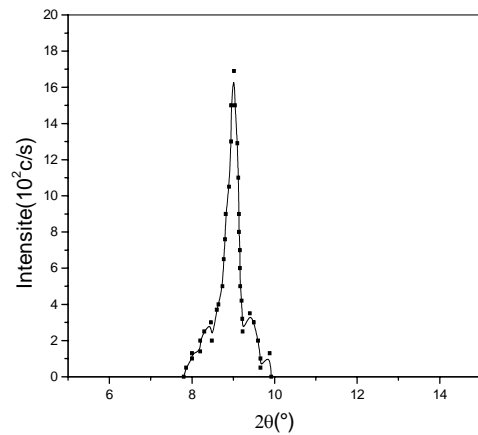


Figure 7 : Raie 002 du mica

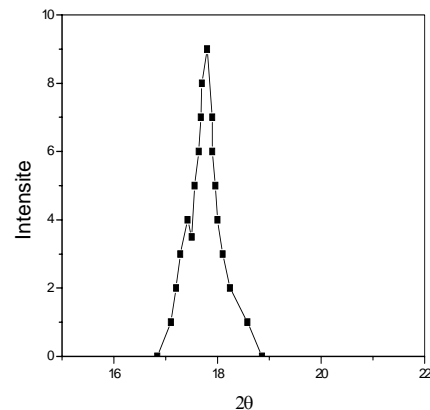


Figure 8 : Raie 001 du mica

Dans cette étude, on va évaluer la taille apparente moyenne des grains et la microdéformation des raies en utilisant les paramètres caractéristiques de chaque raie (Tableau 7).

Pour un profil de type Voigtien, la valeur de la largeur intégrale β<sub>f</sub> de la fonction réelle peut être donnée en fonction de la largeur intégrale β<sub>h</sub> de la fonction observée et la largeur intégrale β<sub>g</sub> de la fonction instrumentale par la relation [12]:

$$\beta_f = (\beta_h^2 - \beta_g^2) / \beta_h \dots\dots\dots(5)$$

## CARACTERISATION DE LA KAOLINITE ET DU MICA DANS UN KAOLIN ENRICHI

On prend comme standard  $\beta_g = 0,20$

La taille moyenne apparente  $\langle L \rangle$  des grains et la microdéformation ( $\varepsilon$ ) sont reliées par la relation de Langford :

$$(\beta_f \cos\theta/\lambda)^2 = (1/L)^2 + (4\varepsilon \sin\theta/\lambda)^2 \dots(6)$$

$\langle L \rangle$  : Taille moyenne apparente

$\varepsilon$  : Microdéformation

La droite représentative de  $(\beta_h \cos\theta/\lambda)^2$  en fonction de  $(\sin\theta/\lambda)^2$  des raies 001 et 002 (figure 9) est obtenue à partir des résultats suivants :

Raie	2 $\theta$	$\beta_h$	$\beta_g$	$\beta_f$	$(\beta_f \cos\theta/\lambda)^2 \times 10^{-5}$	$(\sin\theta/\lambda)^2$
001	9,01	0,50	0,20	0,42	2,240	0,0026
002	17,8	0,65	0,20	0,60	4,497	0,01

**Tableau 8:  $(\beta_f \cos\theta/\lambda)^2$  en fonction de  $(\sin\theta/\lambda)^2$**

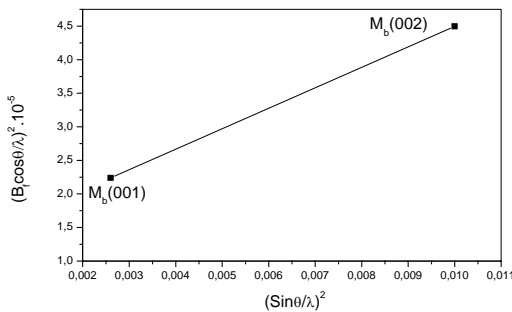
Le tracé de  $(\beta_h \cos\theta/\lambda)^2$  en fonction de  $(\sin\theta/\lambda)^2$  permet, dans une direction donnée [001], de séparer les effets de taille et de microdéformation.

Alors, la taille moyenne apparente correspond à l'inverse de l'ordonnée à l'origine.

$$1/\langle L \rangle^2 = 2,23 \times 10^{-5} \text{ soit } \langle L \rangle = 212 \text{ nm.}$$

Le taux de la microdéformation ( $\varepsilon$ ) correspond à la pente de la droite représentative :  $3,05 \times 10^{-3}$ .

$$\text{soit } \varepsilon = 1,4 \times 10^{-3} = 1,4 \%$$



**Figure 9 :  $(\beta_h \cos\theta/\lambda)^2$  en fonction de  $(\sin\theta/\lambda)^2$  pour les raies 001 et 002 du mica**

### CONCLUSION

L'ensemble des résultats obtenus dans cette étude préliminaire montre qu'à partir de l'analyse thermogravimétrique du kaolin KT3, la perte de masse totale du matériau atteint 11,41% de la masse initiale dont 9,74 % relative uniquement à la déshydroxylation de la kaolinite. Cette valeur met en évidence la bonne teneur de ce matériau en phyllosilicates. Dans ce cas, il devient possible compte tenu des résultats de l'analyse chimique de déterminer la composition minéralogique : 64% de la kaolinite et 21% de mica en masse. L'analyse thermique différentielle a permis de connaître les phénomènes exo et endothermiques apparaissant au cours du chauffage du kaolin KT3 jusqu'à 1300°C, pour une vitesse de montée

en température de 20°C/min. Lors de l'étape de déshydroxylation de la kaolinite (400-700°C), une augmentation de la vitesse de montée en température entraîne un accroissement de la quantité de chaleur échangée. Ce phénomène peut être dû à une augmentation du désordre dans le métakaolin. Durant le phénomène exothermique qui accompagne la réorganisation structurale observée vers 980°C, la chaleur échangée augmente aussi avec la vitesse de chauffage. La quantité de mullite formée au cours de cette transformation étant indépendante de la vitesse du traitement, cet effet pourrait être lié à une modification de la cinétique des mécanismes de diffusion de l'aluminium ou du silicium dans les phases dérivées de la kaolinite. La DRX montre, elle aussi, l'enrichissement de ce matériau en kaolinite, mica et d'une quantité appréciable de quartz (~ 10%). Le calcul de l'indice de Hinckley a permis d'identifier la mauvaise cristallinité de la kaolinite comprise dans le KT3 et de justifier la diminution de sa température de déshydroxylation. L'étude du profil de la raie 001 de la kaolinite a permis d'estimer la taille moyenne apparente des grains et le nombre de feuilletts. Le nombre de 30 feuilletts par grain confirme la mauvaise cristallinité de la kaolinite. L'étude complémentaire des raies 001 et 002 du mica, montre l'effet de taille de grain et de la microdéformation sur la forme et l'élargissement des raies observées sur le spectre de DRX.

### RÉFÉRENCES

- [1]- Vatan A, Manuel de Sédimentologie, Ed, Thecnip. P (1967)
- [2]- Castellin O, Influence de la vitesse de traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide, thèse de l'université de Limoges n°60 (2000).
- [3]- Soro N.S, Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, thèse de l'université de limoges, (2003), pp.34-56.
- [4]- Pampuch R, Proc. IX<sup>th</sup> Conf. Silicate Ind, Budapest, (1968), pp. 143.
- [5]- Toussaint.F, Fripiat.J.J, Gastuche.M.C, Deshydroxylation of kaolinite. I. Kinetics, J.Phys. Chem., 67, (1963), pp. 26-30.
- [6]- Gualtieri A, Belloto M, Artioli G, Clark S M, Kinetic study of kaolinite-mullite reaction sequence. PartII: mullite formation, Phys. Chem. Miner, 22, (1995), pp. 215-222.
- [7]- Okada K, Otsuka N, Characterization of the spinel phase from SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> xerogels and the formation process of mullite, J. Am. Ceram. Soc 69, (1986), pp. 652-656.
- [8]- Hinckley N. D, Variability in "crystallinity" values among the kaolin deposits of the coastal of georgia and south carolina, Proc. 11<sup>th</sup> Nat Conf. on clays and clay miner, Ottawa. (1962), pp. 229-235.
- [9]- Bouyoucef A, thèse de l'université Mentouri de Constantine, Algérie (2003), pp. 12-16.
- [10]- Langford J.I, Wilson A.J.C, Appl J. Cryst., 11 (9) (1978), pp. 102-113.
- [11]- De keisjer Th.H , Langford J.I , Mittemiejer E.J, Vogels A.B.P, Appl. J. Cryst., 15 (9) (1982), pp. 308-314.
- [12]- Langford J.I, Appl. J. Cryst.,11(9) (1978), pp.10-14.