

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'enseignement supérieur
et de la recherche scientifique
Université Mohammed-Seddik Benyahia-Jijel



Faculté des Sciences et de la technologie
Département de Génie des Procédés

Support de cours

Chimie physique de silicates

Elaboré par :

Dr. Kamel ATAMNIA

Public ciblé :

- **Master I & II** : Génie des Procédés.
 - **Option** : Génie des procédés des matériaux.

Année Universitaire
2022/2023

Contenu de La matière



a. Objectifs de l'enseignement

L'objectif est d'étudier la chimie de la silice et les matériaux silicatés : ses transformations, ses structures, ainsi que les procédés des traitements industriels de ce type de matériaux.

b. Connaissances préalables recommandées

Pour bien comprendre et assimiler cette unité d'enseignement fondamentale, l'étudiant doit avoir des connaissances en chimie minérale, en diagrammes des phases, thermodynamique, cristallographie et en céramique.

c. Sommaire

Chapitre I : La silice: ses transformations et ses divers polymorphes

I.	Structures de diverses espèces de la silice cristallisée	3
II.	Structure et transformation des variétés de silice d'une même espèce	4
III.	Stabilité des espèces de silice et transformations d'espèce à espèce	5
IV.	Transformation de la silice vitreuse, dévitrification	5
V.	Préparation de différentes espèces pures de la silice	6
VI.	Nature de minéralisateurs	7

Chapitre II : Etude des silicates et leurs structures

I.	Structure des atomes	10
II.	Types de liaisons	11
III.	Différents types de liaisons dans la structure réelle	15
IV.	Polyèdres structuraux	16
V.	Classification des silicates	19

Chapitre III : L'argile et les matériaux argileux

I.	Définition	25
II.	Structures des minéraux argileux	27
III.	Eléments structuraux	27
IV.	Propriétés et comportement des argiles	30

Chapitre IV : granularité des matériaux silicatés		
I.	La forme des grains	35
II.	Analyse mécanique	37
III.	Criblage et tamisage	37
IV.	Traduction graphique d'une analyse granulométrique	38
V.	Séparation par action de pesanteur	41
VI.	Les tables secousses	46
Références		48

Préface

Le présent polycopié intitulé : "chimie physique de silicates" contient des cours sur la silice et les matériaux silicatés.

Il est destiné aux étudiants de master I et II, génie des procédés des matériaux. Il sera d'une grande importance pour la compréhension du module "chimie physique des silicates" enseigné pour les étudiants de master I, génie des procédés des matériaux.

Il peut être également d'un grand apport pour les ingénieurs et les techniciens des industries utilisant ou fabriquant des produits verrières et céramiques.

Le contenu du présent travail est conforme avec le programme d'enseignement proposé par l'instance habilitée du ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique. Le contenu proposé est présenté comme suit :

- **Chapitre I : La silice : ses transformations et ses divers polymorphes** ; structures de diverses espèces de la silice cristallisée, structure et transformation des variétés de silice d'une même espèce, stabilité des espèces de silice et transformations d'espèce à espèce, transformation de la silice vitreuse, dévitrification, préparation de différentes espèces pures de la silice et nature de minéralisateurs.
- **Chapitre II : Etude des silicates et leurs structures** ; structure des atomes, types de liaisons, différents types de liaisons dans la structure réelle, polyèdres structuraux et classification des silicates.
- **Chapitre III : L'argile et les matériaux argileux** ; structures des minéraux argileux, éléments structuraux, propriétés et comportement des argiles.
- **Chapitre IV : Granularité des matériaux silicatés** ; la forme des grains, analyse mécanique, criblage et tamisage, traduction graphique d'une analyse granulométrique, séparation par action de pesanteur et les tables secousses.

Introduction générale

Les silicates sont des minéraux formés principalement par des tétraèdres de silicium et d'oxygène (SiO_2) additionnés d'aluminium, magnésium, fer, calcium, potassium, sodium et autres éléments.

Les silicates sont très répandus à l'état naturel. L'écorce terrestre est pour une large part constituée par de la silice et des silicates. Parmi les silicates naturels nous mentionnerons les feldspaths, les micas, les argiles, l'amiante, le talc, etc. Les silicates sont des constituants de diverses roches : granite, gneiss, basalte, schistes. Certaines pierres précieuses, telles que l'émeraude, la topaze, l'aigue marine sont des cristaux bien formés de silicates naturels.

La composition des silicates naturels s'exprime souvent par des formules compliquées. C'est pour cela ainsi qu'en raison de l'incertitude de l'existence des acides polysiliciques correspondants, les formules des silicates s'écrivent d'une manière différente que pour les sels usuels.

L'étude à peu près exclusivement chimique dont disposaient les chercheurs jusqu'à une époque récente par suite du manque d'autres moyens d'investigations, ne permettait pas une vue d'ensemble satisfaisante des silicates. Les méthodes de recherches modernes, en s'orientant vers l'étude de la structure minérale plutôt que vers la composition chimique des silicates, ont permis d'établir une systématique rationnelle confirmée par la pratique. Les études des structures macrographiques, des structures micrographiques tant l'examen en transparence de lames minces qu'en lumière réfléchie, les diagrammes de diffraction X, les recherches effectuées à l'aide du microscope électronique, complétées par la connaissance des propriétés physiques et chimiques des minéraux étudiés, ont conduit à établir des formules structurales spatiales où les éléments apparaissent à leur vraie place, séparés par des distances définies et connues, qui constituent un condensé de nos connaissances sur chacun d'eux. Leur composition découle ainsi de pures conséquences de certaines nécessités géométriques et il nous est maintenant possible de déduire un certain nombre de leurs propriétés chimiques et physiques caractéristiques à partir de leur structure et de la nature de la liaison de leurs éléments constitutifs.

CHAPITRE I

La silice : ses transformations et ses divers polymorphes

CHAPITRE I

La silice : ses transformations et ses divers polymorphes

Introduction

Les transformations polymorphiques de la silice présentent un caractère particulier qui, en raison de leur importance pratique dans l'industrie, ont retenu l'attention de nombreux chercheurs depuis longtemps.

On connaît actuellement plusieurs espèces cristallines différentes de la silice anhydre. L'existence des trois formes classiques, quartz, tridymite et cristobalite est établie depuis la fin de XIX^{ème}. En 1952 une nouvelle espèce de la silice a été découverte : la coésite, une forme dense de la silice a été obtenue sous haute pression. En plus de ces formes cristallines, il existe la forme amorphe : la silice vitreuse.

Le dioxyde de silicium ou la silice est une des substances les plus répandues sur l'écorce terrestre. Elle occupe, une place exceptionnelle ; en effet, par ses propriétés cristallochimiques, physicochimique, optiques, piézoélectrique, diélectrique et etc. elle existe à l'état libre sous différentes formes cristallines ou amorphes, et combiné à d'autres oxydes (Al_2O_3 , FeO , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , etc.) dans les silicates.

Chacune de ces espèces comporte elle-même plusieurs variétés stables dans un domaine de température déterminé. Les transformations et les divers états de la silice sont résumés dans le tableau ci-dessous.

I) Structures de diverses espèces de la silice cristallisée

Les formes stables aux températures élevées du quartz, tridymite et cristobalite sont plus simples, plus symétriques et d'ailleurs mieux établies que celles correspondant à une stabilité aux basses températures. Nous présentons donc les structures idéales des variétés stables à hautes température.

I. 1) Structure du "Quartz haut β "

Les tétraèdres se trouvent ainsi disposés en un réseau hexagonal assurant la symétrie du quartz haut β , sa structure lui confère une dureté élevée calculée pour la température de transformation et par un pouvoir polarisant rotatoire de la lumière de $21,8^\circ$ par millimètre.

I. 2) Structure de la cristobalite haute β et de la tridymite β_2

La "cristobalite β " cristallise dans un système cubique (structure de diamant). La structure de la

"tridymite haute β_2 " est voisine à celle de la glace. Elle est basée sur un réseau hexagonal ; mais on constate que l'empilement des atomes selon le modèle cubique de la cristobalite ou suivant le modèle hexagonal de la tridymite conduit à un volume identique pour un même nombre d'atomes.

II) Structure et transformation des variétés de la silice d'une même espèce

Les changements de variétés de silice dans une même espèce n'impliquent pas un changement de tétraèdres ; mais seulement une modification dans la direction et la longueur des liaisons. L'énergie nécessaire pour effectuer ces transformations et donc faible et l'inversion est presque instantanée et réversible avec un faible apport de chaleur.

Le quartz bas α est celui que nous trouvons dans la nature, donc il constitue 12% de l'écorce terrestre. C'est une version déformée de la forme stable à haute température. L'inversion a lieu à 573°C dans les deux sens. Elle est accompagnée d'un gonflement dans le sens $\alpha \rightarrow \beta$ de 0,8% en volume et s'accompagne d'une absorption de chaleur. Le quartz bas α raye l'acier et le verre ; c'est la variété la plus dure. Il présente le phénomène de polarisation rotative cristalline, il est transparent dans l'ultraviolet et l'on fabrique des lentilles qui utilisent cette propriété. On outre ; il présente les phénomènes de piézoélectricité et de diélectricité.

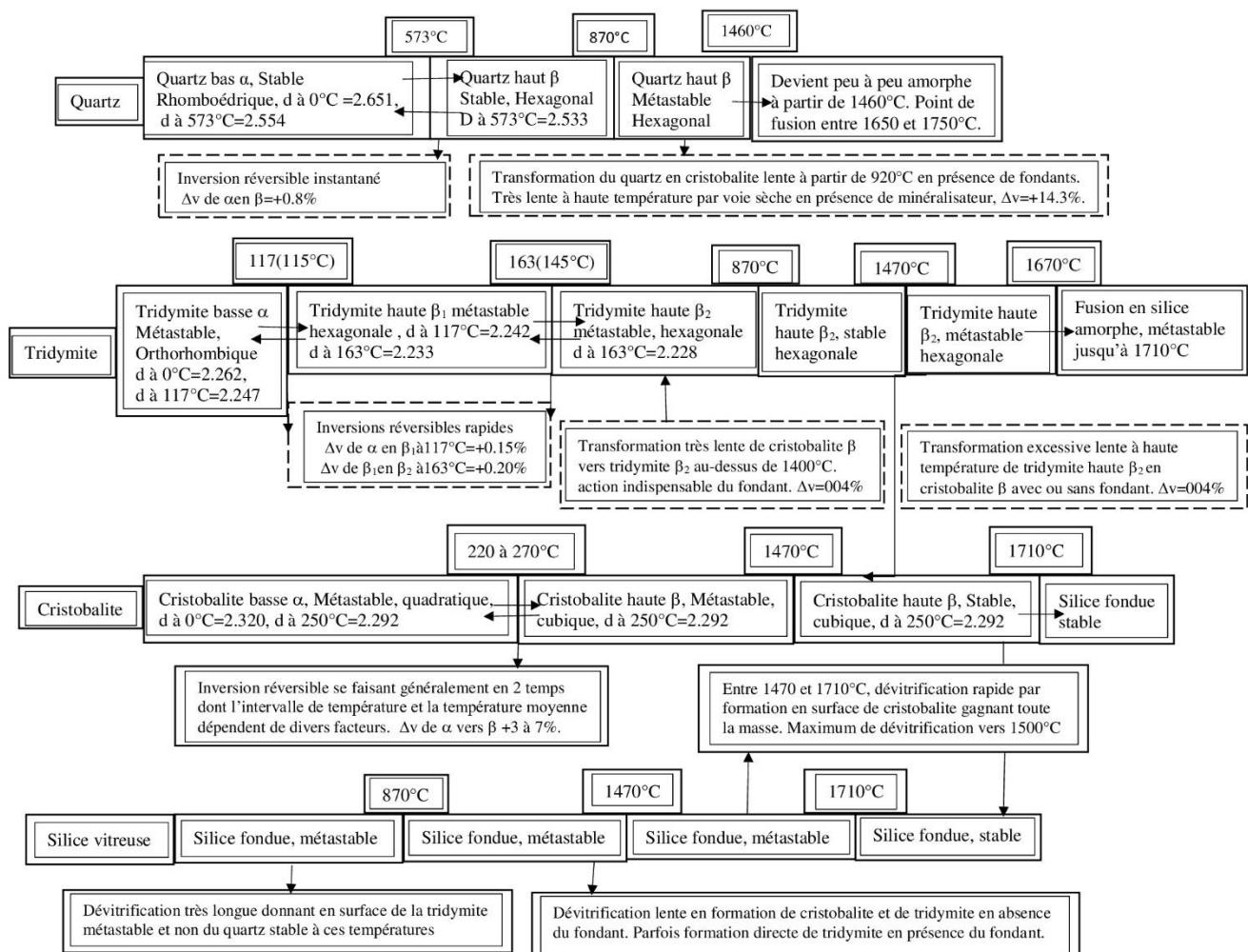


Figure I. 1 : organigramme illustrant les transformations et divers états de la silice

Les relations entre les trois formes de la tridymite ne sont pas encore établies. La tridymite basse α stable aux températures inférieures, cristallise dans le système orthorhombique. La transformation a lieu à 117°C en tridymite haute β_1 avec un accroissement de volume de 0,15%. Les deux tridymites hautes β_1 et β_2 sont hexagonales, leurs différences structurales sont extrêmement faibles. L'inversion a lieu à 163°C avec un accroissement de volume de 0,20%.

La structure de la cristobalite basse α est mieux connue. Elle est ainsi intermédiaire entre celle du quartz β et celle de la cristobalite haute β . La transformation $\alpha \rightarrow \beta$ se fait avec un gonflement important de l'ordre de 3%, pouvant atteindre 7%.

Les températures de transformation varient avec la température de formation de la cristobalite, son passé thermique, son état granulométrique et la nature de la substance de départ qui l'a produite. Elle est d'autant plus élevée que la cristobalite a été formée à haute température. L'intervalle d'inversion est d'autant plus grand que la température d'inversion est plus élevée.

Tous ces phénomènes sont sous la dépendance du nombre de défauts structuraux que présente la matière au moment de la transformation.

III) Stabilité des espèces de la silice et transformations d'espèce à espèce

Tandis que les transformations de variétés dans le cadre d'une même espèce sont énanthiotropes (instantanées et réversibles à la température correspondante, ou elles n'exigent qu'une faible quantité d'énergie) ; les transformations d'espèce à espèce de silice présentent le caractère des transformations monotropes ; caractérisées par le fait qu'elles n'ont lieu pratiquement que dans un sens qui est celui de la transformation des formes stables à basses températures en formes stables à températures élevées.

Ces transformations sont lentes et exigent une certaine quantité d'énergie ; car elles entraînent un changement plus ou moins profond de tout l'édifice cristallin. De la non- réversibilité des transformations vers les basses températures des espèces stables à températures plus élevées, il résulte l'existence indéfiniment instable de ces espèces aux basses températures; de même que la lenteur de ces transformations vers les hautes températures, découle l'existence métastable à des températures élevées des espèces stables à basses températures; si bien que pratiquement on trouve toutes les espèces de silice coexistants états stables et métastables à toutes températures.

Ces transformations se font très difficilement à partir de cristaux purs. C'est ainsi que du quartz très pur ; malgré un chauffage prolongé de plusieurs jours aux dessus de 870°C dans la zone de stabilité de la tridymite, ou de 1470°C dans celle de la cristobalite, ne subit aucune transformation.

Ainsi, l'action seule de la température est rarement suffisante pour obtenir une transformation d'espèce à espèce. Elle exige pratiquement la présence d'agents minéralisateurs qui agissent comme catalyseurs. La transformation ne se fait pas par passage direct de la forme instable à la forme la plus stable à la température la plus envisagée. Elle a lieu par l'intermédiaire d'une forme moins stable ; c'est

ainsi que le quartz se transforme en présence du catalyseur entre 870 et 1470°C, d'abord en cristobalite puis en tridymite.

Dans l'industrie, la transformation du quartz en cristobalite ne demande que quelques jours de cuisson, celle de la cristobalite en tridymite exige des mois de chauffe à haute température dans les fours d'utilisation de ces produits. Elle ne peut pas se faire sans le passage par l'état amorphe, ce qui s'explique par la différence structurale des deux espèces.

La tridymite se transforme toujours en cristobalite avec ou sans fondant au-dessus de 1470°C, mais au bout d'un temps extrêmement long, ainsi Lechatelier à montrer que les briques de silice tridymitisées avaient pu séjourner 18 mois dans un four Martin à plus de 1500°C sans se transformer ; et que la transformation de la cristobalite en tridymite entre 1470 et 870°C est impossible sans catalyseur.

La transformation tridymite → cristobalite entraîne une diminution de volume de 0,04% à 1470°C (2,5% sur volume initial supposé froid).

On a pu, dans certains cas observer le passage du quartz en cristobalite sans passage par l'état amorphe. Cette transformation a lieu quand la quantité de minéralisateurs est faible ou que la minéralisation est due à l'action de certains gaz. Elle se fait par l'introduction d'ions étrangers (dopage).

IV) Transformation de la silice vitreuse, dévitrification

Par fusion de différentes espèces de silice, on obtient la silice vitreuse ou le verre de silice. Le point de fusion du quartz est difficile à déterminer ; les traces d'impuretés de l'ordre de 1%, l'abaisse et accélèrent sa transformation en silice vitreuse.

Le point de fusion de la tridymite est mieux défini (1670±10°C), c'est ainsi que celui de la cristobalite qui représente le véritable point de fusion de la silice est situé à 1710±5°C.

Le verre de silice obtenu par refroidissement possède un coefficient de dilatation thermique faible : $5,4 \cdot 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, qui lui permet de résister aux chocs thermiques.

V) Préparation de différentes espèces pures de la silice

Le quartz se trouve dans les roches ignées et sédimentaires, d'où on peut l'extraire à l'état pur, par lavage d'un sable quartzeux aux acides.

La tridymite et la cristobalite ne se trouvent pas dans les terrains sédimentaires ou métamorphiques ; on les trouve associées dans les fissures de certaines roches volcaniques où elles se sont formées, mais il est difficile de les extraire à l'état pur. Les études des espèces de la silice ont donc été exécutées le plus souvent sur des échantillons préparés au laboratoire par transformation de la silice amorphe.

- En chauffant la silice amorphe pendant quelques heures vers 800°C avec un solvant, on obtient d'abord la tridymite. Le quartz qui est la variété stable à cette température n'apparaît qu'après un

chauffage prolongé (température de transformation vers 870°C).

La cristobalite est obtenue au-dessus de 1470°C.

En partant de ces considérations, on prépare la tridymite de la façon suivante :

- On chauffe la silice amorphe à 1000°C, dans un creuset de platine avec 5 à 6 fois son poids de NaWO_3 .

- La transformation est presque complète au bout de 15 minutes.

- Après refroidissement, on épouse la quantité de NaWO_3 restante par l'eau chaude. La tridymite ainsi obtenue est presque pure (98% de la tridymite).

- Pour la purifier : on la broie et on la tamise au tamis 80, puis on recommence la fusion avec NaWO_3 . On peut encore éliminer le reste de la silice amorphe par l'acide HF. Celle-ci, en effet, beaucoup plus attaquable que la tridymite. L'acide ordinaire à (40% HF) ne dissout la tridymite qu'à chaud ; alors que la silice amorphe disparaît à froid quasi-instantanément.

La cristobalite se prépare en chauffant la silice amorphe entre 1300 et 1400°C, pendant 2 à 3 heures, on fait subir à la préparation un second chauffage après avoir tamisé le produit au tamis 80.

On peut éviter le deuxième chauffage par :

- Un traitement à l'acide HF qui n'attaque que lentement la cristobalite.

- On prépare la cristobalite pure plus rapidement par la fusion de la silice amorphe avec NaWO_3 au-dessus de 1470°C.

VI) Nature de minéralisateurs

Dans l'industrie, on fabrique les produits de la silice à partir des roches de quartz crues, la transformation du quartz en cristobalite est celle qui intéresse les industriels. Les facteurs qui accélèrent la transformation du quartz en cristobalite sont : la température de cuisson, la finesse des grains de quartz, la nature de minéralisateur, la nature et l'atmosphère du four. En chauffant pendant une heure à 1300°C, du quartz additionné à 1% de différents catalyseurs on trouve :

On constate que les alcalis en première ligne, puis les alcalino-terreux constituent des catalyseurs très efficaces.

La chaux qui est un minéralisateur plus utilisé, semble le moins nocif des catalyseurs connus. L'emploi de 0,5% de chaux ne donne pas des produits résistants, tandis que 1% de chaux permet d'obtenir des produits fortement cimentés. Une teneur de 2% abaisse la résistance pyroscopique, cette dernière se trouve encore diminuée à 3% de CaO . Au cours de la cuisson la chaux se comporte comme un liant et un catalyseur en même temps.

Tableau I. 1 : effet des minéralisateurs sur la transformation du quartz en cristobalite

Catalyseur	% de quartz transformé	Catalyseur	% de quartz transformé
Néant	Néant	Fe ₂ O ₃	23
CaO	12	FeO	29
SiO ₂ CaO	5	TiO ₂	0
CaF ₂	2	Al ₂ O ₃	3
MgO	12	B ₂ O ₃	14
BaO	6	WO ₄ Na ₂ 2H ₂ O	23
PbO	12	B ₄ O ₇ Na ₂ 2H ₂ O	37
ZnO	5	CO ₃ K ₂ 2H ₂ O	91
PO ₄ Na ₂ H ₁₂ H ₂ O	25	CO ₃ K ₂ anhydre	92
SiF ₆ Na ₂	63	CO ₃ Li	98
SiO ₂ Na ₂ O	72	Gel de silice	14
AlF ₃ NaF	38	Opale	9
CO ₃ Na ₂ 10H ₂ O	78	SiF ₆ Li ₂	82
CO ₃ Na ₂ anhydre	85		

Avec des matériaux trop facilement transformables (silex, calcédoine, etc.) la transformation s'opérait avant que la réaction chimique de la silice sur la chaux soit amorcée, ce qui entraîne un foisonnement et la dislocation du produit. Avec des matières quartzeuses convenablement choisies l'eutectique se forme d'abord, entourant les grains d'une phase plastique dans laquelle se développeront les cristaux stables de la cristobalite en n'entraînant qu'un gonflement lent du produit. La chaux joue ainsi un triple rôle : de liant à froid, de minéralisateur et de ciment entre les grains par formation d'un verre complexe, avec les ferrites de calcium (Fe₂O₃.CaO et Fe₂O₃.2CaO blancs) et les ferrates de calcium (FeO₄Ca jaune foncé) formés aux dépens de traces de fer.

L'acide phosphorique et l'alumine ont une action retardatrice ainsi que le noir de fumée (la suie) ; mais leur action combinée peut jouer le rôle d'un catalyseur actif. On sait que le phosphate d'alumine (ainsi que le phosphate de gallium) possède une structure cristalline analogue à celle de la silice. On pouvait donc penser que l'introduction du phosphate d'aluminium dans un cristal de silice entraînait la formation des solutions solides capables de se transformer facilement et que la température de fusion élevée de phosphate d'aluminium conserverait ses propriétés réfractaires.

En fait, l'ajout de phosphate d'aluminium à une quartzite de granulométrie convenable, ou de 2 à 7% de kaolin à une quartzite additionnée d'acide phosphorique, donne des produits compacts de résistance suffisante, d'un poids spécifique de 2, 32.

Toutefois, la cuisson et l'utilisation de tels produits ne peuvent se faire qu'en atmosphère oxydante en raison de la réduction de P₂O₅ par le carbone à partir de 1600°C, ce qui entraîne la libération de l'alumine donnant avec la silice un eutectique fusible à 1545°C.

Finalement, on peut remarquer qu'un minéralisateur peut favoriser grandement les transformations sans pour cela être utilisable, même s'il n'abaisse pas la réfractarité de produit, car certains donnent des produits pulvérulents après cuisson.

Les minéralisateurs devront donc être introduits sous une forme aussi divisée que possible et être répartis uniformément. La chaux reste le minéralisateur le plus actif et le plus employé, possède l'avantage de donner une solidité en crue qui permet des manipulations aisées de produits façonnés.

Conclusion :

Les études de recherches qui ont été réalisées sur les transformations polymorphiques de la silice montrent que, de très faibles quantités d'ions alcalins sont suffisantes pour modifier toute l'évolution thermique de la silice.

La tridymite ne se forme qu'en présence d'ions étrangers, que ce soient des ions alcalins ou des ions hydroxyles. C'est ce qui a conduit à affirmer que la tridymite n'est pas une forme stable de la silice pure.

CHAPITRE II

Etude des silicates et leurs structures



CHAPITRE II

Etude des silicates et leurs structures

Introduction

L'étude à peu près exclusivement chimique dont disposés les chercheurs jusqu'à une époque assez récente, par suite les moyens d'investigation ne permettent pas une vue d'ensemble satisfaisante des silicates.

Les méthodes de recherche moderne s'orientent vers l'étude de la structure minérale, plutôt que vers la composition chimique de silicates. Ces études ont permis d'établir une systématique rationnelle confirmée par la pratique.

Les études des structures macrographiques et micrographiques (RX, microscope) ont conduit à établir des formules structurales spatiales où les éléments apparaissent à leurs vraies places ; séparés par des distances définies et connues, qui constituent un condensé de nos connaissances sur chacune d'elles.

I) Structure des atomes

Rappelons brièvement la théorie admise universellement aujourd'hui selon laquelle un atome est formé d'un noyau central constitué de particules élémentaires autour desquelles gravite un certain nombre d'électrons des couches concentriques.

n: niveau d'énergie.

L: donne les sous couches: s, p, d, f et la forme.

m: nombre quantique magnétique.

s: nombre de spin.

*(n, L, m et s) sont nommés les nombres quantiques.

Il s'en suit que les électrons peuvent se disposer en sous couches ; soit par paire couplée entre eux, de spin (+) et (-) ; soit seuls qui sont dits électrons célibataires. Les électrons couplés par paires forment un système complet n'autorisant pas la fixation d'un électron supplémentaire.

Un électron célibataire peut par contre admettre la fixation sur son orbite un électron de spin opposé et peut en d'autre part changer le niveau d'énergie au moyen d'une petite quantité d'énergie. Ces électrons sont seuls qui interviennent dans les liaisons interatomiques ; son espace constitue les électrons de valence.

II) Types de liaisons

II.a) Liaison ionique polaire ou hétéropolaire

Les atomes des éléments métalliques, ainsi que l'atome de silicium (Si) perdent facilement leurs électrons célibataires extérieurs, tandis qu'au contraire ; les électrons célibataires des métalloïdes tendent à capter d'autres électrons. Il en résulte la formation d'ions chargés (+) ou (-), qui aux grandes distances s'attirent ou se repoussent l'un de l'autre conformément aux "forces de Colomb" dues à leur charge respective. Lorsque ces ions sont amenés assez près l'un de l'autre pour que les couches extérieures d'électrons commencent à se recouvrir, il apparaît une force additionnelle de répulsion due aux charges (+) de noyau qui s'oppose à la force de cohésion entre les ions (+) et (-) et fait que le système arrive à son état d'équilibre.

Ces forces d'attraction et de répulsion entre ions qui assurent la cohésion de l'ensemble sont appelées : electrovalence et constituent la liaison ionique ou polaire dite encore hétéropolaire.

Exemple : NaCl

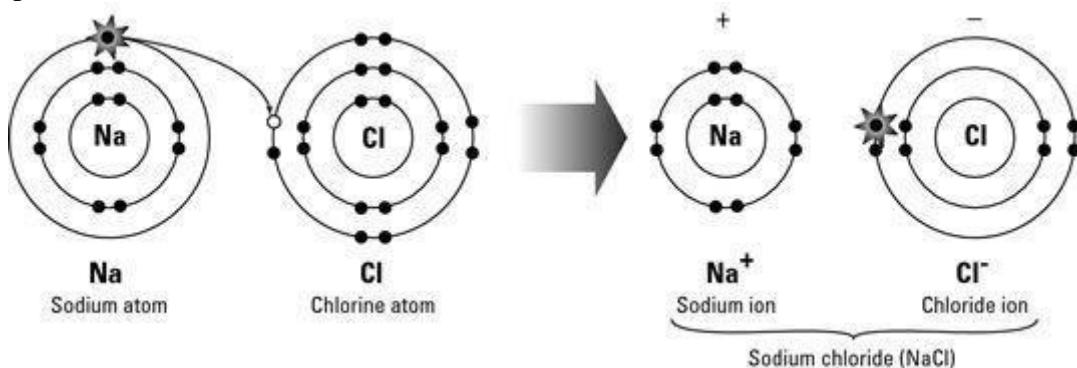


Figure II. 1 : liaison ionique ou polaire

C'est une liaison particulièrement forte. D'après la théorie des champs cationiques de Ditzel, il existe dans les cristaux ioniques des relations entre les propriétés physiques et chimiques (point de fusion, résistance chimique, dilatation thermique, etc.) et les forces d'attractions colombiennes entre les anions et les cations du système. Ces forces d'attractions sont données par la formule $F = \frac{Z_1 e Z_2 e}{d^2}$ (1), Z_1 est la valence de cation, e est la charge électrique élémentaire, Z_2 est la valence de l'anion et d est la distance entre le cation et l'anion (centre de gravité des ions). Ainsi :

- Le point de fusion des cristaux ioniques s'élève quand la distance internucléaire (d) diminue.
 - Le coefficient de dilatation thermique (α) diminue dans les mêmes conditions ($\alpha \downarrow$ si $d \downarrow$).
 - La dureté croît quand la distance (d) décroît.

Tableau II. 1 : évolution des propriétés physicochimique en fonction de la distance entre le cation et l'anion

Composé	Distance inter particulaire (A°)		Dureté	Point de fusion (°C)	Coefficient de dilatation thermique (10 ⁻⁶ k ⁻¹)
NaF	2,31		3,2	988	19
NaI	3,18		-	560	48
CaO	2,40		4,5	2570	14,5
MgO	2,10		6,5	2800	13,8

Remarque

La dureté d'un matériau est mesurée par un duromètre, dont le principe est l'échelle de Mohs. Ce dernier est divisé à 10 graduations, le diamant se trouve au sommet (10).

Tableau II. 2 : échelle de Mohs, principe de mesure de la dureté.

Dureté	minéral	Résultats des tests	Références
1	Talc	Friable sous l'angle	
2	Gypse	Rayable avec l'ongle	Ongle (2,5)
3	Calcite	Rayable avec une pièce de cuivre	Cuivre (3,5)
4	Fluorine	Rayable au couteau	Fer (5,5)
5	Apatite	Rayable (légèrement) avec un couteau	
6	Orthose	Rayable à la lime, par le sable	Verre (6,5)
7	Quartz	Raye une vitre	Acier (7)
8	Topaze	Rayable par le carbure de tungstène	
9	Corindon	Rayable au carbure de silicium	
10	Diamant	Rayable avec un autre diamant	

II.a.1) La dureté

Elle consiste à appliquer une charge constante (P) et mesurer les dimensions de l'empreinte résultante (d). Il existe deux (2) mesures essentielles :

II.a.1.1) La dureté Vickers (H_v)

$$H_v = 1,15 \frac{P}{d^2}, \text{ où } P \text{ est la charge appliquée.}$$

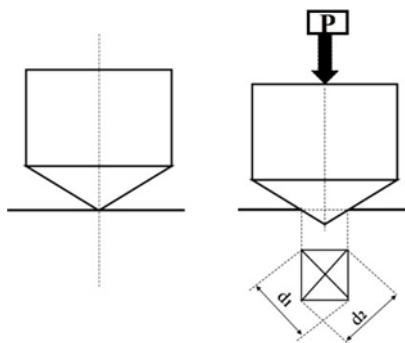


Figure II. 2 : Schéma représentatif de la dureté Vickers

II.a.1.2) La dureté Rockwell (H_K)

Elle se calcule à l'aide de la formule $H_k = 1,85 \frac{p}{d^2}$, si on se limite à la comparaison entre les oxydes ; on peut éliminer dans la relation (1), la constante ($Z_2 \cdot e$) relative à l'oxygène, ainsi que la constante du cation (e). On utilise comparativement les valeurs $\frac{Z_1}{d^2}$. Le tableau suivant donne les valeurs $\frac{Z_1}{d^2}$ pour différents oxydes.

Tableau II. 3: Valeurs $\frac{Z_1}{d^2}$ pour différents oxydes.

Oxydes	$\frac{Z_1}{d^2}$	Oxydes	$\frac{Z_1}{d^2}$	Oxydes	$\frac{Z_1}{d^2}$
K ₂ O	0,13	MnO	0,48	Al ₂ O ₃	0,84
Na ₂ O	0,17	FeO	0,52	B ₂ O	0,87
Li ₂ O	0,23	CoO	0,53	Cr ₂ O ₃	0,95
BaO	0,24	NiO	0,55	TiO ₂	1,25
SrO ₂	0,27	ZnO	0,59	B ₂ O ₃	1,45
CaO	0,33	ThO ₂	0,64	SiO ₂	1,57
PbO	0,34	ZrO ₂	{0,78(8) 0,95(6)}	V ₂ O ₅	1,85
CdO	0,44	CeO	0,83	P ₂ O ₅	2,08
La ₂ O ₃	0,44			As ₂ O ₅	2,15
MgO	0,45				

On remarque que les premiers oxydes du tableau sont des oxydes basiques de forces décroissantes, les derniers sont des anhydrides et que les oxydes amphotères se situent au milieu du tableau. Ainsi ; un oxyde de forte basicité est constitué d'un cation de grand rayon si bien que sa force d'attraction vis-à-vis de l'oxygène est faible tandis qu'un anhydride est un corps dont l'atome central est petit, d'où il résulte une forte attraction vis-à-vis à l'oxygène.

L'oxyde acide est ainsi capable de capter les atomes d'oxygène des oxydes basiques pour donner des compositions définies. Par exemple, la combinaison entre CaO et SiO₂ peut être schématisée comme suit: $Ca^{++}O^{--}SiO_2 \rightarrow Ca^{++}SiO_3^{--}$.

Il est bien évident que ces combinaisons pourront avoir lieu si la différence entre l'intensité des champs de deux cations dépasse une certaine valeur. Dans le système binaire, la différence entre les valeurs $\frac{Z_1}{d^2}$ doit dépasser $\pm 0,3$. Si la différence est seulement un peu plus grande, il peut se former des composés peu stables à fusion incongruente, si la différence augmente la stabilité du composé croît et il peut se former plusieurs combinaisons dont l'une au moins sera à fusion congruente.

Le tableau montre par exemple, que ZrO₂ est peu réactif et ne peut se combiner qu'avec l'oxyde ayant $\frac{Z_1}{d^2}$ extérieur à $0,78-0,3=0,48$ et $0,95+0,3=1,25$. Soit ce qui se situe avant MnO ou après TiO₂; tandis que SiO₂ ou TiO₂ sont susceptibles d'un grand nombre de combinaisons stables.

Tableau II. 4: Les intensités du champ Quelques silicates cristallisés

Système	$\frac{\Delta Z}{d^2}$	Système	$\frac{\Delta Z}{d^2}$	Système	$\frac{\Delta Z}{d^2}$	Système	$\frac{\Delta Z}{d^2}$
K ₂ O/SiO ₂	1,44	BaO/SiO ₂	1,33	MgO/SiO ₂	1,12	ZrO ₂ /SiO ₂	0,79
Na ₂ O/SiO ₂	1,40	SrO ₂ /SiO ₂	1,30	ZnO/SiO ²	0,98	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	0,73
LiO ₂ /SiO ₂	1,34	CaO/SiO ₂	1,24			BeO/SiO ₂	0,70
						TiO ₂ /SiO ₂	0,32

Il en résulte aussi que, si plusieurs bases sont en présence d'un même anhydride, ce dernier se combine de préférence avec la base la plus forte, et qu'une base forte déplace une base faible de sa combinaison, ou qu'un anhydride fort déplace un anhydride faible. Ainsi ; K₂O ou Na₂O déplacent CaO ou MgO et P₂O₅ déplace SiO₂ dans les silicates fondus.

II.a.1.3) Dilatation thermique

Elle caractérise la capacité d'allongement des dimensions des silicates pour une augmentation de température donnée.

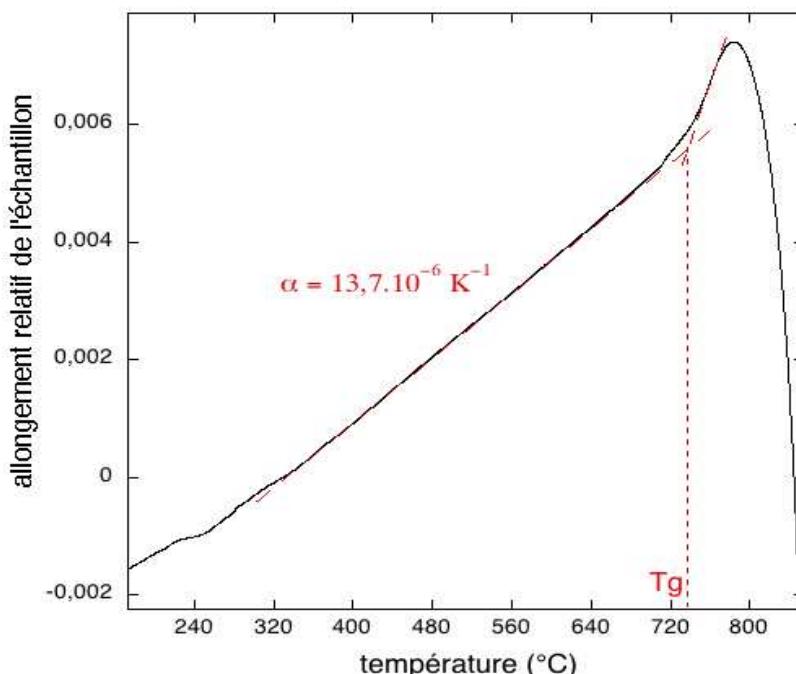


Figure II. 3 : Courbe de dilatation thermique d'un matériau silicaté (verre)

On a

$$l = l_0 + \alpha l_0 \Delta T$$

$$\Delta l = l - l_0 = l_0 + \alpha l_0 \Delta T - l_0$$

$$\Delta l = \alpha l_0 \Delta T \rightarrow \alpha = \frac{\frac{\Delta l}{l_0}}{\Delta T} \quad (2)$$

A une température inférieure à la température de transition vitreuse (T_g), la variation du coefficient de dilatation thermique (α) en fonction de la température est linéaire, au-delà de (T_g) la relation (2) n'est pas valable.

II.b) Liaison covalente (homopolaire) et liaison de coordination (semi-polaire)

Lorsque deux atomes fournissent chacun un électron pour constituer un doublet commun, la liaison est dite homopolaire ou covalente. Si les deux électrons proviennent d'un même atome et sont mis en commun entre cet atome "donneur" et un atome "récepteur", on a affaire à une liaison de coordination (semi-polaire). Ces liaisons sont également fortes, quoiqu'elles confèrent aux molécules moins de cohésion que les liaisons ioniques et attribuent aux corps des points de fusion et de volatilisation plus bas. Le tableau ci-dessous donne des exemples sur ces deux types de liaisons.

Tableau II.5 : liaison hétéropolaire et homopolaire

Liaison hétéro-polaire	Liaison homopolaire
NaF (ébullition) 1655°C	SiF ₄ (ébullition) 90°C
NaCl (ébullition) 1441°C	SiCl ₄ (ébullition) 57°C
CaO (fusion) 2570°C	PbO (fusion) 880°C

En général, les composés homopolaires sont largement solubles dans les solvants organiques et les composés hétéro-polaires y sont peu solubles. Cette relation s'inverse dans l'eau, car ce liquide à forte constante diélectrique se faufile entre les ions et affaiblit leur attraction électrostatique.

II.e) Liaison métallique

Elle est constituée par un assemblage d'ions positifs immergés dans un nuage d'électrons libres formant une série continue ou partiellement continue de niveaux d'énergie. L'attraction entre les ions et les électrons assure la cohésion structurale du métal, tandis que la mobilité des électrons lui confère des propriétés, telles qu'une grande conductibilité thermique et électrique.

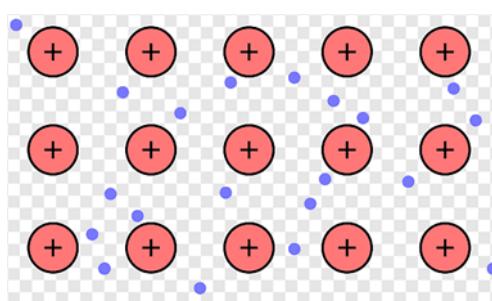


Figure II. 4 : Schéma représentatif de la liaison métallique

III) Différents types de liaisons dans la structure réelle

Les liaisons entre les atomes dans une molécule peuvent être typiquement ioniques comme dans

le cas de NaCl, ou spécifiquement covalentes comme dans le diamant et les composés organiques.

La théorie mécano-ondulatoire de l'atome a conduit à admettre que, pour certains molécules les liaisons entre atomes peuvent avoir un caractère partiellement polaire et partiellement covalente et qu'il y avait une graduation continue d'un type de liaison à l'autre.

Ces liaisons mixtes se caractérisent par une répartition inégale des électrons de valence. Les molécules acquièrent une certaine qualité polaire qui les rend sensibles à l'influence des champs électriques. En s'appuyant sur les chaleurs de formation observées pour diverses substances ; on a pu attribuer aux éléments, des nombres représentant leur pouvoir d'attraction pour les électrons dans une liaison covalente. Ce pouvoir d'attraction est appelé électronégativité de l'élément.

L'électronégativité est la plus forte pour les éléments situés en haut et à droite du tableau de Mendeleev ($F=4,0$). Elle décroît quand on s'éloigne vers la gauche et quand on descend vers le bas du tableau ($Cs=0,7$). Cette échelle d'électronégativité est précieuse en ce sens qu'elle indique en gros la force de liaison, donc la stabilité du composé. Plus la différence d'électronégativité de deux éléments est élevée, plus grande est la force de liaison qui les unit. Cette différence permet de prévoir d'une façon très approchée le pourcentage (%) de caractère ionique d'une liaison simple entre deux atomes à l'aide du tableau suivant :

Tableau II.6 : Pourcentage (%) du caractère ionique d'une liaison simple entre deux atomes

Différence d'électronégativité entre 2 éléments	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,8	2	2,2	2,4	2,6
Caractère ionique partiel	0	1	3	7	12	18	25	32	40	47	54	61	68	74

Le pourcentage de caractère ionique des liaisons Si-O dans les silicates serait souvent 51%, celui des liaisons Al-O est 63%, celui de B-O égale à 44%, celui de MgO vaut 73% et dans Ca-O elle de 79%. Un cristal est dit "homodesmique" lorsque toutes les forces de liaison sont de même nature. Il est "hétérodesmique" dans le cas inverse.

IV) Polyèdres structuraux

L'étude des silicates a conduit "Bragg" à la conclusion que ces composés ne sont nullement constitués par la juxtaposition de molécules semblables ou des radicaux acides tel que SiO₂ ou basique tel que Al₂O₃ ; mais d'un assemblage d'ions d'oxygène (-) groupés autour d'ions (+) de Si ou Al, les ions (-) occupent les sommets de volume géométrique : tétraèdre, octaèdre, etc., au centre desquels se trouve l'ion (+).

Tous corps tendent vers un état dont l'énergie potentielle est minimale. Dans le cas des composés ioniques, cette condition est réalisée quand les lignes de forces entre les ions (+) et (-) ont une longueur minimale. Il en résulte que les volumes géométriques ainsi constitués par ces ions (+) et (-) sont minimaux et que la distance séparant les centres des ions d'un cristal se trouve déterminée.

IV.1) Rayon ionique

On appelle rayon ionique, le rayon de la sphère à l'intérieur de laquelle les forces de répulsion empêchent tout autre ion de s'introduire, ce qui revient à admettre que la somme des rayons est égale la distance d'équilibre de ces deux ions.

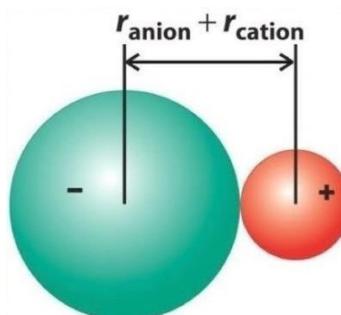


Figure II. 5 : Schéma représentatif du rayon ionique

Ces rayons ne sont pas constants pour un même ion ; il pouvant être déformé par un ion voisin fortement chargé, sa sphère d'action variant avec le polyèdre structural. On désigne ce phénomène sous le nom de polarisation de l'ion. Elle dépend principalement de ses dimensions et de la façon dont ses électrons sont liés aux couches électroniques. Elle est d'autant plus grande que les ions sont plus volumineux. Elle est donc relativement importante pour les anions et négligeable pour les cations. Si par exemple, nous plaçons un O^{2-} entre un Si^{4+} et un Na^+ , nous constatons une déformation des orbites des électrons de l'oxygène beaucoup plus importante que celle des orbites de sodium ; et surtout du silicium. Cette polarisation est caractérisée par une densité asymétrique des électrons.

Le Si^{4+} de petit rayon et fortement chargé possède un pouvoir polarisant très fort. Si nous considérons la série des ions nobles ayant la configuration de Néon ; O^{2-} , F^- , Ne^0 , Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , la charge de noyau croît de gauche à droite. Les électrons sont donc de plus en plus serrés. On constate une diminution des rayons ioniques de 1,32 pour O^{2-} à 0,39A° pour Si^{4+} .

La polarisabilité des ions diminue dans le même sens alors que le pouvoir polarisant augmente. Toute fois les rayons des principaux ions qu'on peut trouver dans les silicates cristallisés et les verres sont illustrés dans le tableau suivant :

Tableau II. 7 : rayons des principaux ions qu'on peut trouver dans les silicates cristallisés et les verres

Ion	Rayon ionique (Å)	Ion	Rayon ionique (Å)
I ⁻	2,19	O ²⁻	1,32
Te ⁻²	2,18	Sr ⁺²	1,27
Se ⁻²	1,96	Ca ⁺²	1,06
Br ⁻	1,96	Na ⁺	0,98
S ²⁻	1,85	+	0,97
Cl ⁻	1,81	Cd ⁺²	0,96
Cs ⁺	1,67	Cu ⁺²	0,93
F ⁻	1,36	Fe ⁺²	0,91
B ⁺²	1,35	Mn ²⁺	0,90
K ⁺	1,33	Sb ⁺⁴	0,84
OH ⁻	1,32	Pb ⁺⁴	0,80
		Zr ⁺⁴	

Les ions (+) ont toujours un rayon inférieur à celui de l'atome correspondant. L'inverse se produit pour les ions (-). Dans deux ions (+) dérivant d'un même atome ; c'est le plus chargé qui a le rayon le plus petit. Nous pouvons le comprendre de la façon suivante : dans un atome X, (n) électrons gravitent autour du noyau de charge positif. Sa dimension ; c-à-d son rayon est déterminé par le nombre des électrons et l'attraction de noyau sur ceux-ci.

Si un électron vient à disparaître ; on a un ion X⁺ et l'attraction de noyau se répartit sur (n-1) électrons, ceux-ci sont plus fortement attirés si bien que le rayon de X⁺ est inférieur à X. on a donc : rayon de X⁺⁺ < rayon X⁺ < rayon X < rayon X⁻ < rayon X⁻⁻.

IV.2) Indice de coordination ou coordinance (par rapport à l'oxygène)

On appelle indice de coordination d'un ion (+) par rapport à l'oxygène, le nombre des ions de l'oxygène qui l'entourent. Ce nombre est fixé avant tout par des relations géométriques des rayons de ces deux ions et par leurs charges respectives, celle-ci n'intervenant pas effectivement que si la différence entre la densité de charge des deux ions est importante. Il en résulte que les ions de faible rayon ne pouvant avoir qu'un faible indice de coordination.

Considérons en effet, un cation de petite dimension. Il est clair que sa coordinance maximum possible sera réaliser lorsque les anions qui les entourent seront à la fois en contact les uns avec les autres et en contact avec le cation central. Le rapport des rayons de ces sphères est le suivant :

Tableau II. 8 : rapport (r_c/r_a) et arrangement des sphères correspondantes

Arrangement des sphères	Coordinance	Rapport des rayons (r_c/r_a)
Au sommet d'un cube	8	1-0,732
Au sommet d'un anti prisme carré	8	0,732-0,645
Au sommet d'un octaèdre	6	0,732-0,414
Au sommet d'un tétraèdre	4	0,414-0,225
Au sommet d'un triangle équilatérale	3	0,225-0,155

Ces valeurs calculées pour les sphères rigides ne sont pas absolument exactes ; car elles ne tiennent pas compte de la déformation des ions par polarisation, ni de la contribution des forces de Van der waals à l'énergie totale de système. Elles fournissent néanmoins des valeurs très rapprochées, qui correspondent à la stabilité maximum du système.

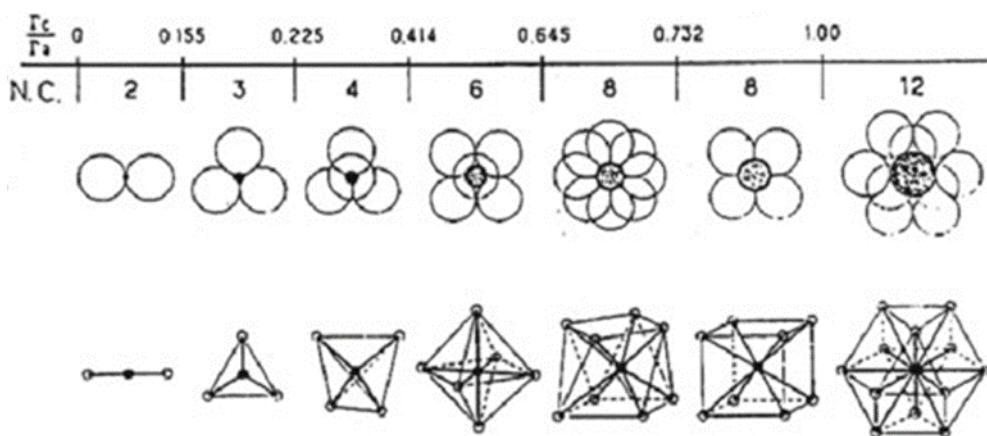


Figure II.6 : polyèdres de coordination

Si le rayon des anions augmente ou que celui du cation diminue, les anions ne seront plus en contact avec le cation. Pour réaliser cette séparation des charges (+) et (-), il faut dépenser certain travail contre les forces d'attraction de Colombe : l'énergie potentielle de système augmente et la stabilité diminue. Une autre structure peut alors devenir plus stable et l'on passera à un autre système d'arrangement des anions c-à-d, à une autre coordinance.

V) Classification des silicates

La classification des silicates reste toujours problématique vue l'importance primordiale de ces matériaux. Il existe plusieurs classifications, très diversifiées et même contradictoires. La classification la plus adaptée est basée sur des considérations structurales, qui subdivisent les silicates en six (6) grandes familles : les nésosilicates, les sorosilicates, les cyclosilicates, les inosilicates, phyllosilicates et les tectosilicates. Il faut noter que tous les silicates sont formés à partir d'un squelette de tétraèdre dont les quatre (4) sommets sont occupés par des ions oxygène (O^{2-}) et le centre par un (1) ion de silicium (Si^{+4}).

V.1) Nésosilicates (structure en îlots)

On la distingue encore sous le nom de structure à groupement (SiO_4) indépendant. En fait ; nous avons vu que le tétraèdre (SiO_4) ne pouvait pas avoir d'existence indépendante. Parle terme de structure à groupement (SiO_4) indépendant, il faut entendre que les tétraèdres de silice ne sont pas liés directement entre eux. Ils le sont par l'intermédiaire de polyèdres d'autres oxydes qui assurent la neutralité électrique de l'ensemble. Exemple : la Willéite $(\text{SiO}_4)\text{Zn}_2$, la Forstérite $(\text{SiO}_4)\text{Mg}_2$.

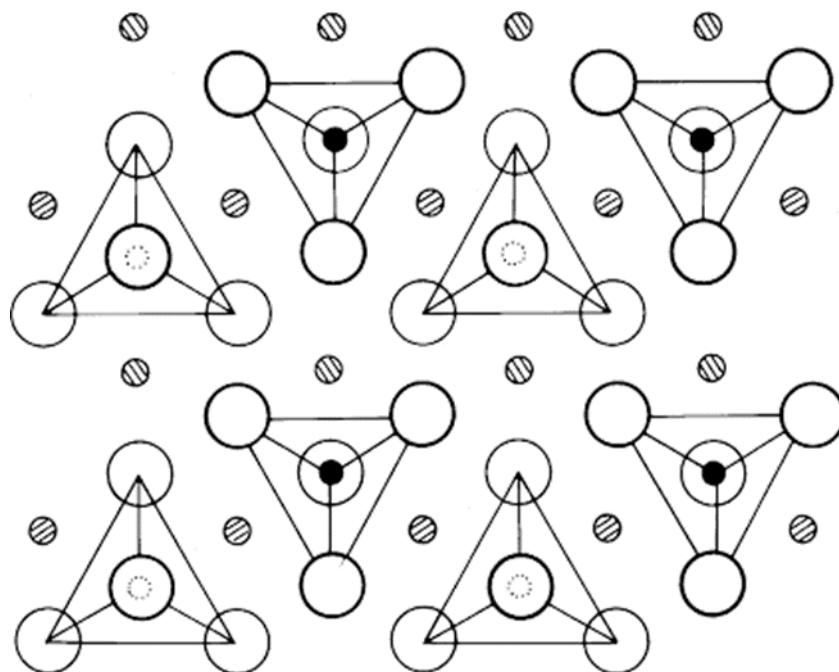


Figure II. 7 : Nésosilicates (structure en îlots)

V.2) Sorosilicates (structure en double tétraèdres)

Deux tétraèdres de silice sont liés par un oxygène qu'ils ont mis en commun. On obtient ainsi un groupement $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{-6}$ de valence électronégative (-6).

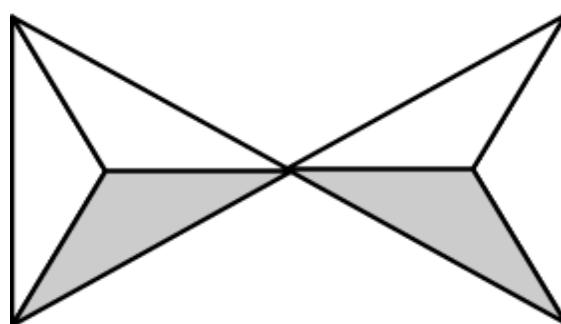


Figure II. 8 : Sorosilicates (structure en double tétraèdres)

V.3) Cyclosilicates (structure cyclique)

Plusieurs tétraèdres peuvent se lier en formant des anneaux donnant lieu à la structure cyclique. S'il y a (n) tétraèdres de silice par anneau ; la formule de silicates est $(\text{Si}_n\text{O}_{3n})^{-2n}$. Les ions anneaux sont rassemblés entre eux par des ions (+).

Exemple :

Trisilicique $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{-6}$

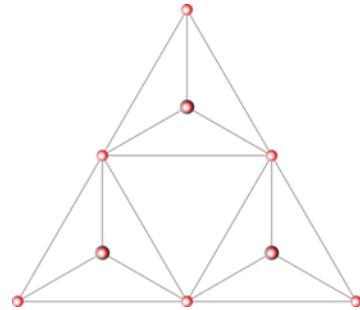


Figure II. 9a : Silicate trisilicique

Tétrasilicique $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{-8}$

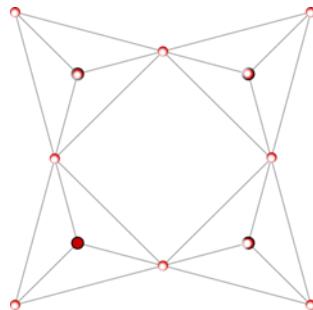


Figure II. 9b : Silicate térasilicique

Héxasilicique $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{-12}$

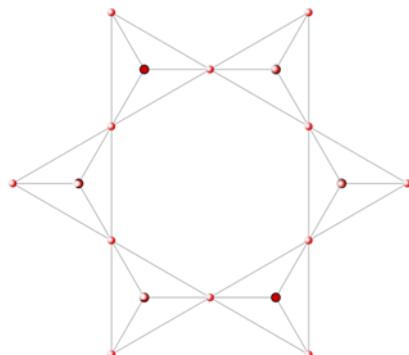


Figure II. 9c : Silicate héxasilicique

Figure II. 9: Cyclosilicates (structure cyclique)

V.4) Inosilicates

On peut différencier trois (3) sous-groupes :

V.4.a) Structure en chaîne

Les tétraèdres placés en files de part et d'autre d'une même ligne sont liés par deux sommets. On obtient des chaînes illimitées dans lesquelles le rapport (Si/O) est de 1 à 3. Il en résulte une structure fibreuse ; car la cohésion est grande dans le sens de la chaîne et beaucoup moins dans les autres directions.



Figure II. 10a : Structure en chaîne $[(\text{SiO}_3)_2]^{-4}$ ou $(\text{Si}_2\text{O}_6)^{-4}$

V.4.b) Structure en rubans

L'association latérale de deux chaînes de tétraèdres de silice donne une chaîne double ou ruban. La composition moyenne correspond à $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{-6}$. Le ruban est l'élément structural fondamental des argiles fibreuses.

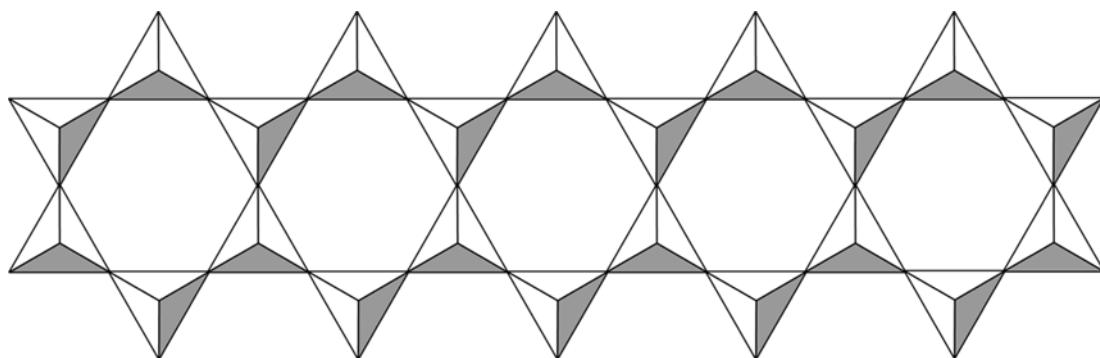


Figure II. 10 b : Structure en ruban $(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{-6}$

Figure II. 10 : structures des inosilicates

V.4.c) Structure en couches (feuilles)

Elle est obtenue par la répétition infinie dans le plan de la structure précédente. On obtient ainsi un réseau hexagonal régulier dans lequel le rapport Si/O est de 2/5.

V.5) Phyllosilicates

Seuls les oxygènes des pointes libres de chaque tétraèdre ne sont pas suturés, ce qui donne une formule générale $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$. La neutralité électrique est assurée par les ions d'autres oxydes. Elle confère

aux argiles leur plasticité.

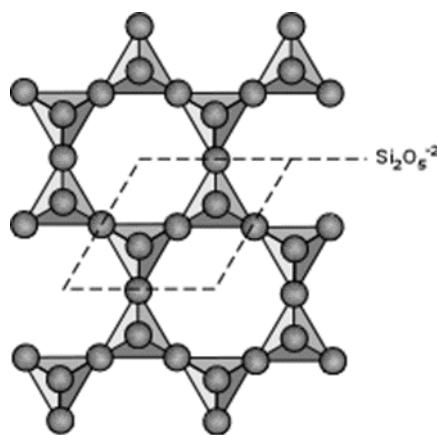


Figure II. 11 : Structure de Phyllosilicates

V.6) Tectosilicates

Dans cette famille, les tétraèdres de SiO_2 sont unis les uns aux autres par leurs sommets, par la mise en commun d'atomes "O". On aura donc construction d'un réseau tridimensionnel de tétraèdres (SiO_2). Le réseau peut se présenter de manière simple, avec des alignements de tétraèdres torsadés, ou des cations (Ca^{2+} , Na^+ , K^+) peuvent s'y intercaler. C'est dans ce type de silicates qu'à le plus fréquemment lieu des substitutions de Si par Al. Le rapport Si/O y est de $\frac{1}{2}$, ainsi on définit le radical de base comme étant $(\text{SiO}_2)_x$.

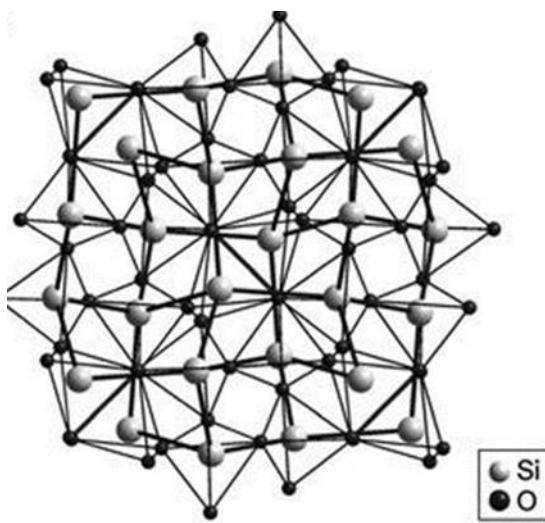


Figure II. 12 : structure de tectosilicates

Conclusion

La structure des silicates est régie en premier lieu par le rapport entre le nombre d'atome de silicium et d'oxygène : Si le rapport ($\text{Si}/\text{O}=1/4$), chaque ion silicium est entouré par 4 ions oxygène ; on obtient des structures tétraédriques. Si le rapport est égal ($2/7$), un ion oxygène est commun à deux tétraèdres voisins. Si ce rapport est égal à ($1/3$), on obtient des structures annulaires. Si ce rapport

correspond à une formule de type $(\text{Si}_n\text{O}_{3n})$, on obtient la structure en chaines. Si la formule est plus compliquée, on voit apparaître des structures en anneaux, des structures en feuillets et des structures en charpentes.

CHAPITRE III

Les argiles et les matériaux argileux

CHAPITRE III

Les argiles et les matériaux argileux

Introduction

L'exploitation des minéraux remonte à plusieurs milliers d'années. Les argiles pour fabriquer les briques, par exemple, sont utilisées depuis au moins 5000 ans et sont toujours utilisées actuellement ; même si les techniques de production ont changé. Les argiles peuvent être utilisées seules ou comme additifs.

I) Définition

Il n'existe de définition unique de terme "argile". Ce mot englobe deux sens ; l'une est liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Certains considèrent comme argile tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à $2\mu\text{m}$ ou $4\mu\text{m}$. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des minéraux argileux quel que soit la taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leur comportement au chauffage.

Généralement, les argiles sont des phyllosilicates hydratées. Elles sont globalement cristallisées, même si des argiles amorphes existent. Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger et Peaver proposent de définir les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine $< 2\mu\text{m}$. Par contre Weaver regroupe tous les minéraux phyllosilicatés sans aucun sens de taille. En pratique, l'identification est basée sur la minéralogie (diffraction des rayons X) plutôt que sur la granulométrie.

I-1) Origine des minéraux argileux

Les minéraux argileux résultent, soit de l'altération physique (c.-à-d.) de la décomposition d'une roche préexistante (minéraux primaires) ; soit de l'altération chimique (minéraux secondaires).

L'origine principale des argiles est liée à l'altération, suivie de l'érosion, du transport et de la sédimentation. Tous les processus superficiels résultant de l'interaction entre les roches, l'air, l'eau et les organismes vivants sont regroupés sous le terme d'altération.

L'altération physique permet la fragmentation de la roche-mère. Ensuite, la lixiviation d'eau va progressivement modifier la composition de la roche-mère.

Dans (le tableau III. 1), les minéraux argileux sont les constituants majeurs dans les minerais.

Tableau III. 1 : Principaux minéraux secondaires des sols

Groupe minéral	Composition	Variétés communes
Kaolinite	Silicate d'aluminium hydraté	Kaolinite
Illite	Silicate de potassium hydraté	
Smectite	Complexe de silicate de magnésium et d'aluminium hydraté	Montmorillonite
Chlorite	Silicate d'aluminium, fer et magnésium hydraté	
Vermiculite	Silicate de magnésium hydraté	
Palygorskite et sépiolite	Silicate de magnésium hydraté	
Couches mixtes	Silicate hydraté	Couches mixtes (Illite - Smectite)

L'altération chimique comprend quatre (4) types de réactions selon la composition de la solution d'attaque.

L'acidolyse : se développe dans un milieu riche en matière organique, de nature acide et caractérisé par la présence de complexes organo-minéraux.

L'alcanolyse : se développe plutôt en milieu basique avec des solutions chargées en calcium (Ca) et en magnésium (Mg).

L'hydrolyse : le processus le plus répandu et le mieux connu, correspond à l'attaque d'une roche par de l'eau dans des conditions de pH moyen.

Enfin la **salinolyse** : se produit en milieu évaporitique salin (Na, K) dans des conditions normales de pH.

Le degré de l'altération dépend de la combinaison de plusieurs facteurs qui vont déterminer la nature des minéraux secondaires formés. Il augmente en fonction du taux de précipitation et du temps. Les facteurs principaux sont : le climat, le degré de déshydratation et la nature de la roche-mère.

II) Structures des minéraux argileux

Ils sont principalement des "phyllosilicates", ils sont constitués par un empilement de feuillets. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les plans (planes) sont constitués par les atomes.
- Les feuillets (sheet) tétraédriques ou octaédriques, sont formés par une combinaison de plans.
- Les couches (layer) correspondent à la combinaison des feuillets.
- Le cristal (crystal) résulte de l'empilement de plusieurs couches.

III) Eléments structuraux

Les silicates constituent le modèle de base. Ils sont formés par arrangement de tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{4-}$, dans lesquels un atome de silicium (Si) est entouré de quatre (4) atomes d'oxygène (figure III. 1-a).

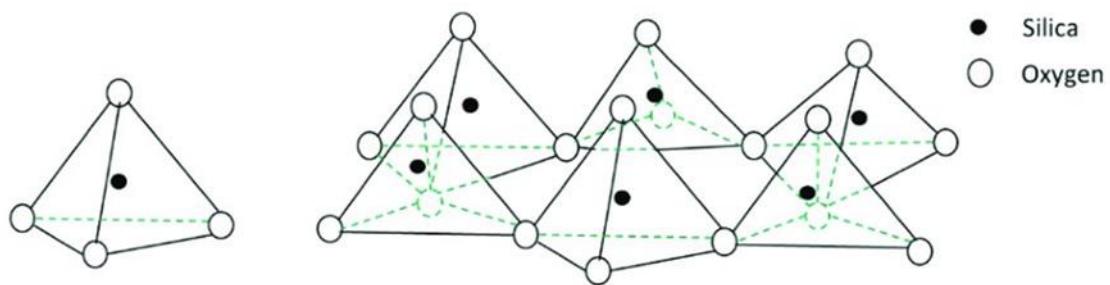


Figure III. 1-a : élément structuraux : les tétraèdres

Les tétraèdres s'agencent en se partageant les oxygènes en mailles hexagonales (figure III. 1-b). Les hexagones s'agencent et forment une double chaîne.

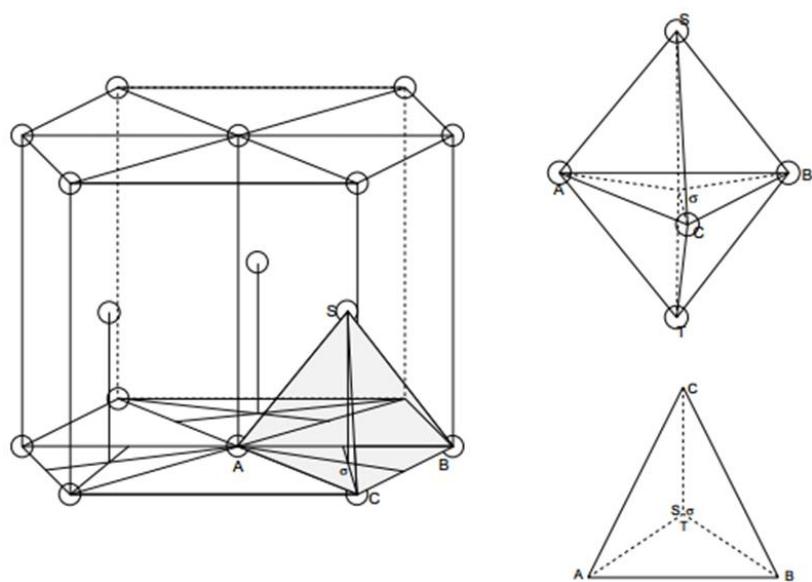


Figure III. 1-b : élément structuraux : les tétraèdres

Dans les phyllosilicates, les tétraèdres forment des feuillets composés de six (6) tétraèdres. Les oxygènes non partagés pointent tous dans la même direction. La formule de base est $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{4-}$. La charge négative est compensée par neutralisation de cations de petite taille $[\text{Si}^{4+}]$, $[\text{Al}^{3+}]$ et rarement $[\text{Fe}^{3+}]$ (figure III. 1-c).

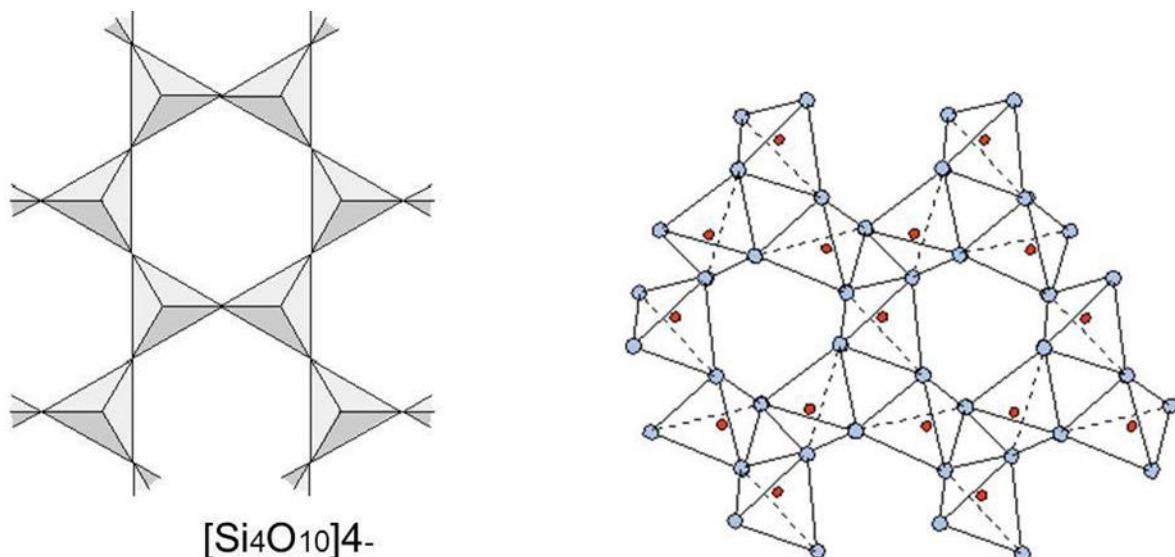


Figure III. 1-c : élément structuraux : les tétraèdres

Les tétraèdres s'associent à des feuillets octaédriques composés d'un cation central et 6 $[\text{OH}^-]$ (figure III. 1-d).

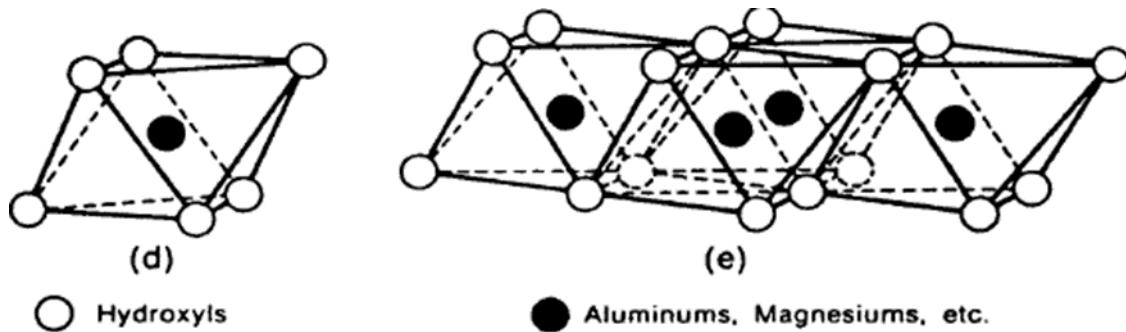


Figure III. 1-d et e : élément structuraux : les octaèdres

Cette configuration permet d'accueillir des cations plus larges $[Al^{3+}]$, $[Fe^{3+}]$, $[Mg^{2+}]$, $[Fe^{2+}]$ mais pas $[Ca^{2+}]$, $[Na^+]$ et $[K^+]$ (trop large). Le feutrage octaédrique est constitué de deux (2) plans de "OH" ou "O", il est couché sur une de ses faces. Il peut exister seul. Dans la Brucite " $Mg_3(OH)_6$ " (figure III. 1-e), toutes les positions cationiques sont occupées (3/3 = minéral trioctaédrique).

Dans, la Gibbsite $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, par contre deux (2) positions sur trois (3) sont occupées "minéral dioctaèdrique". Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour former des couches (figure III. 2). Les couches peuvent être neutres ou négativement chargées, compensées par des cations qui se logent dans l'espace entre les couches (espace interfoliaire). La charge de la couche dépond des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques (T) ou octaédriques(O).

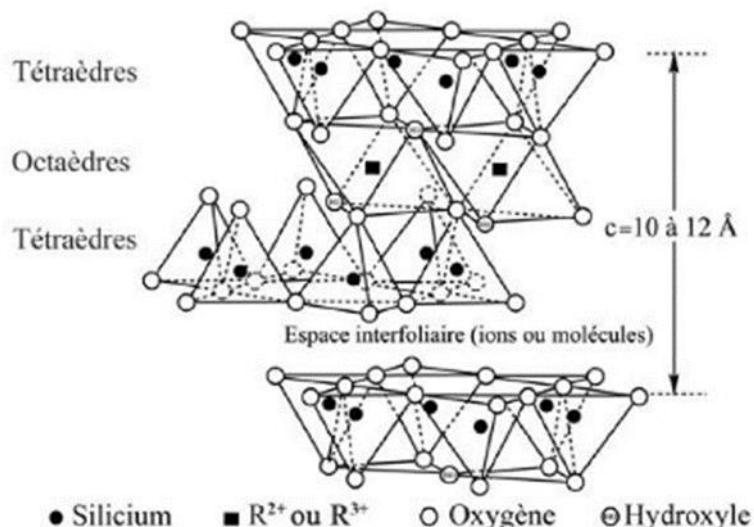


Figure III. 2 : arrangement des tétraèdres et des octaèdres

IV) Propriétés et comportement des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois (3) propriétés essentielles : leur forme et leur surface spécifique, leur capacité d'absorption d'eau et de gonflement, - leur multiples possibilités d'échanges ioniques.

IV-1) Forme et surface spécifique

Les argiles se présentent sous trois (3) formes, (figure III. 3) :

- **Flocons** : caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20^{ème} de la longueur.
- **Lattes** : avec une dimension plus longue et une épaisseur toujours équivalente à 1/20^{ème} de la longueur.
- **Aiguilles** : présente deux (2) dimensions identiques, la troisième (3^{ème}) est beaucoup plus grande.

La fine taille des argiles leur confère une surface importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution de diamètre. La surface des argiles est supérieure à celles des minéraux de même taille mais ; de forme différente. Le rapport (**épaisseur/largeur**) est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface.

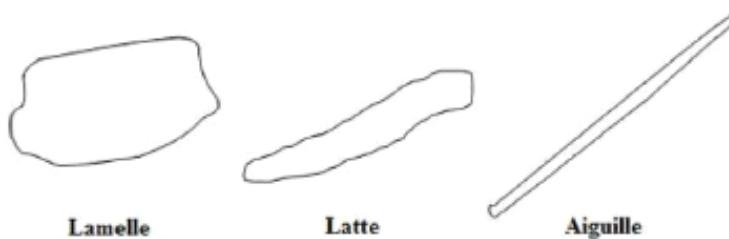


Figure III. 3 : forme des particules argileuses

IV-2) degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifiée la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont appelées argiles gonflantes "swelling clays" (tableau III. 2).

Tableau III. 2 : Classification de argiles selon leurs propriétés de gonflement

Nb : Espace basal* : en conditions glycolées ; Espace basal** : en conditions sèches.

Argiles gonflantes	Cations dominants	Espace basal* (A°)	Espace basal** (A°)
Smectites	Al	17	10
Beidellite	Al, (Mg, Fe ²⁺ mineurs)	17	10
Montmorillonite	Fe ³⁺	17	10
Nontronite	Mg, Al	17	10
Saponite	Mg, Fe ²⁺ , Al (Fe ³⁺ mineur)	15,5	10-12
Vermiculite			
Argiles non gonflantes			
Illite	K, Al (Fe, Mg mineur)	10	/
Glaucophane	K, Fe ²⁺ , Fe ³⁺	10	/
Céladonite	K, F ²⁺ , Mg, Fe ³⁺ , Al ³⁺	10	/
Chlorite	Mg, Fe, Al	14	/
Berthierine	Fe ²⁺ , Al ³⁺ , Mg (mineur)	7	/
Kaolinite	Al	7	/
Halloysite	Al	10,2	/
Sepiolite	Mg, Al	12,4	/
Palygorskite	Mg, Al	10,5	/
Talc	Mg, Fe ²⁺	9,6	/

Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression et dépend de la température. Les minéraux gonflants ont une structure de base de 10A°. Selon l'hydratation, une couche d'eau est de 2,5 ou 5,2 A° d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95%. Notons qu'il existe des minéraux comprenant de l'eau adsorbée, mais qui n'ont pas de propriétés de gonflement (argiles fibreuses).

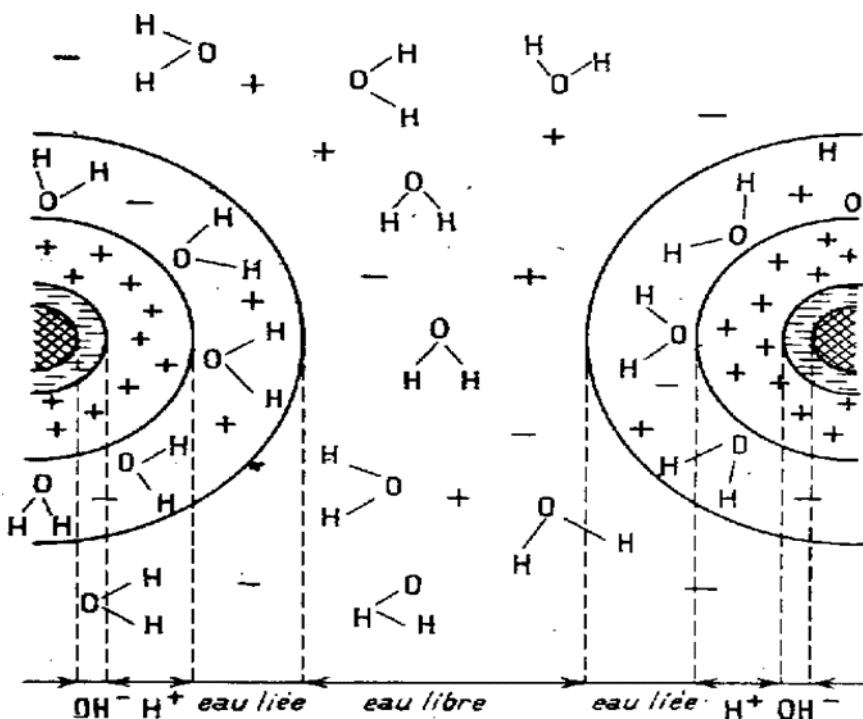


Figure III. 4 : hydratation des argiles

IV-3) charge des surfaces argileuses

Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électrique non neutre. Il existe deux types de charge :

- Une charge permanente ou structurale : Liée aux substitutions ioniques (Al^{3+} pour Si^{4+} dans "les tétraèdres", Mg^{2+} ou Fe^{2+} pour Al^{3+} dans "les octaèdres") de signe négatif.

- Une charge de surface variable selon le pH du milieu : Liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux. La charge de surface est liée à l'hydrolyse des liens rompus "Si-O" et "Al-OH" le long des surfaces.

A faible pH, l'argile se caractérise par une capacité d'échange anionique : H^+ se lie davantage par rapport à OH^- , une charge positive se développe.

A fort pH, une capacité d'échange cationique (CEC) se développe : les " OH^- " se lient davantage que " H^+ " et une charge négative se développe.

A l'équilibre, ou "au point de charge zéro" (ZPC), il n'existe pas de capacité d'échange. L'épaisseur de la double couche dépend de la charge de la surface argileuse et de la salinité. Dans un bêcher, il existe une répulsion entre les particules. Si on augmente la concentration en Smectite, la diffusion des cations vers la solution est moins prononcée.

La couche de Gouy est comprimée et les argiles se rapprochent davantage. Si on augmente encore la concentration en Smectite, il peut y avoir une superposition des couches de Gouy. L'attraction électrostatique permet alors aux particules de s'associer avec éventuellement flocculation et sédimentation.

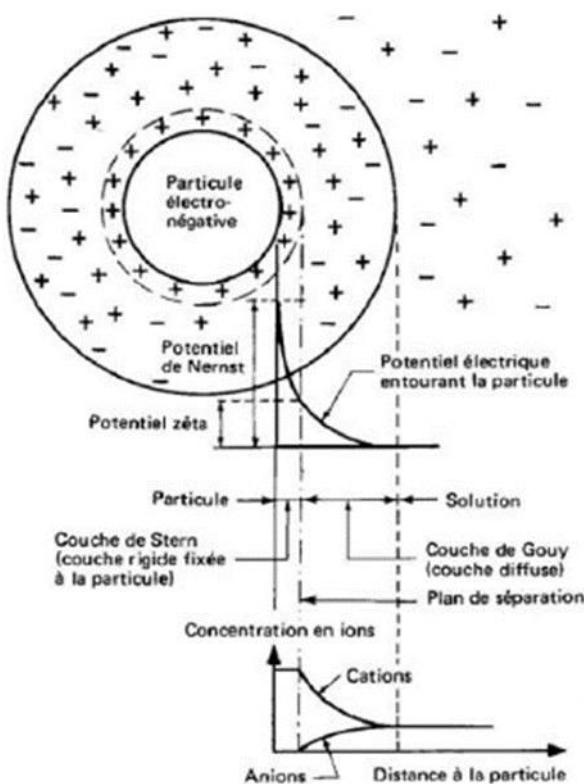


Figure III. 5 : Représentation schématique de la double couche électrique et de l'évolution du potentiel électrique en fonction de la distance à la particule

IV-4) Capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle mesure la concentration en cation non fixés dans la couche diffuse et dépend de la charge totale (i. e, charge de surface et structurale). La (CEC) est une fonction de pH, elle est généralement donnée pour un pH neutre. Un échantillon est saturé avec un cation en le mélangeant dans une solution de chlorures. Les cations qui se trouvaient dans la couche diffuse vont être échangés et seuls les cations ajoutés seront fixés. L'excès de cation est rincé puis remplacé par un autre cation. On mesure ensuite la quantité de cations libérés. Les valeurs de (CEC) pour les principales familles argileuses sont reportées dans le tableau III.3.

Tableau III.3: Capacité d'échange cationique des différentes familles d'argile

Argiles gonflantes	CEC (meq/100g)
Smectite	80 – 100
montmorillonite	80 – 150
Vermiculite	100 – 150
Argiles non gonflantes	
Illite	10 – 40
Chlorite	5 – 15
Kaolinite	3 – 15
Halloysite	5 – 50

Conclusion

Les argiles sont constituées d'alternances de feuillets contenant de l'aluminium et de feuillets contenant du silicium. Le silicium est au milieu de structures formant un tétraèdre. L'aluminium est au milieu de structures formant un octaèdre. Lorsqu'elles s'agencent dans l'espace, se crée une alternance de couches octaédriques et tétraédriques ainsi que des espaces interfoliaires. Selon les combinaisons des couches tétraédriques et octaédriques, les minéraux argileux ont des propriétés physiques et chimiques différentes.



CHAPITRE IV

Granularité des matériaux silicatés

CHAPITRE IV

Granularité des matériaux silicatés

Introduction

On entend par granularité d'un produit, l'ensemble de tous les facteurs qui caractérisent sa texture granulaire, c.-à-d. la forme et la grosseur des grains, ainsi que leur répartition ; la granularité étant essentiellement, la détermination de la dimension des grains et de leur distribution dans le matériau. Ainsi, une répartition granulométrique ne tient pas compte, en principe, de la forme des grains, tandis qu'une répartition granulaire envisage à la fois leurs dimensions, leur pourcentage et leur forme. À ces notions s'ajoute souvent la séparation des grains selon leur forme et leur dimension.

I- La forme des grains

La forme des grains peut être très variable selon la matière étudiée. Il est donc bien difficile de définir la forme des grains. Toutefois, il est possible de comparer entre eux des grains de formes différentes en utilisant la notion de diamètre équivalent. Pour caractériser la forme, Pavillon a imaginé un diagramme carré qu'il appelle carré des formes, dans lequel peuvent s'inscrire toutes les formes imaginables.

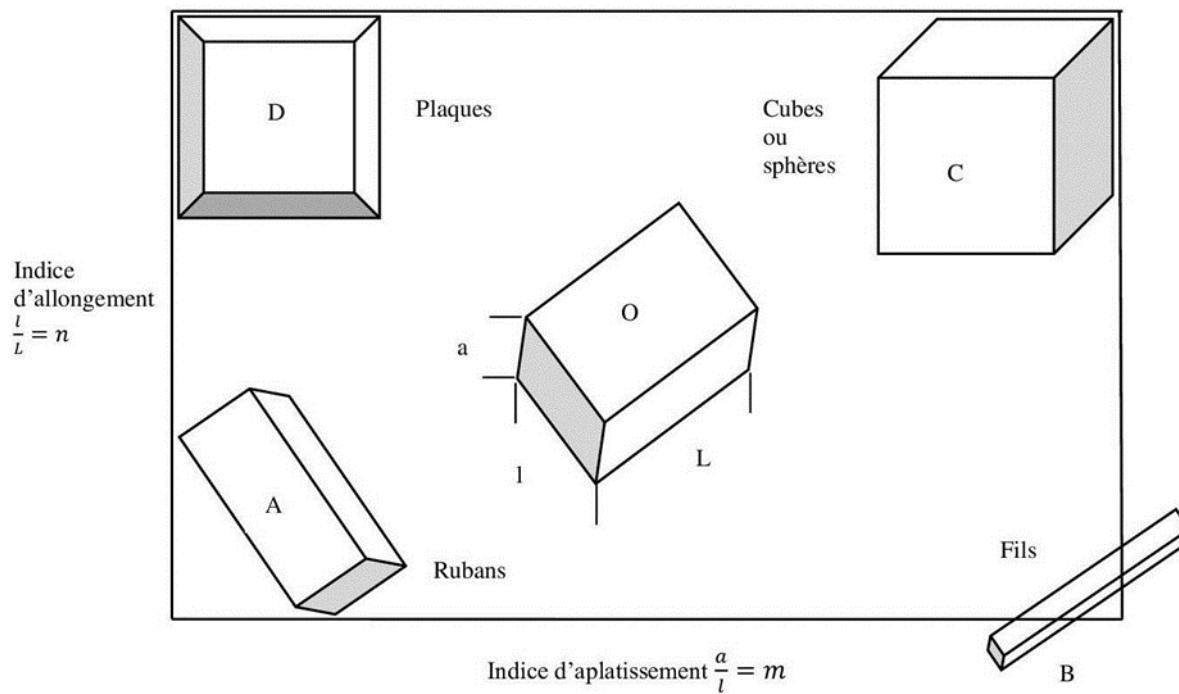


Figure IV. 1 : Carré des formes de Pavillon

Des grains suffisamment gros sont mesurés selon trois dimensions orthogonales, ce qui donne la longueur (L), la largeur (I) et l'épaisseur (a). Il porte en abscisse l'indice d'aplatissement $\frac{a}{l} = m$ et en

ordonnée l'indice d'allongement $\frac{I}{L} = n$.

Le point A (m=0 ; n=0) qui représente une forme d'épaisseur nulle et de longueur infinie ; figure un ruban.

Le point B (m=1 ; n=0) qui représente un solide de longueur infinie et section carré ou circulaire est le pole des fils.

Le point C (m=1 ; n=1) figure un cube ou une sphère, et le point D (m=0; n=1) est un carré d'épaisseur nulle, donc une plaque.

Le centre "O" du diagramme est occupé par un parallélépipède dont les côtés sont dans les rapports 1/2/4, tel qu'une brique de construction de format 5,5 cm x11 cm x22 cm.

On appelle coefficient volumique (C) le rapport du volume du grain au volume de la plus petite sphère circonscrite ; si "d" est le diamètre d'une sphère de même volume que le grain : $C^3 = \frac{V}{\frac{\pi}{6}L^3} = \frac{d^3}{L^3}$,

"V" est le volume de la sphère de même volume que le grain, "L" est le diamètre de la sphère circonscrite. Il définit l'encombrement du grain.

Le coefficient de forme est basé sur le volume occupé par la matière après tassemement dans le cas où il ne s'agit plus d'un grain isolé.

Le facteur spécifique de forme utilisé en aérodynamique, est défini par la valeur du rapport des diamètres calculés à partir du volume et de la surface: $d_s = \sqrt[2]{\frac{S}{\pi}}$, $d_v = \sqrt[3]{\frac{6V}{\pi}}$, $d_a = \frac{d_v^3}{d_s^2} = \frac{6V}{S}$, ces trois paramètres sont liés par la relation : $f = \frac{d_a}{d_v} = \frac{d_v^2}{d_s^2} = 4,84 \frac{V^{\frac{2}{3}}}{S}$, "d_a" est le facteur spécifique de forme.

Si les particules sont sphériques, les diamètres sont égaux et leur rapport est égal à 1, si les particules sont de formes quelconques, les trois diamètres sont tous différents et leur rapport deux à deux diffère de l'unité. Il est généralement inférieur à 1, sauf pour les formes orientées (aiguilles, formes aérodynamique comme ailes d'avions, fusées, poissons) pour lesquelles il est supérieur à l'unité.

L'indice de sphéricité (I) est le rapport de la surface d'une sphère de même volume, à la surface du grain: $I = \frac{\text{surface de la sphère}}{\text{surface du grain}}$.

Pour les petites particules, on ne peut pas employer le carré des formes, faute de pouvoir les mesurer sous trois directions. On emploie des méthodes statiques. Supposons un ensemble N de particules fines de masse spécifique constante. Il est possible de les répartir statiquement en divers lots comprenant n₁ particules de volume V₁ et de surface S₁, n₂ particules de volume V₂ et de surface S₂, etc. A partir de ces lots, on définit trois (03) diamètres d_s, d_v et d_a, tels que :

$$S = \frac{\sum n_1 S_1}{N} = \pi d_s^2, V = \frac{\sum n_1 V_1}{N} = \frac{\pi}{6} d_v^3, \frac{S}{V} = \frac{6d_s^2}{d_v^3} = \frac{6}{d_a}$$

II- Analyse mécanique

L'étude de la granulométrie des poudres intéresse particulièrement les industries de la céramique, la verrerie, l'émaillerie, la cimenterie, les explosifs, les matières plastiques, les abrasifs, les produits pharmaceutiques, les produits de beauté, les peintures, etc. Dans les poudres, la dimension des grains conditionne la méthode de mesure. On distingue à ce propos :

II.1- Grains séparables par criblage ou tamisage

Ceux sont les grains de 50 μm à 5 mm et au-delà. Toutefois, il faut noter que si l'on peut, par tamisage, descendre jusqu'à une grosseur de 50 μm , on n'obtient pas par ce procédé des résultats pratiques que pour des particules supérieures à 90 μm .

II.2- Grains séparables par sédimentation ou lévigation.

Ceux sont les grains compris entre 50 μm et 5 μm . On peut toutefois séparer par ce procédé des grains jusqu'à 200 μm .

II.3- Grains de 0,5 à 0,001 μm .

Ces particules sont décelables, mais ne sont plus séparables. La durée de la sédimentation serait hors de la pratique des mesures. On peut déceler les particules de ces dimensions par des méthodes optiques, électriques ou ultramicroscopiques.

II.4- Grains plus petits que 0,001 μm .

On entre ici dans le domaine des atomes, des ions et des molécules. Ceux sont les particules dont sont constituées les solutions vraies. On peut aujourd'hui les approcher à l'aide du microscope électronique. Etant donnée la grosseur des grains qui intéresse les industries, nous étudierons les méthodes de tamisage, la sédimentation et la lévigation, la séparation par air, la turbidité.

III- Criblage et tamisage

La séparation se fait selon la grosseur des particules à séparer, à l'aide de grilles, de tôles perforées (cribles) ou de toiles généralement métalliques (tamis).

Les grilles : elles sont formées de barres métalliques maintenues par des câbles à un écartement déterminé. Elles sont utilisées pour retenir de gros blocs et les impuretés étrangères à la matière traitée.

Les cibles : elles sont constituées de tôles perforées, percées de trous ronds ou carrés. Elles sont utilisées pour la séparation de gros morceaux d'une matière qui serait capable d'user trop rapidement la toile d'un tamis.

Les tamis : ils sont utilisés pour retenir des fragments d'une plus grande finesse. Les tamis très fins sont en fil de soie, mais cette matière est hygroscopique et la dimension des mailles varie avec

l'humidité. Les tissus en fils d'acier s'emploient pour le tamisage en général, sauf pour les produits humides ou contenant des acides (rouille). On emploie plus avantageusement le cuivre, le laiton ou le bronze phosphoreux. On fait aussi des toiles en fil d'aluminium ou de nickel.

III.1- Technique de tamisage

Prenons rapidement en revue quelques causes d'erreurs importantes d'un tamisage ; nous en déduirons la meilleure technique à employer.

La durée : si la durée du tamisage est trop courte, il est évident que le résultat trouvé sera erroné par défaut de fin. Si la durée est trop longue, on risque rompre des particules, surtout si l'on traite des matériaux à dureté différente. Il est à peu près impossible de préciser la fin d'une opération de tamisage. Il en résulte qu'un tamisage n'est jamais complètement terminé, on voit toujours passer des grains en nombre de plus en plus faible. On a tourné cette difficulté en fixant la durée de l'opération ou bien en fixant un poids de matière maximum passant au travers du tamis par unité de temps.

Le colmatage : des grains viennent se coincer dans les mailles et les obstruent. Après avoir vidé le tamis de son contenu, il suffit de le retourner et de le heurter brutalement contre une surface dure pour dégager les grains qui seront ajoutés au résidu du tamis.

IV- Traduction graphique d'une analyse granulométrique

Le résultat d'un tamisage est mis sous la forme :

- m_0 (%) de particules de diamètre équivalent inférieur à d_0 ;
- m_1 (%) de particules de diamètre équivalent compris entre d_0 et d_1 ; m_n (%) de particules de diamètre équivalent supérieur à d_n .

Ainsi un échantillon ayant la composition granulométrique suivante :

Tableau IV. 1 : résultat d'un tamisage

Ouverture de tamis (mm)	3,36	1,68	0,84	0,59	0,42	0,297	0,210	0,149	0,105	0,074	0,053	0,020
Refus (%)	20	14	5	3	2	2	3	8	6	4	3	5

Pour rendre les résultats significatifs et comparables, on est amené à les mettre sous forme de courbes :

IV.1- Courbe cumulative

Dite aussi courbe de sommation des restes ou diagramme intégral.

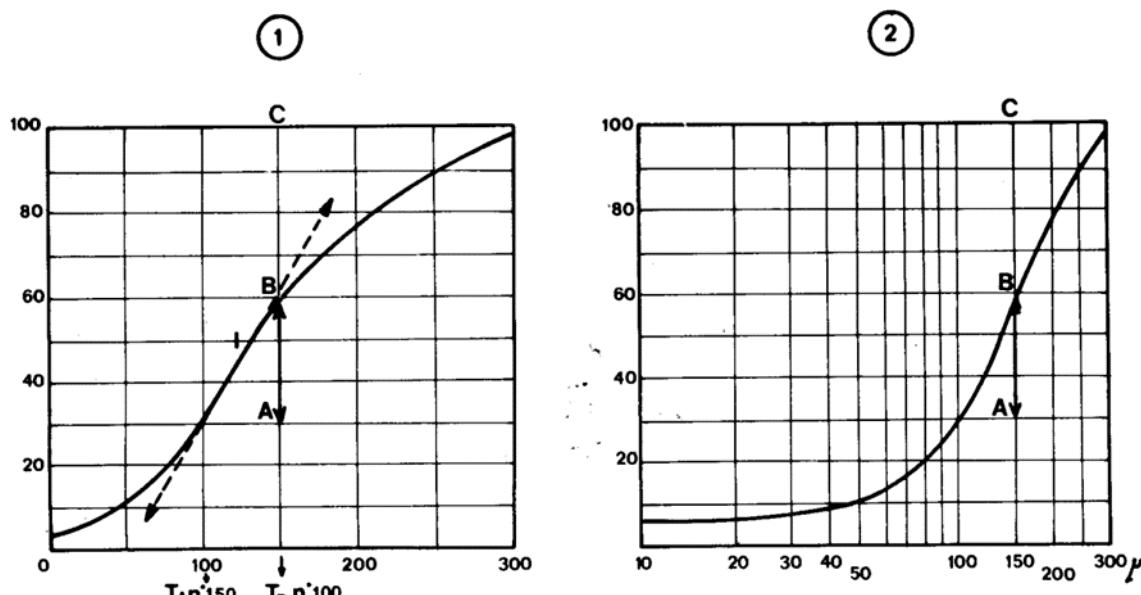


Figure IV. 2 : Courbes cumulatives
1) échelle normale, 2) échelle logarithmique

Elle s'obtient en portant en abscisse les ouvertures des mailles des différents tamis utilisés (ou leur logarithme). On porte en ordonnée la masse totale de matière franchissant chaque tamis. Ainsi la matière passée au tamis n° 100 (ouverture des mailles, 150 μ m) laisse CB de résidus sur ce tamis, tandis que BT_B traverse ses mailles. Cette partie fine passée au travers d'un tamis n° 150 (ouverture des mailles, 100 μ m) y laissera un refus égal à AB tandis que AT_B le franchiront. Certains auteurs portent en ordonnées la masse totale de matière ne franchissant pas le tamis déterminé.

IV.2- Courbe de répartition expérimentale

On porte en ordonnée les masses de matière arrêtée par chaque tamis et ayant franchi celui de la maille immédiatement supérieure dans la série de tamis utilisés. En somme, au lieu de porter en T_A la quantité de matière passée à ce tamis, on porte une longueur proportionnelle à AB, quantité de matière arrêtée par le tamis T_A après passage au tamis T_B. Cette masse AB dépend évidemment de la répartition granulométrique de la matière, mais aussi de l'écart des deux tamis successifs. Ces courbes ne peuvent donc permettre que des comparaisons dans le cas où l'on sert d'une série de tamis qui est toujours la même ; autrement la forme des diagrammes résulte autant des toiles choisies que de la constitution des matières étudiées. Ces courbes n'ont donc aucune signification théorique.

IV.3- Courbe de fréquence

Dite encore courbe théorique de répartition.

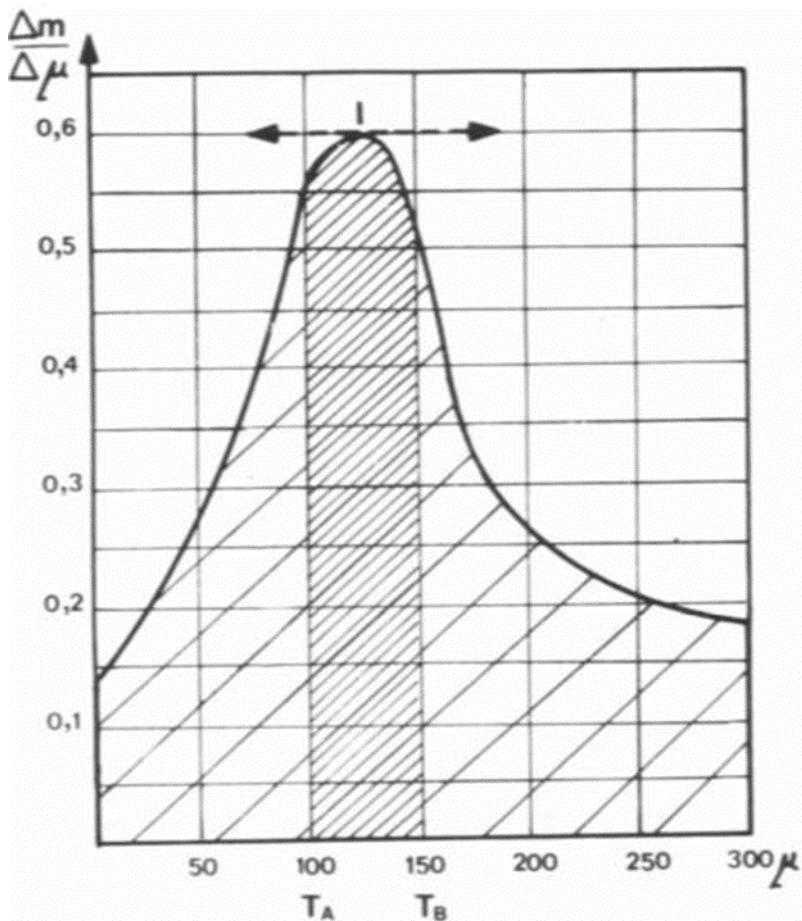


Figure IV. 3 : courbe de fréquence

Soit M la masse totale étudiée et m la portion de cette masse passant à un tamis de maille μ . La courbe $m=f(\mu)$ est la courbe cumulative. Sa dérivée $\frac{dm}{d\mu}$ est la courbe de fréquence $m = \int_0^\mu \frac{dm}{d\mu} d\mu$

On trace la courbe de fréquence en déterminant pour chaque point de la courbe cumulative, soit la pente de la tangente en ce point, soit la pente moyenne de la courbe entre ce point et le suivant. On peut aussi la construire à partir des données du tamisage. Soit μ_1 et μ_2 les dimensions de maille de deux tamis consécutifs avec $\mu_1 > \mu_2$. Δm : la masse de matière traversant μ_1 et arrêtée par μ_2 . $\Delta\mu = \mu_1 - \mu_2$ et le diamètre moyen des grains est $\mu_m = \frac{\mu_1 - \mu_2}{2}$. On portera sur l'abscisse les valeurs successives des μ_m et sur l'ordonnée les valeurs correspondantes de $\frac{\Delta m}{\Delta\mu}$.

Remarque

On constate que les différents types de broyeurs ne donnent pas seulement des poudres de grosseurs et de formes différentes, mais aussi des répartitions granulométriques qui peuvent se grouper

autours de deux types. Par exemple, les concasseurs à mâchoires, les broyeurs giratoires ou à meules fournissent des granulométries représentables par des courbes de Gausse plus ou moins symétriques. Au contraire, les processus par chocs ou éclatement, moulins à marteaux, atomiseurs, donnent des branches hyperboles. Les poussières rencontrées dans les différentes industries sont souvent mixtes et représentées par la courbe C.

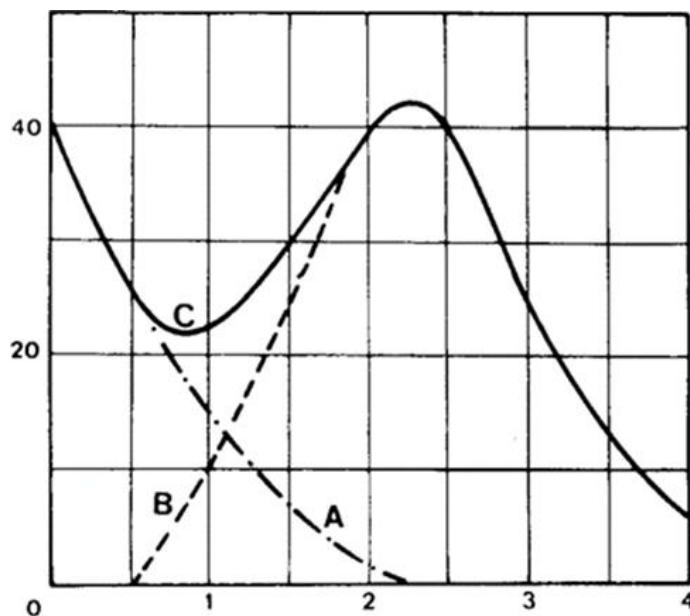


Figure IV. 4 : les trois (03) types de courbes granulométriques A- Hyperbole ; B- Courbe de Gausse ; C- Poussières naturelles

Notons à ce propos l'importance au point de vue physiologique de la grosseur des poussières. 1Kg de poussière dont la taille dépasse $5\mu\text{m}$ sont gênantes pour le travail mais ne sont pas nocives, mais si l'on trouve seulement 10g de poussière de $0,1\mu\text{m}$, elles pourront pénétrer dans la profondeur pulmonaire et y causer de graves affections.

V- Séparation par action de pesanteur

Elles ne permettent que la séparation de matières de densité différente, leur granularité n'intervient pas.

V. a) Séparation par fluides lourds

Elles ne permettent que la séparation de matières de densité différente, leur granularité n'intervient pas en faisant abstraction du temps. On se sert de fluide dont la densité est intermédiaire entre celle des substances à séparer. Les fragments les plus denses que le fluide tombe au fond, les fragments moins denses flottent à la surface. Malheureusement les liquides utilisables sont trop coûteux pour servir en grand dans l'industrie. Leur emploi est limité à la joaillerie et aux laboratoires de minéralogie.

V.a-1) Les liquides lourds

Le tableau ci-dessous donne les principaux liquides lourds utilisés.

Tableau IV. 2 : principaux liquides lourds utilisés dans la séparation des minéraux

Désignation et formule chimique	Nom consacré par l'usage	Densité	Solvant de dilution
Iodure d'étain et tribromure d'arsenic ($\text{SnI}_4\text{AsBr}_3$)	Liqueur de W.Retgers	3,63	Benzène
Mercuritéraiodure de baryum $[\text{HgI}_4]\text{Ba}$	Liqueur de Rohrbach	3,50	Eau
Iodure de méthylène. CH_2I_2	/	3,40	Ether ou benzène
Tungstoborate de cadmium $9\text{WO}_3\text{B}_2\text{O}_32\text{CdO}18\text{H}_2\text{O}$	Liqueur de Klein	3,40	Eau
Iodure de méthyle. CH_3I	/	3,31	Ether
Mercuritéraiodure de potassium $[\text{HgI}_4]\text{K}_2$	Liqueur de Thoulet	3,20	Eau (se fait avec 305g de HgI_2 +246g de KI +70g d'eau).
Tétrabromure d'acétylène. $\text{CHBr}_2\text{-CHBr}_2$	/	2,95	Ether, benzène ou toluène
Bromoforme. CHBr_3	/	2,90	Ether ou benzène
Iodure d'éthyle. $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	/	1,90	/

Ces solutions (sauf la dernière) permettent de séparer les diamants ($d=3,5$ à $3,6$) du quartz ($d=2,65$). Un mélange de sable quartzeux ($d=2,55$ à $2,65$) et de feldspath ($d=2,5$ à $2,7$) peut être séparé avec les micas ($2,85$ à $3,4$) et des amphiboles ($3,4$). Les micas et les amphiboles plongent ou foncent, alors que les feldspaths et les quartz surnagent. La seule solution bon marché est la solution saturée de perchlorate de plomb (ClO_4Pb , ($d=2,6$). Les autres solutions aqueuses donnent des densités entre 1 et 1,5.

Les liquides lourds sont utilisés pour mesurer la densité des verres par immersion et flottation (1). Le liquide lourd est chauffé régulièrement et on détermine la température pour laquelle le verre flotte ou tombe au fond. La moyenne de la densité du fluide à ces températures donne la densité du verre avec précision. On emploie des mélanges de α -bromo-naphtalène, tétrabromure d'acétylène pour les verres de densité inférieur à 2,9 et des mélanges de méthylène et tétra-bromure d'acétylène pour les verres de densité comprises entre 2,9 et 3,3.

V.a -2) Les substances fondues

Les plus connues sont :

Tableau IV.3 : principaux substances fondues utilisées dans la séparation des minéraux

Désignation	Température de fusion (°C)	Densité	Solvant de dilution
Nitrate de mercure et de thallium	76	5,6	Eau
Nitrate d'argent et de thallium	75	4,5	Eau
Nitrate d'argent	200	4,1	Bain de nitrate de potassium fondu

V.a -3) Les médiums

Dans le but de remplacer les liquides lourds vrais, on mit au point l'utilisation de suspensions denses, couramment appelées médiums ou milieux denses. Ces suspensions se comportent grossièrement comme des liquides de densité égale. Elles sont constituées par un minéral généralement dense, broyé et soigneusement calibrés, mis en suspension dans l'eau de façon à former une pulpe de la densité désirée. Ce minéral doit être choisi de telle sorte qu'on puisse ultérieurement facilement le séparer des substances traitées, soit par tamisage, soit par diminution de la densité du médium au moyen d'une ajoute liquide, soit par séparation magnétique. Au début on a utilisé du sable comme suspensoïde, mais les densités obtenues ne varient que de 1,25 à 1,50. Aujourd'hui dans la préparation des charbons par milieu dense, on utilise plus couramment la magnétite "Fe₃O₄" (d=5,1) qui peut être récupérée et purifiée par séparation magnétique et donne des médiums de densité de l'ordre de 2. Dans la préparation des minéraux métalliques on emploie le ferrosilicium à 15% de silicium (d=6,8) ou la galène "PbS" (d=7,58) broyée de 100 µm à 200 µm. Les densités de médium ainsi constituées ne dépassent pas 3,2 à 3,4. Le ferrosilicium est récupéré et purifié magnétiquement tandis que la galène est traitée par flottation.

La viscosité des milieux denses interdit leur application à la séparation des grains fins. On ne peut pas descendre en général au-dessous de 1,5 à 3 mm lorsqu'il s'agit de minéraux métalliques et de 30 à 40 mm quand il s'agit de charbon.

Les difficultés d'application de ce procédé en céramique proviennent de la nécessité d'employer des suspensoïdes relativement chers par rapport aux matières à traiter et de la faible différence de densité des minéraux à séparer.

V.b) Méthodes de sédimentation et de lévigation

Les procédés dynamiques comprennent les méthodes de sédimentation qui permettent de déterminer la composition granulométrique d'une poudre, et les méthodes de lévigation qui sont

susceptibles à la séparation des grains de dimensions différentes.

V.b-1) Principe

En abandonnant au repos des produits mis en suspension dans un fluide, les différents grains sédimentent. Soit une substance de densité ρ_s , de forme régulière de rayon équivalent r , tombant en chute libre dans un fluide de masse spécifique ρ_f . Chaque grain est soumis à deux forces :

La pesanteur, dont l'action est égale au poids apparent du corps dans le fluide

$$P = K(\rho_s - \rho_f)r^3$$
 et qui communique au grain un mouvement accéléré ;

La résistance du fluide qui tend à ralentir la chute. Elle a été calculée par la formule d'Oseen :

$f = 2\pi\eta v \left(\frac{3\rho_f r}{8\eta} v \right)$ dans laquelle : r est le rayon équivalent de la particule supposée sphérique; v est la vitesse de chute de la particule; η est la viscosité dynamique du fluide ; ρ_f est la masse spécifique du fluide; ρ_s est la masse spécifique du produit.

Lorsque ces deux forces deviennent égales, la substance continue sa chute d'un mouvement

uniforme de vitesse $v = \frac{-3\eta + \sqrt{\frac{81}{64} + 3\rho_f(\rho_s - \rho_f)gr}}{\frac{4}{5}\rho_f}$, si on peut mesurer cette vitesse, on déduit

$$\text{le rayon de la particule : } r = \frac{\frac{9}{8}\rho_f v^4 + \sqrt{\frac{81}{64}\rho_f^2 + 8\eta(\rho_s - \rho_f)gv}}{\frac{4}{3}(\rho_s - \rho_f)g}.$$

V.b-2) Chute libre dans un liquide animé d'un mouvement horizontal de vitesse u

On remarque deux cas essentiels

V.b-2. a) Matière de densités différentes mais de même dimension

La force d'entraînement est la même pour toutes les particules. Elle est donnée par l'expression : $F = K\rho_f r^2 u^2$. Dans laquelle ρ_f : la densité du fluide, r : rayon des particules, u : vitesse du fluide. Pour une même hauteur de chute, les particules se déposeront donc d'autant plus loin qu'elles sédimeront moins vite, c.-à-d qu'elles seront plus légères.

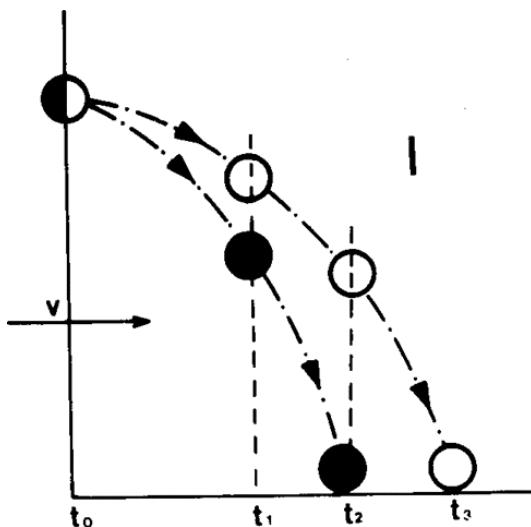


Figure IV. 5 : Chute d'une sphère dans un fluide animé d'un mouvement horizontal v .
Matière de même dimension et de densités différentes : les trajectoires ne se coupent pas.

V.b-2.b) Même matière, mais de dimension différente

Les particules les plus grosses seront entraînées plus loin, et cela proportionnellement à leur surface respective ; mais elles sédimentent également plus vite. Il peut donc arriver que des trajectoires de grosses et de petites particules se coupent à la hauteur de sédimentation choisie. Il faut donc régler la vitesse du courant de manière à ce que ces deux effets contraires ne se trouvent pas compensés. Le plus souvent on y arrive en augmentant la vitesse du courant jusqu'à ce qu'elle soit suffisante.

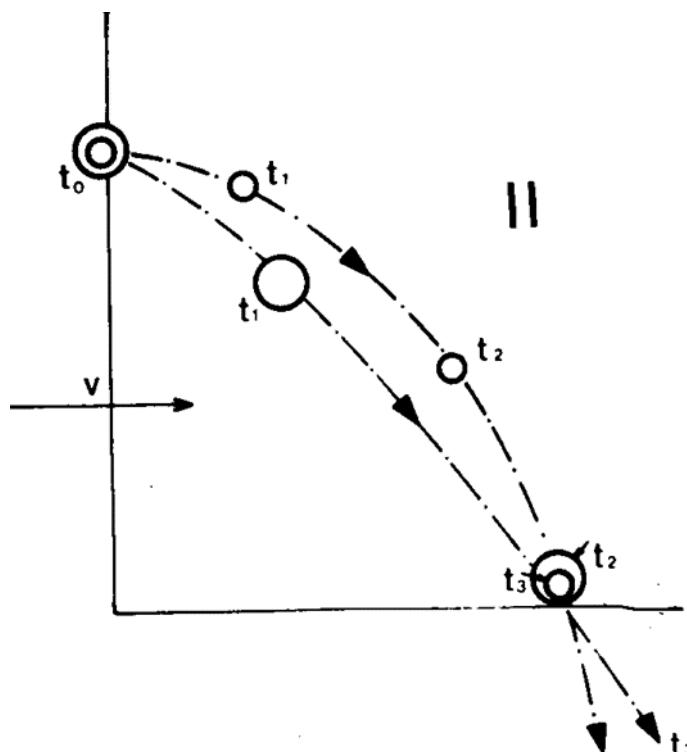


Figure IV. 6 : Chute d'une sphère dans un fluide animé d'un mouvement horizontal de vitesse v .
Une seule matière de grains de différentes grosseurs : les trajectoires se coupent.
Au temps t_3 les petits grains passent à l'emplacement où se trouvent les gros grains au temps t_2 .

V.b-3) Chute libre dans un liquide animé d'un mouvement ascendant de vitesse u

On suppose que le liquide est au repos et que le grain de la matière est animé d'une vitesse relative ($v+u$). La résistance du fluide à la chute est $F' = K\rho_f r^2(u+v)^2$, d'où $(u+v)^2 = \frac{K'(\rho_s - \rho_f)r^3}{K\rho_f r^2}$ et $v = K'' \sqrt{\frac{(\rho_s - \rho_f)r}{\rho_f}} - u$.

La vitesse de chute est donc égale à celle qu'aurait acquise le corps en tombant dans le fluide au repos, diminuée de la vitesse du liquide. La différence des vitesses pour des fragments qui tombent inégalement vite restera la même que dans un fluide au repos. Suivant la valeur de (u) on pourra avoir : $v > 0$, le corps sédimentera; $v=0$, le corps reste en place sans monter ni descendre ; $v < 0$, le corps est entraîné par le fluide. On pourra donc recueillir les divers fragments à des hauteurs différentes.

VI) Les tables à secousses

Les tables secousses sont des appareils de formes parallélépipédiques munies de cannelures de 5 mm de profondeur sur 10 mm de largeur dans le sens perpendiculaire au courant d'eau. Elles sont les formes modernes des batées de chercheurs d'or. La table secousses permet de séparer des minéraux de densités différentes en combinant d'un mouvement rectiligne alternatif dont les accélérations asymétriques font progresser le minerai dans un sens préférentiel, et d'un courant d'eau perpendiculaire au mouvement précédent.

La trajectoire d'un grain est fonction de sa dimension et sa densité, le facteur forme n'intervient que dans une faible mesure. De deux grains de même densité, c'est le plus gros sur qui le courant a l'action la plus forte et qui dévié le plus dans la direction imprimée par les secousses. De deux grains de même dimension, qui subissent des effets identiques de la part de l'eau, c'est le moins dense qui dévierai le moins dans le sens des secousses. Si l'on alimente l'appareil de façon continue, en rencontrera, en se déplaçant dans le sens du courant d'eau, les grains classés dans l'ordre suivant : 1- Grains denses et fins ; 2 Grains denses et grossiers plus ou moins mélangés de grains fins et légers selon les différences de dimension et de densité ; 3- Enfin, les gros grains de faible densité.

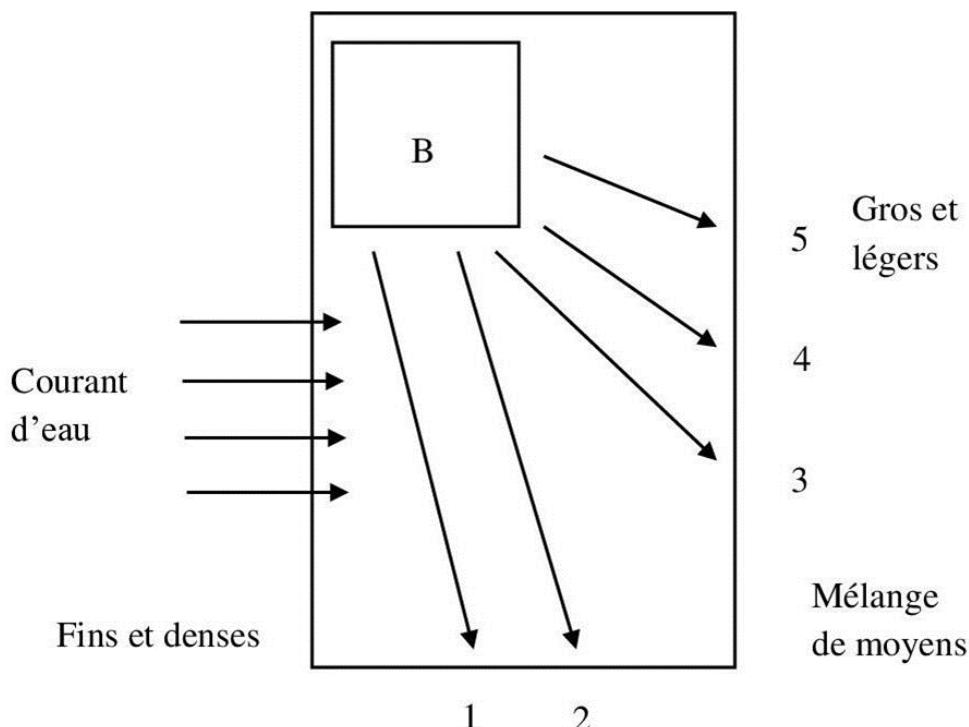


Figure IV. 7 : Table à secousses

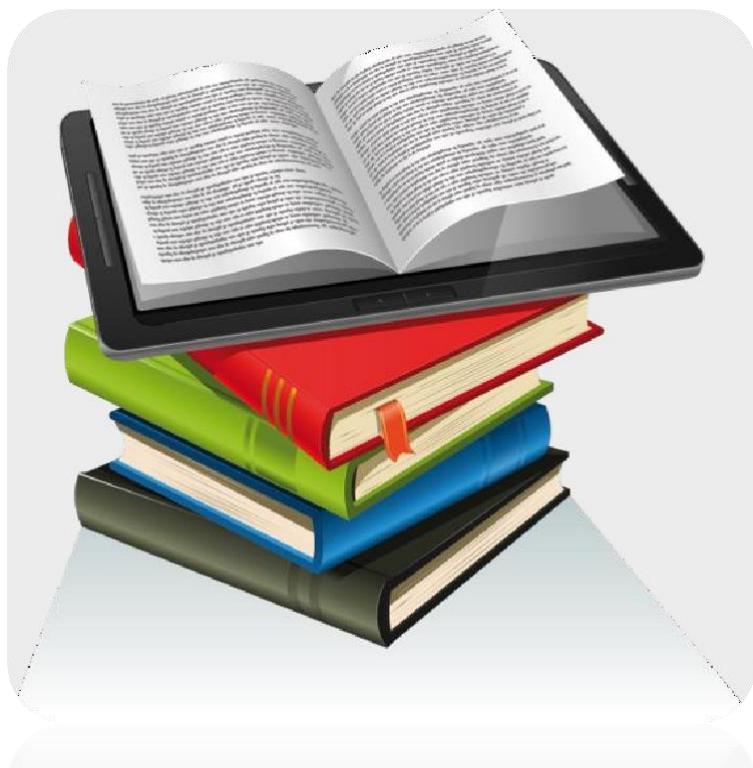
B: boite d'alimentation, 1-2: sortie de la galène ou de cassitérite, 2-3: mélange de grains, 3-4-5: sortie du quartz.

La séparation des particules à l'aide des tables à secousses est plus utile si leurs dimensions sont comprises entre 30 μm et 5 mm. Au-dessous de 30 μm les grains maintenus en suspension sont entraînés par le courant d'eau. Le nombre de secousses par minutes est d'autant plus grand que la matière est plus fine, de 70 à 100 avec une amplitude de 7 à 2 cm.

Conclusion

Il existe plusieurs méthodes de séparation des différents constituants des matières premières. Ce sont des méthodes de valorisation et caractérisation pour des applications précises. Le choix d'une telle méthode doit être guidé par l'adéquation entre le type de séparation effectuée et la propriété des particules qui est importante (surface, volume, surface spécifique, vitesse de sédimentation ...).

Références Bibliographiques



Références Bibliographiques



- [1] C. A. Jouenne, "Traité des céramiques et matériaux minéraux", Edition Septima, Paris, (1990).
- [2] G. Sabatier, "Chaleurs de transition des formes de basse température aux formes de haute température du quartz, de la tridymite et de la cristobalite". Bulletin de la Société française de Minéralogie et de Cristallographie, volume 80, 10-12, 1957, pp. 444-449; https://www.persee.fr/doc/bulmi_0037-9328_1957_num_80_10_5194.
- [3] G. Aliprandi, "Matériaux réfractaires et céramiques techniques, éléments de céramurgie et de technologie", Edition Septima, Paris, (1979).
- [4] A. Pavillon, "Cubicité et qualité des gravillons routiers", annales de (I. T. B. T. P., circulaire n°20, 1947).
- [5] N. Ben Ahmed, O. Ronsin, L. Mouton, C. Sicard, C. Yéprémian, T. Baumberger, R. Brayner and T. Coradin, "The physics and chemistry of silica-in-silicates nanocomposite hydrogels and their phycocompatibility", J. Mater. Chem. B, 2017, 5, 2931-2940, <https://doi.org/10.1039/C7TB00341B>.
- [6] R. K. Iler, "The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica", ISBN: 978-0-471-02404-0, June 1979, 896 Pages.
- [7] T. Zoltai, "Classification of silicates and other minerals with tetrahedral structures", American Mineralogist, (1960) 45 (9-10): 960-973.
- [8] F. C. Hawthorne, Y. A. Uvarova and E. Sokolova, "A structure hierarchy for silicate minerals: sheet silicates", Mineralogical Magazine (2019), 83, 3-55, doi:10.1180/mgm.2018.152.
- [9] A. Qlihaa, S. Dhimni, F. Melrhaka, N. Hajjaji, A. Srhir, "Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine". J. Mater. Environ. Sci. 7 (5) (2016) 1741-1750 ISSN : 2028-2508, CODEN : JMESCN.
- [10] Onodera, Y., Kohara, S., Salmon, P.S. *et al.* Structure and properties of densified silica glass: characterizing the order within disorder. NPG Asia Mater 12, 85 (2020). <https://doi.org/10.1038/s41427-020-00262-z>.
- [11] Zhang, Xh., Li, Y., Tian, Zh. *et al.* Transformation Mechanisms of Cemented Silica and Crystalline Silica to Tridymite in Silica Bricks. Interceram. Int. Ceram. Rev. 71, 20-29 (2022). <https://doi.org/10.1007/s42411-022-0505-0>.

- [12] H. Satha, K. Atamnia, F. Despetis, "effect of drying processes on the texture of silica gels", Journal of biomaterials and nanobiotechnology 4 (1), 17 (2013).
- [13] K. Atamnia, S. Satha, H. Satha, M. F. Gonon, "Synthesis, structural and thermal characterization of silica glasses containing BaO, SrO and ZnO oxides", Materials Research Express 8 (1), 015201(2020).
- [14] Ahmed Ali, Imad Disher, "the devitrification kinetics of transparent silica glass prepared by gel-casting method", Matéria (Rio J.) 24 (1), 2019, <https://doi.org/10.1590/S1517-707620190001.0654>.
- [15] F. Liebau, "structural chemistry of silicates, structure, bonding, and classification". Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- [16] Neeraj Kumari and Chandra Mohan, "Basics of Clay Minerals and Their Characteristic Properties". Submitted: 15 March 2021 Reviewed: 12 April 2021 Published: 24 June 2021. Edited by Gustavo Morari Do Nascimento.
- [17] N. R. Rakhimova, "A review of calcined clays and ceramic wastes as sources for alkali-activated materials". Geosystem Engineering, 23(5), 287-298, (2020), <https://doi.org/10.1080/12269328.2020.1768154>.
- [18] Alain Meunier, "clays", Springer Berlin Heidelberg, 2005.
- [19] Kamel Atamnia, Hamid Satha, Mohamed Bououdina, "synthesis and characterisation of TiO₂ nanostructures for photocatalytic applications". International Journal of Nanoparticles 10(3):225 (2018), <https://doi.org/10.1504/IJNP.2018.094048>.
- [20] Samah El-Sayed et al, "mineralogical study and enhanced gravity separation of gold-bearing mineral, South Eastern Desert, Egypt". Physicochem. Probl. Miner. Process., 56(5), 2020, 839-848, DOI: 10.37190/ppmp/125977.
- [21] Saeed Farrokhpay, " Physical Separation and Enrichment". Avril 2020, ISBN: 9783039284368, 3039284363.
- [22] Ricky Quay Honaker, William Richard Forrest, " Advances in gravity concentration". Éditeur : Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, 2003.
- [23] Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (U.S.), "Crystalline Silica". Éditeur : Society for Mining, Metallurgy, and Exploration (1998), ISBN : 9780873351669, 0873351665.
- [24] Fabio E. Furcas et al, "The influence of silicon on the formation and transformation of corrosion products". Cement and Concrete Research, Volume 182, August 2024, 107554, <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2024.107554>.
- [25] Chapter 1, Silica: preparation and properties, Studies in Surface Science and Catalysis, volume 93, 1995, Pages 3-30 (2007), [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(06\)81509-0](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(06)81509-0).
- [26] Jiahui Li et al, " A facile and universal method to purify silica from natural sand". Green Processing and Synthesis, <https://doi.org/10.1515/gps-2022-0079>.
- [27] Mohamed M. Ashour et al, " Mesoporous silica nanoparticles prepared by different methods for biomedical applications: Comparative study". IET nanobiotechnology, 2021, <https://doi.org/10.1049/nbt2.12023>.

- [28] Khonchik, I.V., Drozd, V.I. & Alapin, B.G. "Kinetics of structural transformations in silica gel and physicochemical processes involved in the firing of dinas refractories containing dry mineralizers". Refractories and Industrial Ceramics 38, 62-66 (1997), <https://doi.org/10.1007/BF02767835>.
- [29] Mark Winter, " Les liaisons chimiques", Éditeur : EDP sciences, 2022, ISBN : 9782759828180, 2759828182.