



THESE

presentee



A L'UNIVERSITE D'ORLEANS

U.E.R DE SCIENCES FONDAMENTALES ET APPLIQUEES

pour l'obtention du grade de:

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS

mention :

Sciences de la Terre

par

BEN OHOUD Mohsine

ETUDE COMPARATIVE DE L'ORGANISATION DES MATERIAUX
ARGILEUX EN TERMES DE DIMENSIONS FRACTALES.

Soutenu le 24 Juin 1988 devant la commission d'examen:

<i>Mr. J. BROGLIER</i>	<i>Professeur à l'Université d'Orléans</i>	<i>Président</i>
<i>Mme. D. TCHOUBAR</i>	<i>Directeur de Recherche CNRS Orléans</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Mrs. D. TESSIER</i>	<i>Directeur de Recherche à L'INRA Versailles</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>A. PROST</i>	<i>Directeur de Recherche à L'INRA Versailles</i>	<i>Examinateur</i>
<i>J. FRIPIAT</i>	<i>Professeur à l'Université du Wisconsin (USA)</i>	<i>Examinateur</i>
<i>H. VAN DAMME</i>	<i>Directeur de Recherche CNRS Orléans</i>	<i>Examinateur</i>
<i>D. TINET</i>	<i>Chargé de Recherche CNRS Orléans</i>	<i>Examinateur</i>

الذُّكْرِ غَيْرِ وَنَبِيِّ بَعَثْنَاهُمْ

فَنصَحُوا

الذُّكْرِ مِنْ شَيْءٍ لَمْ نَبِي بَعَثْنَاهُمْ

فَأَجَادُوا

وَالذُّكْرِ الْكَرِيمِينَ

A Mon frère *Saad*,

A Ma soeur *karima*,

A Ma petite Soeur *Nadia*,

A toute *ma grande Famille*,

A tous mes *Amis(es)*.

TABLE DES MATIERES

<u>Remerciement</u>	5
<u>Resume</u>	7
<u>Summary</u>	8
<u>Liste des Figures</u>	9
<u>Liste des Tableaux</u>	11

1ère Partie:

INTRODUCTION

Pages

I- INTRODUCTION GENERALE	13
II- STRUCTURE DES ARGILES	19
II-1: Définition	19
II-2: Structure	19
II-3: Les Bases de la Classification	22
II-4: Les principaux groupes	24
a- Les Kaolinite	24
b- Les Smectites	24
c- Les Vermiculites	25
d- Les Illites et les Argiles Micacées	25
e- Les Argiles Fibreuses	25
f- Les Chlorites	27
III- MORPHOLOGIE ET ORGANISATION DES ARGILES	28
III-1: Les Unités Morphologiques Primaires	28
III-2: De l'unité morphologique primaire à l'empilement et à la particule	29
III-3: Le système Argile-Eau	34
III-4: L'hypothèse Fractale	38
IV- FRACTALS ET DIMENSIONS FRACTALES	40
IV-1: Les classes de fractals	40
IV-2: La(les) Dimension(s) Fractale(s)	45
IV-3: Fractals de Surface et Fractals de Volume	50
IV-4: Le domaine de Fractalité	53
IV-5: Quelques Règles de Géométrie Fractale	54
V- LA GENESE DES STRUCTURES FRACTALES DANS LES MATERIAUX	58
V-1: Généralités	58
V-2: Dissolution-Précipitation	59
V-3: Agrégation	60
V-4: Percolation	65
VI- SURFACES SPECIFIQUES, DENSITE APPARENTE ET DIMENSIONS FRACTALES DES POUDRES ET MATERIAUX GRANULAIRES	69
VI-1: Mesure de D_b par Adsorption physique: Approche Générale	69
VI-2: Surface Spécifique Massique et Densité Apparente des Poudres	75
VI-3: Quelques Exemples et quelques Pièges	77

2ème Partie:

LE MILIEU SOLIDE

VII- PREPARATION ET CARACTERISATION DES ARGILES	84
VII-1: Préparation des Argiles	84
A- Traitements Antérieurs à l'Echange Cationique	84
B- Echange Cationique	85
a- Mise en suspension de l'Argile	85
b- Cycle Lavage-Centrifugation	86
c- Dialyse	88
C- Fabrication de Blocs Argileux et Fractionnement par Tamisage	88

VII-2:Composition Chimique.....	89
VII-3:Diffraction des Rayons X.....	89
VIII- <u>MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET LA DIMENSION FRACTALE DE MASSE.</u>	
VIII-1:Méthode de Mesure.....	95
VIII-2:Résultats.....	96
VIII-3:Discussion.....	98
IX- <u>MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE ET LA DIMENSION FRACTALE DE SURFACE.</u>	
IX-1:Méthode de Mesure.....	113
IX-2:Résultats.....	114
IX-3:Discussion.....	123
X- <u>POROSITE ET DIMENSION FRACTALE DE POROSITE.</u>	
X-1:Méthode de Mesure.....	146
X-2:Résultats et Discussion.....	148
XI- <u>DISCUSSION GENERALE (1).</u>	
XI-1:De l'unité Morphologique Primaire à l'agrégat Macroscopique.....	165
XI-2:Interactions Locales et Modes d'Association.....	175

3ème Partie:

SYSTEME EAU-ARGILE

XII- <u>PERMEABILITE ET RETENTION EN EAU DES PATES ET GELS DE BENTONITES.</u>	
XII-1:Méthodes Expérimentales.....	204
XII-2:Résultats.....	209
XII-3:Discussion.....	212
XIII- <u>PROPRIETES RHEOLOGIQUES.</u>	
XIII-1:Introduction.....	236
XIII-2:Méthodes Expérimentales et Résultats.....	241
XIII-3:Discussion.....	247
XIV- <u>ETUDE, PAR R.H.N, DE L'ETAT DE DISPERSION.</u>	
XIV-1:Principe.....	252
XIV-2:Méthodes Expérimentales.....	259
XIV-3:Résultats.....	260
XIV-4:Discussion.....	267
XV- <u>DISCUSSION GENERALE (2).</u>	278
XVI- <u>CONCLUSIONS GENERALES.</u>	282
<u>BIBLIOGRAPHIE.</u>	284
<u>ANNEXES.</u>	291

Mots Cles: ARGILE; FRACTALS; ADSORPTION; POROSITE; PERMEABILITE; R.M.N;
RHEOLOGIE.

RESUME:

La caractérisation structurale et texturale des matériaux argileux depuis la particule élémentaire jusqu'à l'échantillon macroscopique repose traditionnellement sur la description détaillée des divers niveaux d'organisation. Nous avons tenté de remplacer cette approche très complète mais très lourde par une approche simplifiée, qui repose sur l'idée que l'organisation des éléments de la texture à une échelle donnée se retrouve inchangée à des échelles différentes, pourvu que l'on considère des éléments de texture adaptés à chaque échelle. Cette approche a été formalisée dans le cadre de la théorie des fractals. Plus précisément, nous avons mesuré les dimensions fractales de surface (D_s), de masse (D_m), et de porosité (D_p), d'une série de matériaux argileux, dans le domaine de taille compris entre 20 et 4500 micromètres. La série des matériaux comprend: un Kaolin, une Attapulgite, une Illite, une Sepiolite, une Hectorite, une Laponite et vingt Montmorillonites, obtenues par échange ionique d'un même échantillon de départ par vingt cations différents. Nous avons montré que les argiles dont les unités morphologiques primaires ne sont pas des feuillets souples relèvent d'une description triviale, basée sur un assemblage tridimensionnel désordonné ($D_s = D_m = D_p$). En revanche, les résultats montrent sans ambiguïté que la plupart des montmorillonites sont des matériaux à texture fractale. La distribution de masse obéit toujours à des lois typiques des empilements tridimensionnels ($D_m = 3$), mais la porosité et la surface accessibles à l'azote obéissent à une loi d'échelle unique, avec un exposant qui dépend de la nature des cations échangeables. La corrélation des dimensions fractales de surface et de porosité des Montmorillonites déshydratées avec les propriétés des suspensions (perméabilité, rétention en eau et rhéologie) suggère que la symétrie de dilatation de ces matériaux débute à des échelles beaucoup plus courtes, proches de l'unité morphologique primaire.

SUMMARY

The textural organization of clays is usually described by considering a number of organization levels, from the elementary particles to the macroscopic scale. We have tried to replace this description by a scaling approach, in which one considers that the organization at different levels obeys essentially the same geometry, provided the building blocks of the texture have been properly defined. This was rationalized within the framework of the fractal geometry. We measured the mass, surface, and pore volume fractal dimensions (D_m , D_s and D_p , respectively) of one Kaolinite, one Sepiolite, one Attapulgite, one Illite, one Hectorite, one Laponite and twenty Montmorillonites obtained by ion-exchanging the same original material. We found that the texture of non-Smectitic materials is a simple three-dimensional disordered packing of well defined building blocks ($D_s = D_m = D_p = 3$), whereas Montmorillonites are pore and surface fractals ($D_s = D_p < 3$, $D_m = 3$), with a scaling exponent related to the nature of the exchangeable cations. The pore and surface fractal dimensions are correlated to several properties of Montmorillonite suspensions (Permeability, water retention and rheology).

Liste des Figures

	Page
Fig II-1: Assemblage compact et hexagonal.....	20
Fig II-2: Structure des feuillets argileux.....	20
Fig II-3: Structure de la Montmorillonite en Perspective.....	26
Fig III-1: Principaux types d'unités morphologiques primaires.....	30
Fig III-2: Représentation schématique des principaux types d'empilements.....	30
Fig III-3: Modèles d'assemblage en empilements alternés.....	33
Fig III-4: Microdomaine d'Illite.....	33
Fig III-5: Modes d'association des feuillets argileux dans les suspensions de Montmorillonites.....	36
Fig III-6: Texture et microtexture des systèmes Montmorillonite-Na et Ca dans l'eau.....	39
Fig IV-1: Fractal auto-similaire régulier.....	42
Fig IV-2: Fractal auto-similaire statistique.....	42
Fig IV-3: Fractal auto-affine régulier.....	44
Fig IV-4: Fractal auto-affine statistique.....	44
Fig IV-5: Principe de la mesure de dimension fractale avec des mailles de taille différente.....	47
Fig IV-6: // // // // // à l'aide d'une seule taille de maille.....	48
Fig IV-7: // // // // // par dénombrement des mailles occupées.....	49
Fig IV-8: Différents types de fractals.....	52
Fig IV-9: Illustration de la présence de différents domaines de fractalité.....	55
Fig IV-10: Intersection d'un contour fractal dans un plan par une droite.....	57
Fig V-1: Interface générée par dissolution-précipitation.....	61
Fig V-2: Agrégats obtenus par collage d'agrégation en régime dilué.....	61
Fig V-3: Percolation des liens sur réseau carré.....	67
Fig VI-1&2: Illustration de la mesure de Ds.....	71
Fig VI-3: Exemples d'agrégats poreux.....	81
Fig VIII-1: Courbes de Dm.....	100-112
Fig IX-1: Courbe de Ds de la Montmorillonite-Na à 120°C.....	115
Fig IX-2: // // // // // // à 200 & 250°C.....	116
Fig IX-3: Perte en eau de la Montmorillonite-Na.....	118
Fig IX-4: Evolution du paramètre 'C'.....	120
Fig IX-5: Courbes de Ds des différentes argiles étudiées.....	126-138
Fig IX-6: Courbes de perte en eau des différentes argiles.....	139-145
Fig X-1: Illustration de la porosité assecible et non assecible d'un grain.....	149
Fig X-2: Ds en fonction de Dp.....	152
Fig X-3: Ds en fonction de Dmp.....	153
Fig X-4: Courbes Dp et Dmp.....	154-163
Fig XI-1: Illustration du type d'agrégat.....	166
Fig XI-2: Grain fractal de surface.....	166
Fig XI-3: Zoom dans un agrégat en régime DLA.....	168
Fig XI-4: Agrégats de particules en régime de collage d'agrégats.....	169
Fig XI-5.a: Représentation schématique d'une microtexture délaminée.....	173
Fig XI-6.a: Représentation schématique d'une microtexture connectée.....	173
Fig XI-5.b: Représentation de la porosité assecible et non assecible.....	174
Fig XI-6.b: Représentation de la porosité dans une microtexture empilée.....	174
Fig XI-7: Ds en fonction de la charge du cation échangeable.....	176
Fig XI-8: Ds en fonction du pouvoir polarisant du cation échangeable.....	177
Fig XI-9: Ds en fonction de la longueur de cohérence obtenue par diffraction des RX.....	182
Fig XII-1: Schéma du montage expérimental pour l'étude de la perméabilité.....	205
Fig XII-2: Evolution du volume de filtration au cours du temps.....	210
Fig XII-3: Rh en fonction de Ds des différentes Montmorillonites.....	213
Fig XII-4: Porosité en fonction de Ds.....	215
Fig XII-5: Rentention en eau en fonction de Ds.....	217
Fig XII-6: Courbes de perméabilité du Filtre(Kaolin) et des différentes Montmorillonites.....	224-235
Fig XIII-1: Rheogramme d'un corps fluidifiant.....	238
Fig XIII-2: // // de Casson.....	238
Fig XIII-3: // // épaississant.....	238
Fig XIII-4: Courbe d'écoulement d'un matériau à seuil plastique.....	238
Fig XIII-5: Rhéogrammes obtenus lors des expériences de rhéologie de certaines argiles.....	244-246

Fig XIII-6:	Seuil de Bingham en fonction de rapport volumique argile/eau.....	248
Fig XIII-7:	Seuil de Bingham en fonction de D_s	249
Fig XIII-8:	Viscosité plastique en fonction de D_s	251
Fig XIV-1:	Illustration des diverses populations de molécules d'eau sondées par RMN.....	254
Fig XIV-2:	Illustration d'un processus de "Multiplication" d'agrégats.....	257
Fig XIV-3:	Croissance d'un agrégat unique de type DLA.....	257
Fig XIV-4:	Variation de t_1^{-1} en fonction du rapport sol/liq de la Montmorillonite-Ka.....	261
Fig XIV-5:	// // // // // // // // -Mg.....	262
Fig XIV-6:	// // // // // // // // -Fe.....	263
Fig XIV-7:	// // // // // // // // -BC21.....	264
Fig XIV-8:	// // // // // // // // -Mn.....	265
Fig XIV-9:	Pente RMN en fonction de D_s	269
Fig XIV-10:	Variation de t_1^{-1} en fonction du rapport sol/liq de différentes Montmorillonites.....	271-277
Fig XV-1:	Log de la viscoplasticité en fonction de la pente 1 (RMN).....	281

Liste des Tableaux.

	Page:
Tableau II-1: Classification des Argiles.....	23
Tableau VI-1: Dimensions Fractales en fonction des tailles de particules.....	79
Tableau VII-1: Echange Ionique.....	87
Tableau VII-2: Composition chimique des Argiles étudiées.....	90
Tableau VII-3: Composition des différentes Montmorillonites en cations échangeables.....	91
Tableau VII-4: Composition chimique des Montmorillonites Organiques.....	92
Tableau VII-5: D_{001} et Longueur de cohérence obtenues par diffraction RX.....	94
Tableau VIII-1: Dimensions Fractales de Masse.....	97
Tableau XI-1: Dimensions Fractales de Surface.....	122
Tableau X-1: Dimensions Fractales de Porosité.....	151
Tableau XI-1: Pouvoirs Polarisants secondaires des Montmorillonites.....	180
Tableau XII-1: Permeabilité, R_h et W_R des Montmorillonites.....	211
Tableau XIII-1: Propriétés Rheologiques.....	243
Tableau XIV-1: R.M.N.....	268

1ère Partie:

Introduction

I - INTRODUCTION GENERALE

Pour leur importance en science du sol (et donc, en agronomie et en génie civil), en science de l'environnement et en géologie sédimentaire (et donc, en exploration et en exploitation pétrolière), et pour une multitude d'applications industrielles (comme adsorbants, colmatants, lubrifiants, épaississants, anti-motants, moulants, revêtements,...) les argiles sont, sans doute, les minéraux naturels dont l'étude est la plus intense et la plus diversifiée, malgré une abondance relativement faible dans la croûte terrestre.

Si l'unité de la famille est bien définie sur le plan minéralogique, l'éventail des propriétés est, lui, considérable. La variété (ou la variabilité...) naturelle est déjà extrêmement large. Certaines argiles sont totalement imperméables. D'autres, au contraire, ont une perméabilité comparable à celle du sable. Certaines sont extrêmement plastiques ; d'autres sont grumeleuses. Certaines forment des boues et des gels très stables ; d'autres ne peuvent rester en suspension. Certaines voient leurs caractéristiques rhéologiques s'effondrer en milieu salin, alors que d'autres restent quasi-insensibles. Certaines sont d'excellents adsorbants et pièges à polluants ; d'autres ont une capacité d'adsorption extrêmement réduite. A cette panoplie offerte par la nature s'ajoute une variété artificielle encore plus large, due à l'aptitude de certaines classes d'argiles à subir des modifications profondes par adsorption, échange ionique, attaque acide,...

Toutes les propriétés qui viennent d'être énoncées dépendent, en dernier ressort, de la cristallogénie du matériau. Les argiles étant intrinsèquement des matériaux divisés, la filiation cristallogénie-propriétés est cependant moins directe que dans le cas des matériaux massifs. En schématisant, on peut considérer deux intermédiaires importants : d'une part, les propriétés de surface qui sont en prise directe avec la cristallogénie, et d'autre part la (micro)texture ou organisation du matériau. La texture étant elle-même fonction de *la forme des unités élémentaires* et de *leurs interactions*, on peut considérer que *la morphologie des particules élémentaires et leur physico-chimie de surface sont les principaux éléments dont découlent les propriétés macroscopiques, par (micro)texture interposée* (les interactions interparticulaires sont une fonction directe des propriétés de surface et de la nature du milieu dans lequel baignent les particules).

La description complète de l'organisation de la phase solide dans un matériau divisé mal organisé est un problème difficile. La texture macroscopique résulte en effet en général d'une cascade de (micro)textures, à des échelles croissantes, depuis la particule élémentaire jusqu'à l'échantillon macroscopique. C'est particulièrement vrai dans le cas des argiles des sols, dont les particules élémentaires ont une forme anisotrope et tendent, aux plus petites échelles, à s'organiser en agrégats plus ou

moins orientés. Ces empilements eux-mêmes s'assemblent pour former des agrégats, et finalement aboutir à la motte. La notion de *niveau d'organisation* est fréquemment utilisée pour décrire de telles cascades, non seulement dans le cas des sols, mais dans de nombreux autres cas tels que les liants hydrauliques (ciments, bétons) et les charbons, par exemple.

Si la description détaillée de l'organisation d'un matériau à diverses échelles est, sans doute, la seule manière rigoureuse de le caractériser (micro)texturalement, c'est également une méthode extrêmement lourde et pas forcément exempte d'un certain artifice dans la mesure où la définition des niveaux d'organisation est bien souvent liée au domaine d'application de nos outils d'investigation.

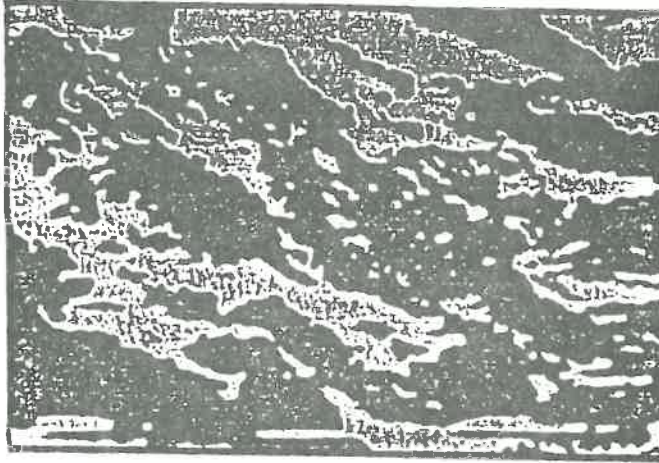
Parallèlement à cette approche classique s'est développé dans les dix dernières années, en physique des milieux désordonnés, un courant d'analyse qui pêche sans doute par le défaut inverse, c'est à dire par excès de simplification. Le mouvement a été amorcé au début des années suixante-dix dans le domaine des transitions de phase et il a littéralement explosé à la suite des travaux de B. MANDELBROT sur la géométrie des objets fractals. L'idée essentielle est que *la cascade des (micro)textures pourrait suivre une lois d'échelle simple*. Autrement dit, la connaissance de l'organisation du milieu à une échelle donnée permettrait, par une opération de dilatation ou de contraction des éléments de structure, de connaître l'organisation du milieu aux autres échelles. Une telle opération peut être qualifiée de "renormalisation".

En sciences de la terre, des exemples très convaincants ont été publiés le profil des chaînes de montagne ; celui des fractures, que ce soit à l'échelle du continent ou du front de carrière ; la forme des nuages, depuis le cumulus de beau temps jusqu'aux énormes massifs observables par satellite. En science des matériaux, à des échelles plus petites, plusieurs exemples irréfutables ont également été mis en évidence directement par des méthodes de microscopie (colloïdes métalliques, noirs de carbone, silices), mais sur une plage réduite d'échelles de longueur. Un exemple exceptionnel, avec un facteur de changement d'échelle d'au moins 10.000, est représenté dans la Figure I.1. Il s'agit d'un oxyde de manganèse incorporé dans un matériau de pile, et il est dû à A. LE MEHAUTE de la C.G.E. Les "niveaux d'organisation" mis en évidence obéissent visiblement à une renormalisation continue qui les rend indiscernables les uns des autres.

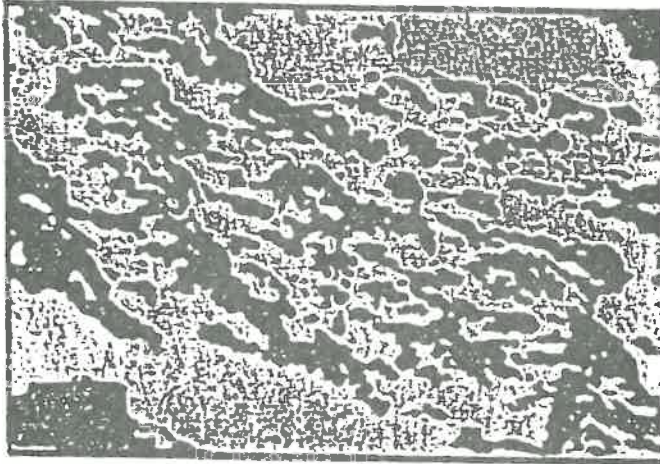
L'idée que la texture des argiles ou, plus exactement, des sols pourrait être correctement modélisée par "l'emboîtement" successif de divers niveaux d'organisation obtenus les uns à partir des autres par une opération de renormalisation est déjà implicite dans certains travaux de QUIRK. Elle a été explicitée pour la première fois dans le cadre des modèles fractals, par VAN DAMME, LEVITZ, GATINEAU, ALCOVER, BERGAYA et FRIPIAT, en 1985, pour les argiles du groupe des smectites.

L'objet de ce travail est de soumettre l'hypothèse précédente à une expérimentation systématique. Plusieurs familles d'argiles ont fait l'objet

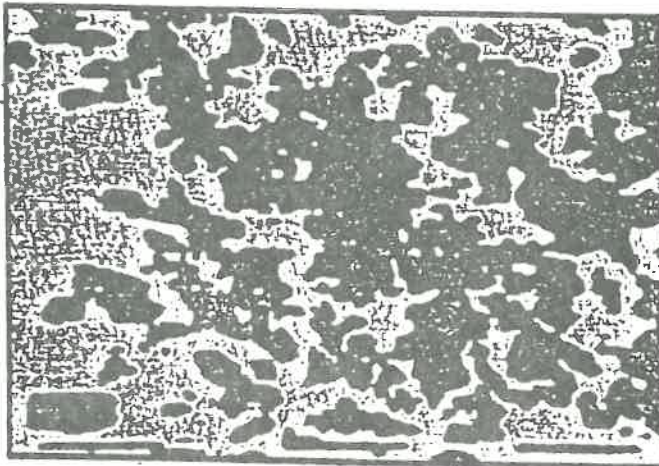
Cette
electrode
poreuse
présente des
tracés de
relief très
analogues à
des grossisse-
ments allant
de 10^2 à 10^5 .



10^2



10^3



10^4



10^5

de l'étude, mais l'effort principal a porté sur les smectites. Le concept de fractal ou de loi d'échelle n'ayant de sens que si une grande plage d'échelles de longueur est impliquée, nous avons exploré la texture sur trois décades, de l'échelle micrométrique à l'échelle millimétrique. Les techniques expérimentales choisies sont simples - mesure de surface spécifique et de densité apparente - mais, comme nous le verrons, elles nous ont permis d'identifier sans ambiguïté les cas où la notion de fractal était applicable, et dans quelles limites.

Ce mémoire est organisé comme suit. Nous commencerons par rappeler quelques notions de base sur la structure et la classification des argiles (Chapitre II) et nous résumerons les connaissances actuelles sur l'organisation des matériaux argileux basées essentiellement sur les travaux de TESSIER et PONS (Chapitre III). Nous consacrerons ensuite trois chapitres (IV, V et VI) à l'exposé des notions fondamentales sur les fractals (IV), sur l'apparition des structures fractales dans les matériaux (V), et sur l'étude de ces matériaux par adsorption physique et par mesure de densité (VI).

La deuxième partie du mémoire sera consacrée à l'étude des agrégats "secs". Après un Chapitre VII consacré à la préparation des échantillons, trois chapitres (VIII, IX et X) seront consacrés aux mesures essentielles, à savoir la masse volumique apparente, la surface spécifique, et la porosité spécifique. Les conclusions de ces mesures et leur interprétation microstructurale feront l'objet du Chapitre XI.

La troisième partie du travail sera consacrée à l'étude de la microstructure des suspensions et des pâtes dont sont issus les agrégats étudiés dans la deuxième partie, par des moyens indirects : les mesures de perméabilité et de perte en eau (Chapitre XII), la mesure des propriétés rhéologiques (Chapitre XIII) et la RMN du proton de l'eau (Chapitre XIV). Le parallélisme microstructural du "milieu mou" et du "milieu dur" sera discuté dans le Chapitre XV.

Pour ne pas encombrer les chapitres-clés du travail (VIII à XI), nous avons rassemblé en annexe l'introduction aux techniques d'adsorption que nous avons utilisées.

II - STRUCTURE DES ARGILES

Le contenu de ce chapitre est basé sur les ouvrages classiques cités en références.

II-1 - Définition

Géologiquement parlant, les argiles sont définies par leur granulométrie. Ce sont les minéraux constituant la fraction fine, inférieure à 2 microns, des sols, des sédiments et des roches. Il se trouve que cette définition granulométrique correspond assez précisément à une famille minéralogique, celle des silicates à structure lamellaire ou phyllosilicates. On peut donc définir les argiles comme des phyllosilicates colloïdaux.

II-2 - Structure

Les unités de base d'un phyllosilicate sont d'une part le tétraèdre et d'autre part l'octaèdre. les deux viennent de l'empilement de deux types d'arrangements plans d'atomes d'oxygène. le premier type de plan est un assemblage compact (Fig.II-1-a). le second est un assemblage lacunaire, obtenu à partir du précédent en retirant un atome sur deux tous les deux rangs. Cet arrangement constitue l'assemblage hexagonal (Fig. II-1-b). On obtient un tétraèdre en superposant un plan hexagonal et un plan compact. l'octaèdre est obtenu à partir de la superposition de deux plans compacts. les cations coordonnés dans les tétraèdres sont essentiellement $T = Si^{4+}$, Al^{3+} ou Fe^{3+} , le silicium étant de loin le plus abondant. Les cations coordonnés dans les octaèdres sont habituellement Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} ou Fe^{2+} .

Le squelette des phyllosilicates est une couche bidimensionnelle de tétraèdres, de formule T_2O_5 , dans laquelle les tétraèdres sont liés à leurs voisins par trois sommets. l'oxygène du quatrième sommet est habituellement dirigé suivant la normale à la couche. Il fait partie d'une couche octaédrique directement adjacente, au sein de laquelle les octaèdres sont reliés par des côtés communs.

L'unité formée par la liaison d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique est appelée un *feuillelet 1:1* ou Te-Oc, tandis que l'unité structurale formée en "insérant" une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques est appelée un *feuillelet 2:1* (Figure II.2).

Les feuillelets de type 2:1 ne sont pas toujours électriquement neutres. A la suite de substitutions ioniques dans le réseau (Al^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} ; Mg^{2+} ; par Li^+ ; Si^{4+} par Al^{3+} ; ...) les feuillelets peuvent porter une charge négative, qui est alors compensée par des cations localisés en surface des feuillelets, dans l'espace interfoliaire. Ces cations peuvent être isolés ou hydratés, et ils peuvent généralement s'échanger avec d'autres cations, d'où l'apparition d'une caractéristique importante de certaines argiles : leur *capacité d'échange cationique*.

La rupture des liaisons aux bords latéraux des feuillelets introduit également un défaut local de neutralité, qui peut donner naissance à une

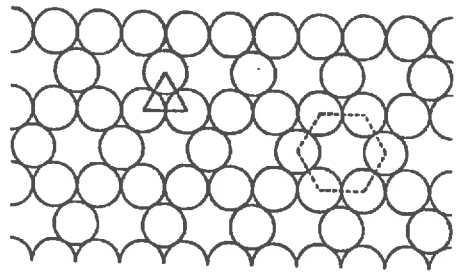
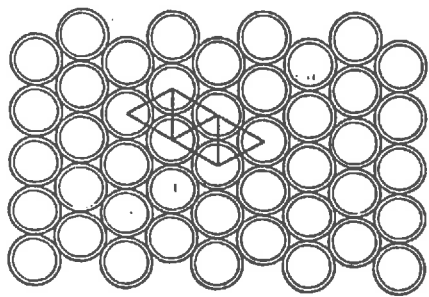
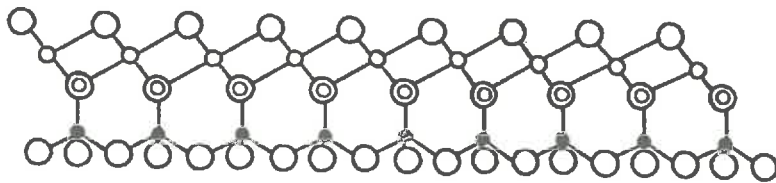


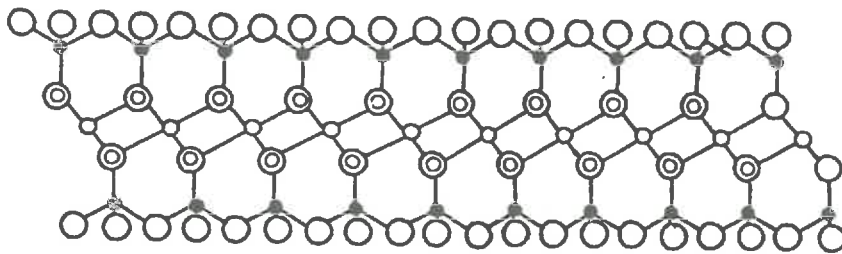
Fig II-1:

(a)
Assemblage compact

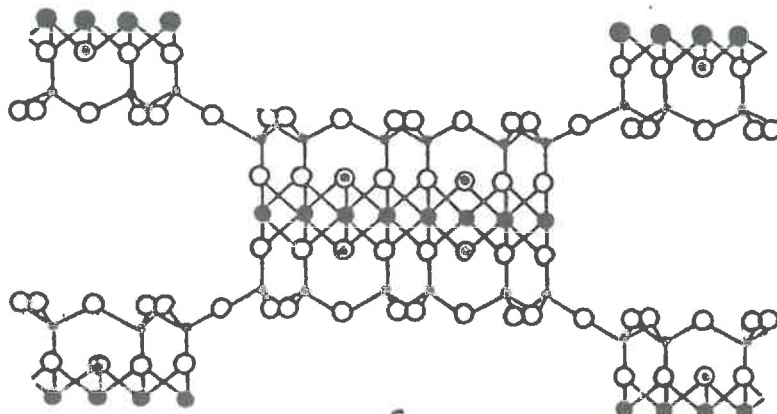
(b)
Assemblage hexagonal



a



b



c

Fig II - 2:

Structure des feuilletés 1:1 (a), des feuilletés 2:1 (b), et des rubans 2:1 alternés (c).

capacité d'échange cationique ou ionique. Celle-ci sera, bien entendu, d'autant plus faible que l'extension latérale des feuillets est grande.

II-3 - Les bases de la classification

La nature du feuillet, sa charge, et la nature des espèces interfoliaires constituent les critères de base pour la classification. On distingue trois niveaux : le groupe, le sous-groupe et l'espèce.

Le critère de nature du feuillet et de matériau interfoliaire conduit à considérer trois types de groupes différents :

a - type Te-Oc ou 1:1

b - type Te-Oc-Te ou 2:1

c - type Te-Oc-Te-Oc ou 2:1:1, constitué d'un feuillet Te-Oc-Te + une couche octaédrique interfoliaire.

Le critère de la charge apparente du feuillet s'applique essentiellement aux minéraux de type 2:1. Dans le cas de ce type 2:1, on est également amené à considérer la *continuité* ou - plus exactement l'extension latérale - des couches. Dans certaines argiles 2:1, l'extension latérale est en effet très faible, du même ordre de grandeur que l'épaisseur du feuillet lui-même, mais les "blocs" qui en résultent sont reliés entre eux par des liaisons iono-covalentes, suivant un arrangement alterné de blocs et de pores. Cette situation est rencontrée dans les argiles fibreuses. L'ensemble de ces critères conduit à la considération de six groupes (Tableau II-1).

Le second niveau de classification, conduisant aux sous-groupes, est basé sur la nature des couches octaédriques. Si tous les sites cationiques sont occupés (normalement par des cations divalents, en dehors des substitutions), on parle d'*argiles trioctaédrique*. Si seulement deux sites sur trois sont occupés (normalement par des cations trivalents), on parle d'*argile dioctaédrique*.

Le troisième niveau, celui des espèces, n'est pas défini par des propriétés homogènes. Dans certains cas, c'est la nature des cations du plan octaédrique qui a été retenue. Dans d'autres cas, c'est l'empilement des feuillets.

II-4 - Les principaux groupes (Tableau II-1)

a - Les kaolinites. Ce sont des argiles de type 1:1. L'épaisseur du feuillet est de 0.7 nm. La charge du réseau est le plus souvent nulle. Il n'y a pas d'espèces interfoliaires et les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons non iono-covalentes, du type van der Waals et éventuellement par des ponts hydrogène qui s'établissent entre les hydroxyles de la surface des couches octaédriques et les atomes d'oxygène des couche tétraédriques adjacentes. Les cristallites qui en résultent ont typiquement une forme hexagonale, quelques dizaines de nm d'épaisseur, et quelques centaines de nm de large.

TABLEAU II-1

Type de structure	Groupe	Charge/Maille	Comportement dans l'eau	Matériau Interlamellaire dans l'argile (dans la nature)	Sous groupe
Feuillet 1-1	Kaolin	0	non gonflant	néant	-
Feuillet 2-1	Talc	0	non gonflant	néant	-
Feuillet 2-1	Smectite	0,4 - 1,2	gonflant	Na ⁺ , Ca ⁺⁺ , H ₂ O	Montmorillonite Hectorite Laponite
Feuillet 2-1	Illite-mica	1,2 - 2	non gonflant	K ⁺	-
Rubans Inverses 2-1	Argiles fibreuses	variable	non gonflant	-	Sépiolite Palygorskite
Feuillet 2-1	Chlorites	variable	non gonflant	Mg(OH) ₂	-

b - *Les smectites*. Ce sont des argiles 2:1 à charge relativement faible. L'épaisseur du feuillet est de 0.96 nm. Les cations interfoliaires sont hydratés. Dans les smectites naturelles, Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} et K^+ sont les cations les plus fréquents. L'hydratation des smectites conduit à l'expansion de l'espace interlamellaire, jusqu'à des distances qui peuvent dépasser l'épaisseur du feuillet lui-même. Les *montmorillonites* sont des smectites dioctaédriques aluminiques, tandis que les *hectorites* sont des smectites trioctaédriques magnésiennes. Le déficit de charge provient essentiellement de substitutions octaédriques Al-Mg et Mg-Li, pour, respectivement, la montmorillonite et l'hectorite.

c - *Les vermiculites*. Ce sont des argiles voisines des smectites, mais leur charge est plus élevée et elle est due à des substitutions Si-Al en couche tétraédrique. Les vermiculites sont expansibles par hydratation, mais plus difficilement que les smectites.

d - *Les illites et les argiles micacées*. Ce sont des argiles 2:1 dont la charge, d'origine octaédrique ou tétraédrique, plus importante généralement que celle des smectites, est compensée par des cations potassium, mais sous forme *anhydre*. L'ion se localise à l'aplomb de deux cavités hexagonales de couches siliciques et "vérouille" en quelque sorte l'empilement des feuillets, pratiquement au contact les uns des autres. Ce type d'argile n'est pas expansible.

e - *Les argiles fibreuses*. Comme il a été dit plus haut, ce sont des argiles 2:1 dont l'extension latérale des feuillets est très limitée. Dans les représentants les plus communs de cette famille, la *sépiolite* et la *palygorskite* (ou *attapulgite*), cette extension est, respectivement, de six et de quatre tétraèdres. Les feuillets deviennent des rubans à section parallépipédique, et chaque ruban est lié à quatre rubans voisins par des arêtes communes. Ceci conduit à une structure alternée de rubans et de canaux, selon un agencement rigide.

f - *Les chlorites*. Ce sont des argiles 2:1:1 dont le matériau interfoliaire est une couche octaédrique d'hydroxyde d'Al (couche brucitique). La charge du feuillet est variable. L'épaisseur de l'ensemble feuillet + couche interfoliaire est de 1.4 nm. Les chlorites ne sont pas expansibles.

Notons pour terminer cette partie que les argiles 2:1 à cation interfoliaire (smectites, vermiculites, illites, micas) ne forment pas des familles totalement isolées les unes des autres. Tous les états intermédiaires entre les caractéristiques considérées comme typiques ont pu être identifiés.

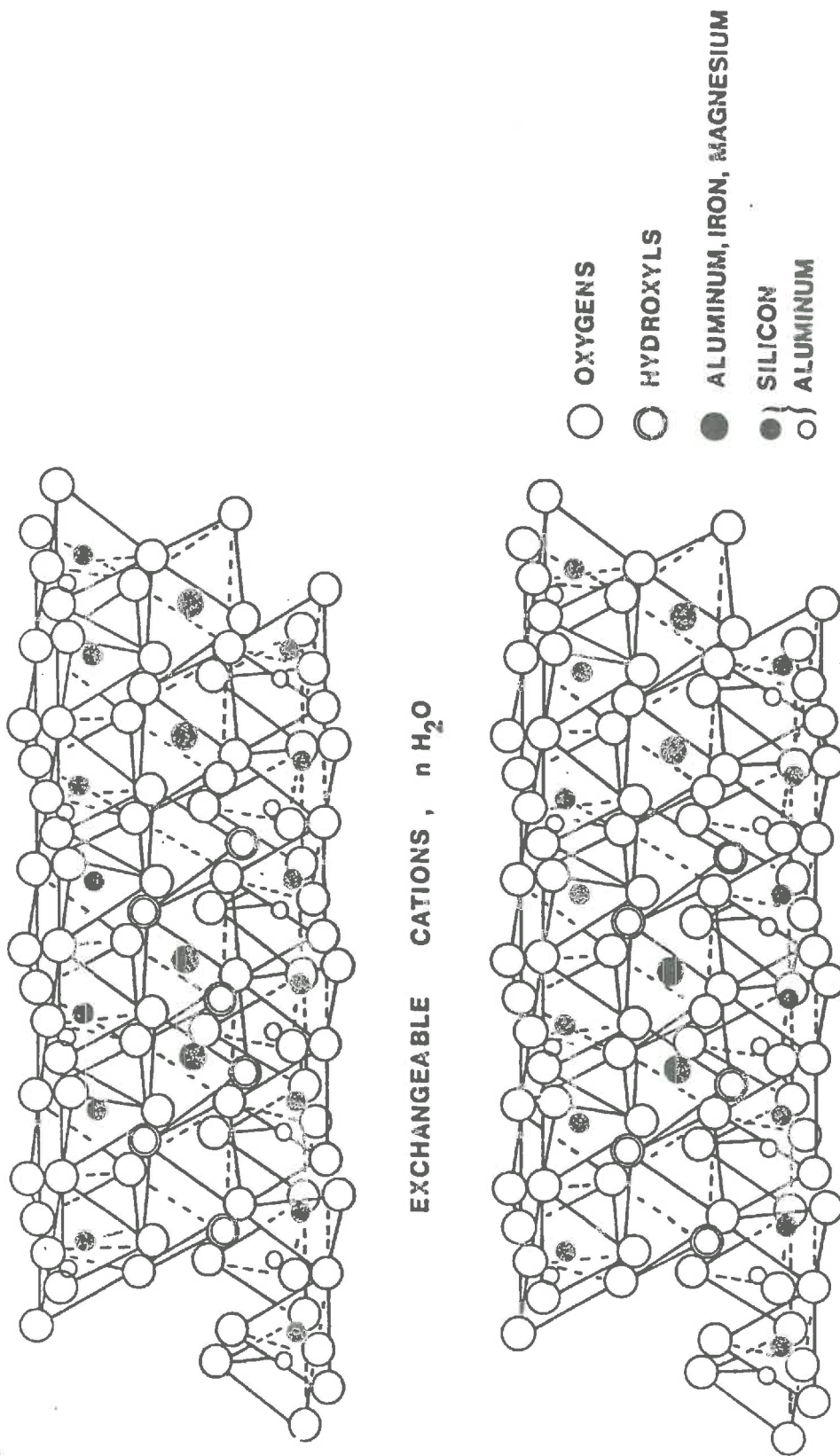


Fig II-3: ILLUSTRATION EN PERSPECTIVE DE LA STRUCTURE DE LA MONTMORILLONITE, SOUS FORME DE DEUX FEUILLETS SEPARES PAR UN ESPACE INTERLAMELLAIRE.

III - MORPHOLOGIE ET ORGANISATION DES ARGILES

Nous nous limiterons, dans ce qui suit, aux quatre familles de matériaux argileux que nous avons étudiées : les kaolinites, les smectites, les illites et les argiles fibreuses. Pour chacune de ces familles, nous examinerons brièvement comment, sur la base des études déjà publiées, on peut envisager le passage de la structure cristalline lamellaire à la texture.

III-1 - Les unités morphologiques primaires

On peut considérer comme unité morphologique primaire la plus petite unité structurale cristalline qu'il soit possible d'atteindre sans modifier, par des moyens chimiques ou thermiques le matériau.

Dans les kaolins, l'u.m.p. est le cristallite. C'est une plaquette rigide, formée de l'empilement de quelques dizaines à quelques centaines de feuillets 1:1 liés solidement les uns aux autres. Seul l'usage de certaines molécules organiques permet de délaminer les cristallites. Compte tenu de l'anisométrie (extension latérale/épaisseur) relativement faible des cristallites de kaolinites (de ~ 10 à ~ 20), on peut considérer les u.m.p. comme des plaquettes indéformables, d'une dizaine à une centaine de nanomètres d'épaisseur, et de quelques centaines à un milliers de nanomètres d'extension latérale.

Dans les argiles fibreuses, l'u.m.p. n'est autre que la fibre ou la latte qui résulte de l'assemblage alterné des rubans. Suivant le diamètre et la longueur de la fibre, celle-ci est relativement souple ou, au contraire, tend à devenir une aiguille. Le diamètre est typiquement de quelques centaines de nanomètres et la longueur de plusieurs microns, au moins.

Dans les illites, l'u.m.p. est un cristallite de feuillets empilés comme dans les kaolinites. Seule diffère la nature des forces qui tiennent les feuillets ensemble et la taille des cristallites : de 5 à 7 feuillets d'épaisseur, soit moins d'une dizaine de nm, et une centaine de nanomètres d'extension latérale.

Dans les smectites, les forces de cohésion entre feuillets sont généralement beaucoup plus faibles, surtout à l'état hydraté, et on peut considérer que l'u.m.p. est le feuillelet lui-même, ou éventuellement, comme l'ont suggéré MERING et OBERLIN, des associations bord à bord de feuillets pouvant atteindre deux microns. Ce sont donc des objets extrêmement anisotropes qui, compte tenu de leur très faible épaisseur (~ 1 nm) sont très souples. Les différents types d'u.m.p. sont représentés dans la Figure III-1.

III-2 - De l'unité morphologique primaire à l'empilement et à la particule

Toutes les u.m.p. qui viennent d'être considérées sont des objets anisotropes. Dans un milieu formé de tels objets, on assiste toujours, dès que le milieu devient suffisamment dense, à l'apparition spontanée d'un ordre local, qui se propage plus ou moins loin suivant les interactions et l'histoire de la densification. Les cristaux liquides discotiques, smectiques ou nématiques en sont l'exemple le plus clair. Les carbones mal organisés en sont un autre exemple. La taille des objets importe peu. Même un seau rempli de pièces de monnaie est le siège de tels phénomènes.

En fait, les u.m.p. que nous avons à considérer se scindent en deux groupes : d'une part les fibres et les aiguilles, et d'autre part les plaquettes et feuillets, suivant la souplesse.

L'ordre dans les systèmes de fibres et d'aiguilles n'a pratiquement pas été étudié, dans le contexte des minéraux argileux. A priori, on peut s'attendre à ce que l'ordre local diminue à mesure que la souplesse des unités augmente. La limite dans ce sens est celle des systèmes polymériques. A l'autre extrême, pour des batonnets, on touche à l'ordre nématique. Entre les deux, on peut s'attendre à un certain degré de parallélisme des u.m.p., sur une fraction de leur longueur.

En revanche, l'ordre dans les systèmes bidimensionnels argileux a fait l'objet d'études approfondies, mais *uniquement dans le cas d'ensembles d'unités parallèles*. MERING et OBERLIN (1971) considèrent trois types d'empilements (Figure III-2) :

- *l'empilement ordonné* et au contact.
- *l'empilement semi-ordonné*, avec glissement dans le plan ab et distance interfoliaire variable.
- *l'empilement turbostratique*, avec désordre de déplacement et de rotation, et épaisseur variable.

Le premier type n'existe qu'au sein des cristallites (kaolinites, illites). le second est rencontré dans les vermiculites (SUQUET, 1978). Seul l'empilement turbostratique s'explique localement aux empilements des u.m.p. que nous considérons ici, dans le cas des smectites, et dans les régions où le parallélisme des feuillets est respecté.

Néanmoins la difficulté à appliquer des modèles aussi simples au mode d'empilement réel de feuillets souples dans les smectites s'est traduit par la considération d'unités texturales supplémentaires. Outre l'empilement de base formé par la superposition de M feuillets, qui vient d'être décrit et qui est défini comme la *particule primaire*, MERING et OBERLIN considèrent la *particule libre*, définie comme la plus petite particule argileuse qui puisse être obtenue par dispersion physique. les particules libres seraient formées par assemblage bord à bord de particules primaires. A une échelle encore supérieure, TESSIER (1975) considère l'assemblage bord à bord entre particules libres ou primaires, tandis que AYLMORE et QUIRK (1971)

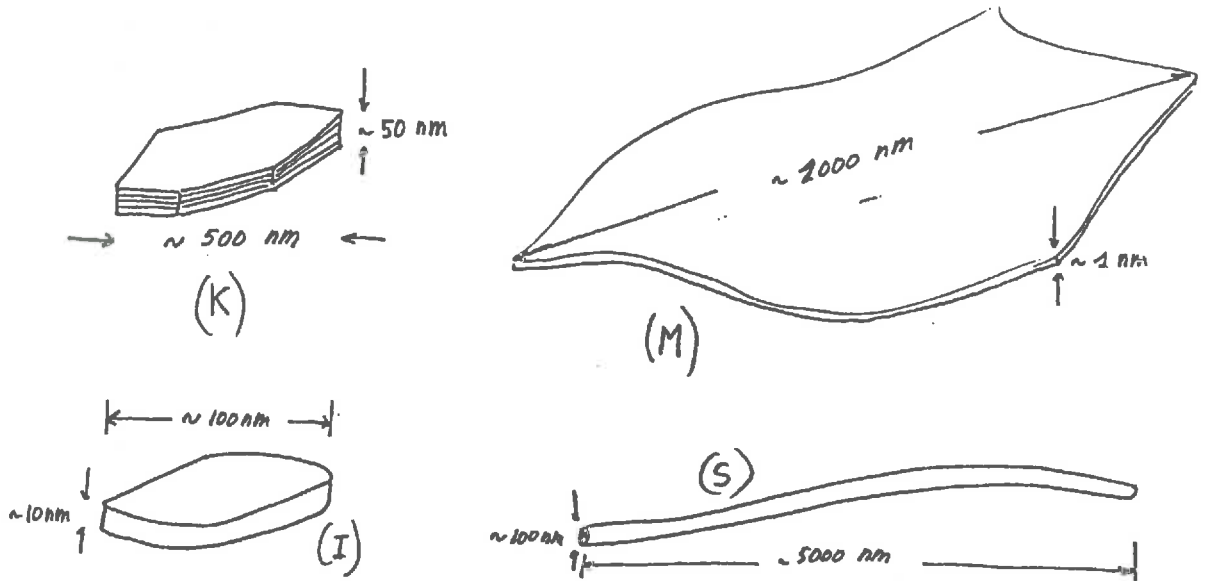


Fig III-1: Principaux types d'unités morphologiques primaires:
(K)Kaolinite;(M)Montmorillonite;(I)Illite;(S)Sepiolite.

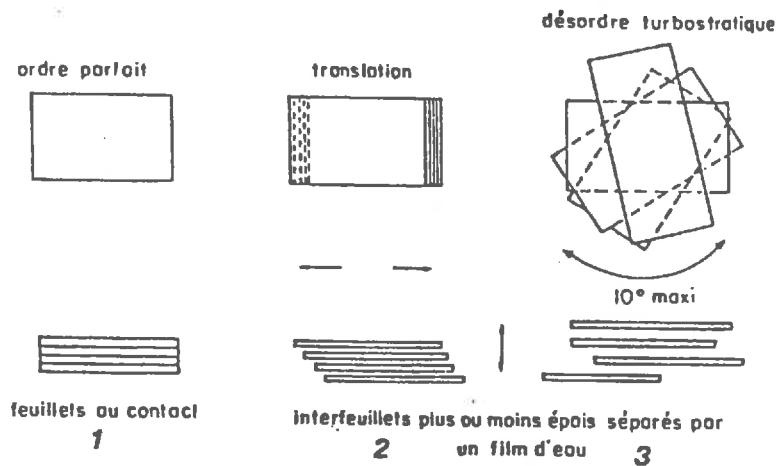


Fig.III.2 - Représentation schématique des principaux types d'empilement

(d'après TESSIER, 1984)

- (1) - feuillets empilés dans un ordre parfait et au contact
- (2) - feuillets séparés par quelques couches de molécules d'eau et translation limitée dans le plan ab
- (3) - feuillets séparés par un film d'eau d'épaisseur variable et désordre dans l'empilement

introduisent la notion de *quasi-cristaux* * qui seraient formés par chevauchement face à face de particules primaires. Un modèle équivalent à celui-ci a été introduit par STUL et VAN LEEMPUT (1982) pour rendre compte de la surface spécifique des poudres (Figure III-3).

Un système dense formé de plaquettes rigides de forme irrégulière ne peut prétendre arriver au même degré d'ordre. Les frictions interparticulaires et les effets de volume exclu, qui limitent les possibilités de réorientation, imposent une limite à la propagation de l'ordre parallèle. Les plaquettes ne sont pratiquement jamais au contact les unes des autres sur toute leur surface basale. Elles sont désorientées et ne sont en contact que par des arêtes ou des sommets. Dans le cas des illites, TESSIER et QUIRK (1979) ont été amenés à identifier un type de particule de ce type, formé par agrégation de cristallites. Ils lui ont donné le nom de *microdomaine* (Figure III-4).

* A ne pas confondre avec les structures ordonnées aperiodiques découvertes récemment dans les alliages métalliques.

III-3 - Le système argile-eau

L'étude de l'organisation des systèmes argile-eau à teneur en eau variable est la voie la plus riche pour comprendre la mise en ordre du système.

(A) En régime très dilué, on peut dans tous les cas définir sans ambiguïté les particules qui sont en suspension. Ce sont les u.m.p. ou, dans le cas des smectites, des empilements de quelques feuilletés séparés par un nombre restreint de molécules d'eau. Ces empilements correspondent à la définition des particules primaires de MERING et OBERLIN, mais dans le cas des suspensions, le nom de *tactoïde* leur a été donné par BLACKMORE et MILLER (1961).

(B) En régime plus concentré, dans le domaine des pâtes, des gels et des solides hydratés, une vision extrêmement complète de l'évolution microstructurale a émergé des travaux de TESSIER (1984), PONS (1980) et BEN RHAÏEM (1983 et 1985).

Le cas des systèmes à u.m.p. rigides est simple. On peut toujours mettre en évidence des particules : cristallites ou microdomaines, et la dessiccation (concentration en solide) du système conduit très rapidement au contact "étroit", mais encore très désordonné.

Le cas des smectites sodiques et calciques - seuls exemples de smectites étudiés jusqu'à présent - est nettement plus complexe. Les modèles plus anciens, dus à VAN OLPHEN (1963), faisaient appel à la notion de *chateau de cartes* (ou de chateau de jeux de cartes) (Figure III-5). Ce type de structure est un agencement tridimensionnel d'unités lamellaires ou d'empilements d'unités lamellaires, par des contacts bord-face. Les travaux

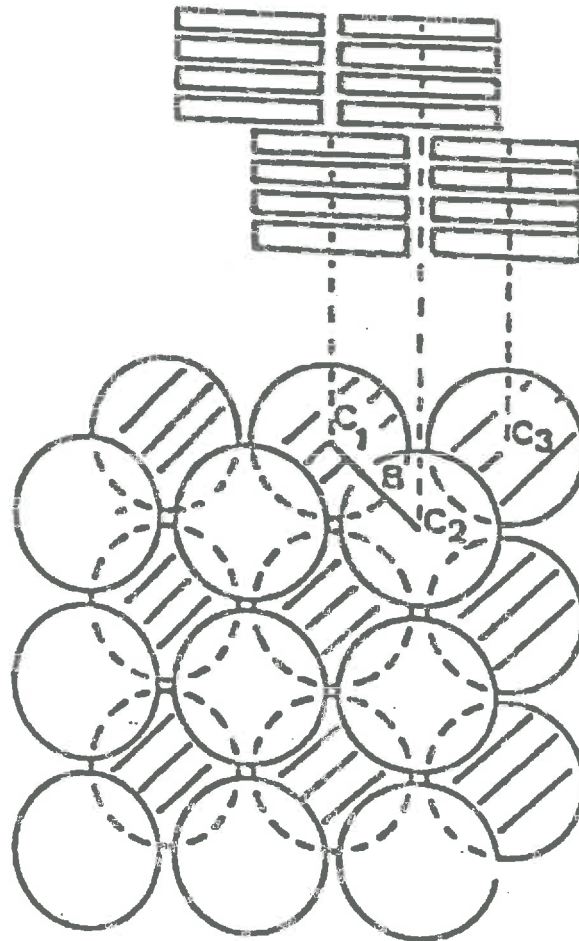


Fig III-3: Modèle d'assemblage en empilements alternés, proposé par STUL et VAN LEEMPUT (1982), pour la Montmorillonite-Na.



Fig III-4: Microdomaine d'Illite, selon TESSIER et QUIRK (1979).

récents mentionnés plus haut ont montré clairement que, si la microstructure du milieu était bien tridimensionnelle, c'était en réalité une structure continue formée d'un réseau connecté et poreux de solide, dans lequel les contacts entre feuillets sont quasi-uniquement des contacts face-face. Ce réseau connecté définit une porosité lenticulaire, à l'échelle micronique (Figure III-6), dans laquelle les parois de pores sont elles-mêmes formées d'empilements plus ou moins parallèles d'un nombre variable de feuillets élémentaires, chaque feuillet étant séparé de ses voisins par un nombre restreint de couches de molécules d'eau. Ces empilements définissent donc un ordre à l'échelle nanométrique (Figure III-7). La régularité des empilements au sein des parois est cependant loin d'être parfaite, et on y trouve fréquemment des distances entre feuillets successifs nettement supérieures à l'échelle nanométrique. Il existe donc en réalité toute une hiérarchie de pores générés par le réseau solide.

Il est clair que la notion de "particules" est relativement floue dans une telle structure, dans la mesure où les parois de pores ne sont pas des unités indépendantes, comme dans les modèles de type chateau de cartes par association bord-face, mais les unités enchevêtrées. Il reste néanmoins que les empilements de feuillets formant les parois représentent ce qu'il y a de plus proche du concept de "particule". Cette ambiguïté sur la définition des particules disparaît lorsqu'il s'agit de décrire des suspensions diluées, dans lesquelles la fraction solide ne forme plus un réseau connecté.

La formation d'un réseau tridimensionnel connecté par association face-face de feuillets élémentaires implique bien entendu une courbure des feuillets et des parois de pores. Cette courbure et ce type d'association sont typiques des smectites et ne se retrouvent pas ou beaucoup moins dans d'autres argiles telles que les kaolins ou les illites, dans lesquelles la rigidité des unités élémentaires empêche les déformations importantes et conduit à des associations bord-face.

Ce type de structure implique aussi un certain degré de *délamination des empilements*, afin de réaliser la jonction entre les empilements. Cette jonction, qui réalise la continuité de la parois des pores, n'est en effet réalisée que par une fraction du nombre des feuillets constituant les parois (ou les "particules") qui se joignent, et ces feuillets, qui sont communs à deux "particules", sont donc obligatoirement dans une situation d'empilement désordonné.

La structure du système poreux, la structure et l'épaisseur des parois - c'est-à-dire des empilements de feuillets - sont sensibles à la nature des cations compensateurs de l'argile, à la force ionique, aux contraintes appliquées à l'échantillon, ainsi qu'à l'histoire de ces contraintes. Les montmorillonites calciques ont - toutes autres choses égales par ailleurs - des parois plus denses que les montmorillonites sodiques. L'exercice d'une contrainte de succion ou de compression conduit bien évidemment à une perte d'eau qui s'accompagne non seulement d'un rapprochement des parois des

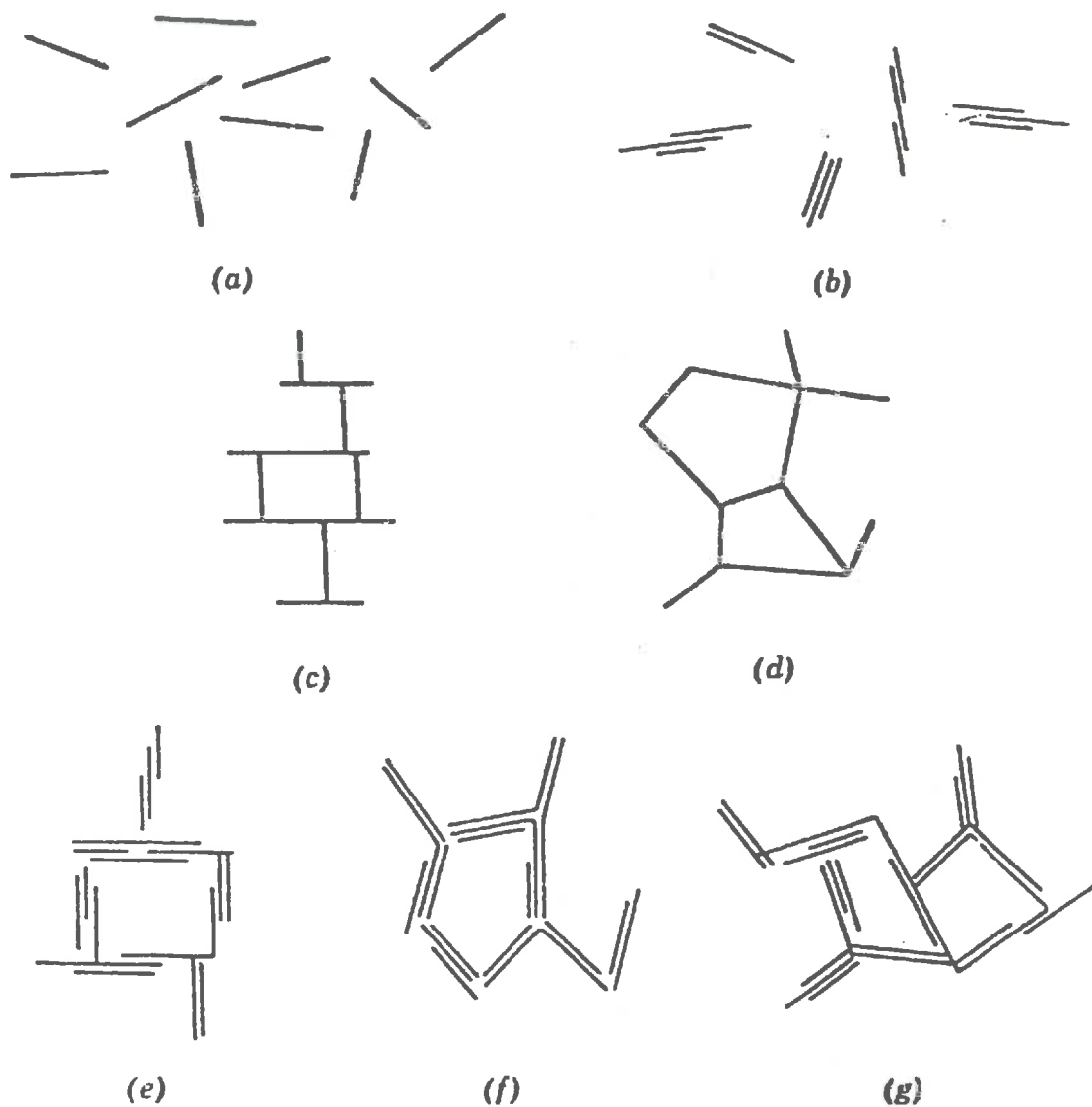


Fig III-5: Modes d'association des feuillets argileux dans les suspensions de montmorillonite, selon le modèle des "châteaux des cartes" ou des "châteaux de jeux de cartes" (VAN OLPHEN, 1974):
(a) dispersé-défloculé; (b) agrégé mais défloculé; (c) flocculé-dispersé
(d) idem; (e) flocculé-agrégé; (f) idem; (g) idem. La terminologie est celle proposée par VAN OLPHEN.

pores et d'une orientation de plus en plus forte des "particules", mais également d'une diminution du nombre de "particules", par regroupement. La Figure III-6, adaptée de TESSIER (1984), illustre la différence entre une montmorillonite sodique et une calcique.

III-4 - L'hypothèse fractale

Il ressort des points précédents que (i) la difficulté à cerner la notion de particule dans les systèmes concentrés smectites (Na ou Ca)-eau, (ii) le caractère multiforme de la porosité dans ces mêmes systèmes, et, (iii) la multiplicité des niveaux d'organisation introduits pour décrire les smectites "solides", ne font que traduire une cascade microstructurale. L'hypothèse fractale avancée en 1985 consiste à supposer que cette cascade suit une loi simple. Nous verrons dans les chapitres suivants dans quel cadre précis on peut la formuler.

En revanche, tout laisse penser que la microtexture des kaolinites et, sans doute également des illites et des argiles fibreuses, est une microstructure - désordonnée, certes - mais banale.

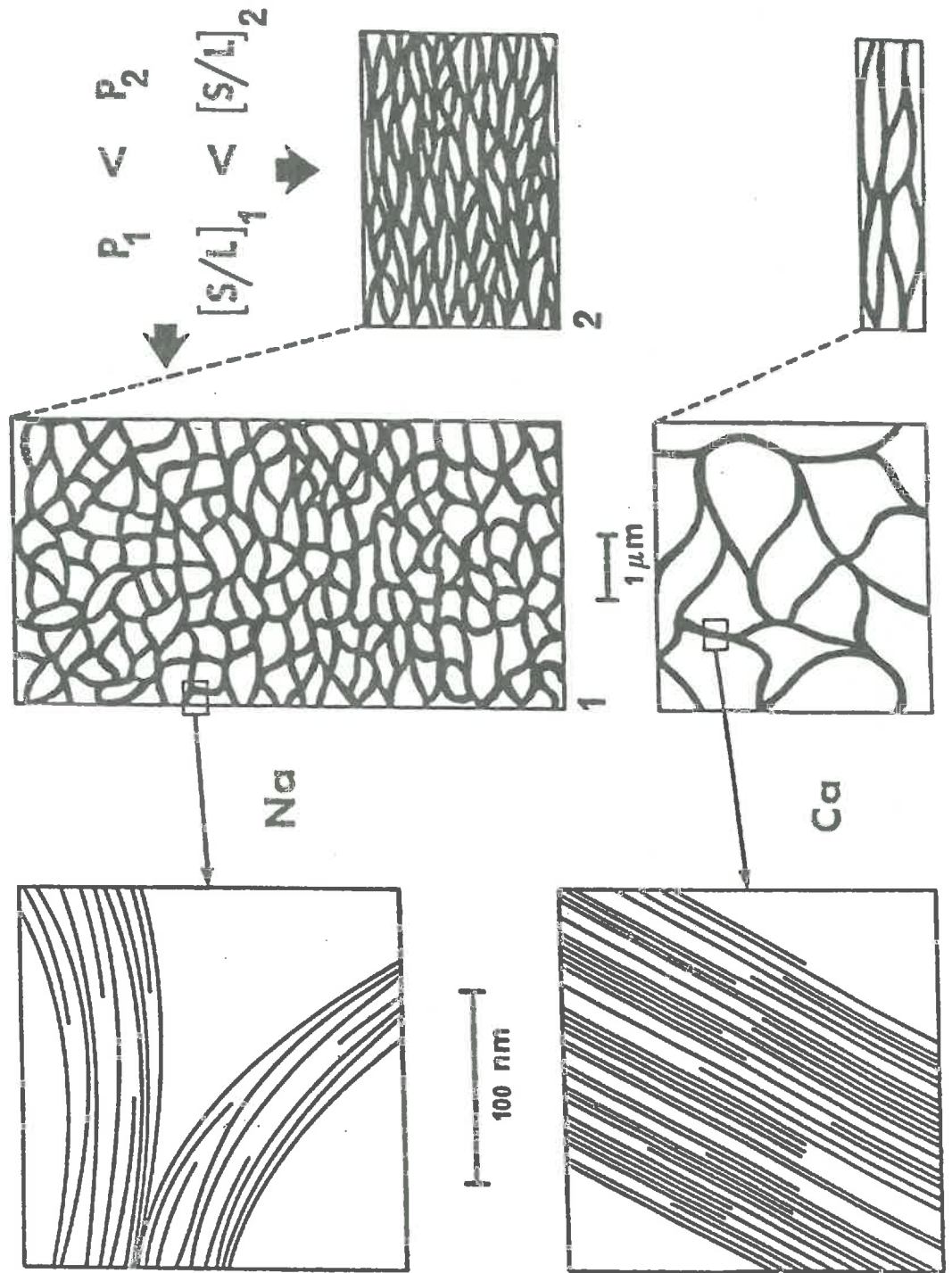


Fig III-6: Texture et microtexture des systèmes Montmorillonite-Na et Ca dans l'eau, selon TESSIER (1984).

IV - FRACTALS ET DIMENSIONS FRACTALES

IV-1 - Les classes de fractals

En termes de microstructure, on peut définir un matériau fractal comme un matériau dont la microstructure obéit à une *symétrie de dilatation* (entre certaines bornes, bien entendu) , contrairement aux structures cristallines habituelles, qui obéissent à une symétrie de translation. C'est donc intrinsèquement un matériau hétérogène, dont l'hétérogénéité (rugosité, porosité, composition,...) se manifeste à toutes les échelles, jusqu'à l'échelle de l'objet lui-même. C'est sans doute cette dernière caractéristique qui permet le mieux de cerner la notion de fractal en science des matériaux.

Mathématiquement, on peut définir deux, sinon trois, classes de fractal, selon la nature de l'opération de symétrie de dilatation suivant laquelle ils sont construits. Une seconde classification, superposée à la première, est basée sur le degré de désordre qui accompagne l'application de ces opérations de symétrie.

(A) Les fractals auto-similaires : Considérons un ensemble S de points situés à des positions $\vec{x} = (x_1, x_2, \dots, x_d)$ dans un espace euclidien de dimension d . Par une relation de similitude de rapport réel p tel que $0 < p < 1$, l'ensemble S devient un ensemble pS formé de points situés en $p\vec{x} = (px_1, px_2, \dots, px_d)$. L'ensemble S est auto-similaire si S est l'union de N sous-ensembles distincts, chacun de ces sous-ensembles étant congruent à pS . "Congruent" signifie en fait identique par translation et rotation. La dimension de similitude, D , est donnée par :

$$1 = N \cdot p^D \quad \text{ou} \quad N = (1/p)^D \quad (\text{IV-2})$$

Si cette règle est strictement observée, on parle de *fractal déterministe* ou de *fractal régulier*. La Figure IV-1 montre un fractal de ce type, construit selon une règle telle que $D = \ln 3 / \ln 2 = 1.59$.

Une telle régularité est exceptionnelle sinon inexistante dans les matériaux réels. On parle alors de *fractal statistique* ou de *fractal aléatoire*. Mathématiquement, un ensemble est statistiquement auto-similaire s'il est formé de N sous-ensembles distincts qui sont dans un facteur d'échelle p par rapport à l'ensemble de départ, et qui sont statistiquement indiscernables de pS . La Figure IV-2 montre un matériau de ce type . Si l'observation d'un tel matériau à un grandissement G_1 révèle N_1 "détails" tels que fissures, points de grains, irrégularités de surface,..., l'application d'un grandissement G_2 révélera, en moyenne, un nombre N_2 de "détails" tel que :

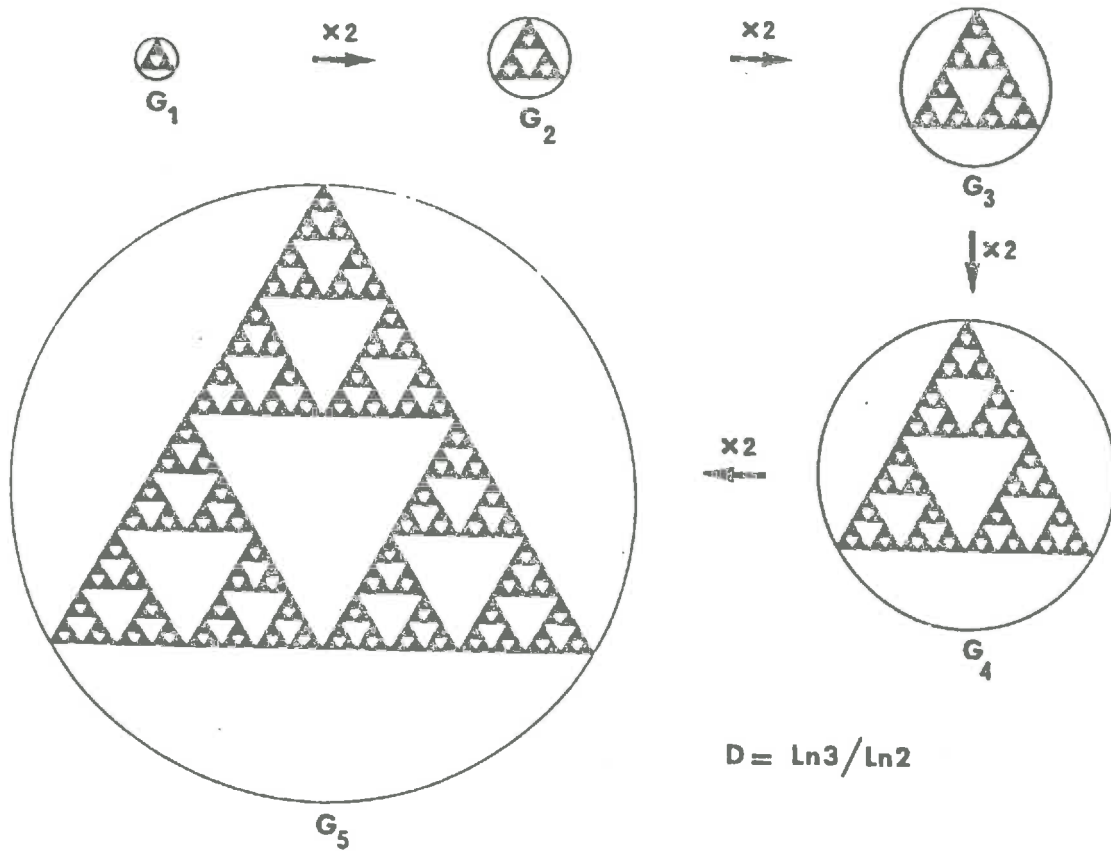


Fig IV-1: Fractal auto-similaire régulier ou "déterministe".

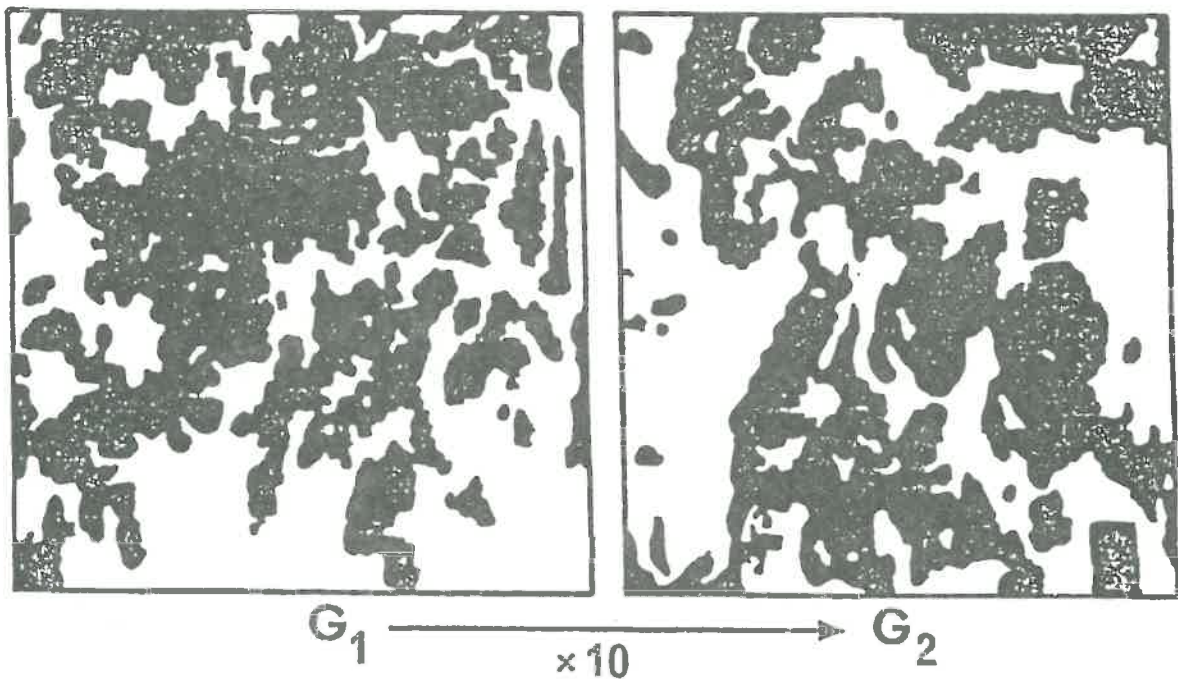


Fig IV-2: Fractal auto-similaire statistique.

$$N_2 = N_1 (G_2/G_1)^D \tag{IV-3}$$

Il faut noter qu'un ensemble est également auto-similaire si chacun des sous-ensembles est - par rapport au tout - dans un rapport d'échelle différent, p_n . On a dans ce cas :

$$1 = \sum_{n=1}^N p_n^D \tag{IV-4}$$

- Les fractals auto-affines. Dans une transformation d'affinité, on peut appliquer à chacune des d coordonnées de \vec{x} un rapport d'échelle différent (p_1, p_2, \dots, p_d). Un ensemble S est donc transformé en un ensemble pS dont les points sont en $\vec{px} = (p_1x_1, \dots, p_dx_d)$. Un ensemble S est (statistiquement) auto-affine s'il est l'anion de N sous-ensembles distincts dont chacun est (statistiquement) congruent à pS . On peut donc définir d dimensions d'affinité telles que :

$$N = (1/p_i)^{D_i} \tag{IV-5}$$

Les figures IV-3 et IV-4 montrent, respectivement, un fractal auto-affine régulier et un fractal auto-affine statistique.

Un fractal auto-affine est intrinsèquement un objet anisométrique, qui grandit en se déformant. La trace d'un bruit sur un écran d'oscilloscope, la distance par rapport à l'origine d'un marcheur aléatoire dans un espace à une dimension (mouvement brownien sur une droite), et - dans certaines limites - le relief terrestre, sont des fractals auto-affines. La synthèse d'image en tire abondamment profit.

- Multifractals. Le type le plus général de fractal est obtenu en utilisant, à chaque changement d'échelle, une règle définie par une série de dimensions différente. De tels fractals sont caractérisés par une infinité d'exposants, qui peuvent se mettre sous la forme d'une courbe caractéristique.

IV-2 - La (les) dimension(s) fractale(s)

Il est hors de question de passer ici en revue les différentes définitions mathématiques de la notion de dimension non entière, qui impliquent toutes un passage à la limite et sont, de ce fait, peu adaptées à l'étude de matériaux réels avec des outils de caractérisation qui ont leurs limites propres. Par ailleurs, les définitions de l'auto-similarité et de l'auto-affinité données plus haut sont peu propices à une exploitation expérimentale.

La dimension fractale la plus communément utilisée en pratique est la *dimension de boîte*, D . La procédure pour obtenir D consiste à paver l'objet (ou la partie de l'objet) dont on veut mesurer la dimension fractale, de

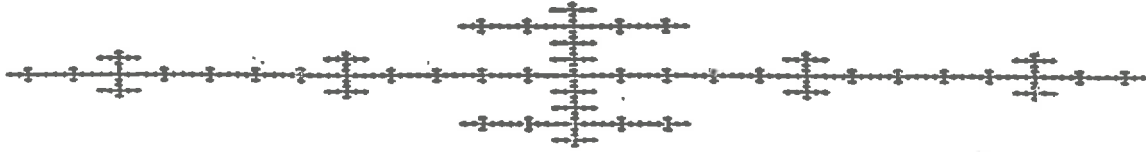


Fig IV-3 : Fractal auto-affine régulier (d'après JULIEN,1987).

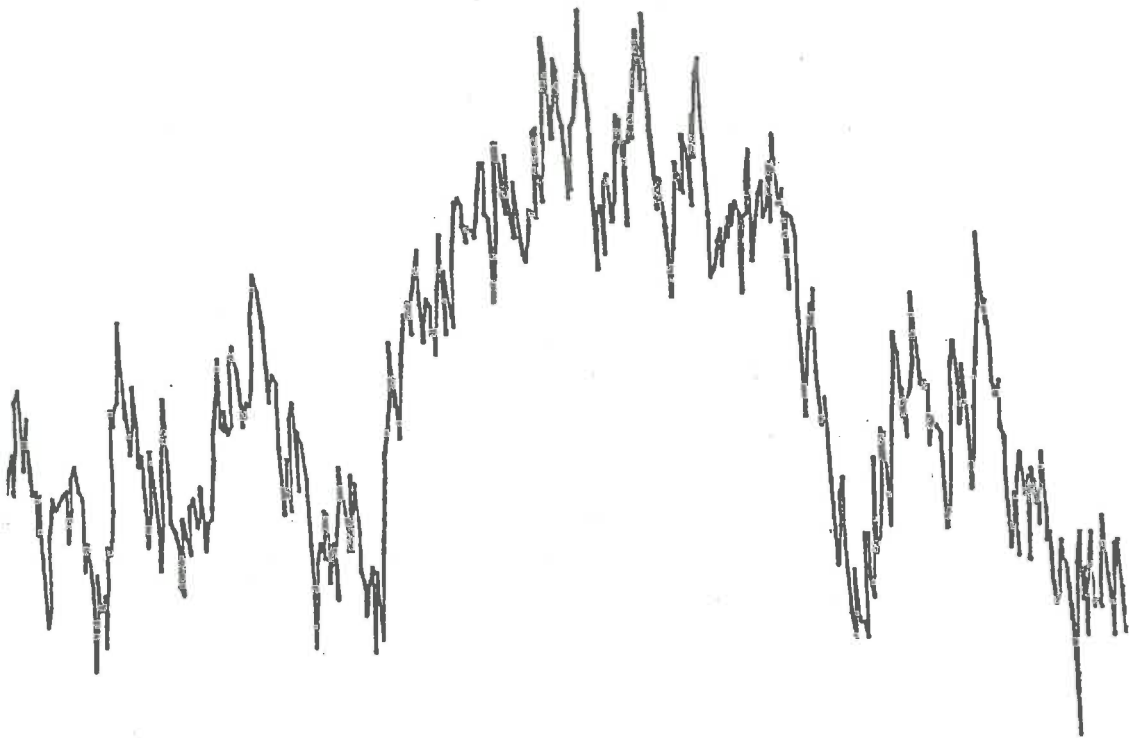


Fig IV-4 : Fractal auto-affine statistique.(LEVITZ,1988).

"boîtes" et à dénombrer le nombre de ces boîtes. Pour un objet situé dans un espace de dimension euclidienne d ($d = 2$ pour un cliché de microscopie ; $d = 3$ pour un matériau "réel"), on peut tout simplement découper cet espace en mailles "cubiques" d -dimensionnelles suivant un réseau cristallographique simple, et compter le nombre de mailles qui interceptent l'objet. Si les mailles de mesure sont de taille r et si l'objet lui-même est de taille L (autrement dit, s'il faut un cube de côté L pour l'emballer), le nombre de mailles non vides, N , est donné par :

$$N = g(L/r)^D \quad (IV-6)$$

ou g est un facteur de forme, constant, mais difficile à calculer a priori. Cette relation est équivalente à la relation IV-2, avec $p = r/L$.

A partir de là, deux possibilités sont offertes. Si l'on dispose d'un seul objet (L donné), on peut faire varier la taille des mailles de mesure (r variable) et tirer D de la relation :

$$N(r) \sim r^{-D} \quad (IV-7)$$

Cette procédure est illustrée par la Figure IV-5. D'autre part, si l'on dispose de plusieurs objets de tailles différentes (L variable) appartenant à la même famille, on peut alors se contenter d'utiliser une seule taille de maille (r constant) et tirer D de la relation :

$$N(L) \sim L^D \quad (IV-8)$$

Ceci est illustré par la Figure IV-6. En analyse d'image, r sera la taille d'un pixel ou d'un élément structurant. En adsorption, r sera la taille d'une molécule.

Une troisième méthode couramment utilisée, surtout en analyse d'images, consiste à choisir un objet donné et une taille de maille donnée (petite par rapport à l'objet) et à dénombrer le nombre de mailles non vides dans des enveloppes de rayon R croissant. La Figure IV-7 illustre ce procédé. D est obtenu à partir de la relation :

$$N(R) \sim R^D \quad (IV-9)$$

Cette méthode, commode en analyse d'images, n'est valable que si $R \ll L$. Pour des tailles d'enveloppe du même ordre de grandeur que la taille de l'objet, des effets de bords apparaissent, qui diminuent la valeur de D .

A partir de la relation (IV-6), on peut définir un volume V , une surface Σ et une longueur Λ qui seront égaux à

$$\begin{aligned} \Omega &= N(r) \cdot r^3 = g \cdot L^D \cdot r^{3-D} \\ \Sigma &= N(r) \cdot r^2 = g \cdot L^D \cdot r^{2-D} \\ \Lambda &= N(r) \cdot r = g \cdot L^D \cdot r^{1-D} \end{aligned} \quad (IV-10)$$

$$N(r) \propto r^{-D}$$

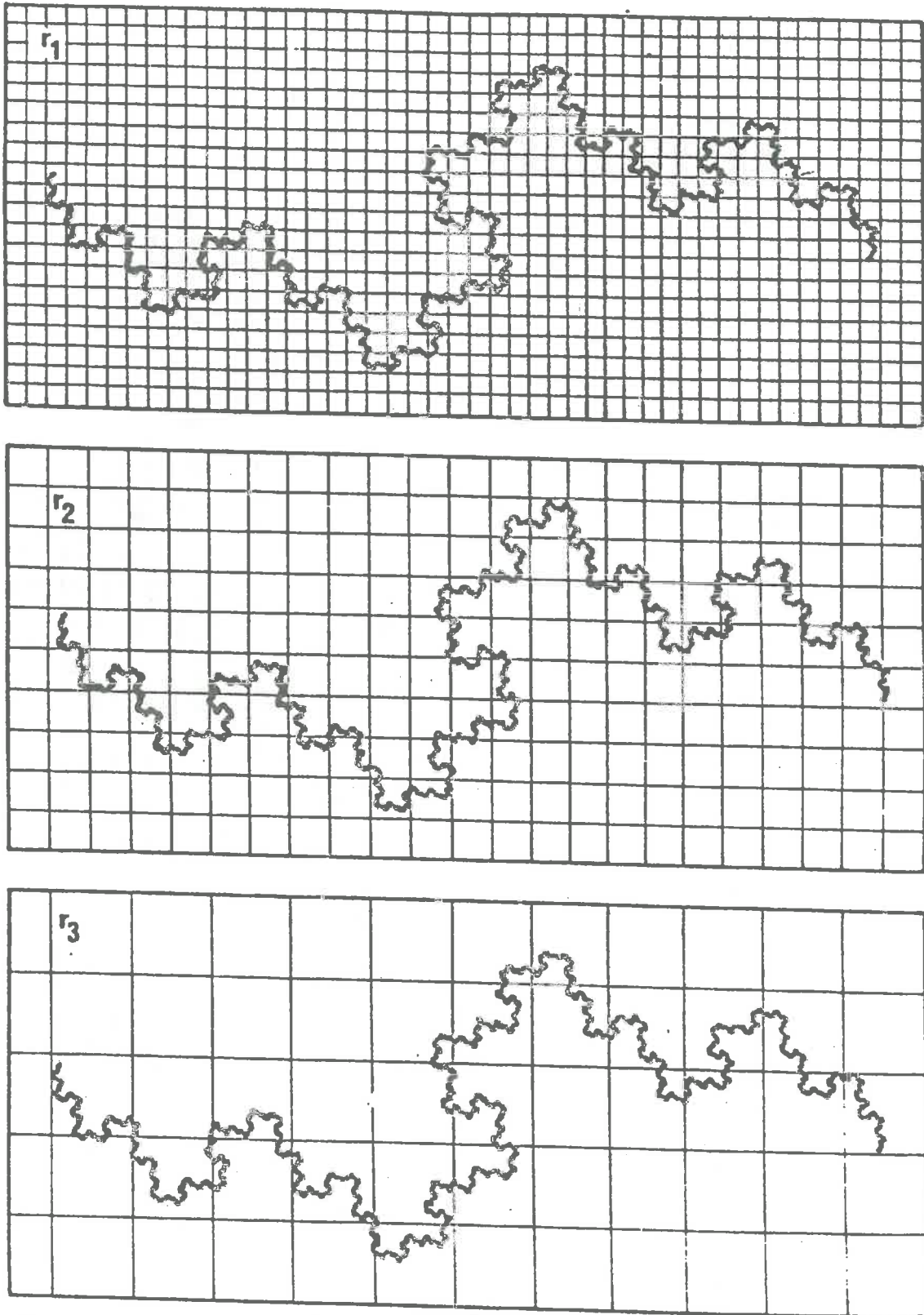


Fig IV-5 : Principe de la mesure de dimension fractale basée sur la mesure d'un meme objet avec des "mailles" de taille, r , variable. $N(r)$ est le nombre de mailles nécessaires pour couvrir l'objet.

$$N(L) \sim L^D$$

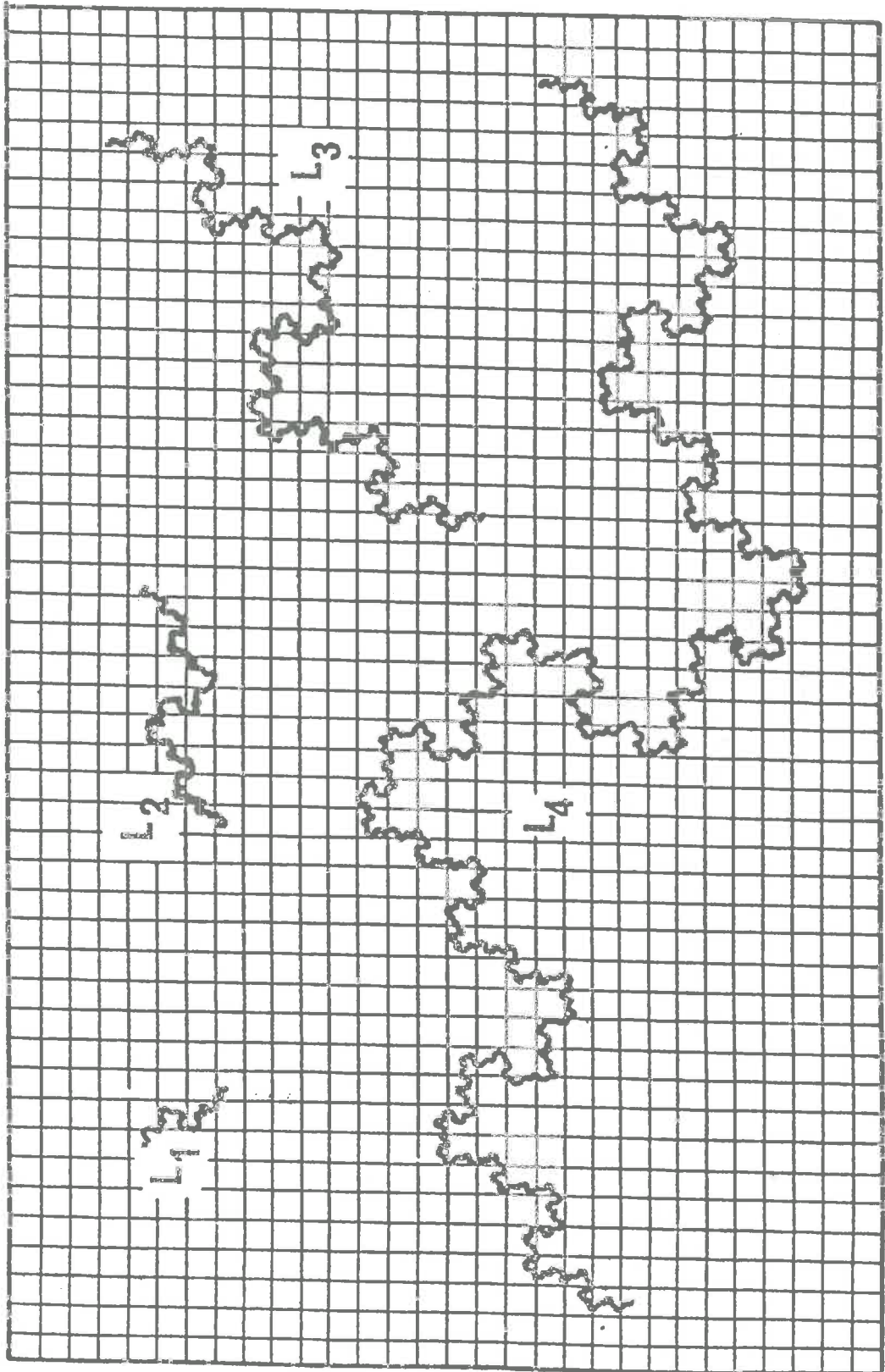


Fig IV-6 : Illustration de la mesure de dimension fractale d'une série d'objets homothétiques à l'aide d'une seule taille de "maille" de mesure. L_i est la taille de l'objet i .

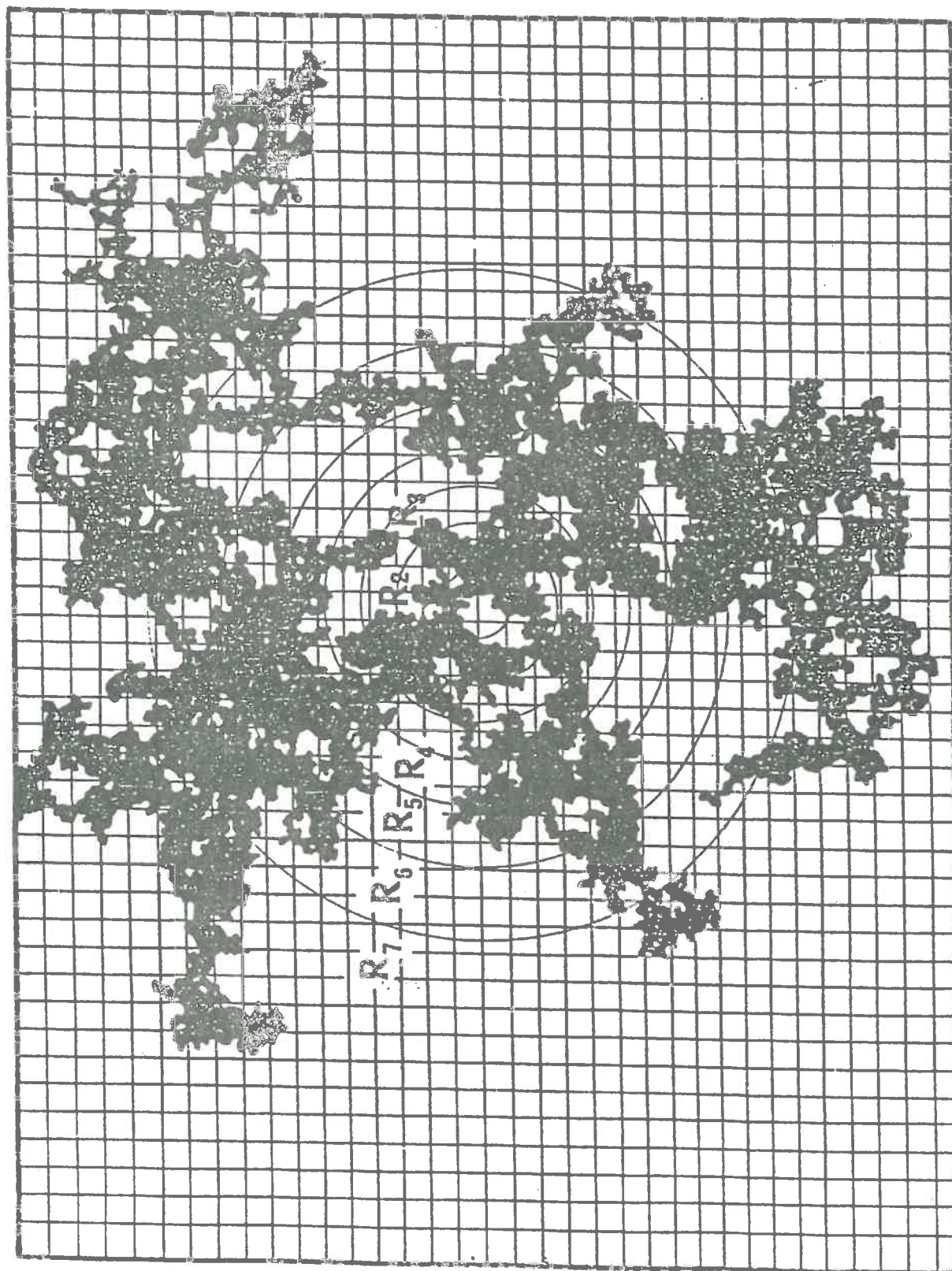


Fig IV-7 : Illustration de la mesure de dimension fractale par dénombrement des mailles occupées dans des enveloppes de rayon croissant, sur un seul objet.

IV-3 - Fractals de surface et fractals de volume

Indépendamment de la classification mathématique des fractals, basée sur la nature des opérations de symétrie (fractals auto-similaires, auto-affines, multifractals) et sur leur propriétés statistiques (fractals réguliers et fractals aléatoires), une autre distinction utile peut être introduite en science des matériaux. Un matériau réel est en effet caractérisé par une "masse" (un espace interne rempli de matière), une surface ou une interface et, pour la plupart des matériaux divisés, un espace poreux. Mathématiquement, ceci correspond à 3 ensembles de sites, qui ne suivent pas forcément les mêmes règles de symétrie. Pour chaque ensemble de sites, on peut définir un exposant différent dans les relations IV-6-9 : D_m , D_s et D_p pour, respectivement, les sites de masse, de surface et de pore.

Dans un *fractal de surface*, seuls les sites de surface sont caractérisés par un exposant (ou une famille d'exposants) différent de la dimensionnalité de l'espace environnant, d . Donc ,

$$\begin{aligned} D_s &< d \\ D_m &= d \\ D_p &= d \end{aligned} \quad \text{(IV-11)}$$

Un exemple de fractal de surface est présenté dans la Figure IV-8-a.

Dans les *fractals de masse*, les sites de pores occupent toujours de manière homogène l'espace environnant, mais les sites de masse sont caractérisés par un exposant fractal différent de d . Le comportement de D_s dans ce type de fractal n'est pas non équivoque. Si le fractal ne contient pas de boucles, c'est-à-dire s'il est formé d'un ensemble de sites non connectés (une poussière) ou formant un réseau branché dans lequel la largeur des branches est homogène, la même loi d'échelle s'applique aux sites de surface et aux sites de masse.

$$\begin{aligned} D_s = D_m &< d \\ D_p &= d \end{aligned} \quad \text{(IV-12)}$$

Un exemple de ce type est présenté dans la Figure IV-8-b.

En revanche, si le fractal contient des boucles ou des branches de largeur non uniforme, les sites de surface accessibles ne forment qu'une fraction (un sous-ensemble) de tous les sites de surface potentiels. Ceci résulte soit de la fermeture de boucles, soit de la disparition de sites de surface "internes" par accolage de branches (Figure IV-8-c). Ceci peut conduire à une dimension fractale de surface différente de la dimension de masse :

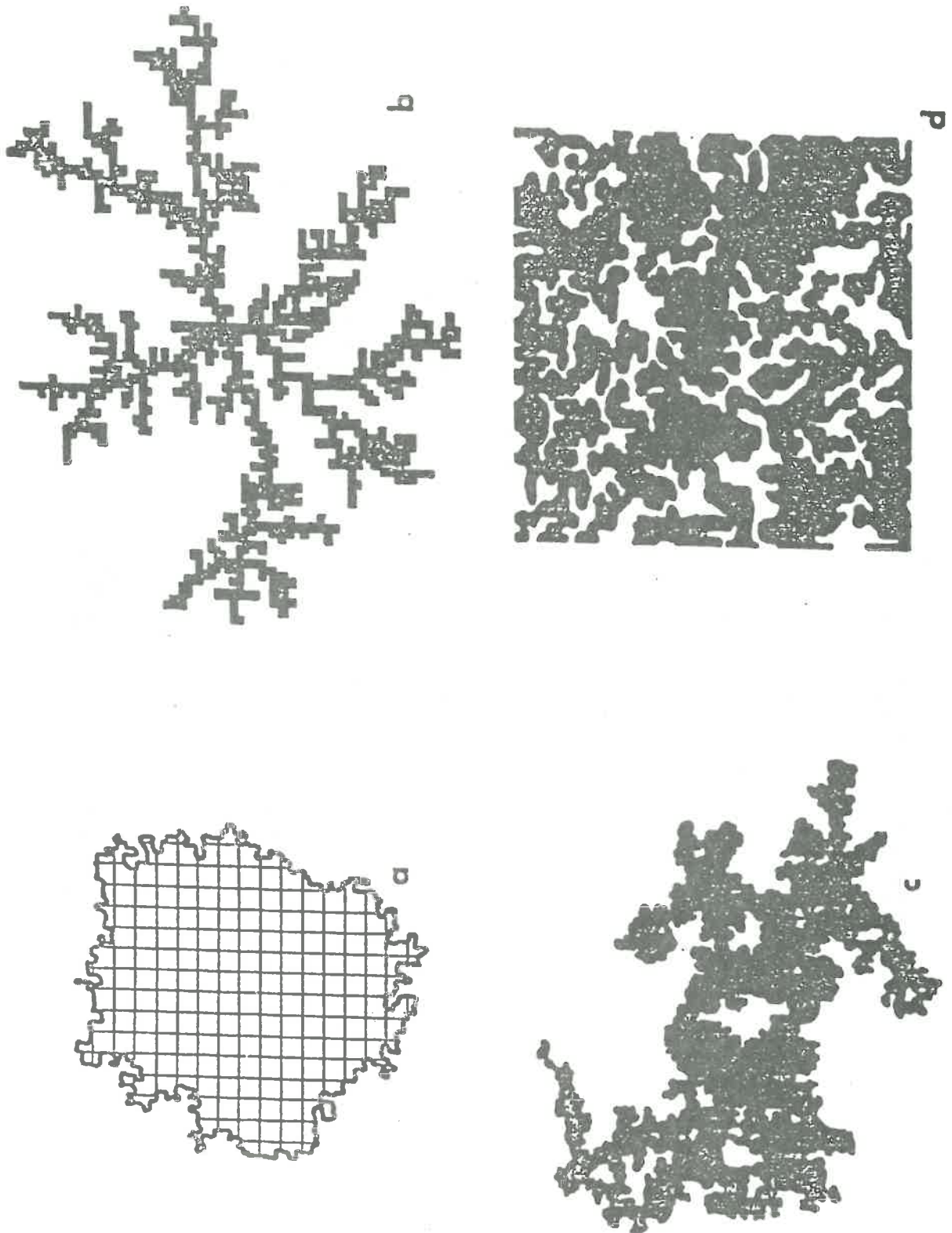


Fig IV-8 :Fractal de surface (a);fractal de masse sans boucles (b);
fractal de masse avec boucles (c);fractal de porosité (d).

$$\begin{aligned} D_m &< d \\ D_s &< d, D_s \neq D_m \\ D_p &= 3 \end{aligned} \quad (IV-13)$$

Les *fractals de porosité* ne sont rien d'autre que des fractals de masse dans lesquels la matière et les vides ont été intervertis (Figure IV-8-d). Les relations IV-12 et IV-13 s'appliquent, en intervertissant D_m et D_s . Les fractals de porosité et les fractals de masse sont des fractals de volume.

IV-4 - Le domaine de fractalité

Les objets et les matériaux de la réalité ne sont jamais des fractals parfaits. Les lois d'autosimilarité ou d'autoaffinité ne sont - le cas échéant - des descriptions satisfaisantes de la réalité que dans un domaine restreint de longueurs. Un exposant, ou une famille d'exposants, n'est valable qu'entre une borne inférieure (R_{min}) et une borne supérieure (R_{max}) et l'écart entre ces deux bornes est un élément important pour juger de la validité du concept de fractal pour décrire le matériau analysé. Un rapport R_{max}/R_{min} de l'ordre de trois peut être considéré comme le minimum pour accorder quelque vraisemblance à une description fractale.

L'existence de domaines de fractalité implique qu'un même objet ou un même matériau peut avoir, dans des domaines successifs, plusieurs dimensions ou familles de dimensions fractales différentes. Par exemple, on peut très bien imaginer que les éléments d'un agrégat tel que celui de la Figure IV-3 soient eux-mêmes des particules rugueuses, fractals de surface, ou même des agrégats d'éléments encore plus petits, assemblés suivant une règle différente.

Dans le même ordre d'idées, il faut noter que les méthodes de détermination des dimensions fractales peuvent conduire à des situations apparemment aberrantes. Par exemple, si l'on applique à la surface d'un chapelet de particules, tel que celui de la Figure IV-9, une des méthodes de recouvrement décrites plus haut, on mesurera deux dimensions distinctes. Aux échelles courtes, on explorera la surface d'une particule, qui peut être lisse ou rugueuse et qui, dans l'exemple de la Figure 9 (lisse) donnera $D_{s1} = 1$. Par contre, aux échelles longues, on explorera le chapelet et la surface variera en $\sim R^{D_{s2}}$. D_{s2} n'est autre que la dimension fractale de masse du "squelette" du chapelet, qui peut être inférieure à 2!

IV-5 - Quelques règles de géométrie fractale

Les quelques règles suivantes (dont la démonstration rigoureuse n'existe pas forcément...) sont importantes.

(1) - L'intersection de deux ensembles fractals, S_1 et S_2 est nulle si

$$D_1 + D_2 < d$$

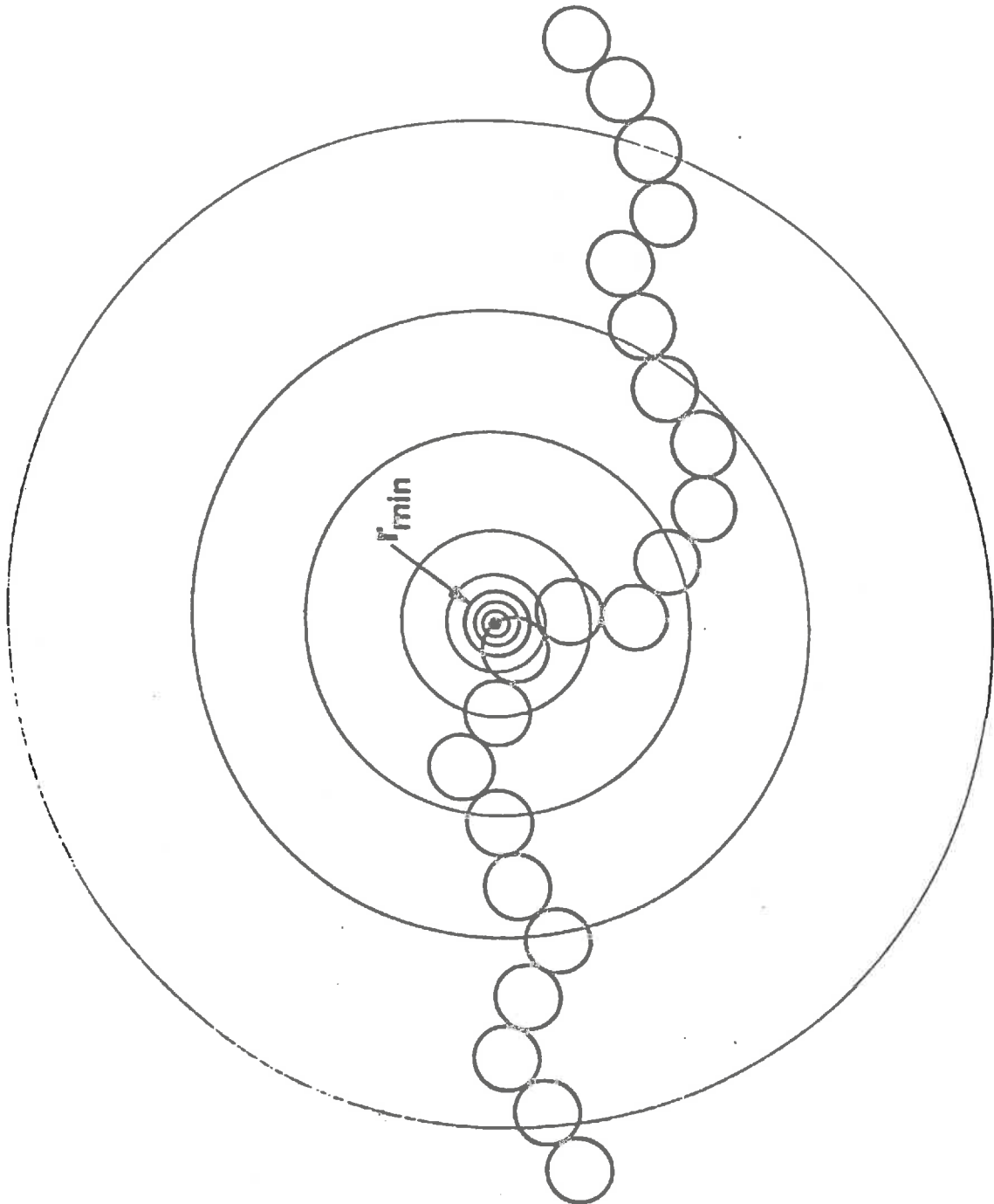


Fig IV-9 : Illustration de la présence de différents domaines de fractalité au sein d'un meme objet (voir texte).

Deux fractals qui répondent à cette condition sont "transparents" l'un à l'autre. L'intersection est non nulle (il y a "collision") si $D_1 + D_2 \geq d$, et la dimension fractale de l'intersection est alors égale à

$$D_n = D_1 + D_2 - d \quad (\text{IV-14})$$

Par exemple (Figure IV-10), l'intersection d'un contour fractal dans le plan ($d = 2$; $1 \leq D_1 \leq 2$) par une droite aléatoire ($D_2 = 1$) conduit à un ensemble de points (une poussière) de dimension $D_n = D_1 - 1$. l'interaction d'un objet fractal de masse dans $d = 3$ par un plan ($D_2 = 2$), conduit à un fractal de masse dans le plan ($d = 2$) de dimension $D_n = D_1 - 2$.

(2) - La projection d'un objet fractal de dimension D_1 dans un espace de dimension d_1 sur un espace de dimension inférieure, d_2 , est compacte si $D_1 \geq d_2$. Elle a la même dimension que l'objet lui-même si $D_1 < d_2$. Cette règle, ainsi que la précédente, sont abondamment utilisées en analyse d'image d'objets fractals.

Les applications de ces règles sont directes. La première permet de remonter aux dimensions fractales d'un objet à partir de celles d'une coupe. la seconde permet de remplacer la mesure sur l'objet lui-même par une mesure sur photo, tant que $D < 2$.

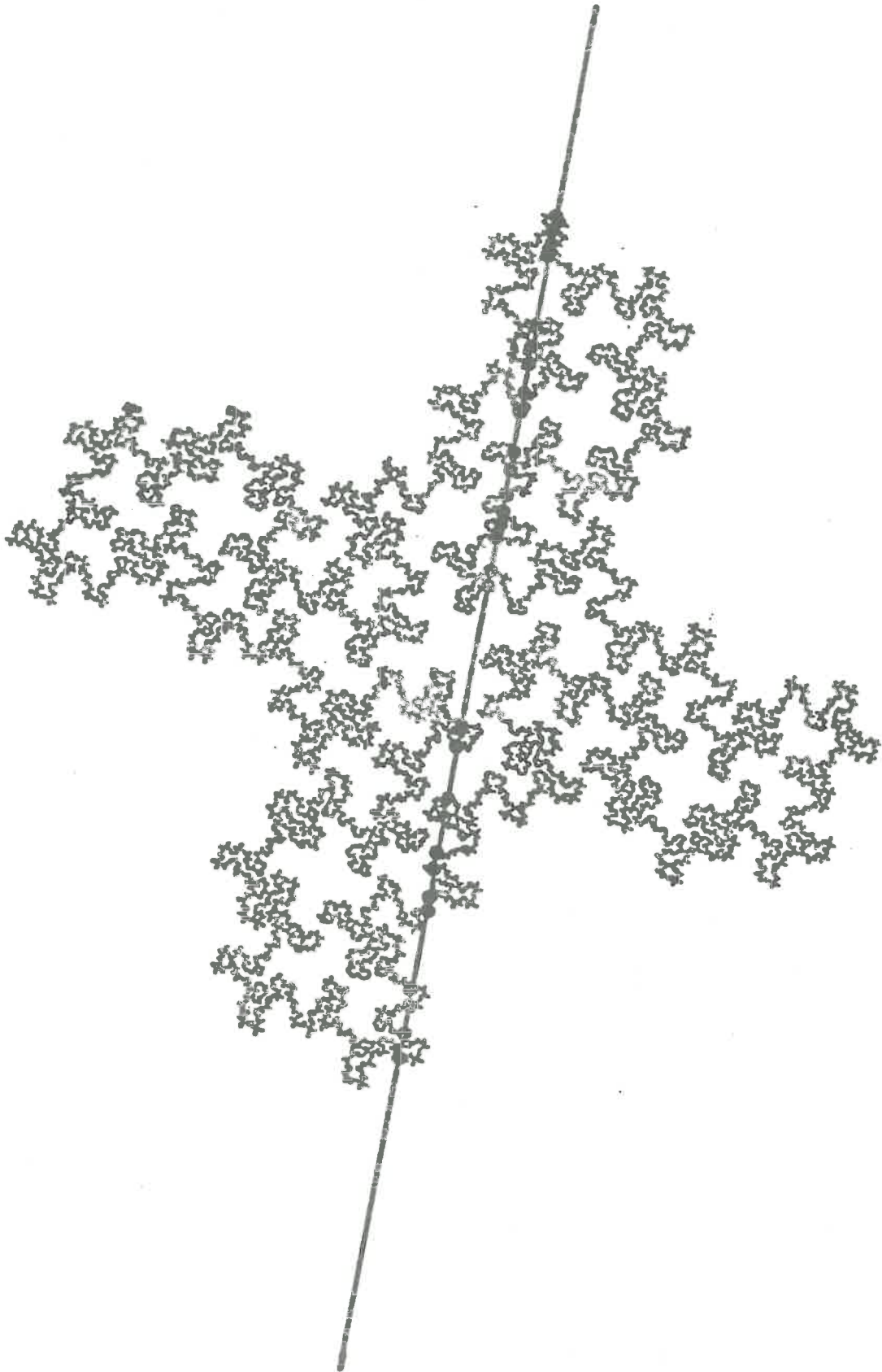


Fig IV-10 :L'intersection d'un contour fractal dans un plan par une droite donne une poussière de dimension D-1.

V - LA GENESE DE STRUCTURES FRACTALES DANS LES MATERIAUX

V-1 - Généralité

Les processus physiques ou chimiques susceptibles de générer des matériaux à (micro)structure fractale sont variés, et certains d'entre eux ne sont sans doute pas encore connus. Parmi ceux qui ont été identifiés jusqu'à présent, on peut citer pèle-mêle : croissance par solidification en bain fondu, dépôt électrolytique, agrégation colloïdale, diffusion, dissolution, fracture, mélange, écoulement visqueux... Certains de ces processus donnent naissance à des fractals de masse, d'autres à des fractals de surface, d'autres aux deux.

Dans la réalité, les processus réels qui sont impliqués dans la synthèse ou la mise en forme d'un matériau sont rarement des processus "purs". Dans la majorité des cas, plusieurs processus élémentaires "purs" interviennent simultanément. Sans être exhaustifs, on peut considérer que trois processus complexes permettent de cerner la majorité des phénomènes impliqués dans l'obtention des propriétés des pâtes et des agrégats durcis : un processus de *dissolution-précipitation*, s'il y a réaction entre les particules et le milieu de dispersion, un processus d'*agrégation*, et - éventuellement - un phénomène de *percolation*. Ces deux premiers processus ont donné lieu à des approches *cinétiques* classiques (lois de Fick ; équation de Smoluckowski) mais, jusqu'à une époque très récente, très peu de données avaient été récoltées sur les *microstructures* - et, en particulier, les *microstructures interfaciales* - qui peuvent être générées. Les progrès décisifs dans ce domaine, résultent d'une part de l'introduction du concept de fractal, et d'autre part de la généralisation des simulations sur ordinateur. Ce qui suit est un résumé succinct des principales propriétés qui ont été mises en évidence.

V-2 - Dissolution-précipitation

Ce processus complexe est en fait une généralisation du processus de diffusion étudié par SAPOVAL et coll. en France, et TOMIKIEWICZ et coll. aux U.S.A. Pratiquement toutes les simulations publiées ont été réalisées en géométrie quasi-unidimensionnelle, en partant d'une interface plane, séparant un milieu 1 d'un milieu 2. Pour une dissolution-précipitation, la phase 1 est le solide, la phase 2 est la solution. Les "particules" du solide en contact avec la solution ont la possibilité de se dissoudre, c'est-à-dire de passer dans la phase 2, avec une certaine probabilité p_d . Les particules dissoutes peuvent alors diffuser dans la solution en y faisant une marche aléatoire. Si elles reviennent au contact de l'interface, elles peuvent précipiter, c'est-à-dire se recoler à la phase 1, avec une probabilité p_p .

Au cours de la simulation, les particules du solide sont choisies au hasard et leur sort est décidé comme suit. Si la particule fait partie du solide, elle reste en place. Si la particule est à la surface du solide, on lui donne la possibilité de se dissoudre, en effectuant un second tirage au sort avec une probabilité de succès p_d . Si la particule est déjà dissoute, elle peut migrer d'un "pas" (un pas de réseau) avec une probabilité p_m . La direction est également choisie au hasard (mais si la particule tente de migrer vers un site occupé par une autre particule, elle reste en place). Si la particule migrante en arrive à toucher le solide, elle peut reprécipiter avec une probabilité p_p . La précipitation peut également être soumise à une seconde condition : celle que la particule différente fasse partie, en solution, d'un agrégat de taille supérieure à une certaine taille critique.

La Figure V-1, tirée de AURIAN-BLAJENI et al. , illustre la structure d'une interface générée par ce type de processus, avec $p_d = 0.5$, $p_m = 1.0$, $p_p = 0.5$ et une taille minimale de précipitation égale à 1 (lorsqu'une particule précipite, toutes les autres particules dissoutes adjacentes précipitent également). On remarque la formation de poches de solvants (des "lacs") dans le solide. Parallèlement (mais ceci n'est pas représenté sur la figure), on trouve des agrégats de particules (des "îles") dans la solution. La zone la plus importante est l'interface. Elle est épaisse, poreuse et rugueuse, et le profil de concentration est correctement décrit sur une partie importante de l'épaisseur, par la solution analytique de l'équation de Fick. le plus remarquable est cependant *le caractère fractal et plus précisément autoaffine de l'interface*. L'exposant fractal (D ou H) dépend des probabilités utilisées pour la simulation.

V-3 - Agrégation

L'agrégation est le processus par lequel des unités élémentaires (particules ou microagrégats) initialement dispersées se soudent entre elles sous l'action de forces attractives. Contrairement au schéma de dissolution-précipitation (qui est, en fait, plus général), l'agrégation est considérée comme *irréversible* ($p_d = 0$) mais ceci n'exclut cependant pas certains réarrangements structuraux au sein des agrégats.

On peut distinguer plusieurs "pôles" dans les conditions de migration et de collage auxquelles seront soumises les unités élémentaires au cours de l'agrégation :

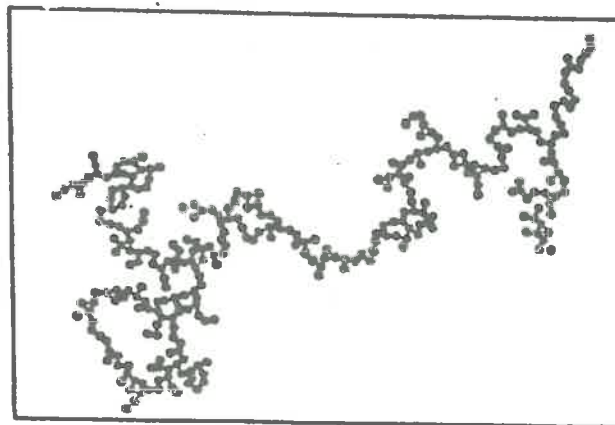
- un pôle diffusionnel, qui regroupe les conditions dans lesquelles, c'est la rencontre des unités élémentaires, et donc leur diffusion, qui limite la vitesse de croissance des agrégats.
- un pôle chimique, où, au contraire, c'est la réaction de collage qui limite la cinétique de croissance.
- un pôle dilué et un pôle concentré suivant le taux d'occupation de l'espace, \emptyset .

A une exception près, c'est (malheureusement) le pôle dilué qui a fait l'objet de toutes les études par simulation, jusqu'à présent (plus d'une

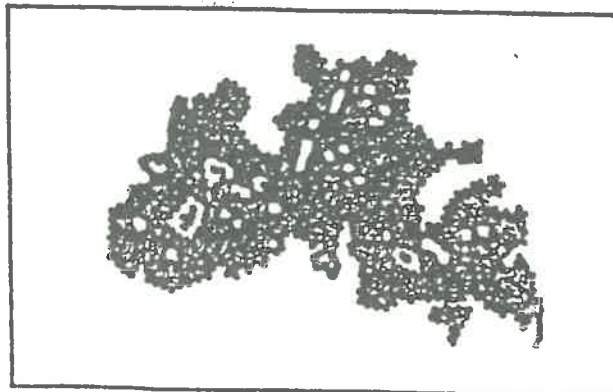


(b)

Fig V-1 : Interface générée par dissolution-précipitation, AURIAN-BLAJENI (1987).



$v \rightarrow 0$



$v \rightarrow 1$

Fig V-2 : Agrégats obtenus par collage d'agrégats en régime dilué ($v \rightarrow 0$) ou concentré ($v \rightarrow 1$), d'après JULIEN et KOLB.

centaine de publications).

Indépendamment de ceci, on peut également distinguer *l'agrégation par collage de particule* et *l'agrégation par collage d'agrégats*.

La version la plus simple et la plus ancienne est le modèle d'EDEN. Dans ce modèle, on ajoute une particule à un agrégat en croissance en choisissant au hasard, et un par un, un site situé en périphérie, premier voisin d'un ou plusieurs sites occupés. l'agrégat de départ est formé d'une seule particule. le modèle d'EDEN correspond à une limite chimique diluée.

Les agrégats d'EDEN ont une masse compacte ($D_m = d$). En revanche leur surface est extrêmement rugueuse et - sans doute - multifractale. La Figure IV-8a en donne un exemple.

Une seconde version simple est le modèle de WITTEN-SANDER, qui se place en régime limité par la diffusion. Au départ, une particule sert de germe. On lâche ensuite, d'un endroit éloigné choisi au hasard, une seconde particule qui peut, à partir de cet endroit, effectuer une marche au hasard. Si, au cours de cette marche, la particule diffusante rencontre le germe, elle s'y colle. Le jeu peut ensuite continuer en lâchant une autre particule différente d'un endroit éloigné. On aboutit ainsi à des objets très branchés, qui sont de vrais fractals de masse ($D_m = D_s = 1.7$ si $d = 2$; $D_m = D_s = 2.5$ si $d = 3$).

De nombreuses variantes de ce modèle de base ont été étudiées. La plus importante est sans doute celle qui consiste à moduler la probabilité de collage (ou de précipitation), p_p . Pour $p_p = 1$, les particules diffusantes ont une probabilité extrêmement faible de pouvoir pénétrer dans les fjords de l'agrégat. Elles sont le plus souvent interceptées par les extrémités des branches et la croissance est donc, en fait, restreinte aux sites de la périphérie. Au contraire, lorsque $p_p \rightarrow 0$, les particules diffusantes ont (par définition) très peu de chances de se faire intercepter et elles peuvent pénétrer au plus profond des fjords. Chaque site du périmètre est alors exploré avec une probabilité égale, et on retrouve la limite chimique du modèle d'EDEN. Les régimes intermédiaires correspondent à des agrégats de plus en plus compacts, mais possédant toujours une surface rugueuse.

Les seuls modèles réellement proches des situations réelles en agrégation colloïdale sont les modèles de collage d'agrégats, dans lesquels toutes les particules susceptibles de former des agrégats sont placées d'emblée dans l'enceinte "réactionnelle". A mesure que le processus se déroule, les particules, initialement individuelles, forment des dimères, des trimères, puis des agrégats de plus en plus gros, pour finalement aboutir à un seul agrégat regroupant toutes les particules présentes au départ. De nombreuses variantes sont possibles. On peut, comme précédemment, modifier la possibilité de collage. on peut aussi modifier le coefficient de diffusion - d'est-à-dire la probabilité de saut - des agrégats à mesure qu'ils grossissent. On peut enfin leur permettre un certain réarrangement interne.

Dans la limite diluée ($\phi \rightarrow 0$), et en conditions limitées par la diffusion, l'agrégation par collage d'agrégats (cluster-cluster agregation)

conduit à des fractals de masse. $D_m = 1.44$ dans une enceinte bidimensionnelle, et $D_m = 1.78$ dans une enceinte tridimensionnelle (Figure V-2). Il est à noter que cette dernière valeur, inférieure à 2, permet de mesurer directement D_m sur des projections, en microscopie par exemple.

Curieusement, l'abaissement du coefficient de collage ne semble pas conduire à une modification de D_m , pour autant que l'on examine des agrégats de taille suffisamment grande. Ce n'est que dans la limite chimique (coefficient de collage $\rightarrow 0$) que l'on observe une évolution - faible, mais significative - vers des agrégats plus compacts ($D_m = 2.04$).

En revanche, le passage au pôle concentré ($\emptyset \rightarrow 1$) conduit à des modifications importantes (KOLB, 1987).. Les particules ou les agrégats ont un volume libre pour la diffusion tendant vers zéro et leurs mouvements se limitent à une "agitation" du même type que celle des molécules dans un liquide. Chaque particule ou agrégat est enfermé dans une cage formée par ses voisins et rebondit ou se colle sur les parois.

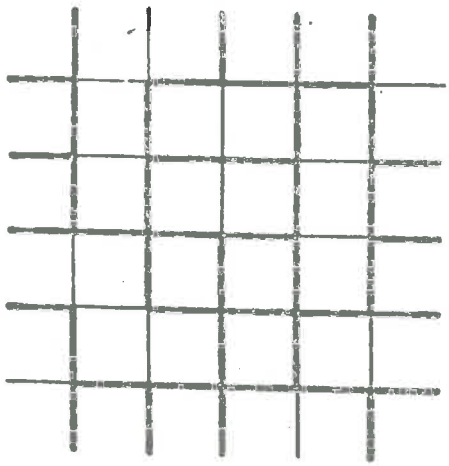
D'une manière générale, ce type de situation conduit à des agrégats compacts ($D_m = d$), mais avec une surface fractale (Figure V-2). Le nombre de sites de surface (y compris sur la surface des pores occlus de l'agrégat) croît comme R^D , avec $D_s = 2.52$ dans $d = 3$. Ce résultat est indépendant de la mobilité (coefficient de diffusion) des agrégats, tant que leur mobilité décroît à mesure qu'ils grossissent.

Si le coefficient de diffusion croît avec la taille des agrégats (ce qui est physiquement peu réaliste), les simulations montrent que l'on change de régime. Lorsque la croissance est linéaire, on retrouve un fractal de masse, avec des exposants proches de ceux qui caractérisent un amas de percolation (voir ci-dessous). Lorsque la croissance du coefficient de diffusion des agrégats avec leur masse croît encore plus vite, on aboutit à un régime où le processus d'agrégation est dominé par le mouvement des plus gros agrégats. A la limite, le premier agrégat phagocyte toutes les autres particules, et sa surface est multifractale.

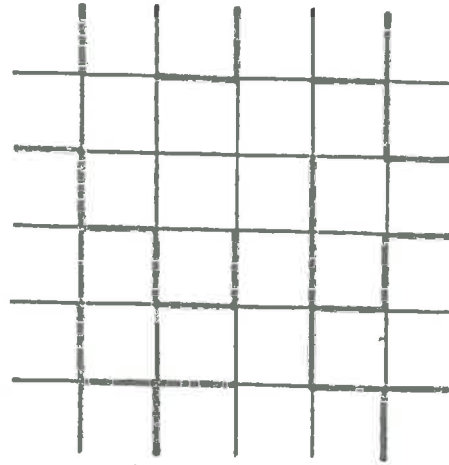
V-4 - Percolation

La percolation est un processus de croissance particulier, dans lequel on génère des amas en occupant aléatoirement des sites, ou en créant aléatoirement des liaisons (ou inversement, en vidant des sites ou en coupant des liaisons). Considérons un réseau bidimensionnel à maille carrée (Figure V-3) et coupons progressivement des mailles du réseau choisies au hasard. Un tel réseau pourrait par exemple représenter un réseau de fusibles électriques, ou un treillis métallique se détériorant. Soit q la fraction de liaisons rompues, et $p = 1 - q$ la fraction de liaisons intactes. q et p correspondent à la probabilité pour une liaison d'être rompue ou intacte.

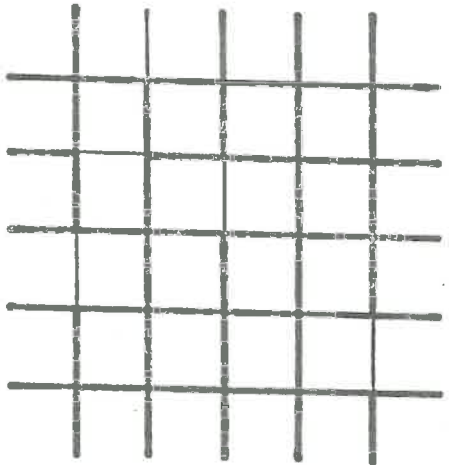
Les premières mailles coupées n'affecteront pratiquement pas les propriétés (électriques, mécaniques,...) de l'ensemble. Les mailles coupées sont isolées au sein d'un réseau continu et quasi régulier de liens intacts. On appelle "amas infini" cet ensemble de liaisons intactes qui



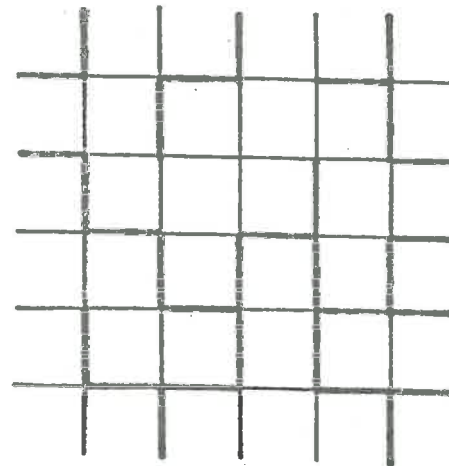
$q=0.23$ $p=0.77$



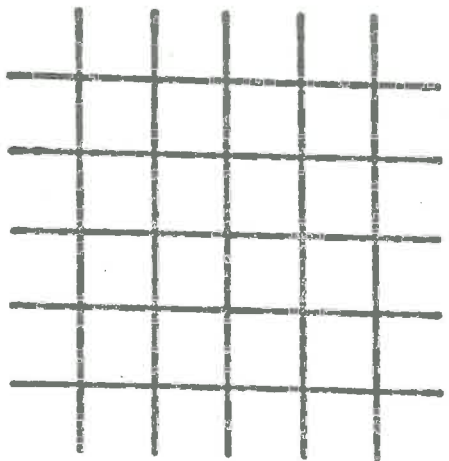
$q=0.55$ $p=0.45$



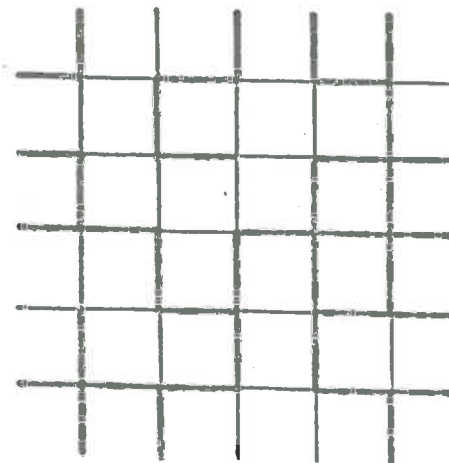
$q=0.08$ $p=0.92$



$q=0.48$ $p=0.52$



$q=0$ $p=1.$



$q=0.35$ $p=0.65$

Fig V-3 : Percolation de liens sur réseau carré.

traverse le système de part en part. Cependant, à mesure que le nombre de mailles coupées augmente, celles-ci forment des îlots dont la taille va croissant. L'amas infini devient de moins en moins régulier et de plus en plus tortueux. A un certain stade, la continuité de l'amas infini des liaisons intactes ne tient plus qu'à quelques liens "critiques". Au-delà de ce seuil, la continuité de l'amas infini est perdue. Il n'est plus possible de traverser le système sans être obligé de franchir des liaisons rompues. Les propriétés subissent alors des variations catastrophiques. La valeur de p en dessous de laquelle l'amas infini disparaît est appelée seuil de percolation, p_c . En dessous de p_c il n'existe plus que des amas "finis" de liens intacts, d'autant plus petits que q augmente.

La description qui précède peut évidemment être transposée - mutatis mutandis - en considérant un ensemble de sites, vacants ou occupés, et en considérant les amas comme des ensembles de sites du même type voisins les uns des autres. On parle donc de *percolation de liens* et de *percolation de sites*.

La valeur de p_c dépend du type de percolation, de la géométrie du réseau, et de la dimensionnalité du réseau. Par exemple, $p_c = 0,5$ pour la percolation de liens et de $0,59$ pour la percolation de sites sur réseau carré ($d = 2$), tandis que $p_c = 0,65$ et $0,70$ si le processus se déroule sur réseau hexagonal ($d = 3$).

L'amas infini à p_c est un fractal de masse. $D_m = 1.9$ pour $d = 2$. Au-delà de p_c , l'amas infini n'est fractal qu'à des échelles de longueur inférieures à une certaine longueur de corrélation (qui est infinie à p_c). Au-delà, l'amas redevient statistiquement euclidien. La longueur de corrélation diminue à mesure que l'on s'éloigne (par le "haut") de p_c .

Une autre propriété intéressante de l'amas infini à p_c est d'avoir une enveloppe externe ("hull") qui est fractal de surface, avec $D_s < D_m$ ($D_s = 1.74$ à $d = 2$). Enfin, mentionnons que l'"épine dorsale" de l'amas infini à p_c , c'est-à-dire ce qui reste de l'amas lorsqu'on en a retiré tous les bras morts, est également un fractal de masse ($D_m = 1,7$ à $d = 2$).

La percolation est un modèle extrêmement puissant, qui s'applique à des phénomènes ou des propriétés aussi variées que la propagation d'une épidémie, la résistance mécanique d'un composite, la migration du pétrole, la conductivité d'un cermet,...

VI - SURFACE SPECIFIQUE, DENSITE APPARENTE ET DIMENSIONS FRACTALES DES
POUDRES ET MATERIAUX GRANULAIRES

Ce chapitre est basé sur les deux articles suivants :

- "On the Determination of the Fractal Dimension of "Powders by Granulometric Analysis" par H. VAN DAMME, P. LEVITZ, L. GATINEAU, J.F. ALCOVER et J.J. FRIPIAT, J. Coll. Interf. Sci., 122, 1 (1988).

- "Surface Area, Mass Fractal Dimension, and Apparent density of Powders", M. BEN OHOUD, F. OBRECHT, L. GATINEAU, P. LEVITZ et H. VAN DAMME, J. Coll. Interf. Sci, sous presse (1988).

VI-1 - Mesure de D_s par adsorption physique : approche générale

En 1983, P. PFEIFER et D. AVNIR proposèrent deux méthodes pour mesurer la dimension fractale de surface des solides. Les deux méthodes sont des extensions directes des analyses de résolution décrites plus haut (IV) pour l'obtention de la dimensions de boîte.

La première consiste à mesurer le nombre de molécules nécessaires pour atteindre le recouvrement monomoléculaire, N_m , sur un solide déterminé à l'aide d'une série de molécules homologues de taille croissante. Par exemple, pour des molécules sphériques de rayon croissant, on s'attend à

$$N_m \sim r^{-D_s} \quad (\text{VI-1})$$

Pour des molécules non sphériques, ceci a été généralisé sous la forme :

$$N_m \sim \sigma^{-D_s/2} \quad (\text{VI-2})$$

où σ est la section projetée des molécules.

Cette méthode, illustrée dans la Figure VI-1, pose de nombreux problèmes. le plus sérieux est d'arriver à ne pas perturber l'aspect strictement géométrique par des interactions chimiques spécifiques. Les molécules possédant un groupe fonctionnel pouvant interagir avec certains atomes ou groupes de surface sont à proscrire. Un autre problème est la gamme très restreinte des échelles de longueur qui peuvent être explorées. Pour que la méthode soit valable, il est en effet indispensable d'utiliser des molécules homothétiques (si l'on augmente la longueur de l'un des axes des molécules, il est indispensable d'allonger les autres axes dans les mêmes proportions). Bien peu de séries de molécules permettent de remplir cette condition. D'autre part, il semble bien que la méthode ne soit valable que sur des surfaces rugueuses self-affines. Les surfaces self-similaires ont en effet la propriété de générer, lorsque D_s est élevé, des goulots d'étranglement qui empêchent des entités venant de l'extérieur d'atteindre la surface. Les molécules n'ont plus alors accès qu'à une enveloppe

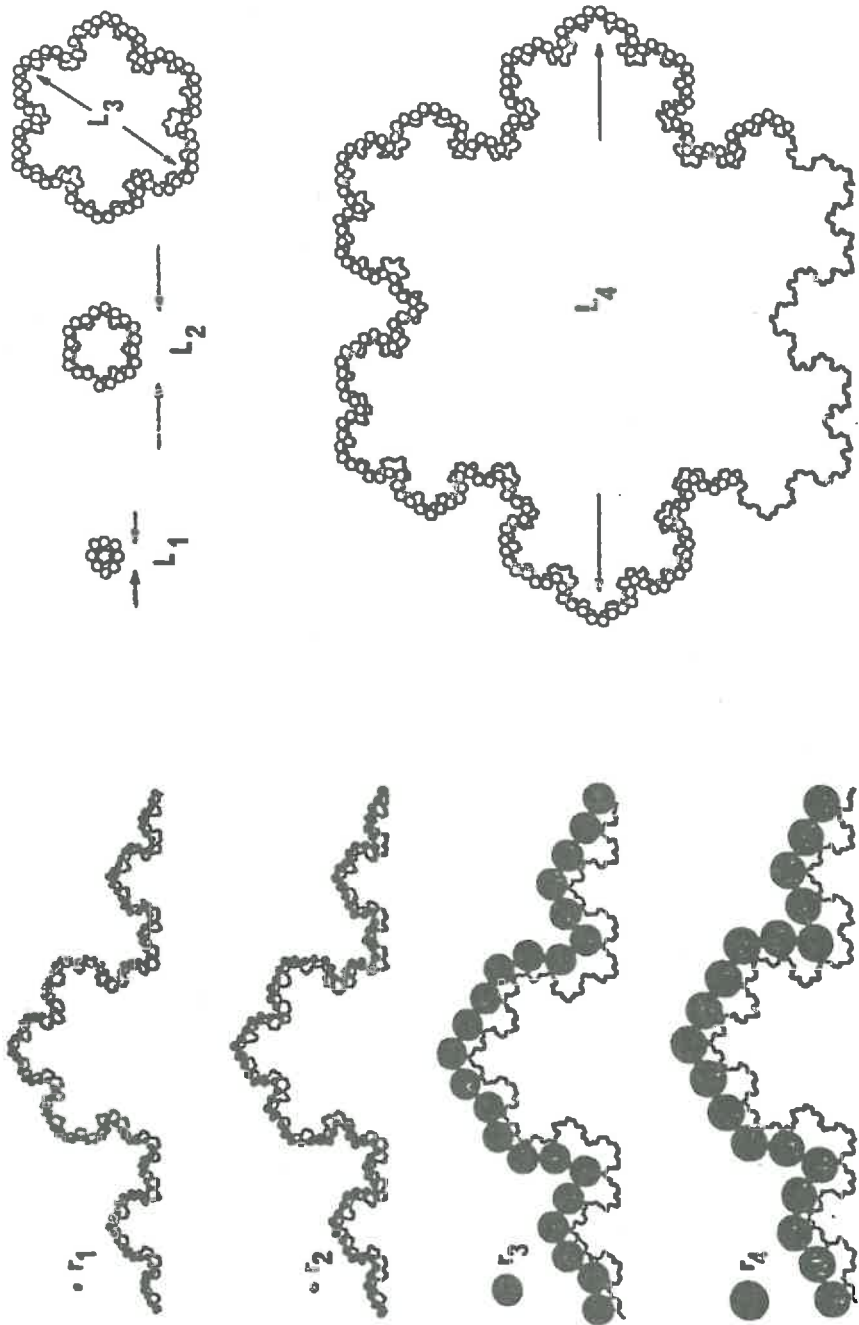


Fig VI-1 : Illustration de la mesure de D_s

d'une surface par adsorption de séries homologues de molécules de tailles croissantes.

Fig VI-2 : Illustration de la mesure de D_s

d'une surface de matériau divisé par adsorption d'une même molécule sur des grains de tailles croissantes.

convexe, dont la dimension fractale peut être nettement inférieure à celle de la surface.

Enfin, on peut se poser des questions sur la possibilité de calculer N_m à partir de l'équation de Brunauer-Emmett-Teller, habituellement utilisée à cet effet. Le modèle BET original ne tient pas compte de la porosité ou - ce qui revient au même - de la concavité locale des surfaces fractales, dont la conséquence est la perte de l'équivalence géométrique entre couches successives. Deux modèles ont été proposés pour tenir compte de cette propriété. Tous deux arrivent à la conclusion que le caractère fractal de la surface conduit à des modifications importantes de l'isotherme d'adsorption dans la région des multicouches, proches de la condensation, mais laisse (heureusement) pratiquement inchangée la partie de l'isotherme ($P/P_0 \leq 0.35$) habituellement utilisée pour le calcul de N_m .

Quoiqu'il en soit, la première méthode proposée par PFEIFER et AVNIR est certainement limitée aux échelles de longueur moléculaires et, par là même, peu adaptée à la caractérisation texturale ou microtexturale des matériaux à des échelles microniques.

La seconde méthode proposée par PFEIFER et AVNIR ne présente pas ce type de problème. Elle consiste à faire varier la taille des grains du matériau, et à mesurer la surface de chaque échantillon à l'aide d'une même molécule. En pratique, il s'agit de :

- (i) isoler une série d'échantillons monodispersés, soit par broyage et tamisage d'un bloc de départ, soit par contrôle de croissance, dans un domaine de taille $R_{min} < R < R_{max}$.
- (ii) mesurer la surface de chaque échantillon par adsorption physique d'un adsorbant unique, par exemple l'azote ou, mieux encore, un gaz rare tel que le krypton.
- (iii) calculer la surface de chaque échantillon par unité de volume apparent, S_v .
- (iv) faire un graphe $\text{Log } S_v$ en fonction $\text{Log } R$.

Si les particules sont grossièrement sphéroïdales et si le graphe est linéaire dans le domaine $R_{min} \rightarrow R_{max}$, autrement dit, si

$$S_v \sim R^\beta, \quad R_{min} < R < R_{max} \quad (\text{VI-3})$$

alors

$$\beta = D_s - 3 \quad (\text{VI-4})$$

où D_s est la dimension fractale de surface ou de texture des particules dans le domaine considéré. Ceci est illustré dans la Figure VI-2.

Le raisonnement est le suivant. Considérons une particule sphéroïdale dont la surface soit auto-similaire dans le domaine $R_{min} \rightarrow R_{max}$ (ceci n'implique pas que le matériau soit strictement fractal de surface. Il peut être fractal de masse ou de pore). La surface des particules, s , varie comme

$$s = \alpha R^D s \quad (VI-5)$$

tandis que leur volume apparent, c'est-à-dire le volume intérieur à leur enveloppe convexe, v , varie comme :

$$v = \beta R^3 \quad (VI-6)$$

α et β sont des paramètres de forme, constants dans le domaine de self-similarité. La surface par unité de volume apparent des particules, s_v , varie donc comme :

$$s_v = (\alpha/\beta) R^{D s - 3} \quad (VI-7)$$

On peut développer le même argument pour un échantillon composé d'un ensemble de particules sphéroïdales idéalement monodisperses. En effet, le nombre de particules de ce type dans un volume macroscopique V varie comme

$$N(R) = V/\gamma R^3 \quad (VI-7)$$

γ est un autre facteur de compacité de l'empilement, qui pour une morphologie donnée et une contrainte mécanique donnée devrait être constant. En général, $\gamma < \beta$, parce que le volume moyen occupé par une particule dans une poudre est inférieur au volume de son enveloppe convexe. Comme la surface totale de l'échantillon, S , n'est autre que $N(R)s$, la surface par unité de volume de l'échantillon entier est

$$S_v = S/V = (\alpha/\gamma) R^{D s - 3} \quad (VI-8)$$

ce qui est équivalent à la relation de PFEIFER et AVNIR (eq.VI-3 et 4).

Bien que les conditions d'application de la relation précédente soit claires (particules sphéroïdales ; surface auto-similaire ; mesure de surface rapportée à l'unité de volume), en pratique, elle est fréquemment utilisée dans des conditions différentes : la surface est rapportée à l'unité de masse (c'est la surface spécifique classique, S_o), et ni le caractère sphéroïdal ni le caractère auto-similaire sont vérifiés. les conséquences de ceci seront analysées dans les paragraphes qui suivent.

VI-2 - Surface spécifique massique et densité apparente des poudres

Le paramètre qui permet de faire la relation entre la surface volumique, S_v et la surface massique, S_o , n'est autre que la masse volumique (densité) apparente, des particules (ρ'_a) ou de la poudre (ρ_a). En effet,

$$s_o = \left(\frac{s}{v} \right) \left(\frac{v}{w} \right) = s_v \left(1/\rho'_a \right)$$

(VI-9)

$$S_o = \left(\frac{S}{V}\right) \left(\frac{V}{W}\right) = S_v (1/\rho_a)$$

$\rho_a = (\beta/\gamma)\rho_a'$. Il est donc déjà clair, à ce stade, que l'évolution de S_o en fonction de R est la même que celle de S_v , uniquement lorsque la densité est constante.

Le comportement de la surface massique peut être analysé sur une base générale en admettant que la masse (ou le volume réel) des particules suit une loi du type :

$$w(R) = \lambda \cdot R^{D_m} \quad (VI-10)$$

En d'autres termes, nous admettrons que, même si le matériau est un fractal de surface au sens strict, sa masse contenue dans des boîtes de taille croissante suit une loi de puissance simple. A priori; D_s peut être différent de D_m , même dans le cas d'un fractal de masse (c'est le cas si une partie de la surface est développée dans des pores occlus, non accessibles de l'extérieur).

Dans ces conditions,

$$S(R) = N(R) s(R) = \alpha N(R) R^{D_s} \quad (VI-11)$$

et $W(R) = N(R) w(R) = \lambda N(R) R^{D_m} \quad (VI-12)$

La surface spécifique s'écrit :

$$S_o = S/W = (\alpha/\lambda) R^{D_s - D_m} \quad (VI-13)$$

Donc, l'exposant obtenu en calculant une régression linéaire entre $\text{Log } S_o$ et $\text{Log } R$ n'est autre que $D_s - D_m$.

Le comportement de la densité apparente est un peu plus complexe à analyser, dans la mesure où la densité apparente - tout au moins dans le cas d'une poudre - ne dépend pas seulement de la forme des particules, mais également du mode d'empilement de ces particules. on peut tenter de formaliser ceci en introduisant un "exposant d'empilement", D_c , tel que le volume apparent, V_a , de $N(R)$ particules soit donné par :

$$V_a = N(R) \cdot \gamma \cdot R^{D_c} \quad (VI-14)$$

γ et D_c caractérisent la structure de la poudre à des échelles de longueur supérieures à la taille des particules.

Par exemple, $D_c = 3$ pour un ensemble de particules sphéroïdales que l'empilement soit ordonné ou désordonné. Mais $D_c = 2$ pour un empilement de plaquettes d'épaisseur constante parallèles les unes aux autres, et $D_c = 1$ pour des bâtonnets de même diamètre, alignés selon leur axe.

Dans les empilements désordonnés de particules anisométriques, D_c est

déterminé par l'évolution, en fonction de R, du volume exclu, V_e , des particules. Ce volume est défini comme le volume moyen entourant chaque particule, tel que, si une autre particule y a son centre, il y ait intersection. $V_e \sim R^2$ et $D_c = 2$ pour des bâtonnets orientés au hasard. $V_e \sim R^3$ et $D_c = 3$ pour des plaquettes orientées au hasard.

A partir de (VI-14) et de (VI-12), il est aisé d'exprimer la densité apparente de la poudre :

$$\rho_a = W(R)/V_a = (\lambda/\gamma)R^{D_m - D_c} \quad (\text{VI-15})$$

et sa surface par unité de volume apparent :

$$S_v = S(R)/V_a = (\alpha/\gamma)R^{D_s - D_c} \quad (\text{VI-16})$$

Ces équations montrent que la densité apparente d'une poudre sera indépendante de la taille des particules lorsque $D_m = D_c$. Dans ces conditions, la pente d'un graphe $\text{Log } S_0$ en fonction de $\text{Log } R$ sera égale à celle d'un graphe $\text{Log } S_v$ en fonction de $\text{Log } R$.

VI-3 - Quelques exemples et quelques pièges

La morphologie des poudres est extrêmement variée, mais dans la très grande majorité des cas - surtout lorsque la poudre est obtenue par broyage et tamisage - les particules ont statistiquement une forme sphéroïdale. Les bâtonnets (ou les fibres) monolithiques de diamètre constant et de longueur croissante, ou les plaquettes d'épaisseur constante mais d'extension latérale croissante, sont des cas envisageables, mais correspondent à une cristallogenèse bien particulière. Le comportement de S_v , S_0 et ρ_a dans ces cas particuliers, en empilements ordonnés ou aléatoires, est résumé dans le Tableau VI.1.

En revanche, il est fréquent de rencontrer des matériaux dont les particules, globalement sphéroïdales, sont en réalité des agrégats, plus ou moins cimentés, d'unités élémentaires en forme de bâtonnets, de plaquettes, de fibres, de sphérules, ... De tels agrégats sont naturellement poreux, mais leur forme sphéroïdale conduit à un mode d'empilement identique à celui de particules compactes, au facteur de compacité, γ , près ($D_c = 3$).

La dimension fractale de masse de ces matériaux n'est pas triviale. En effet, comme nous l'avons résumé plus haut, de nombreuses conditions physico-chimiques d'agrégation - principalement en milieu dilué - conduisent à des fractals de masse. On peut donc, a priori, envisager des dimensions fractales de masse non triviales, c'est-à-dire inférieures à 3. La mesure de la densité apparente permet en principe d'y accéder, tout au moins dans la gamme des tailles de particules auxquelles on peut accéder par les méthodes de fractionnement dont on dispose (la plus simple étant le tamisage).

Un cas limite intéressant est celui des agrégats de WITTEN-SANDERS. Ces agrégats fractals sont pratiquement dépourvus de boucles, de sorte que

TABLA VI-1

Particle size dependence of the surface area per unit apparent volume (S_v), of the surface area per unit weight (S_o), and of the apparent density (ρ_a) in a few typical situations. R is the average spheroid diameter, the average plate diameter, or the average rod length, respectively.

Particle morphology and powder texture	S_v	S_o	ρ_a
Spheroids in random or ordered compact packing : $D_c = 3$	$D_s - 3$ $\sim R$	$D_s - D_m$ $\sim R$	$D_m - 3$ $\sim R$
Random packing of plate-shaped particles : $D_m = D_s = 2; D_c = 3$	$\sim R^{-1}$	constant	$\sim R^{-1}$
Stacks of plate-shaped particles : $D_m = D_s = 2; D_c = 2$	constant	constant	constant
Random packing of rod-shaped particles : $D_m = D_s = 1; D_c = 2$	$\sim R^{-1}$	constant	$\sim R^{-1}$
Aligned rod-shaped particles $D_m = D_s = 1; D_c = 1$	constant	constant	constant
DLA-type spheroids in random or ordered compact packing $D_c = 3; D_m = D_s$	$D_s - 3$ $\sim R$	constant	$D_s - 3$ $\sim R$

toute leur surface est accessible de l'extérieur. Comme ce sont des fractals de masse, $D_m = D_s$ (= 1.7 dans $d = 2$, et = 2.5 dans $d = 3$). Autrement dit, $D_s - D_m = 0$ et la surface spécifique massique, d'après l'équation VI-13, est indépendante de la taille de l'agrégat. En revanche, la densité apparente décroît fortement lorsque la taille des particules augmente, selon $R^{D_m - 3}$. Les particules contiennent des trous de plus en plus grands.

Ce type de comportement sera celui de tout fractal de masse sphéroïdal dont la surface est totalement accessible de l'extérieur, quelle que soit la dimension fractale. Si une porosité occluse se développe, il faudra tenir compte uniquement de la surface "externe". Si celle-ci est fractale et, plus précisément, auto-similaire, les équations VI-8 et VI-13 s'appliquent.

A cet égard, il est à noter que l'auto-similarité n'est pas une propriété universelle de la matière divisée. L'abondance des formes est virtuellement illimitée et les comportements les plus complexes de S_o , S_v et ρ_a peuvent être envisagés. C'est particulièrement vrai dans le cas des surfaces, qui sont plus souvent auto-affines ou multifractales que auto-similaires. Dans de nombreux cas cependant, les relations d'auto-similarité $W \sim R^{D_m}$, $S \sim R^{D_s}$ et $V_a \sim R^{D_c}$ sont des approximations valables sur des échelles de longueur pas trop étendues.

Pour terminer cet inventaire, considérons le cas fréquent de matériaux formés par compactage d'unités élémentaires partiellement soudées entre elles (Figure VI-3). Aux échelles de longueur comprises entre la taille des unités élémentaires (sphères, plaquettes, fibres, ...) et la taille de l'agrégat, ces matériaux poreux ont une structure essentiellement tridimensionnelle, avec une longueur de corrélation ("maille élémentaire") statistiquement bien définie. La surface d'un fragment de ce type de matériau n'est que la somme de la surface de toutes les unités élémentaires qui composent le fragment (aux points de contact près). De même pour la masse. Les surfaces spécifiques massiques et volumiques sont donc indépendantes de la taille du fragment, $D_m = D_s = D_c = 3$. Le fait que D_s soit égal à 3 ne fait qu'exprimer le caractère euclidien de ces structures banales. Un béccher rempli de billes de verre serait caractérisé par le même exposant. Aux échelles de longueur comprises entre la taille des billes et la taille du béccher, la surface du système remplit effectivement l'espace tridimensionnel.

Le fait de fritter ce type de matériau ne modifie pas les exposants, tant que la porosité reste accessible de l'extérieur. Les unités élémentaires perdent progressivement leur individualité à mesure que le frittage progresse, mais il subsiste une longueur de corrélation, au-delà de laquelle $D_s = D_m = D_c = 3$. Les verres poreux (du type Vycor) formés par démixion spinodale suivie de la dissolution de l'une des phases possèdent le même type de structure.

Ces exemples illustrent bien le vrai sens de la dimension fractale de "surface" que nous considérons. Il s'agit en réalité d'une dimension qui caractérise la texture - ou la microstructure - de la porosité ouverte d'un

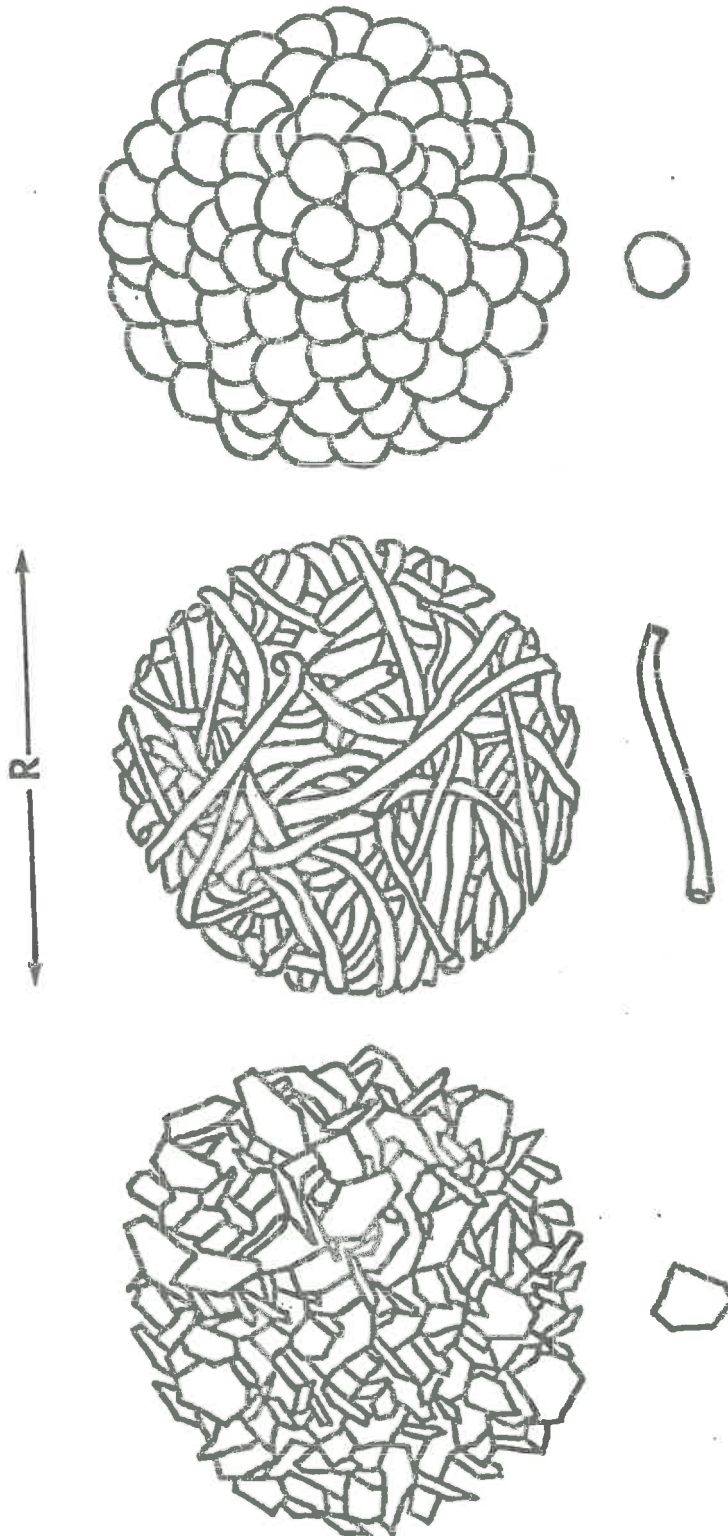


Fig VI-3 : Trois exemples d'agrégats poreux "triviaux" caractérisés par $D_s = D_m = D_p$, dans le domaine de longueur compris entre la taille des unités élémentaires et la taille des agrégats..

matériau.

Elle est a priori sans relation (sauf cas particulier) avec la ou les dimension(s) fractale(s) de surface qui caractérise(nt) la rugosité de la surface à l'échelle moléculaire. Les agrégats de la Figure VI-3 en sont une belle illustration. Chaque unité élémentaire peut en effet être indifféremment lisse, rugueuse auto-affine ou même poreuse, sans que cela ne change quoi que ce soit à la valeur de D_s aux échelles de longueur supérieures. En fait, la rugosité aux échelles moléculaires résulte généralement de processus chimiques ou physiques différents de ceux qui ont généré la microstructure.

2ème Partie:

LE MILIEU SOLIDE

VII - PREPARATION ET CARACTERISATION DES ARGILES

- Les argiles utilisées, lors des expériences, sont les suivantes :
- Montmorillonite, Upton, Wyoming (U.S.A.)
 - Hectorite d'Hector, Californie (U.S.A.)
 - Attapulgite et Sépiolite, Vallecas (Espagne)
 - Illite, Le Puy (France)
 - Kaolinite, Charentes (France)
 - Laponite (Laportes Industries, U.K.).

VII-1 - Préparation des argiles

L'attapulgite, la sépiolite, la laponite et la kaolinite n'ont subi aucun traitement chimique ou physique avant l'obtention des blocs argileux par séchage. Pour ces argiles, il convient donc de se rapporter au point VII-1-C.

VII-1-A - Traitements antérieurs à l'échange cationique

L'hectorite d'origine contenait un peu plus de 50% de carbonates. Il a fallu d'abord la décarbonater de la manière suivante : 300 g d'hectorite sont mis en suspension dans 2 litres d'eau distillée. On laisse agiter pendant 24 heures. Par addition d'acide chlorhydrique (N/10), on détruit les carbonates, en prenant garde à ne pas détruire la structure de l'argile. Pour cela, on garde le pH au-dessus de 1,5. Enfin, on ajoute NaOH (1N), pour neutraliser l'acide restant, jusqu'à aboutir à un pH de 7. La suspension obtenue est alors centrifugée. Le liquide surnageant est ôté et remplacé par une solution de NaCl. A partir de là, on passe à l'échange cationique.

L'illite du Puy et la montmorillonite n'ont subi aucun prétraitement avant l'échange cationique.

VII-1 B - Echange cationique

La technique a pour but d'obtenir à la fois une fraction fine inférieure à 2 μ et de permettre d'avoir des échantillons avec d'autres cations échangeables. La technique se compose de 3 étapes.

a - Mise en suspension de l'argile

Pour obtenir la fraction fine de l'argile inférieure à 2 μ , on sature l'argile avec une solution de NaCl (1N). La réaction rentrant en jeu est la suivante :



Avec un excès d'ions Na^+ dans la solution, la réaction est déplacée vers la droite ; les cations échangeables (M^+) de l'argile sont ainsi remplacés par des ions Na^+ (le cas de l'illite et de l'hectorite).

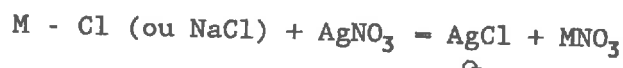
Dans le cas d'un échange cationique destiné à introduire d'autres cations que le sodium (notamment le cas de la montmorillonite sodique), la réaction VII-1) est déplacée vers la gauche, à condition qu'il y ait un excès du cation échangeable M^+ . Puis la suspension obtenue est agitée pendant 24 heures. Après, on centrifuge pendant 15 minutes à 5.000 tours/minute. La mise en suspension par addition du sel puis agitation et enfin la centrifugation composent un cycle agitation-centrifugation. Chaque échantillon subit un nombre de cycles agitation-centrifugation qui peut différer d'un échantillon à un autre (voir Tableau VII-1). Cela dépend de la facilité ou de la difficulté de déplacement, d'un côté ou d'un autre, des cations à échanger.

b - Cycle lavage-centrifugation

Après la dernière centrifugation, l'argile est lavée à l'eau distillée pour éliminer les chlorures et éventuellement les impuretés qui peuvent subsister. Pour cela, on effectue de nouveaux cycles d'agitation-centrifugation, la durée des centrifugations étant progressivement allongée, à une vitesse de 7.000 tours/minutes. Après la dernière centrifugation, dans le cas de l'illite et de l'hectorite, deux couches se forment, ayant des couleurs différentes. La fraction fine inférieure à 2μ est celle se trouvant en haut. A l'aide d'une spatule, on sépare les deux parties. On est alors certain d'avoir la fraction argileuse correctement purifiée. Dans les cas d'échange cationique des montmorillonites, il n'y a pas de différenciation en deux couches pour une raison très simple : c'est que l'argile de départ (la montmorillonite Na) est déjà la fraction fine inférieure à 2μ et purifiée. Dans ce cas là, après la dernière centrifugation, tout le dépôt est une fraction fine inférieure à 2μ .

c - Dialyse

La suspension est mise à dialyser afin d'éliminer les chlorures restants. on utilise pour cela des "boudins" de cellulose semi-perméables que l'on immerge dans de l'eau distillée. Il se passe un processus d'échange entre les ions Cl^- et les ions OH^- de l'eau. Le bain d'eau distillée est changé tous les jours. La vérification de la persistance ou non des chlorures dans le bain est faite par un test au nitrate d'argent. S'il reste des chlorures, on observe la formation d'un précipité blanc de chlorure d'argent selon la réaction suivante :



TABEAU VII-1

ECHANTILLONS	Sel Utilisé	Cycles Ech-Centr	Cycles Lavages	Cycles Dialyses
Montmorillonite-K	KCl	4	4	7
Montmorillonite-Li	LiCl	4	4	7
Montmorillonite-BiO	BiCl ₃	1	5	10
Montmorillonite-Cs	CsCl	4	4	7
Montmorillonite-Fe	FeCl ₃ .6H ₂ O	4	4	7
Montmorillonite-La	LaCl ₃	4	4	5
Montmorillonite-Ca	CaCl ₂ .6H ₂ O	4	4	5
Montmorillonite-Pb	PbCl ₂	4	4	8
Montmorillonite-Mg	MgCl ₂ .4H ₂ O	4	4	7
Montmorillonite-Mn	MnCl ₂ .6H ₂ O	4	4	7
Montmorillonite-Ni	NiCl ₂ .2H ₂ O	4	4	7
Montmorillonite-Co	CoCl ₂ .6H ₂ O	4	4	7
Montmorillonite-Cu	CuCl ₂ .2H ₂ O	4	4	7
Montmorillonite-Ba	BaCl ₂ .2H ₂ O	4	4	7
Montmorillonite-Zn	ZnCl ₂	4	4	7
Montmorillonite-NC21	CH ₃ (CH ₂) ₁₇ N(Br)(CH ₃) ₃	1	6	10
Montmorillonite-Ah	Acide Humique	1	5	10
Illite-Na	NaCl	5	5	10
Hectorite-Na	NaCl	5	5	10

Les cycles de dialyse sont arrêtés à la disparition pratiquement totale de chlorures (voir Tableau VII-1).

VII-1 C - Fabrication de blocs argileux et fractionnement par tamisage

Après les cycles de dialyse, les suspensions ainsi purifiées sont mises à l'étuve pour sécher à la température de 80°C à l'exception d'une montmorillonite sodique (notée Mt-Na (2)) qui a été séchée à température ambiante de la pièce pendant 4 mois. Puis chaque échantillon est broyé, à l'aide d'un mortier en agathe, et passé dans différents tamis de diamètres variés allant de 4.000 μ à 40 μ. les différentes fractions granulométriques servent aux expériences de l'adsorption physique (et mesure des densités apparentes). Puis une importante quantité, inférieure à 40 μ, sert aux expériences de perméabilité, de rhéologie et de RMN, après remise en suspension et agitation pendant une semaine.

VII-2 - Composition chimique

Les analyses de différents oxydes de différentes argiles sont portées dans le Tableau VII-2. Le Tableau VII-3 montre les pourcentages des différents cations échangeables (colonnes 1,2 et 3) et le total en milliéquivalents par 100 g d'échantillon, pour chaque type de montmorillonites. Le Tableau VII-4 montre la composition chimique en azote et en carbone des deux montmorillonites échangées ou saturées en produits organiques : l'acide humique (Fluka) et un ammonium quaternaire à 21 atomes de carbone.

VII-3 - Diffraction aux Rayons X

On admet que la réflexion des Rayons X sur une famille de plans réticulaires s'effectue pour un angle bien déterminé. Ceci n'est vrai que si le volume du cristal diffractant n'est pas trop petit. En fait, ses dimensions doivent être égales à quelques milliers d'Angströms, sinon les raies ou taches s'élargissent d'une manière perceptible à l'expérience. Cet élargissement peut être mis à profit pour déterminer la taille des cristaux submicroscopiques.

En utilisant la formule de Scherrer, on peut avoir une bonne estimation de la dimension des cristallites. Pour une variation ε de l'angle d'incidence, l'angle de diffraction entre les directions incidente et réfléchie varie de 2ε. La largeur angulaire à mi-intensité de la raie observée est Δ'(2θ) = 4ε. Donc si L = Nd (avec N nombre de plans réticulaires composant le cristalline séparés les uns des autres par une distance d) est l'épaisseur du cristal :

$$\Delta'(2\theta) = \frac{0,9 \lambda}{L \cdot \cos \theta_0} \quad \text{(VII-1)}$$

TABLEAU VII-2

Composition chimique des argiles de base du travail, sous forme de pourcentages pondéraux d'oxydes.

ARGILES	MONT-Na.Ca	MONT-Na	KAOLIN	SEPIOLITE	ATTAPULG	LAPONITE	HECTORITE	ILLITE
%OXYDES								
SiO ₂	55.37	55.35	49.7	53.07	49.43	52.44	53.95	50.2
Al ₂ O ₃	17.7	16.75	36.6	2.04	11.07	.058	0.14	20.26
Fe ₂ O ₃	4.8	3.39	0.28	16.00	3.87	0.066	0.03	7.33
MgO	2.66	6.16	0.24	10.66	10.59	25.42	25.95	4.18
CaO	1.5	0.46	0.18	0.126	0.44	0.029	0.16	0.24
Na ₂ O	1.6	3.29	5.0E-4	0.16	1.61	2.8	3.04	0.65
K ₂ O	0.55	0.1	2.69	0.67	1.90	0.012	0.23	7.00
TiO ₂	0.12	0.1	1.56	0.07	0.26	0.05	0.05	0.71
Li ₂ O	—	—	—	—	—	—	1.22	—
MnO	0.08	0.08	6.7E-5	0.016	0.04	—	—	0.05
NiO	—	—	—	—	—	—	1.25	—
P ₂ O ₅	0.07	0.19	—	0.034	1.91	1.9E-3	—	0.11
SO ₂	—	—	—	—	—	0.47	—	—
P.H ₂ O	15.5	14.12	10.28	19.5	19.27	18.08	14.9	9.17

TABLEAU VII-3

Composition de la capacité d'échange des Montmorillonites.

% En Cations Echangeables					
MONTMORILLONITES-X	% en Na	% en K	% en Ca	% en X	Total meq
MT-Na	84.302	1.780	13.93	-----	114.708
MT-K	3.09	78.78	17.76	-----	98.3600
MT-Li	6.38	3.044	31.11	59.46	109.060
MT-Cs	4.96	3.499	17.63	73.91	87.7500
MT-Ba	2.306	2.260	14.103	81.330	113.164
MT-Ca	18.44	2.174	79.39	-----	94.3000
MT-Mg	2.32	2.720	15.38	79.570	90.0700
MT-Mn	4.149	3.258	19.059	66.149	106.120
MT-Ni	4.43	2.296	14.46	78.904	100.170
MT-Cu	3.453	2.469	16.66	77.439	113.820
MT-Co	2.39	2.108	12.776	83.37	109.110
MT-Zn	2.956	2.607	13.127	81.31	117.770
MT-Pb	1.898	2.012	8.292	87.466	114.330
MT-Fe *	3.188	2.059	6.58	98.153	136.470
MT-La	12.327	2.414	14.57	70.680	113.410
MT-BiO	45.373	2.841	19.929	31.85	90.1200
MT-Na.Ca	56.854	13.08	30.06	-----	87.9800

TABLEAU VII-4

Composition chimique des montmorillonites échangées ou saturées avec des espèces organiques

% Elements (/g d'arg)	% C	% N	% Na	% Ca	% K	% Cl
Echantillons						
Montmorillonite-NC21	20.35	1.05	5E-4	0.25	8E-4	0.51
Montmorillonite-Ah	7.36	0.09	1.28	0.43	0.20	0.52

Mais les calculs théoriques s'accroissent mieux d'une autre définition donnant la formule suivante :

$$\Delta(2\theta) = \frac{\lambda}{L \cdot \cos \theta_0} \quad (\text{VII-3})$$

avec λ = longueur d'onde (Cu K_α), θ_0 = angle d'incidence de Bragg. Les résultats obtenus sont montrés dans le Tableau VII-5.

Le calcul a été fait sur la réflexion 001 uniquement, sans effectuer la moindre correction. les valeurs de d_{001} et de L ne doivent donc être considérées que comme des estimations extrêmement grossières. Ce caractère approximatif est encore renforcé par le fait que les mesures ont été faites en atmosphère ambiante, sans contrôle d'humidité.

TABLEAU VII-5

Equidistance d_{001} et longueurs de cohérences (L) obtenues par diffraction des rayons X.

ECHANTILLONS	θ° (en $^\circ$)	Equidistance 001 (en Å)	Epaisseur L (en Å)	Nombre de Feuillets
Montmorillonite-Na	3.66	12.16	43.0	3.54
Montmorillonite-Li	3.22	13.70	36.2	2.64
Montmorillonite-K	3.78	11.42	42.0	3.68
Montmorillonitr-Cs	3.52	12.55	79.6	6.32
Montmorillonite-BiO	3.17	13.61	29.5	2.17
Montmorillonite-NC21	2.29	19.22	99.7	5.19
Montmorillonite-Mg	2.86	15.46	79.6	5.15
Montmorillonite-Cu	3.46	12.76	66.3	5.19
Montmorillonite-Ca	2.98	14.84	52.9	3.56
Montmorillonite-Co	2.89	15.25	66.3	4.35
Montmorillonite-Ni	2.86	15.47	61.1	3.94
Montmorillonite-Zn	2.87	15.39	56.8	3.69
Montmorillonite-Ba	3.35	13.20	79.8	6.04
Montmorillonite-Mn	2.87	15.40	79.6	5.17
Montmorillonite-Pb	2.97	14.89	41.9	2.81
Montmorillonite-Fe	3.01	14.67	49.7	3.39
Montmorillonite-La	2.95	15.57	58.0	3.73
Montmorillonite-Ah	3.39	12.35	39.7	3.21
Montmorillonite-Na.Ca	3.51	13.09	44.1	3.37

VIII - MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE APPARENTE ET DE LA DIMENSION FRACTALE DE MASSE

VIII-1 - Méthode de mesure

La méthode de mesure de ρ_a que nous avons adoptée est très simple. Elle consiste à introduire une masse connue d'argile (2 g environ) d'une fraction granulométrique donnée dans une éprouvette graduée de faible diamètre intérieur (~ 8 mm), à tapoter l'éprouvette de la manière la plus reproductible possible à l'aide d'une spatule, et à mesurer le niveau maximum du lit de poudre.

Cette manière de procéder possède plusieurs limites :

- la précision sur le niveau maximum est de l'ordre du demi-millimètre, ce qui correspond, pour un volume de 2 ml environ, à une incertitude de l'ordre de 2 à 3%.
- lorsque la taille des grains est du même ordre de grandeur que l'éprouvette, la présence des parois gêne la mise en empilement compact des grains et la teneur en vide augmente. Cette diminution de la masse volumique apparente par effet de paroi devient sensible dès que la taille des grains atteint $\sim 20\%$ du diamètre intérieur de l'éprouvette.
- à l'opposé, lorsque la taille des grains devient très petite, les chocs ou les vibrations imprimés à l'éprouvette n'améliorent plus la compacité du lit de poudre mais, au contraire, ont tendance à faire voler les grains vers le haut. Le lit fixe se transforme en véritable lit fluidisé et ceci amène à nouveau une diminution artificielle de la masse volumique apparente. La situation peut être légèrement améliorée en effectuant les mesures sous vide, dans une éprouvette modifiée, équipée d'un robinet à vide. Une autre possibilité aurait été d'exercer une pression sur le lit de poudre, ou d'augmenter la pesanteur par centrifugation. Nous n'avons pas utilisé ces solutions, par crainte de détruire partiellement les grains.

En pratique, le problème qui vient d'être mentionné ne s'est manifesté que pour les quelques échantillons les moins denses (argiles fibreuses, kaolin). Pour la majorité des échantillons, on peut considérer que la mesure est fiable dans le domaine de taille compris entre ~ 20 et ~ 1000 microns.

VIII-2 - Résultats

L'ensemble des résultats est présenté sous forme de graphiques \ln (masse volumique apparente) - \ln (taille moyenne des grains) en fin de ce chapitre (notez l'usage de logarithmes naturels et l'échelle des masses volumiques apparentes considérablement dilatée par rapport à l'échelle des tailles de grains). Les exposants fractals de masse et leur domaine de validité sont rassemblés dans le tableau VIII-1.

Pour la très grande majorité des échantillons - soit 23 échantillons sur

Tableau VIII-1

Dimensions fractales des grains d'argile mesurées sous air ou sous vide
domaines de validité, et masse volumique apparente des grains de
150 microns

Matériau	D_m (air)	D_m (vide)	Domaine (μ)	ρ_{ag}
Kaolinite	3,00	-	150 - 4000	1,26
Sépiolite	3,04	3,04	150 - 2000	0,57
Attapulгите	3,01	3,02	150 - 2000	0,67
Illite-Na	3,01	3,01	150 - 1000	1,52
Montmorillonite-Na ₁	2,99		150 - 1000	1,56
Montmorillonite-Na ₂	2,99	2,99	150 - 1000	1,69
Hectorite-Na	3,03	3,01	150 - 1000	1,85
Laponite-Na	2,94	2,93	150 - 1000	1,96
Montmorillonite-Na-Ca	2,98	2,97	150 - 1000	1,83
Montmorillonite-Ca	3,04	3,00	150 - 1000	1,52
Montmorillonite-BiO	2,97	3,00	150 - 1000	1,85
Montmorillonite-Li	3,00	3,01	150 - 1000	1,76
Montmorillonite-K	3,02	3,03	150 - 1000	1,81
Montmorillonite-Pb	2,99	3,00	150 - 1000	1,85
Montmorillonite-Cu	3,05	3,02	150 - 1000	1,85
Montmorillonite-Co	3,03	3,01	150 - 1000	1,67
Montmorillonite-Mn	3,00	3,00	150 - 1000	1,53
Montmorillonite-Na	3,03	3,05	150 - 1000	1,74
Montmorillonite-Ni	3,05	3,04	150 - 1000	1,75
Montmorillonite-Mg	3,02	3,00	150 - 1000	1,67
Montmorillonite-Zn	3,01	3,01	150 - 1000	1,69
Montmorillonite-A.h.	3,02	3,01	150 - 1000	1,65
Montmorillonite-La	3,01	2,98	150 - 1000	1,10
Montmorillonite-Cs	-	~ 2,80	20 - 120	—
	2,98	2,98	120 - 1000	0,91
Montmorillonite-Fe	-	~ 2,80	20 - 120	—
	3,00	3,00	120 - 1000	1,21
Montmorillonite-NC ₂₁	-	~ 2,75	20 - 150	—
	2,99	2,99	150 - 1000	0,75

26 - un seul exposant D_m est nécessaire pour l'ensemble de l'échelle 20-1000 microns. De plus, pour 22 échantillons sur 26, on peut considérer que cet exposant est - aux incertitudes près - extrêmement proche de 3. La valeur de 3 est généralement rapprochée de plus près dans le cas des mesures effectuées sous vide, ce qui conforte la validité du résultat.

Les écarts par rapport à cette situation générale sont observés dans les cas suivants :

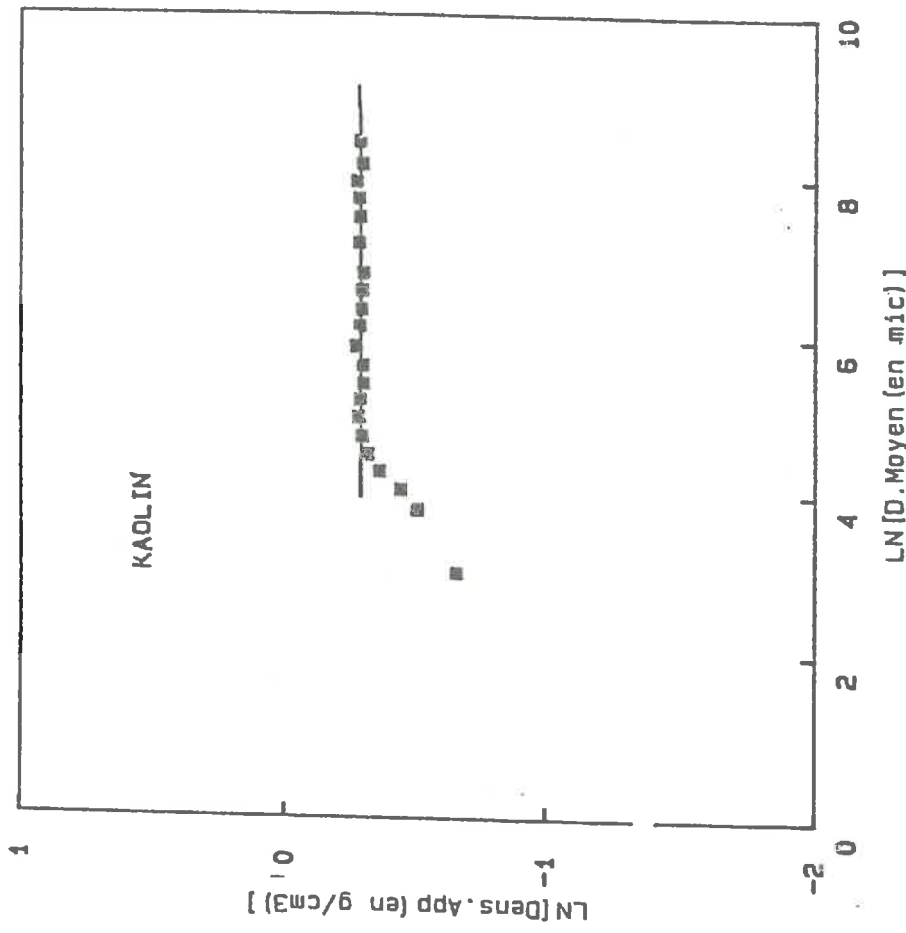
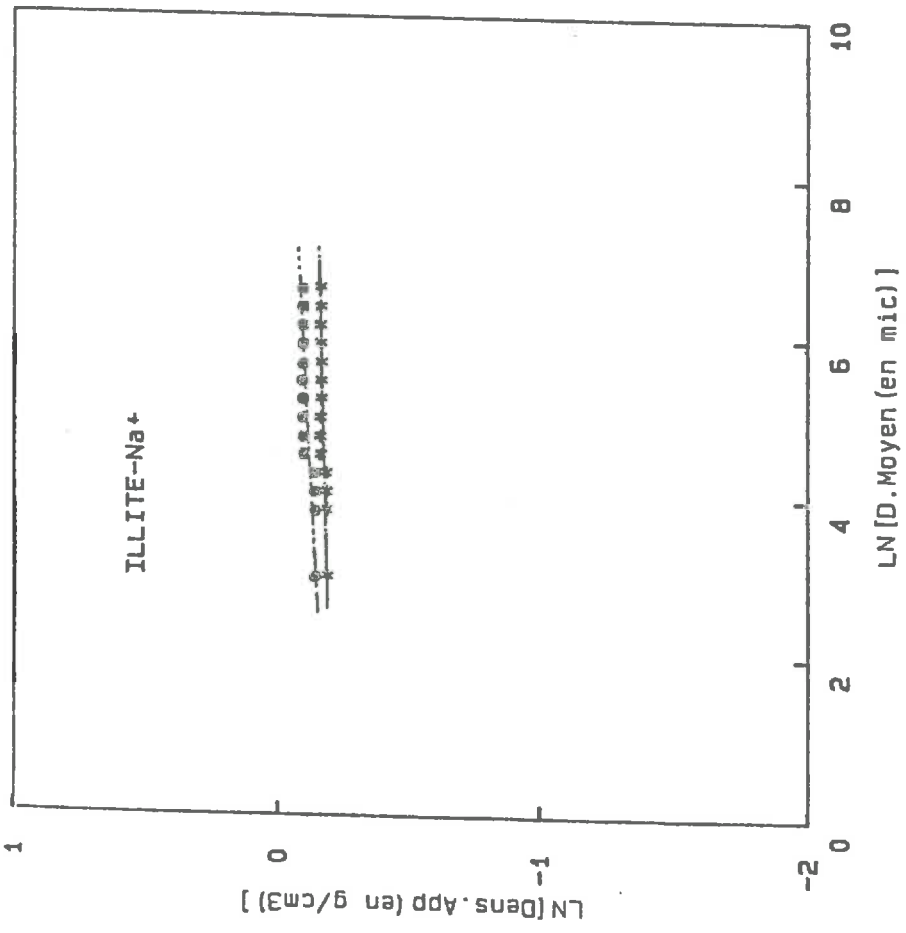
- la laponite $-Na^+$, qui, avec une masse volumique apparente de l'ordre de lg/cm^3 , possède une dimension fractale de masse de 2.93, valable de 20 à 1000 microns.
- les montmorillonites $-Cs^+$, $-Fe^{3+}$, et surtout $-NC_{21}^+$, qui sont caractérisées par deux régimes : un premier régime où $D_m \approx 3.0$, entre ~ 120 et ~ 1000 microns, et un second régime où D_m est nettement plus faible, entre ~ 20 et ~ 120 microns. La seconde valeur de D_m est de l'ordre de 2.75 à 2.80. Compte tenu de la dispersion importante des résultats (sauf pour $-NC_{21}^+$) et de l'échelle très restreinte des longueurs où elle s'applique, cette valeur doit être considérée avec précaution.

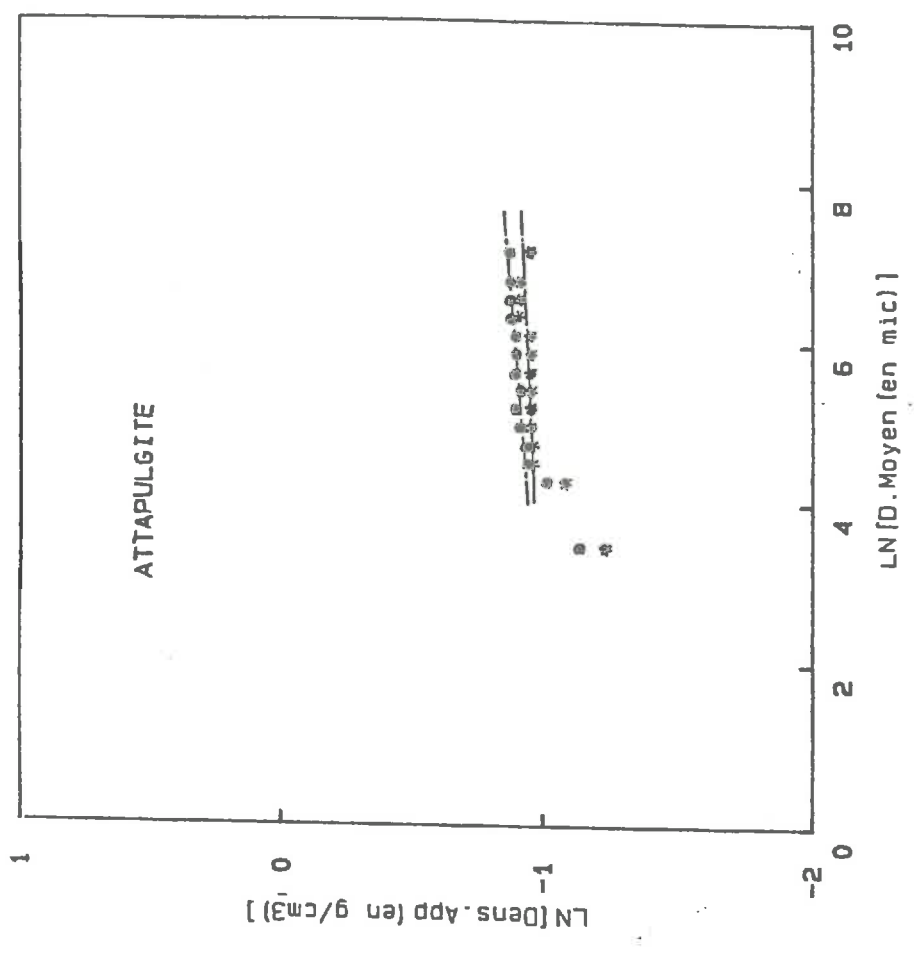
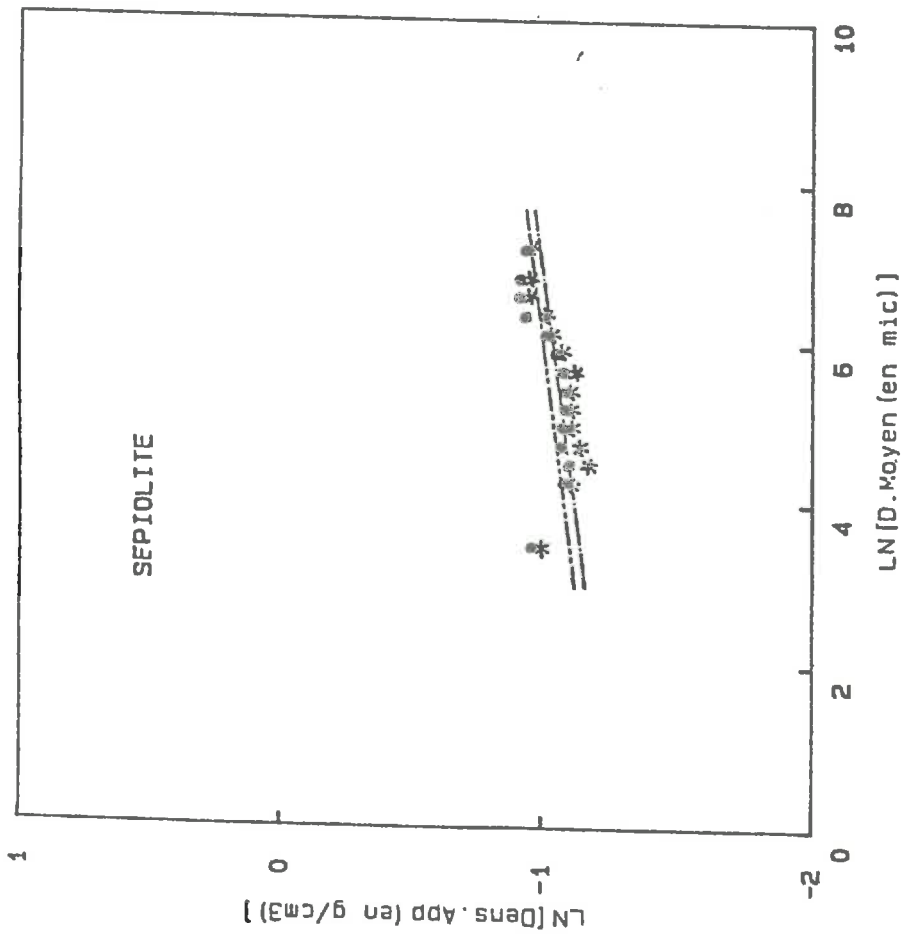
VIII-3 - Discussion

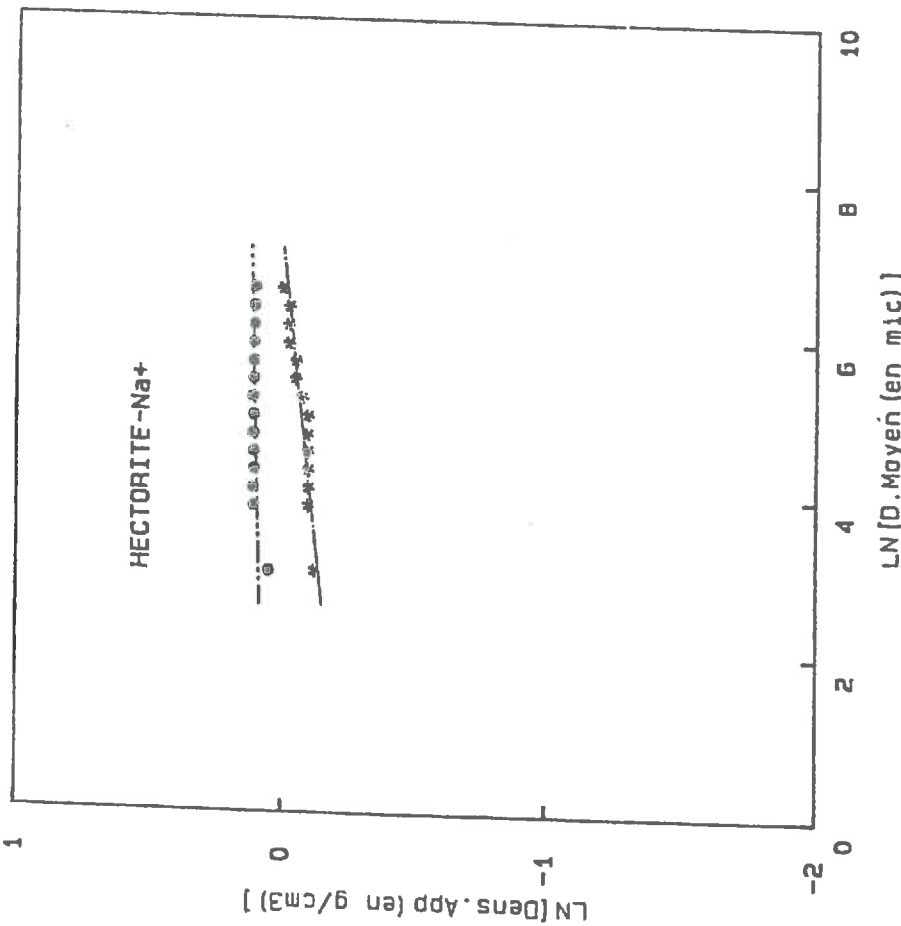
Nous nous contenterons de tirer ici les conclusions partielles, mais importantes, des résultats précédents. La conclusion majeure est, sans aucun doute, que la plupart des matériaux argileux étudiés, ne sont pas des fractals de masse, de l'échelle micronique à l'échelle millimétrique. Cette conclusion s'applique aussi bien aux argiles dont les unités morphologiques primaires sont des plaquettes qu'à celles dont les u.m.p. sont des fibres ou des feuilletés flexibles. Elle est donc indépendante de la morphologie des u.m.p.

Le fait que D_m soit ≈ 3 n'implique cependant pas que les agrégats considérés soient monolithiques. Il implique seulement que, aux échelles étudiées, la distribution interne de masse soit homogène. La comparaison de la masse volumique apparente des grains avec la masse volumique vraie ($2,65 g/cm^3$ pour une montmorillonite sodique) montre clairement que les agrégats sont poreux. La masse volumique apparente des grains, calculée en supposant que les grains sont sphériques et qu'ils sont en empilement désordonné compact au sein des lits de poudres, est indiquée dans le Tableau VIII-1. Elle n'est autre que $\rho_g/0,6$, où 0,6 est le taux d'occupation de l'espace dans un empilement désordonné compact de sphères dures. Sa valeur est toujours nettement inférieure à $2,65 g/cm^3$.

Les quelques montmorillonites qui pourraient être fractals de masse, au moins sur une partie de l'échelle des longueurs étudiée, sont les montmorillonites $-Cs^+$, $-Fe^{3+}$ et $-NR_{21}^+$. Il est symptomatique de constater que, parmi toutes les montmorillonites étudiées, les trois qui viennent d'être mentionnées sont également celles qui ont la porosité la plus importante, avec la montmorillonite $-La^{3+}$. Nous reviendrons sur ce point par la suite.







* : Densite Apparente Mesuree a l'air

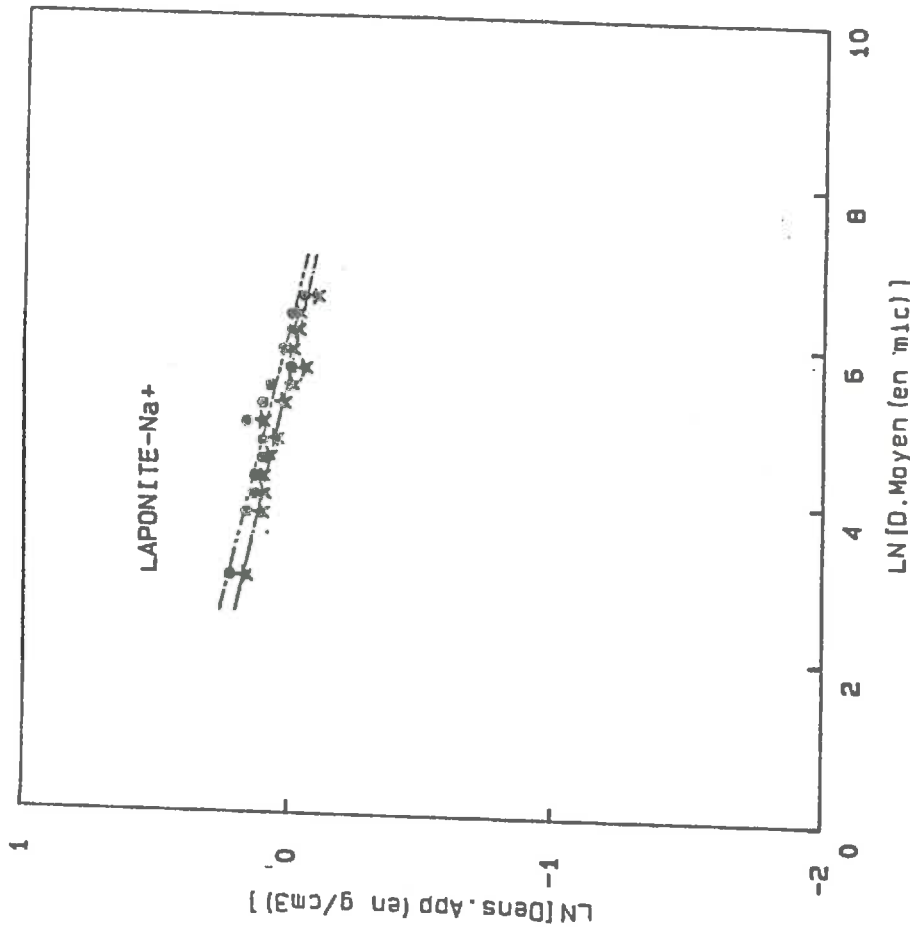
● : Densite Apparente Mesuree sous vide

Pente (air) = .033375 Coef de Correl = .936057

Pente (vide) = 7.800555E-03 Coef de Correl = .5623884

Dim Fract de Masse (air) = 3.033375

Dim Fract de Masse (vide) = 3.007801



* : Densite Apparente Mesuree a l'air

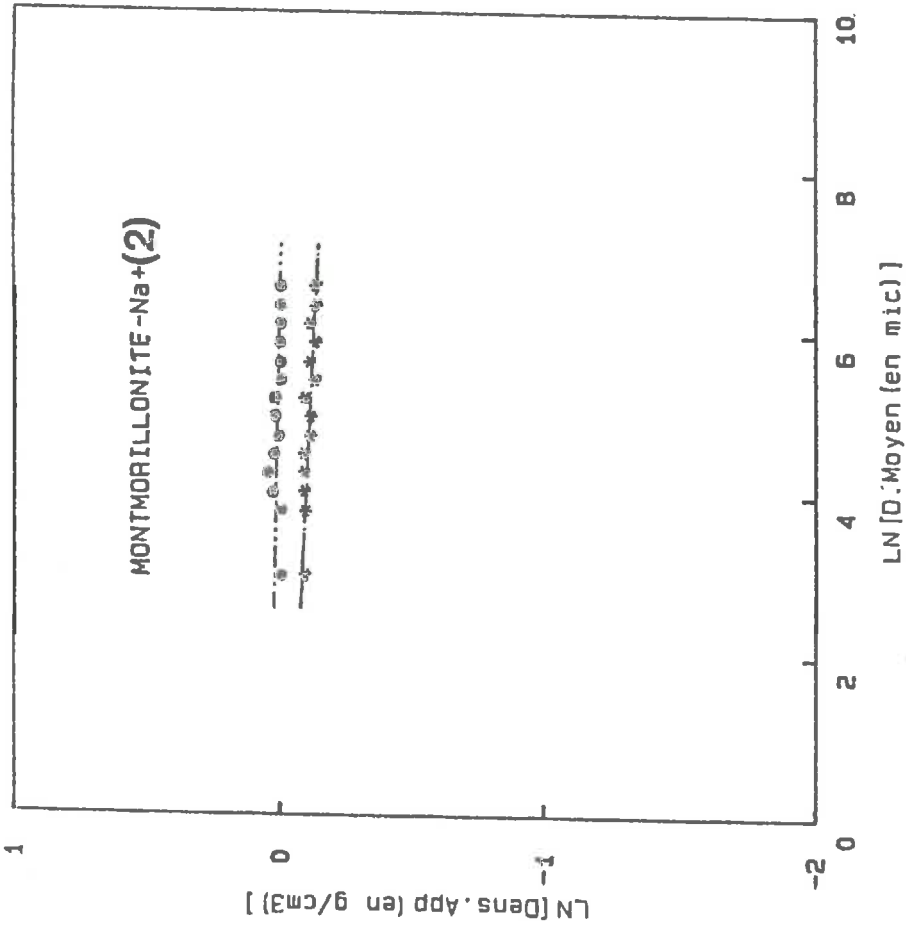
● : Densite Apparente Mesuree sous vide

Pente (air) = -6.484303E-02 Coef de Correl = -.9268749

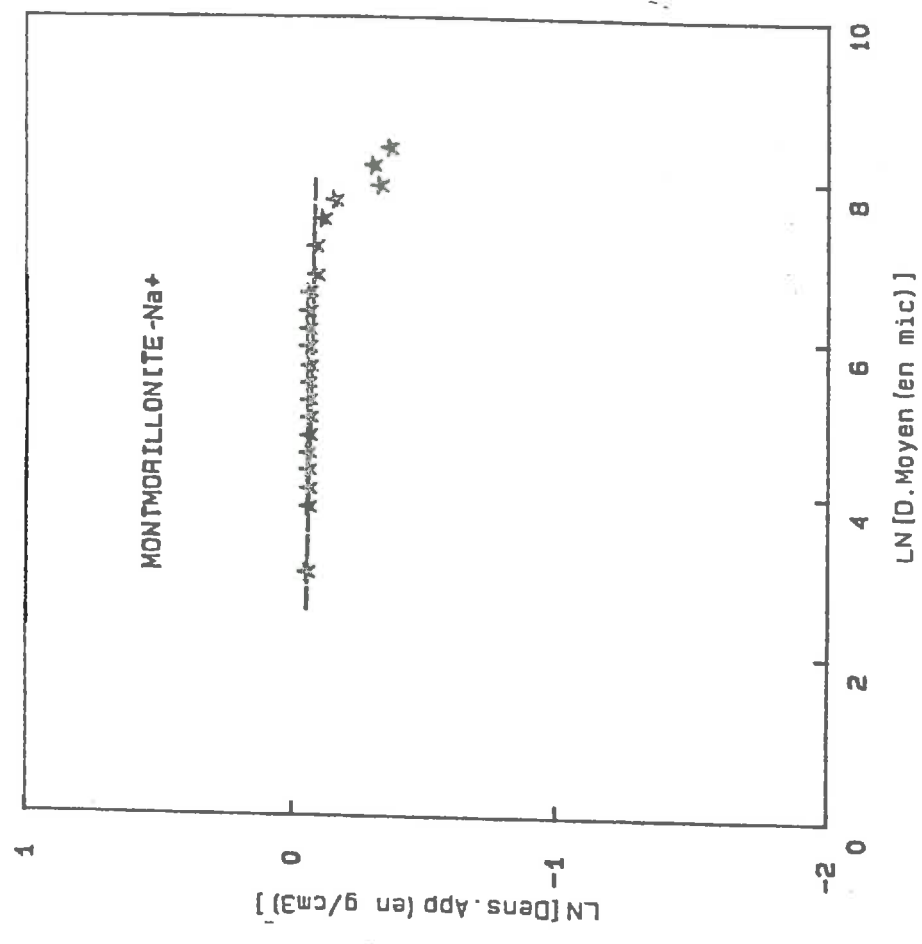
Pente (vide) = -7.052075E-02 Coef de Correl = -.9351254

Dim Fract de Masse (air) = 2.935157

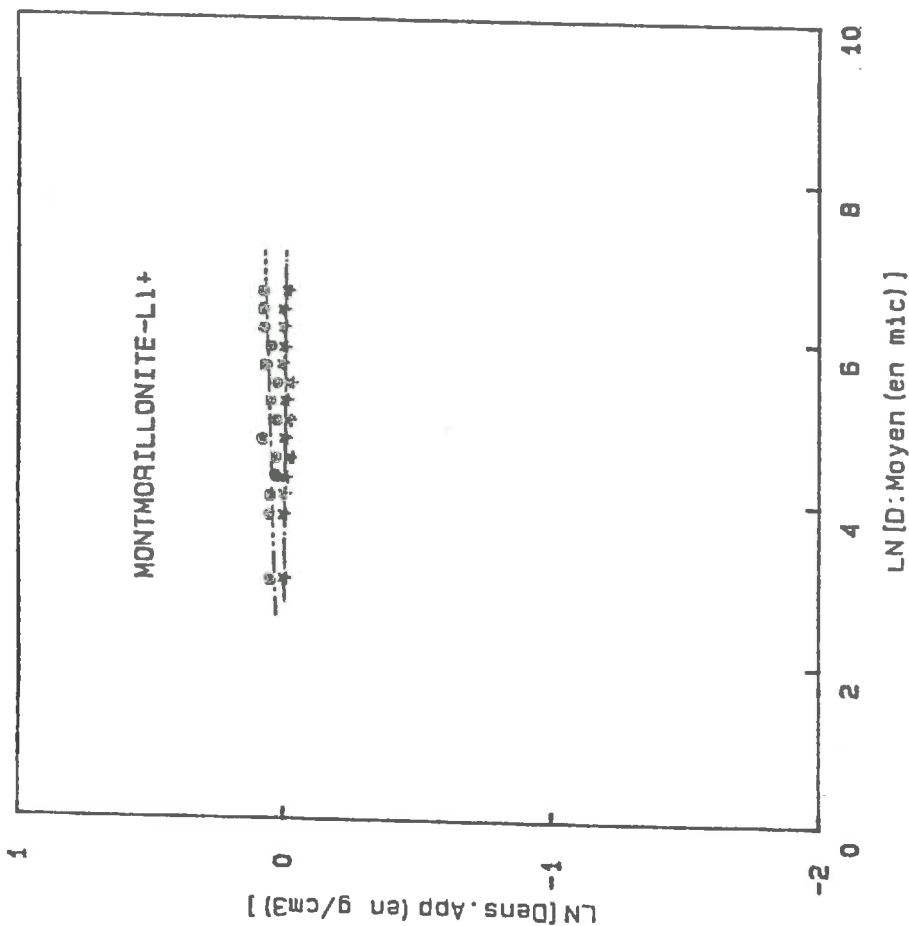
Dim Fract de Masse (vide) = 2.929479



* : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide
 Pente (air) --1.493798E-02 Coef de Correl --.8094196
 Pente (vide) --3.907916E-03 Coef de Correl --.3772417
 Dim Fract de Masse (air) = 2.985063
 Dim Fract de Masse (vide) = 2.994092



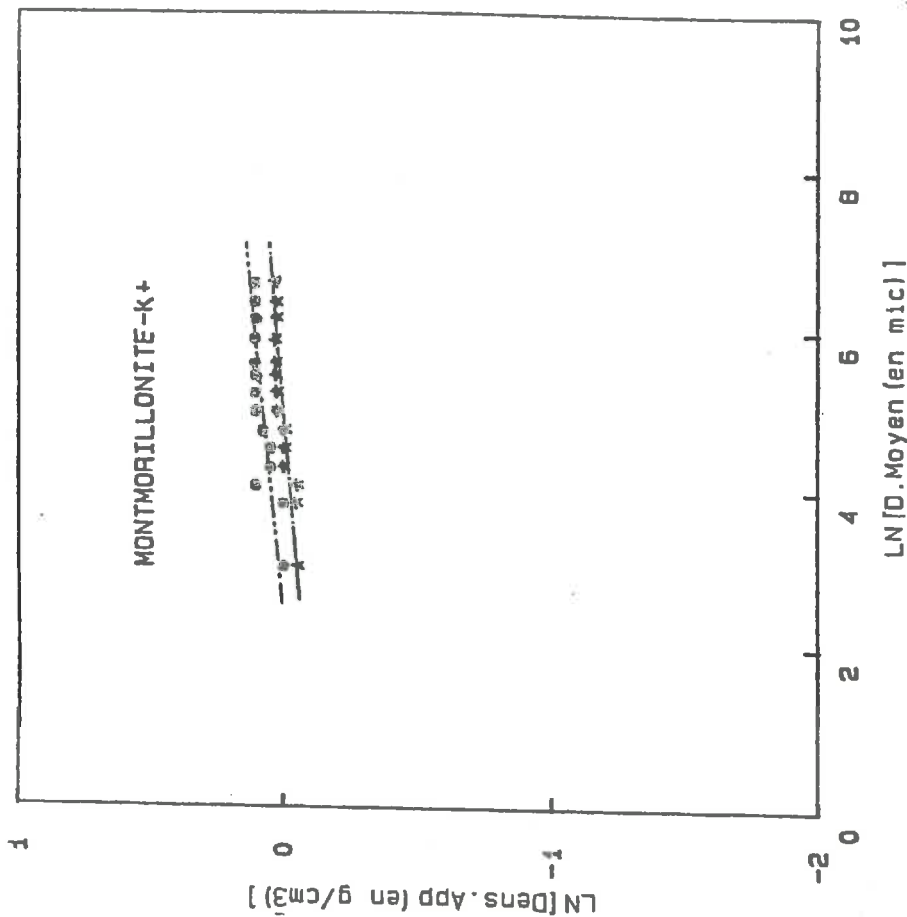
* : Densite Apparente Mesuree a l'air
 Pente (air) --5.337705E-03 Coef de Correl --.5518847
 Dim Fract de Masse (air) = 2.994642



★ : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide

Pente (air) = -1.181356E-03 Coef de Correl = .9998
 Pente (vide) = 9.369302E-03 Coef de Correl = .1663353

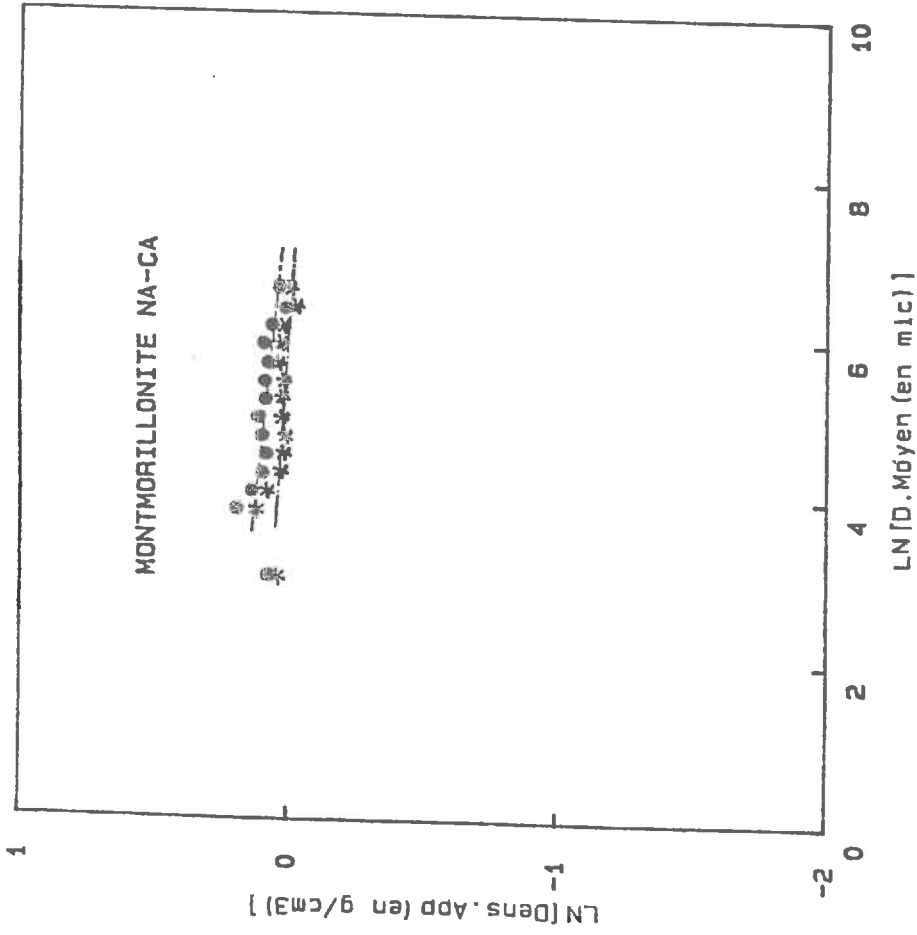
Dim Fract de Masse (air) = 2.998809
 Dim Fract de Masse (vide) = 3.009359



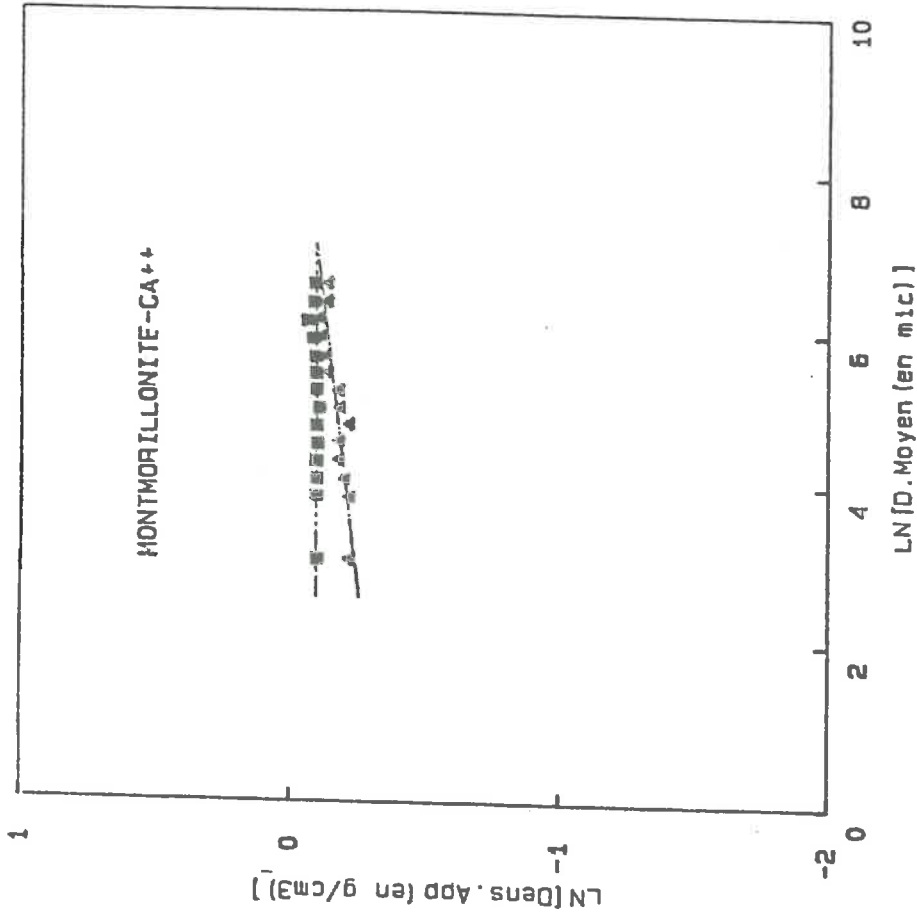
★ : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide

Pente (air) = 2.52844E-02 Coef de Correl = .8621674
 Pente (vide) = 2.98185E-02 Coef de Correl = .7882043

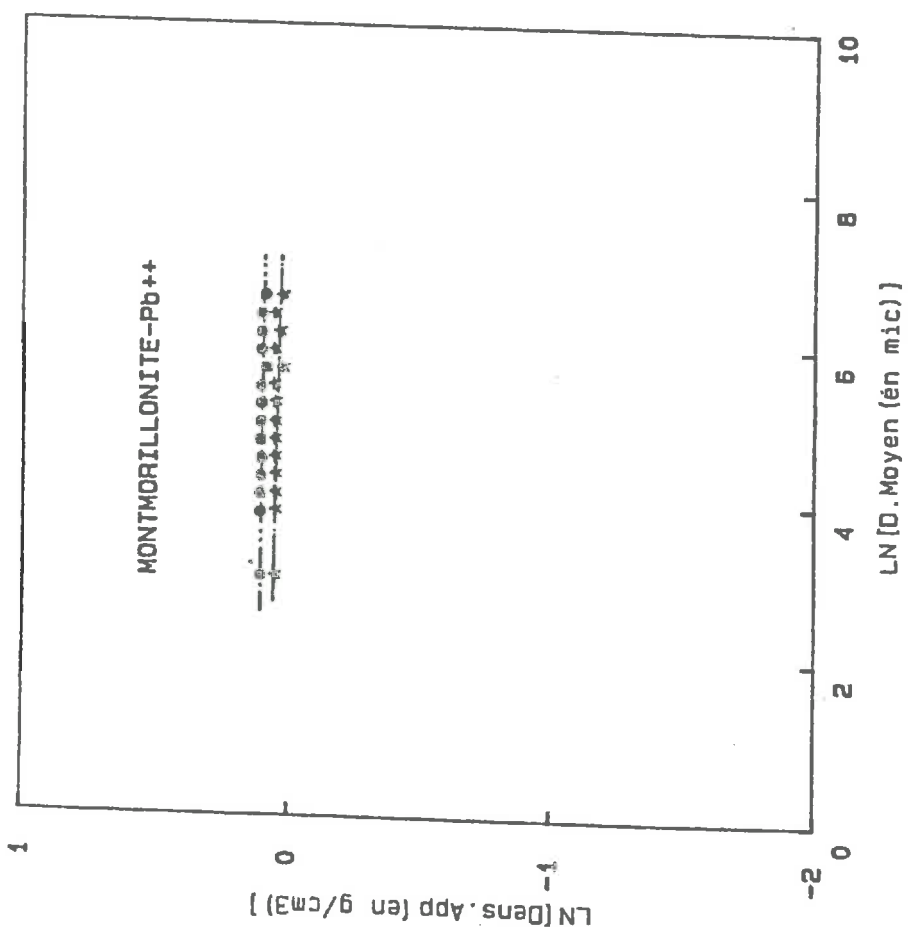
Dim Fract de Masse (air) = 3.025285
 Dim Fract de Masse (vide) = 3.029962



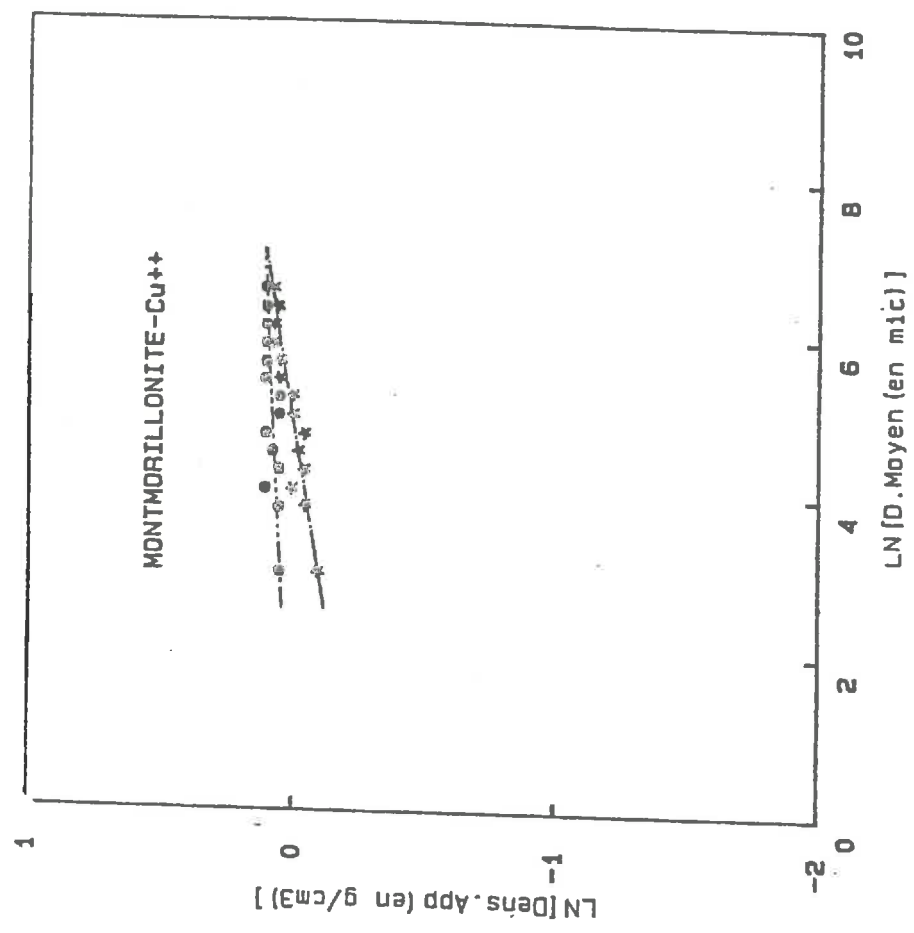
* : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide
 Pente (air) --1.938125E-02 Coef de Correl --.6509839
 Pente (vide) --3.053273E-02 Coef de Correl --.631032
 Dim Fract de Masse (air) = 2.980619
 Dim Fract de Masse (vide) = 2.969467



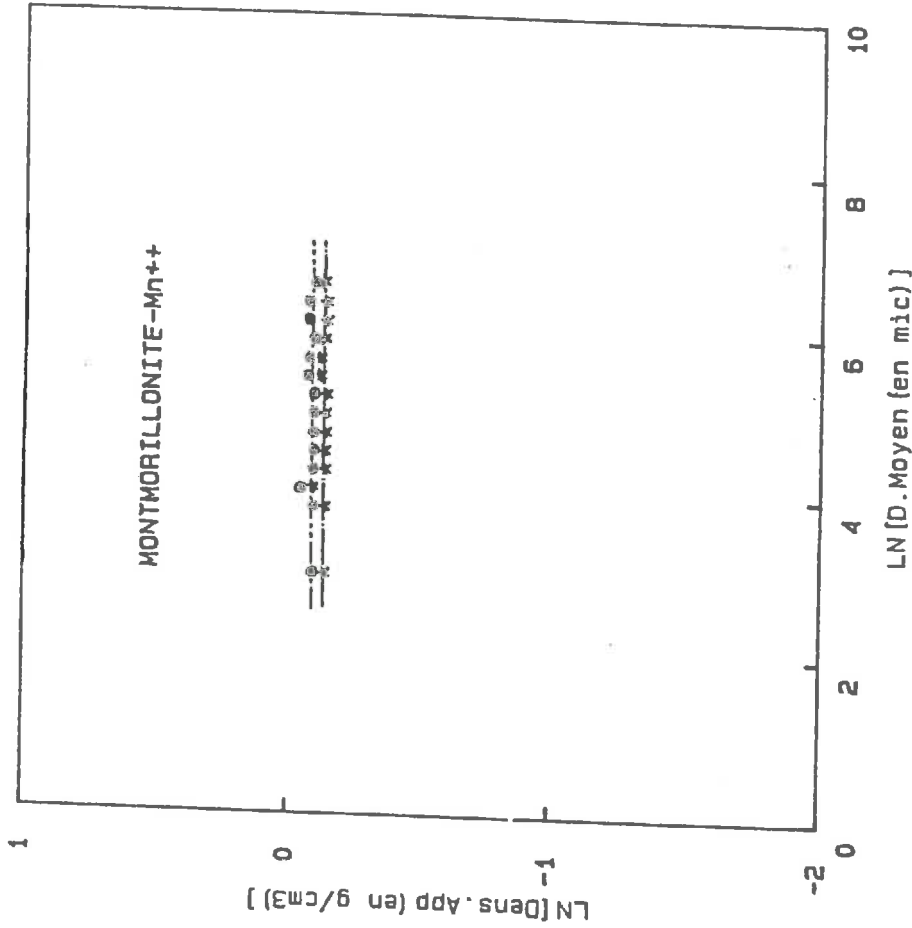
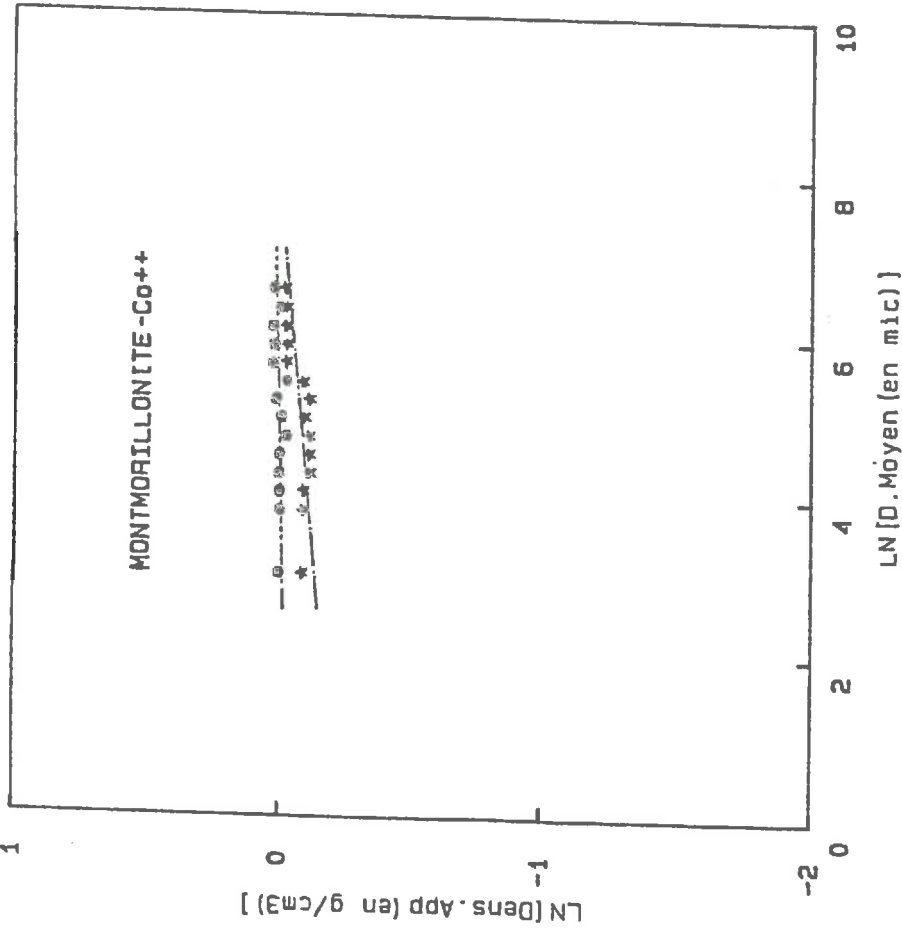
▲ : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ■ : Densite Apparente Mesuree sous vide
 Pente (air) = 3.620586E-02 Coef de Correl = .8337213
 Pente (vide) = 1.755355E-03 Coef de Correl = .9998
 Dim Fract de Masse (air) = 3.035206
 Dim Fract de Masse (vide) = 3.001757

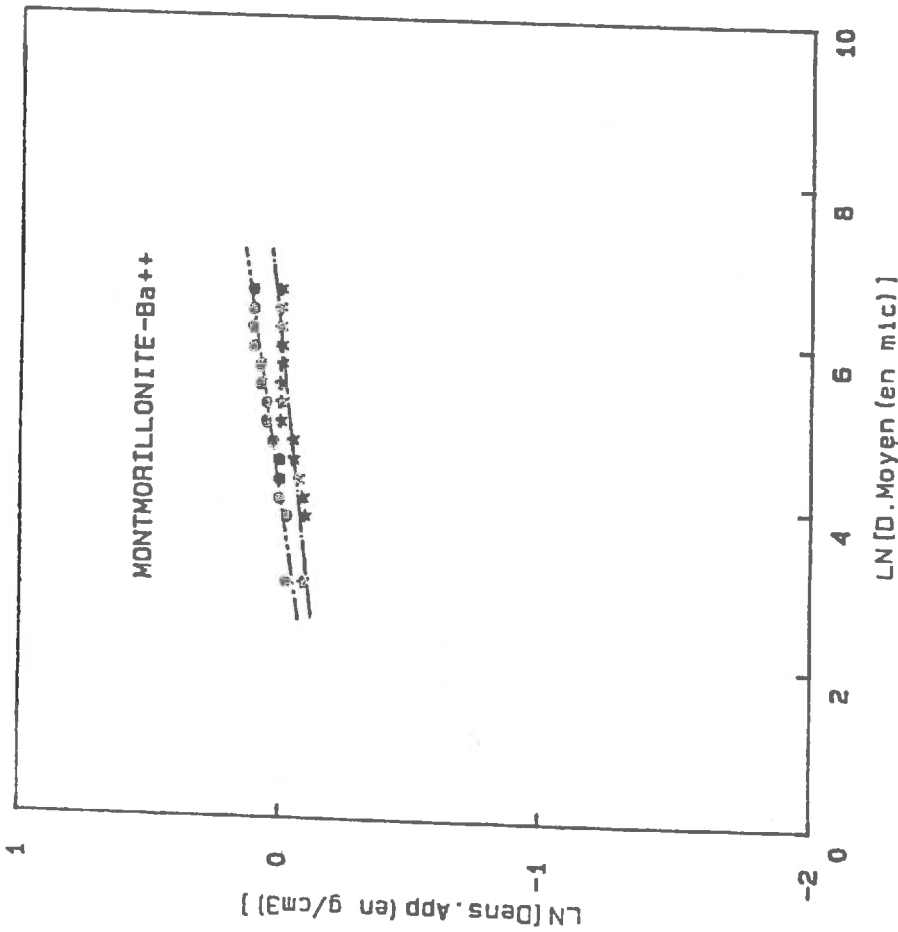


★ : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide
 Pente (air) = -5.555944E-03 Coef de Correl = -.5567391
 Pente (vide) = -2.160633E-03 Coef de Correl = -.3534357
 Dim Fract de Masse (air) = 2.994444
 Dim Fract de Masse (vide) = 2.99784



★ : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide
 Pente (air) = 5.142132E-02 Coef de Correl = .9269321
 Pente (vide) = 1.610085E-02 Coef de Correl = .6362986
 Dim Fract de Masse (air) = 3.051122
 Dim Fract de Masse (vide) = 3.016101





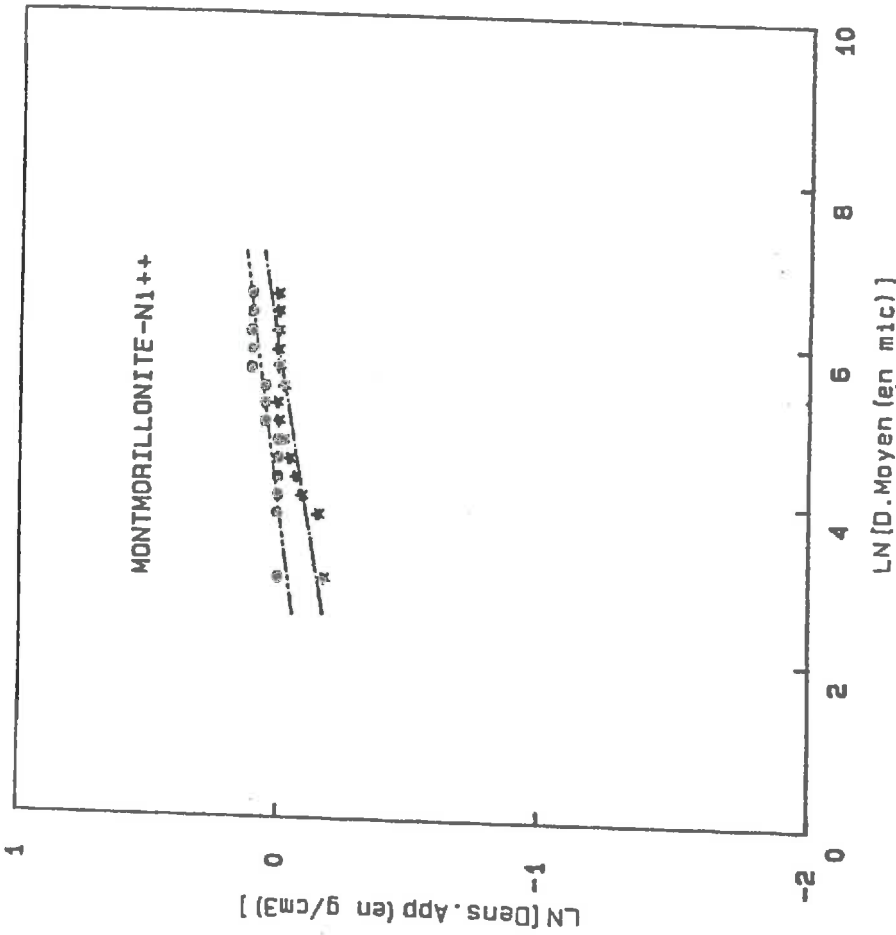
★ : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous Vide

Pente (air) = .0355676 Coef de Correl = .8926175

Pente (vide) = 4.562391E-02 Coef de Correl = .9547273

Dim Fract de Masse (air) = 3.035568

Dim Fract de Masse (vide) = 3.046624



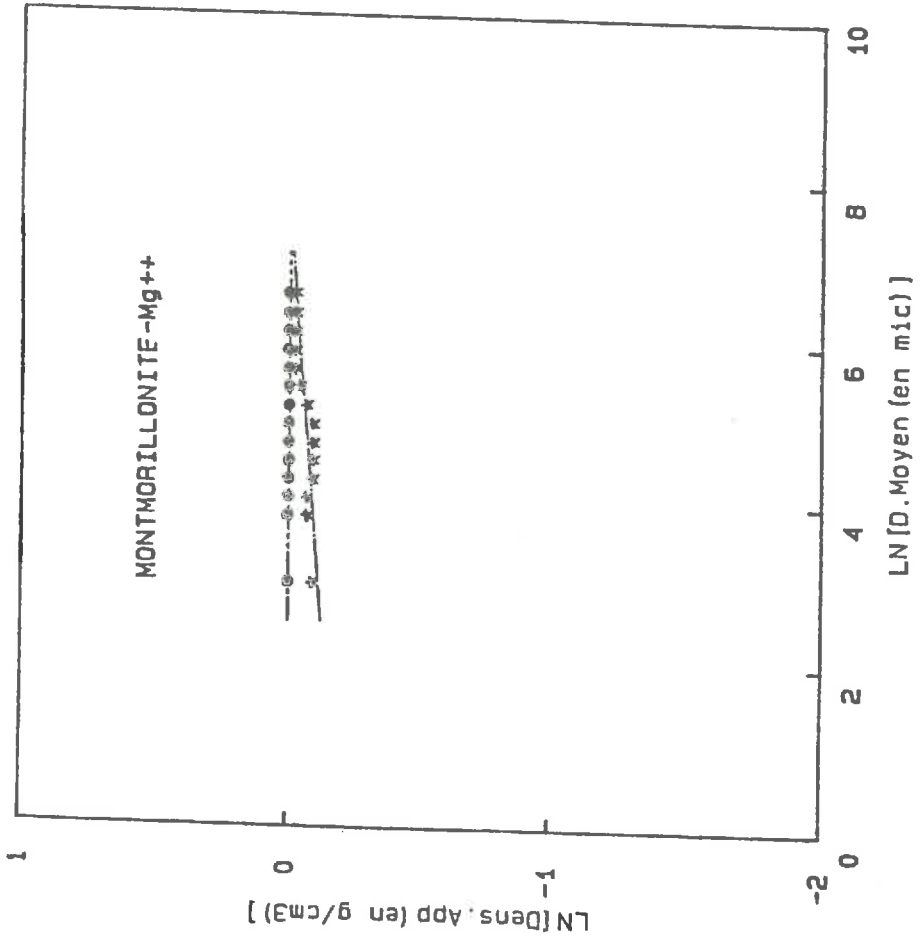
★ : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous Vide

Pente (air) = 5.254612E-02 Coef de Correl = .8787896

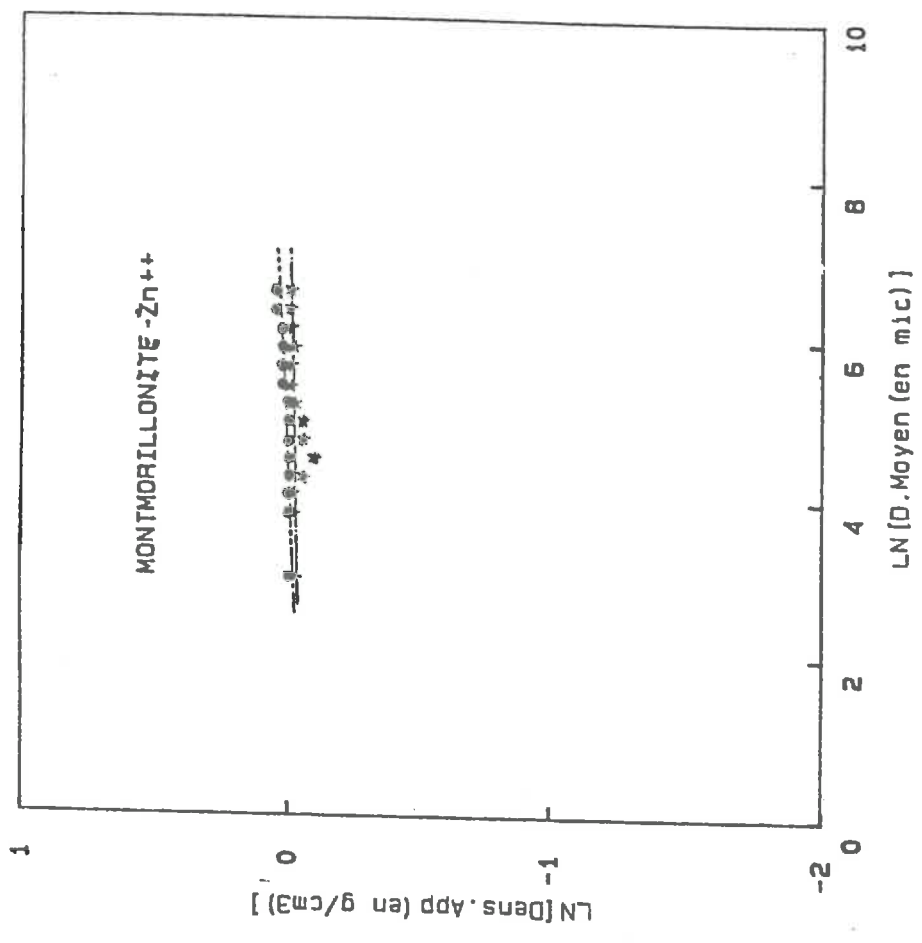
Pente (vide) = 4.193336E-02 Coef de Correl = .9048445

Dim Fract de Masse (air) = 3.052646

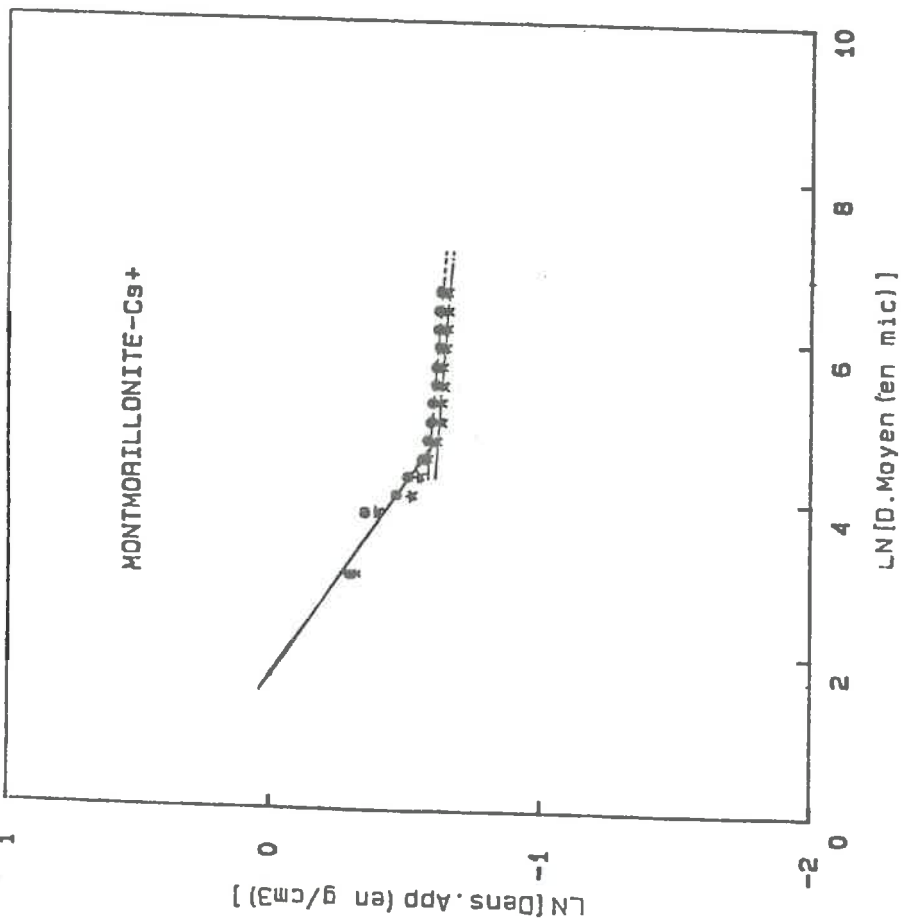
Dim Fract de Masse (vide) = 3.041933



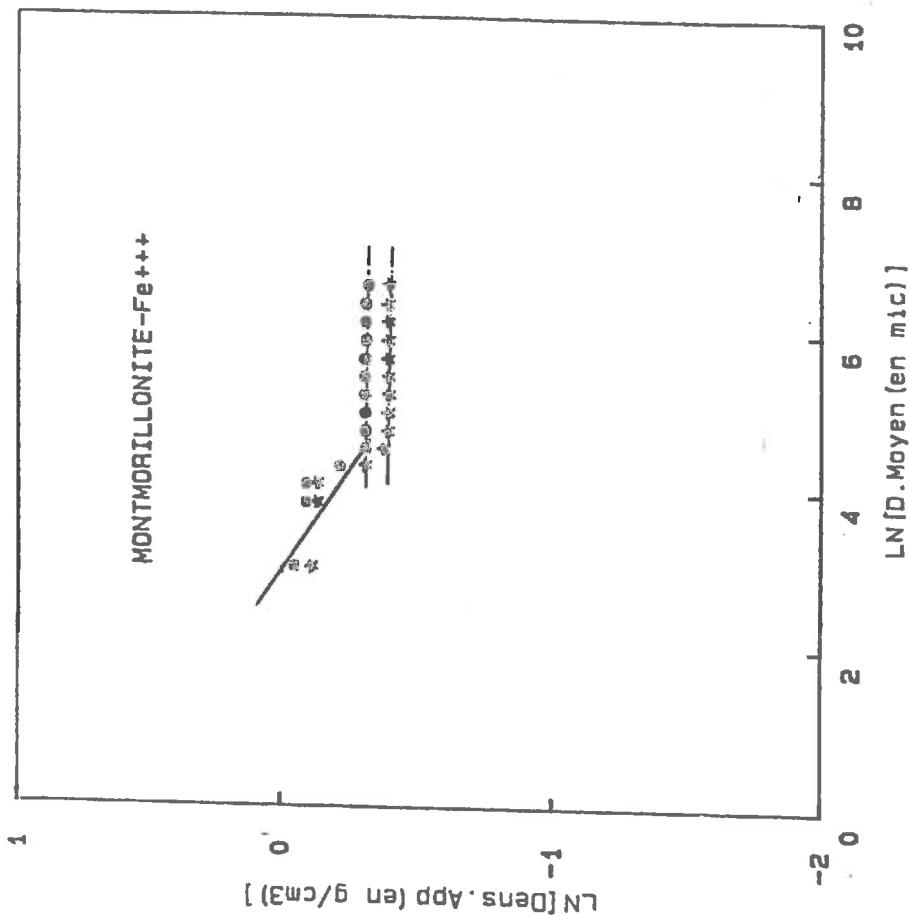
☆ : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide
 Pente (air) = 2.486159E-02 Coef de Correl = .8190215
 Pente (vide) = 0 Coef de Correl = 1
 Dim Fract de Masse (air) = 3.024862
 Dim Fract de Masse (vide) = 3



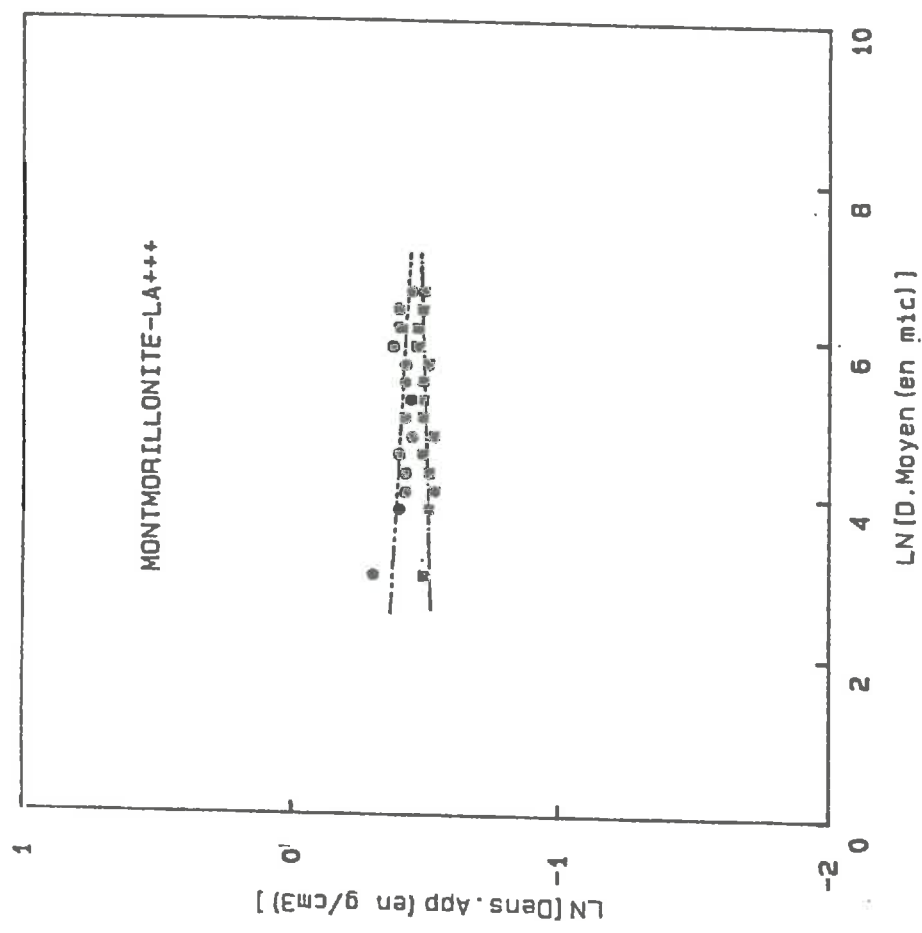
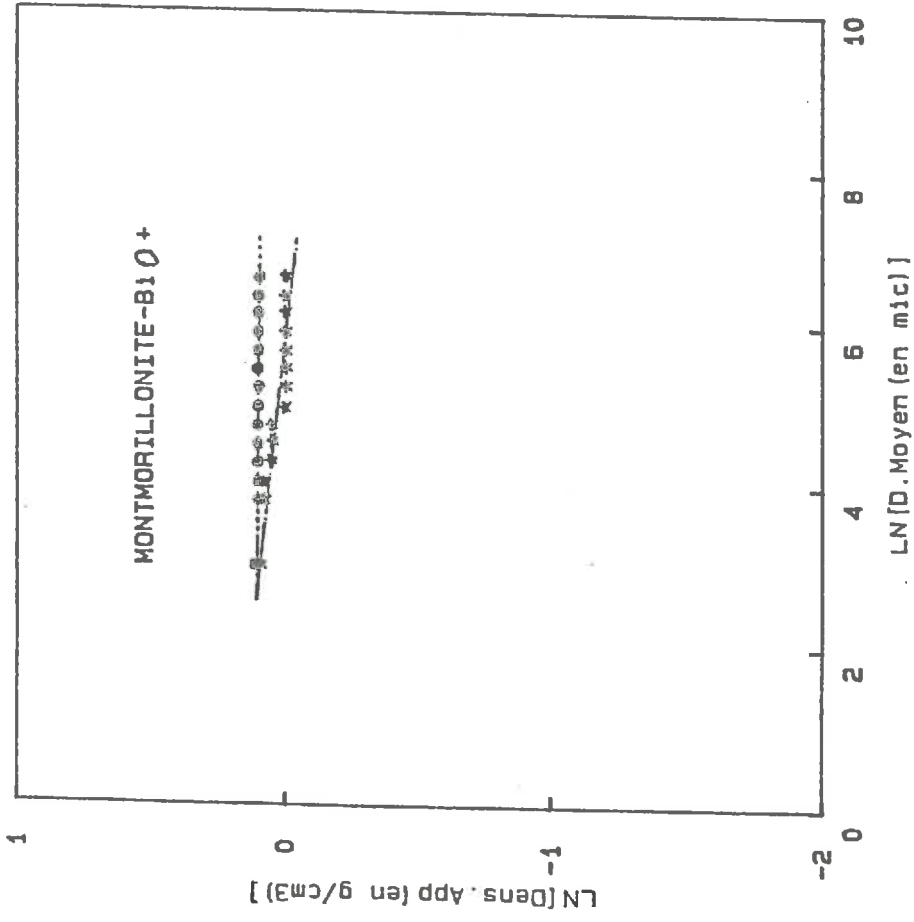
☆ : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide
 Pente (air) = 7.539621E-03 Coef de Correl = .2579571
 Pente (vide) = .0155928 Coef de Correl = .8403661
 Dim Fract de Masse (air) = 3.00754
 Dim Fract de Masse (vide) = 3.015593

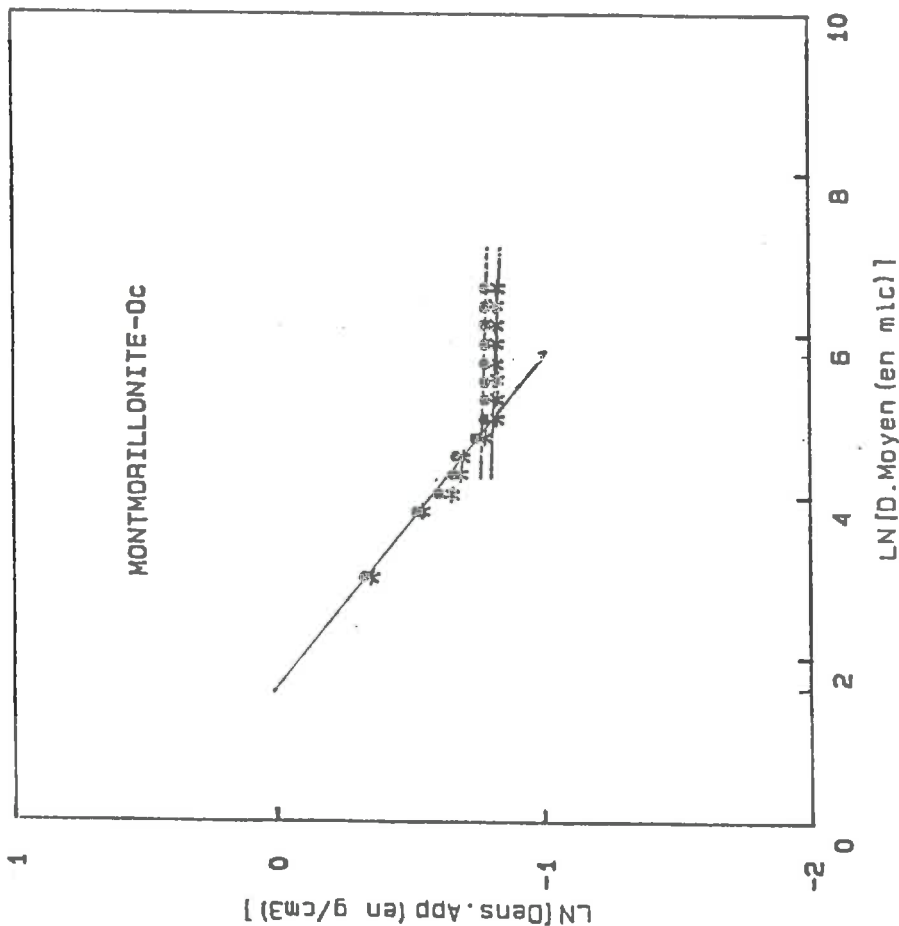


★ : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide
 Pente (air) = -2.195336E-02 Coef de Correl = -.9380719
 Pente (vide) = -2.255494E-02 Coef de Correl = -.9380389
 Dim Fract de Masse (air) = 2.97804
 Dim Fract de Masse (vide) = 2.977445

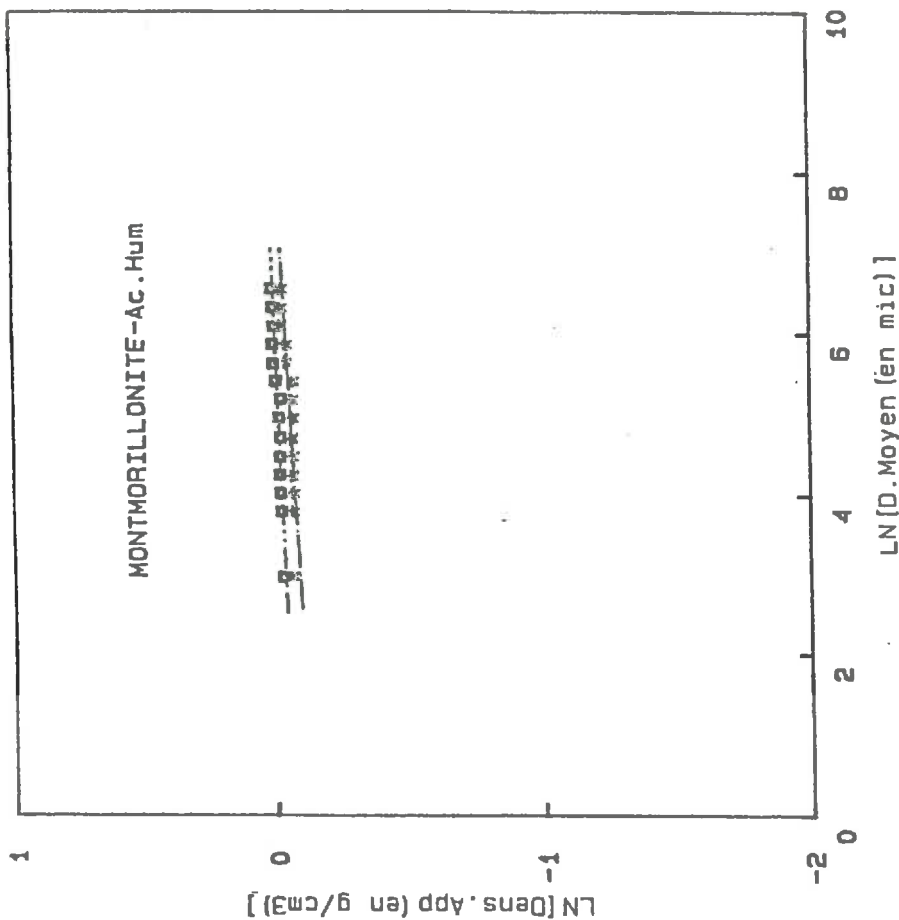


★ : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide
 Pente (air) = -3.872782E-03 Coef de Correl = -.5209465
 Pente (vide) = -2.578241E-03 Coef de Correl = -.524044
 Dim Fract de Masse (air) = 2.996027
 Dim Fract de Masse (vide) = 2.997422





* : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide
 Pente (air) = -1.290861E-02 Coef de Correl = -.5497741
 Pente (vide) = -1.007314E-02 Coef de Correl = -.5499773
 Dim Fract de Masse (air) = 2.987091
 Dim Fract de Masse (vide) = 2.989927



* : Densite Apparente Mesuree a l'air
 ● : Densite Apparente Mesuree sous vide
 Pente (air) = 1.621653E-02 Coef de Correl = .8074361
 Pente (vide) = 1.119493E-02 Coef de Correl = .8454306
 Dim Fract de Masse (air) = 3.016217
 Dim Fract de Masse (vide) = 3.011195

IX - MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE ET DE LA DIMENSION FRACTALE DE SURFACE

IX-1 - Méthode de mesure

La méthode de mesure de S_0 est extrêmement classique puisqu'elle repose sur l'application de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) aux isothermes d'adsorption d'azote à 77 K. Les conditions standard de dégazage des échantillons, préalablement à l'adsorption, sont les suivantes :

- température : 200°C.
- durée : 15 h.
- vide : dynamique, sous $\sim 10^{-7}$ torr, environ.

L'adsorption s'effectue dans un appareil CARLO ERBA "SORPTOMATIC". Dans la plupart des cas, nous nous sommes limités, pour des raisons de temps, à la mesure des isothermes d'adsorption, sans faire l'isotherme de désorption. L'isotherme d'adsorption est normalement obtenue à l'aide d'une quarantaine de mesures, dont une dizaine environ est située dans la gamme des pressions relatives utilisées pour le calcul B.E.T. de la monocouche (N_m) : $0.05 \lesssim P/P_0 \lesssim 0.35$. L'appareil permet le contrôle du volume de gaz introduit dans la cellule de mesure pour la passage d'un point de l'isotherme au point suivant, et le contrôle du temps d'équilibrage de la phase gazeuse avec la phase adsorbée.

IX-2 - Résultats

Le premier résultat - très spectaculaire - que nous avons obtenu est représenté sur la Figure IX-1. Il concerne la montmorillonite -Na. L'évolution de la surface spécifique avec la taille des grains est considérable et la loi d'évolution est bien une loi de puissance, entre ~ 20 et ~ 4000 microns. La pente du graphique Ln-Ln correspond, sur la base de l'équation VI-15, à une dimension fractale de surface, D_s , de 2.42, compte tenu de la dimension fractale de masse, D_m , égale à 3.

Bien qu'il soit parfaitement cohérent avec une description fractale des agrégats argileux, ce résultat n'en est pas moins en contradiction avec l'idée communément répandue que la surface spécifique des montmorillonites n'est pas dépendante de la taille des grains

"macroscopiques" sur lesquels la mesure est effectuée. Seul compterait la taille des particules "microscopiques" dont le grain est formé. Nous avons donc effectué quelques mesures complémentaires, de manière à débusquer des artefacts éventuels. Deux artefacts nous semblaient possibles :

(i) L'évolution de S_0 avec R aurait pu résulter de la présence d'eau résiduelle dans le coeur des grains. Lors de l'adsorption d'azote à 77 K, cette eau - éventuellement transformée en glace - aurait colmaté certains pores, rendant le coeur du grain plus compact et diminuant de ce fait sa contribution à la surface spécifique du grain. Même dans le cas d'agrégats très ouverts tels que ceux de la Figure VI-3, ceci pourrait conduire à une

diminution de S_0 lorsque R augmente.

Pour tester cette hypothèse, nous avons soumis les échantillons de montmorillonite-Na à une déshydratation plus poussée en les dégazant à 200, puis à 250°C. Le résultat fut concluant : malgré l'augmentation sensible de la perte en eau, qui passe de 9% environ lors d'un dégazage à 120°C à 14% environ lors d'un dégazage à 250°C, les surfaces spécifiques n'augmentent que très légèrement (15% d'augmentation pour la fraction de 4,5 mm, et 5% d'augmentation pour la fraction de 20 microns), tout comme la dimension fractale. D_s passe de 2,42 à 2,47 (200°C), puis à 2,52 (250°C) (Figure IX-2). On peut donc conclure que le caractère fractal de la surface accessible à l'azote des agrégats de montmorillonite-Na n'est pas un artifice dû à la présence d'eau résiduelle.

Un argument supplémentaire pour écarter l'hypothèse de l'artefact dû à la présence d'eau résiduelle est l'absence d'évolution systématique de la perte pondérale en eau avec le diamètre des grains. Si un gradient de teneur en eau est présent au sein des grains, par suite de conditions de déshydratation insuffisantes, on peut en effet s'attendre à une perte en eau d'autant moins importante, relativement à la taille des grains, que les grains sont gros. Ce n'est pas le cas (Figure IX-3).

(ii) Le second phénomène qui aurait pu entraîner un comportement apparent de type fractal de surface est une *limitation diffusionnelle*. En effet, si la diffusion de l'azote au sein des grains d'argile est trop lente pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint dans le temps imparti à la mise en équilibre, il en résultera une sous-estimation systématique des quantités adsorbées d'autant plus importante que les grains seront gros. Cette sous-estimation entraînera à son tour des valeurs trop faibles de la surface spécifique.

Dans l'appareil que nous avons utilisé, le temps de mise à l'équilibre est soit un paramètre fixe, imposé avant la mesure, soit un paramètre variable, déterminé automatiquement à chaque introduction de gaz sur la base de la dérivée de la pression (l'équilibre est atteint lorsque $dP/dt = 0$, à la précision des jauges près). Pour tester l'hypothèse de la limitation diffusionnelle, nous avons imposé, pour chaque point de l'isotherme, un temps d'équilibre environ 10 fois plus long que lors des premières mesures. L'expérience a été effectuée sur la fraction granulométrique la plus grosse (4,5 mm). Aucune variation de surface spécifique significative n'en a résulté. L'hypothèse d'un artefact diffusionnel peut donc elle aussi être écartée.

Enfin, pour compléter ces vérifications, nous avons examiné l'aspect énergétique du phénomène d'adsorption. Dans la mesure où l'évolution texturale révélée par les résultats de la Figure IX-1 traduit bien la géométrie fractale de la surface des agrégats argileux à l'échelle des objets mesurés (entre 20 et 4500 microns), on doit logiquement s'attendre à une invariance des paramètres énergétiques de l'adsorption à l'échelle moléculaire. C'est ce que nous avons vérifié en examinant les variations du

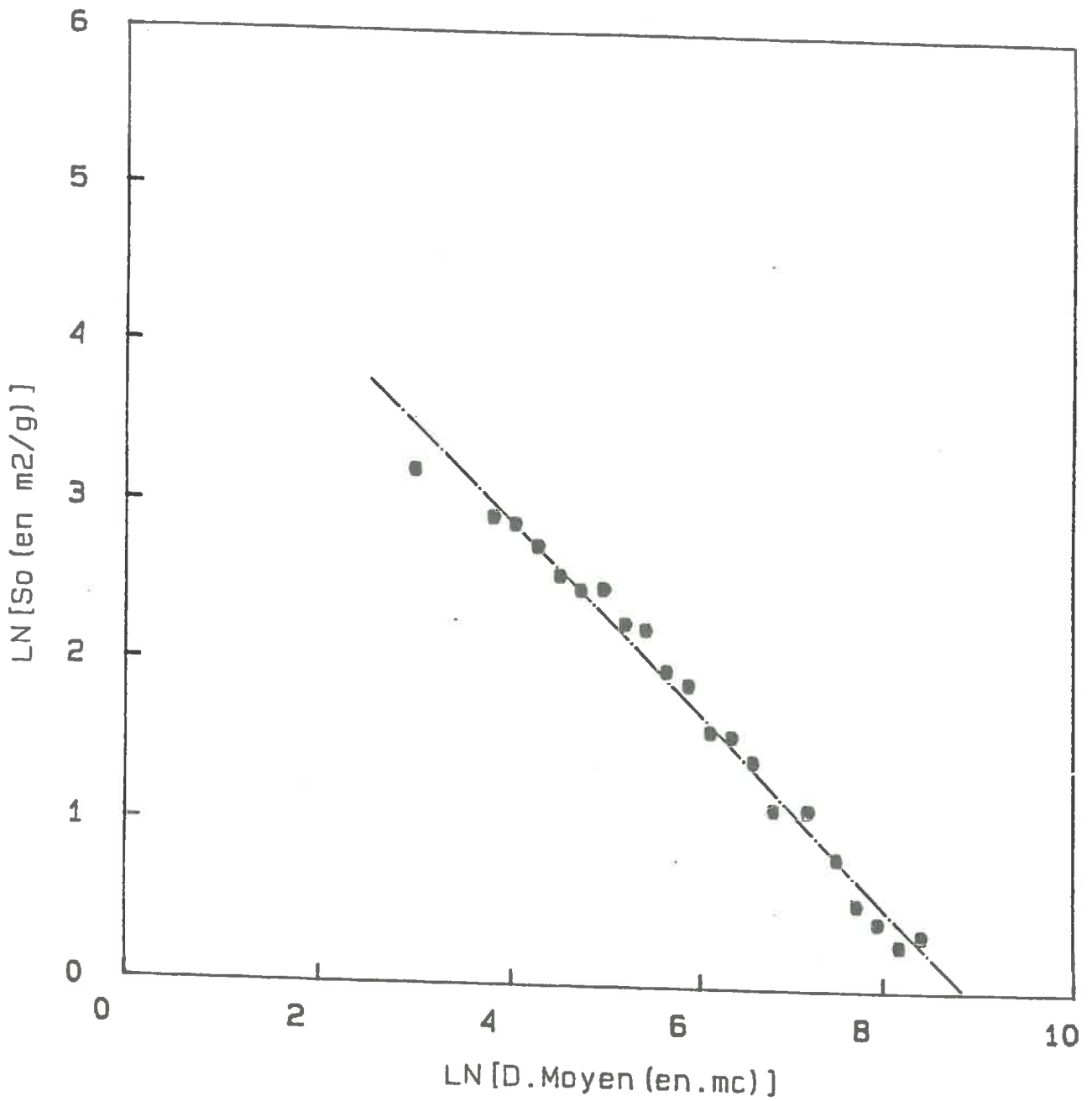


Fig IX-1 : MONTMORILLONITE-Na⁺
Temperature de degasse est de 120 Degres C
Pente de la droite est de -0.594973
Coefficient de correlation est de -0.9926243
Dimension Fractale de Surface est de 2.405027

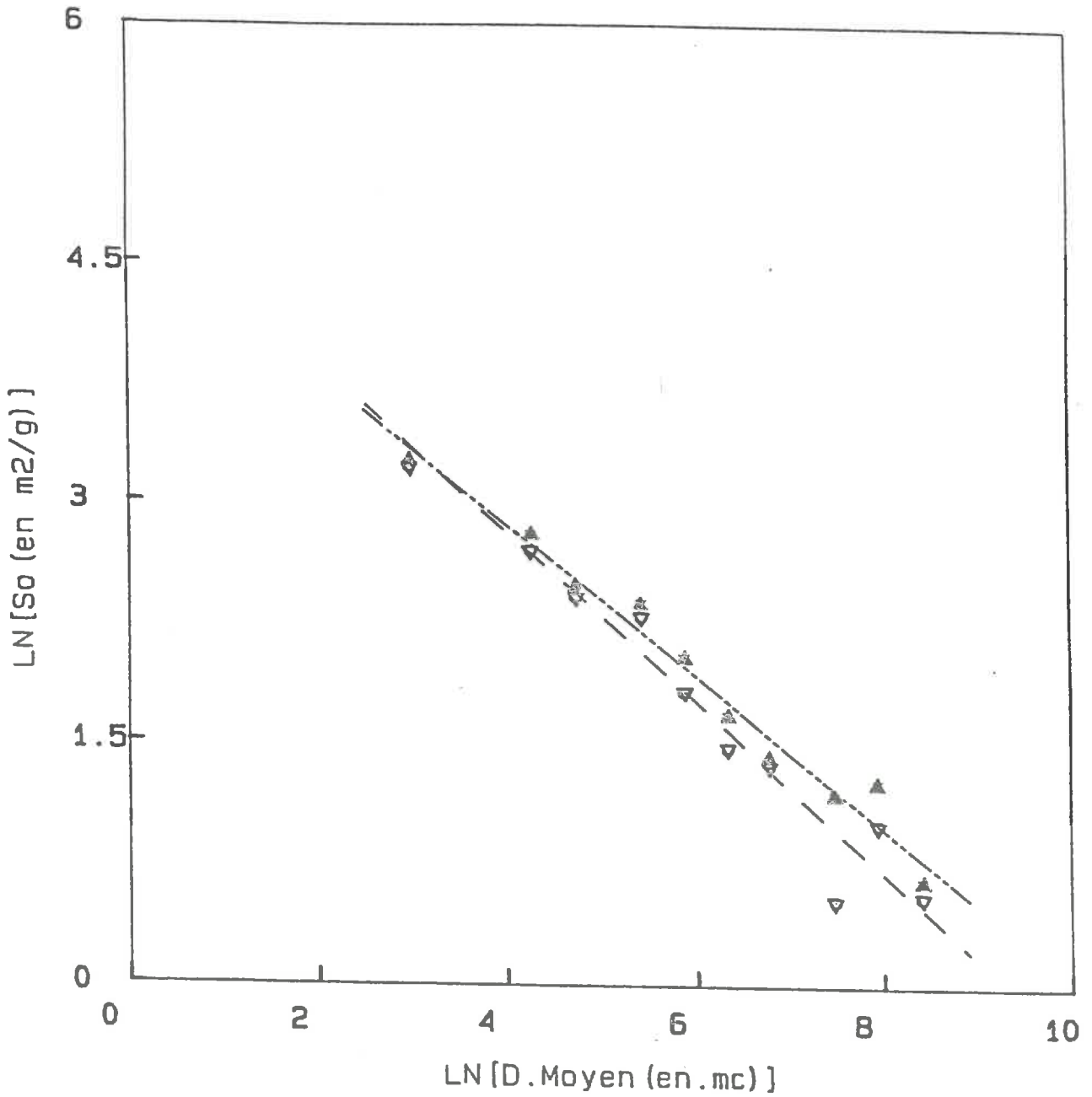


Fig IX-2 :

MONTMORILLONITE-NA+

▽ : 1ere temperature de degasage est de 200 Degres C

▲ : 2eme temperature de degasage est de 250 Degres C

Pente (1) ---.5299207

Pente (2) ---.4710334

Coef de correl (1) ---.9761859

Coef de correl (2) ---.9860122

Dim Frac de Surf (1) = 2.47008

Dim Frac de Surf (2) = 2.528967

paramètre c de l'équation B.E.T., qui traduit, à des constantes cinétiques d'évaporation et de condensation près, la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche moléculaire en contact avec la surface (E_1) et l'énergie de liquéfaction (E_L) de l'absorbat :

$$c \approx \exp(E_1 - E_L)/RT \quad (\text{IX-1})$$

Les résultats (Figure IX-4) montrent que, en passant d'une fraction granulométrique à l'autre, c ne suit pas de tendance statistiquement significative.

Les vérifications concernant l'influence de la température de dégazage et l'absence d'évolution systématique du paramètre c ont été refaites pour d'autres échantillons, notamment une montmorillonite mixte sodocalcique (caractérisée ci-après). L'absence d'évolution de la perte en eau avec la taille des grains a été vérifiée sur tous les échantillons. Les conclusions sont les mêmes que pour la montmorillonite-Na.

Même si les conditions de déshydratation influencent le détail des résultats, on peut donc affirmer que l'évolution de la surface spécifique des agrégats de montmorillonite avec la taille des agrégats traduit bien la géométrie fractale de la surface accessible à un gaz peu polaire tel que l'azote, au sein de ces agrégats.

Décrivons maintenant brièvement l'ensemble des résultats rassemblés sous forme graphique en fin de ce chapitre, et sous forme de tableau (IX-1) ci-après. Les pertes en eau de tous les échantillons sont également représentées sous forme graphique en fin de chapitre. Les dimensions fractales de surface du Tableau IX-1 ont toutes été calculées à partir de l'expression VI-12, en admettant que $D_m = 3$, sur la base des résultats exposés dans le Chapitre VIII (pour les montmorillonites $-Cs^+$, $-NC_{21}^+$, et Fe^{3+} , cette valeur n'est valable qu'entre ~ 120 et ~ 4.500 microns).

On distingue clairement deux grands groupes de matériaux :

- d'une part, les argiles fibreuses, le kaolin, l'illite et la laponite, qui sont tous caractérisés par une dimension fractale de surface égale à 3.
- d'autre part l'hectorite -Na et la très grande majorité des montmorillonites, qui sont caractérisés par des dimensions fractales de surface inférieures à 3, à l'exception des montmorillonite $-Cs$, $-NC_{21}$, La, et Fe pour lesquelles $D_s = 3$.

IX-3 - Discussion

Comme dans le chapitre précédent, nous nous limiterons ici à un commentaire direct des résultats, reportant une interprétation plus approfondie au Chapitre XI.

Le premier résultat notable est le fait que D_s soit égal à 3 pour tous les matériaux dont les unités morphologiques primaires sont des fibres, des plaquettes (kaolin), et des feuillets épais peu souples (illite). Ce résultat, ajouté au fait que $D_m = 3$ pour ces mêmes matériaux, ne fait que

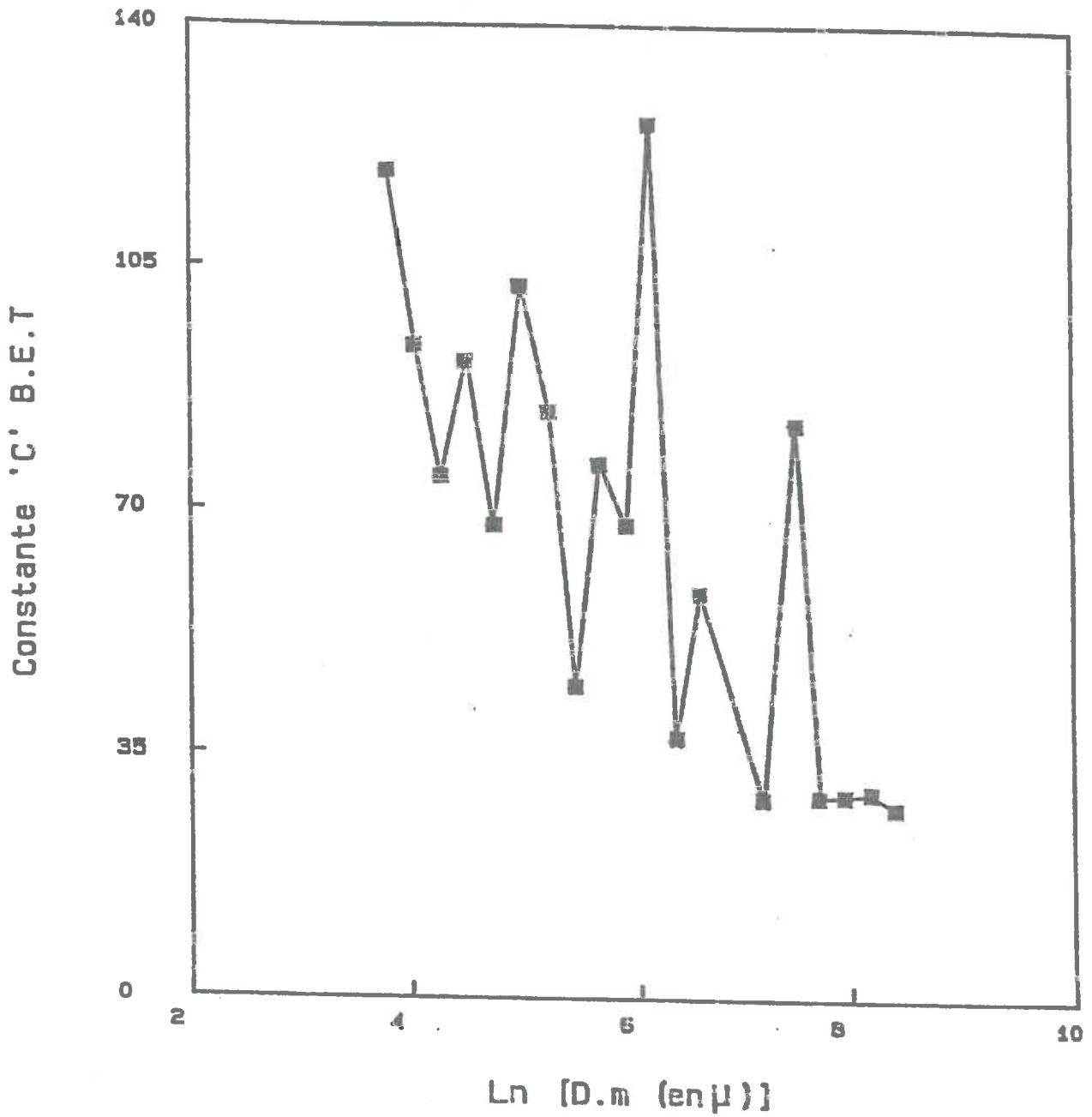


Fig IX-4 : Evolution du paramètre C de l'équation de B.E.T en fonction de la taille moyenne des grains de la Montmorillonite-Na dégazée à 120 Degrés.

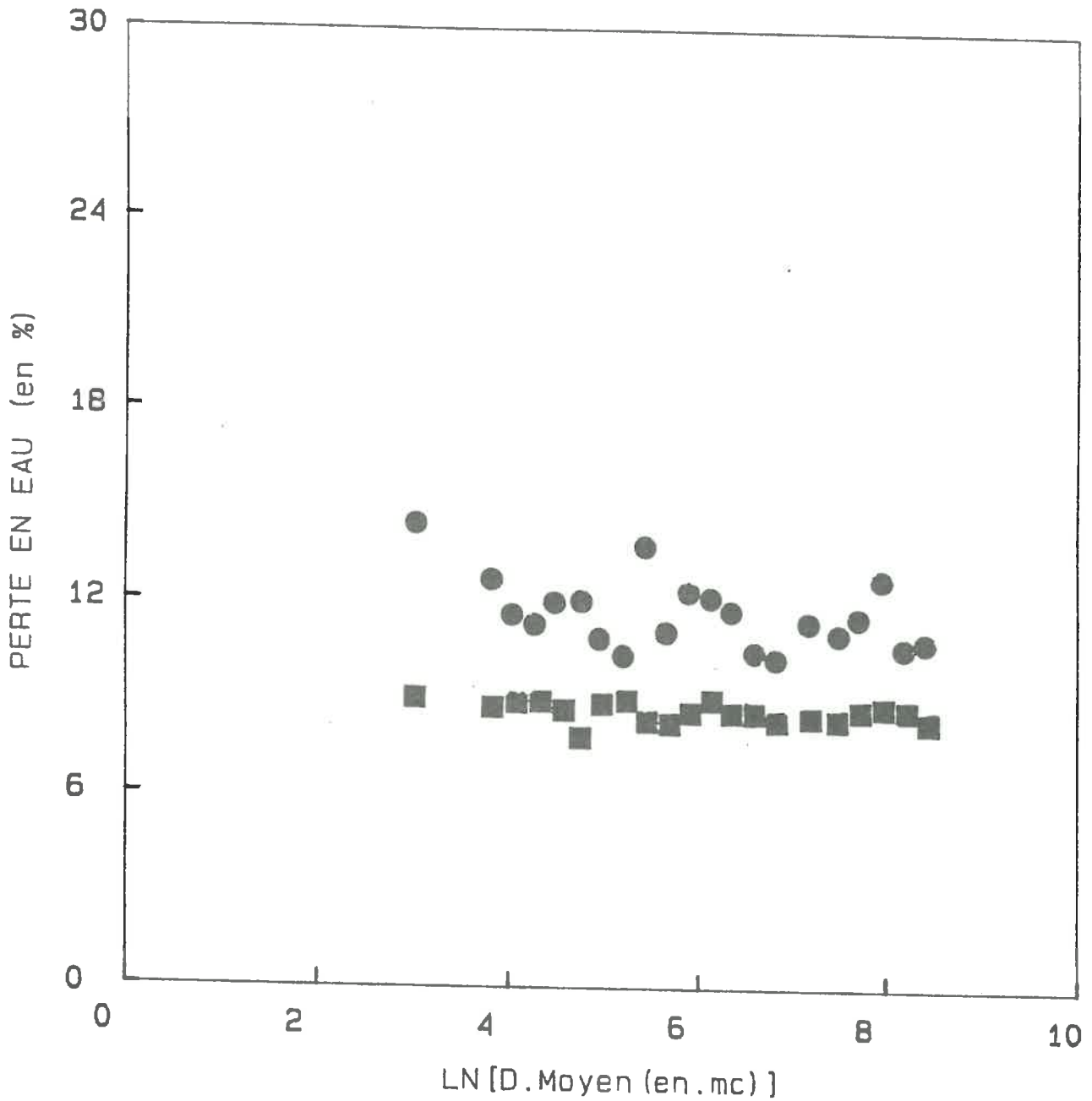


Fig IX-3 :

MONTMORILLONITE-Na+

Temperature de Degasage est de 120 Degres C

■ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

TABLEAU IX-1

Dimension Fractale de Surface accessible à l'azote, pour les grains de Montmorillonite.

ECHANTILLONS	Ds
Montmorillonite-Na(1)	2.47
Montmorillonite-Li	2.76
Montmorillonite-K	2.70
Montmorillonite-Cs	3.00
Montmorillonite-BiO	2.60
Montmorillonite-Mg	2.90
Montmorillonite-Cu	2.90
Montmorillonite-Mn	2.88
Montmorillonite-Pb	2.89
Montmorillonite-Co	2.78
Montmorillonite-Ca	2.86
Montmorillonite-Ba	2.84
Montmorillonite-Zn	2.81
Montmorillonite-Ni	2.83
Montmorillonite-Fe	3.00
Montmorillonite-La	3.00
Montmorillonite-Na.Ca	2.84
Montmorillonite-Ah	2.53
Montmorillonite-NC21	3.00
Montmorillonite-Na(2)	2.81

conforter l'hypothèse que les agrégats d'illite, de kaolin, de sépiolite et d'attapulгите ne sont que des ensembles homogènes et poreux, du type de ceux de la Figure VI-3, dans lesquels les contacts entre unités primaires représentent une aire faible par rapport à l'aire totale de ces unités.

Cette image - tout à fait classique - concilie la taille des particules, telle qu'on peut l'observer en microscopie (TESSIER, 1984) et leur surface spécifique. Par exemple, dans un modèle de parallélipèdes d'épaisseur R et d'extension latérale infinie, qui convient assez bien à la plupart des kaolins et aux illites, la surface spécifique est :

$$S_0 = 2/R_p$$

ou ρ est la masse volumique vraie. Pour une illite de $140 \text{ m}^2/\text{g}$, on calcule une épaisseur de 50 \AA environ, et pour un kaolin de $30 \text{ m}^2/\text{g}$, une épaisseur de 250 \AA environ. Ces deux estimations sont du même ordre de grandeur que ce que la microscopie permet d'estimer. Pour la sépiolite et l'attapulгите, ce type de calcul simple ne peut être effectué, à cause des canaux qui parcourent les fibres.

Le second résultat notable, nettement plus original, est la mise en évidence du caractère fractal de la surface accessible à l'azote des agrégats formés par l'hectorite -Na et la majorité des montmorillonites échangées par divers cations, et, en particulier, des montmorillonites sodiques, calciques et magnésiennes, qui sont les plus importantes dans la nature et les applications.

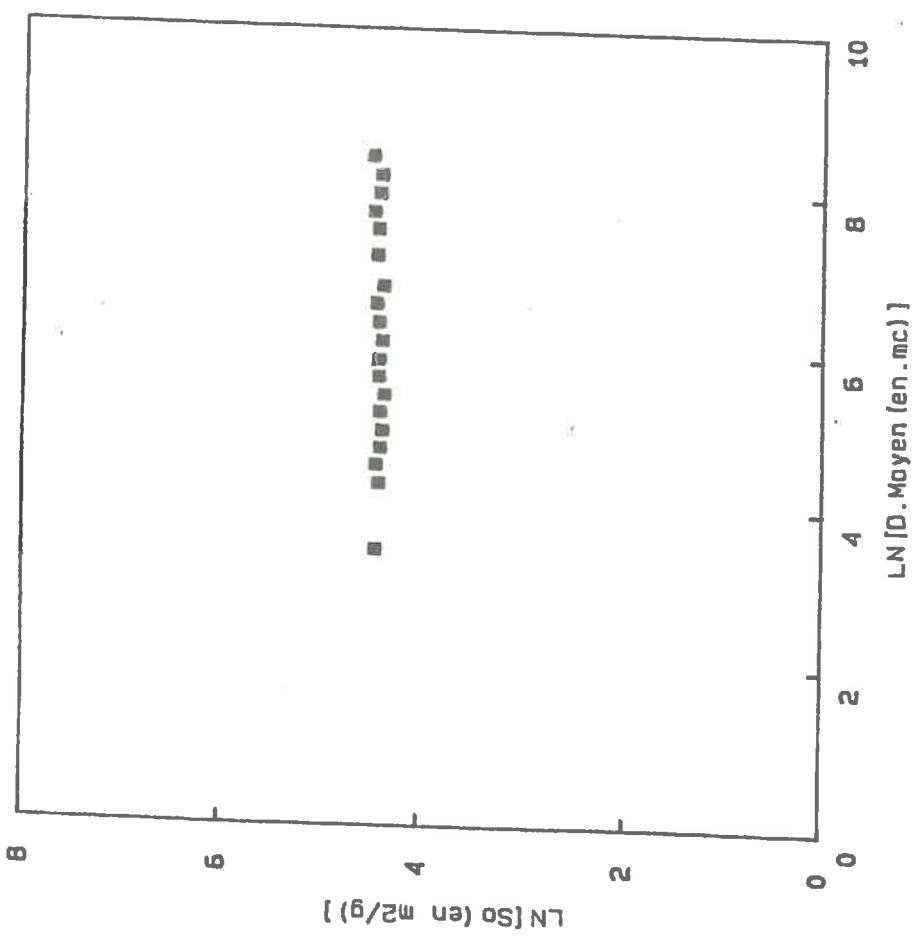
Sur le plan très concret de la caractérisation d'un matériau par sa surface spécifique, ce résultat implique que pour caractériser une poudre de montmorillonite, il importe non seulement de donner sa surface spécifique, mais également sa taille de grains. En d'autres termes, la surface spécifique n'est donc pas une caractéristique intrinsèque d'une montmorillonite donnée. Seul les montmorillonites Cs, -NC₂₁, -Fe, et -La font exception à cet impératif, parmi les échantillons que nous avons étudiés.

Sans aller plus loin dans l'interprétation, pour l'instant, on peut affirmer que le caractère fractal de la surface externe des agrégats de montmorillonites est incompatible avec une texture homogène du type de celle des agrégats de la Figure VI-5. Un agrégat de montmorillonite n'est donc pas, en général (les exceptions ont été mentionnées), un simple château de carte de "particule de base" qui seraient elles-mêmes des empilements d'un nombre variable de feuillets. Ceci implique que - si "particules de base" il y a - elles se recouvrent nécessairement, en occultant une partie de la surface par ce recouvrement.

La laponite sodique, qui est également une smectite, n'obéit pas à cette logique. Sa dimension fractale de surface est égale à 3. La raison en est vraisemblablement la taille extrêmement petite des feuillets de cette argile synthétique et la présence de silice résiduelle, qui contrecarrent la formation d'empilement par association face-face d'unités

lamellaires.

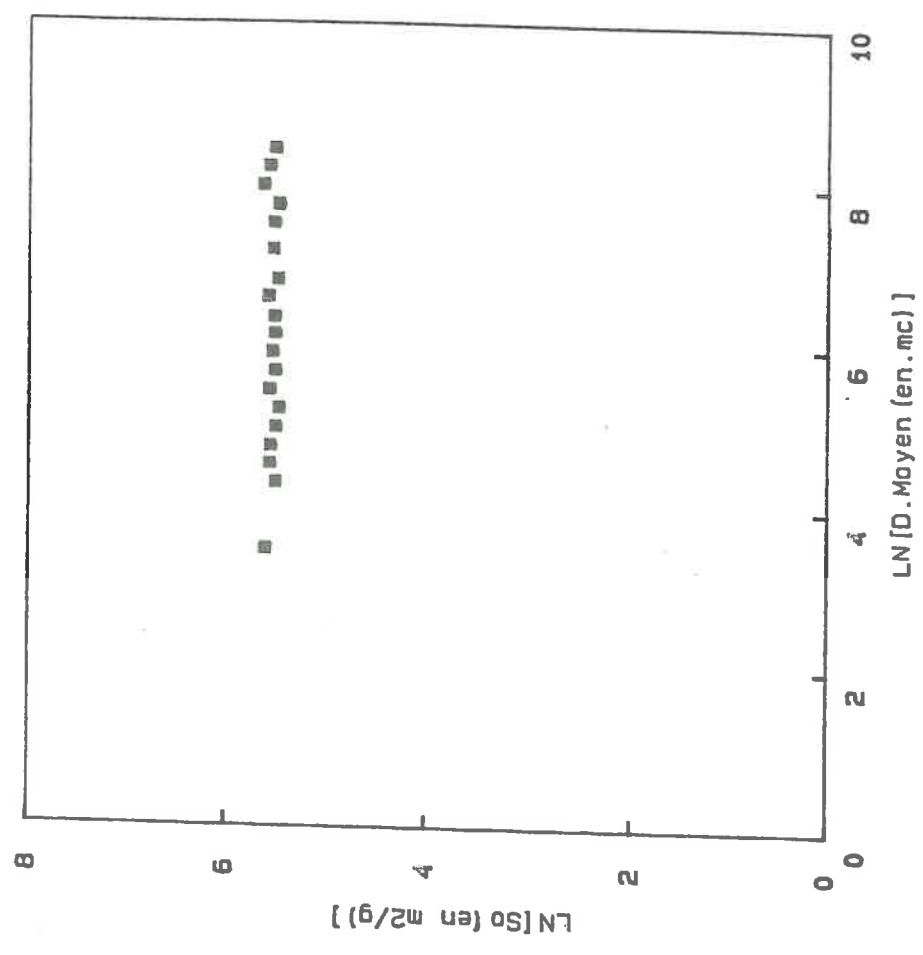
En terme de structures fractales, un point important et non encore résolu est le type de fractal auquel les agrégats de montmorillonites appartiennent. Nous savons que ce ne sont pas des fractals de masse, puisque $D_m = 3$. En revanche, nous ne savons pas si ce sont de purs fractals de surface ($2 < D_s < 3$; $D_m = D_p = 3$), ou si ce sont des fractals de volume poreux ($D_m = 3$; D_s et $D_p < 3$). Pour lever cette dernière ambiguïté, il est nécessaire de considérer l'évolution du volume poreux avec R. C'est l'objet du chapitre qui suit.



ATTAPULGITE

Temperature de Degasage est de 120 Degres C

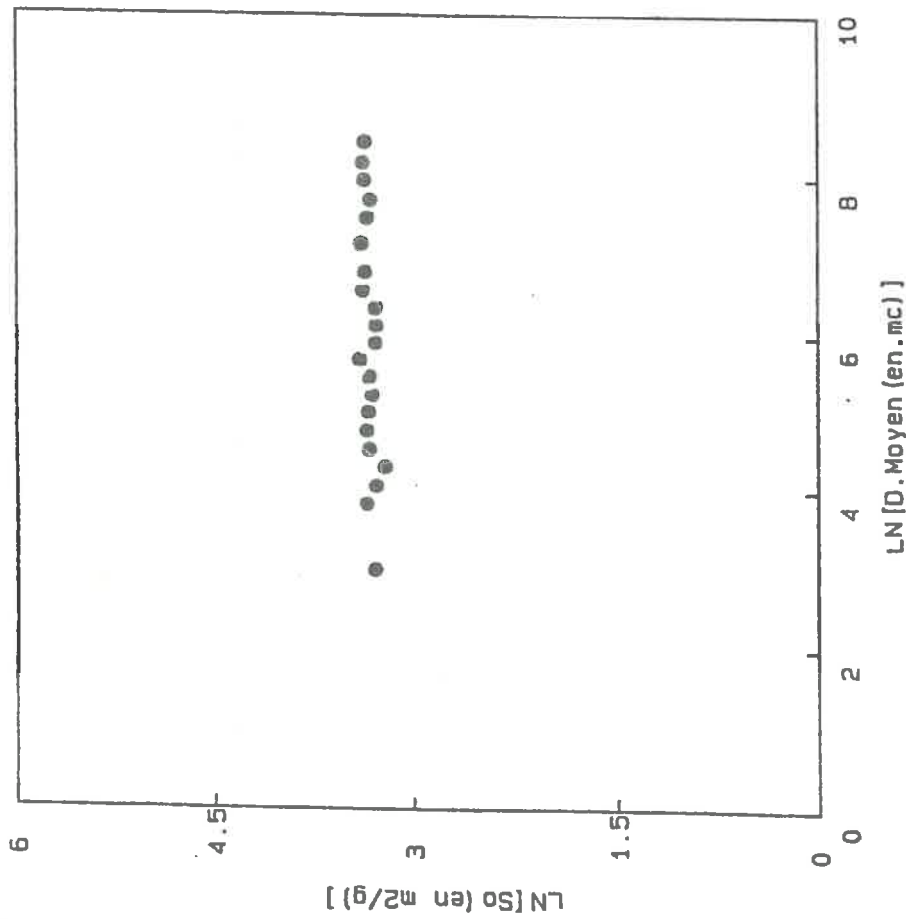
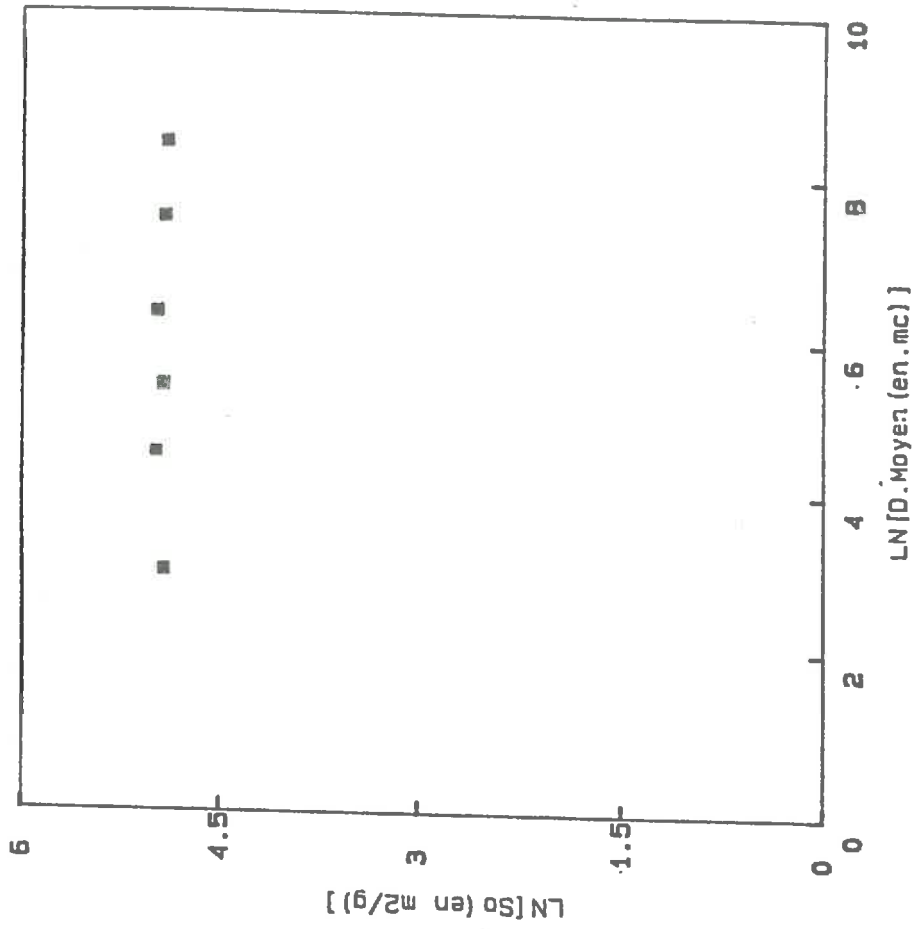
Dim Fract de Surf = 3

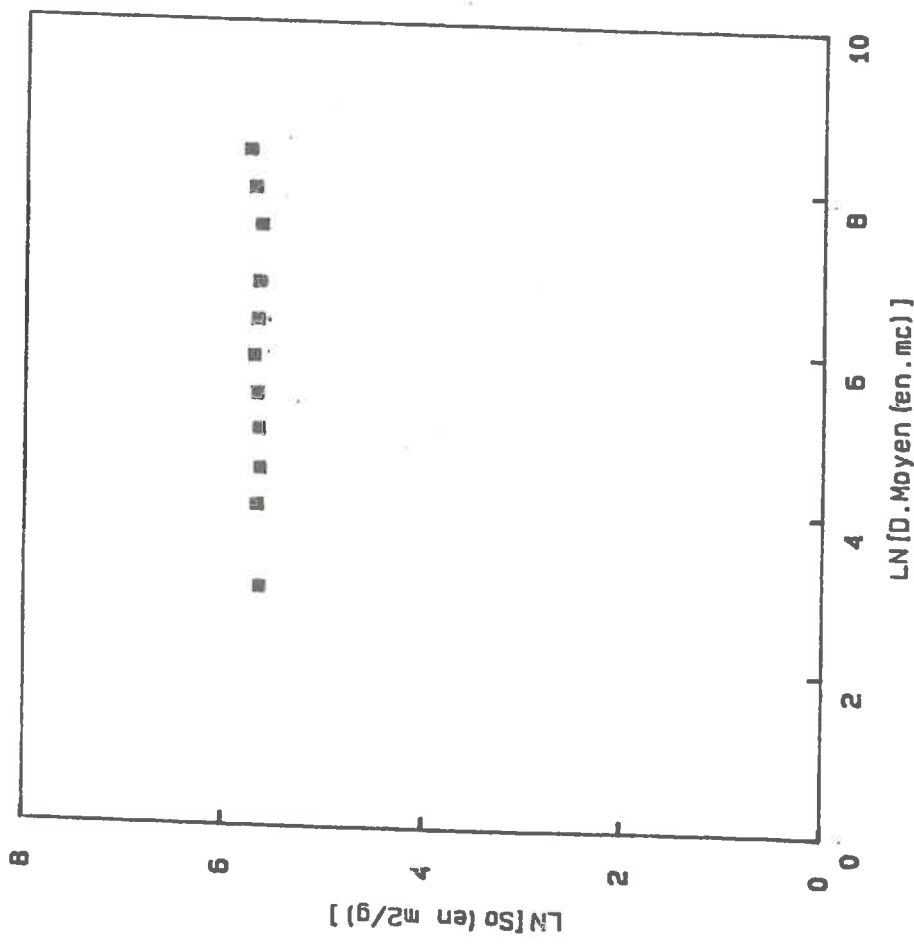


SEPIOLITE

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

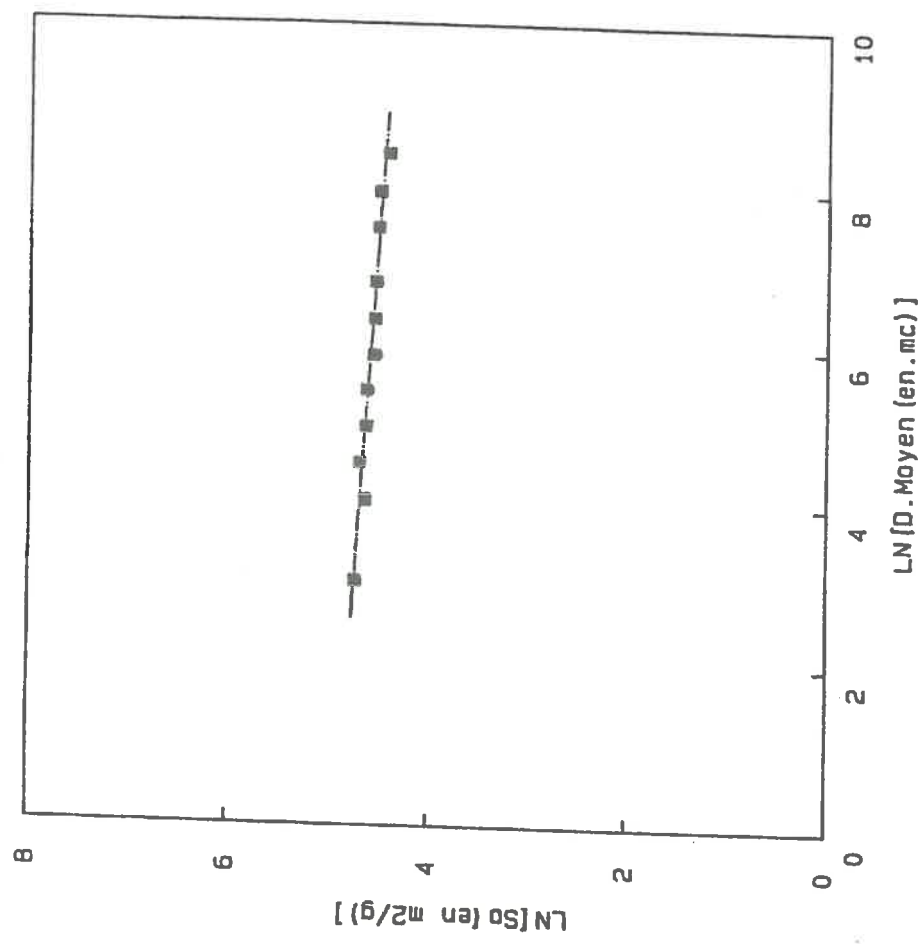
Dim Fract de Surf = 3





LAPONITE

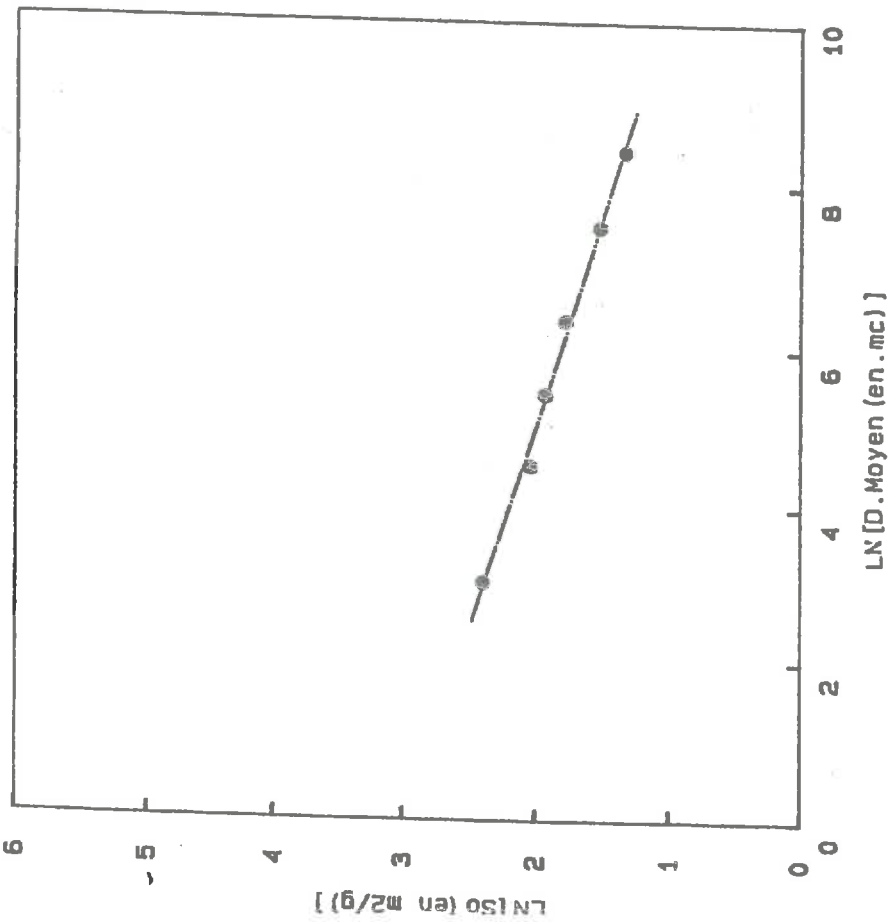
Temperature de Degasage est de 200 Degres C
Dim Fract de Surf=3



HECTORITE-Na+

Temperature de degasage est de 200 Degres C
Pente de la droite est de -.0523619

Coefficient de correlation est de -.9549272
Dimension Fractale de Surface est de 2.947638



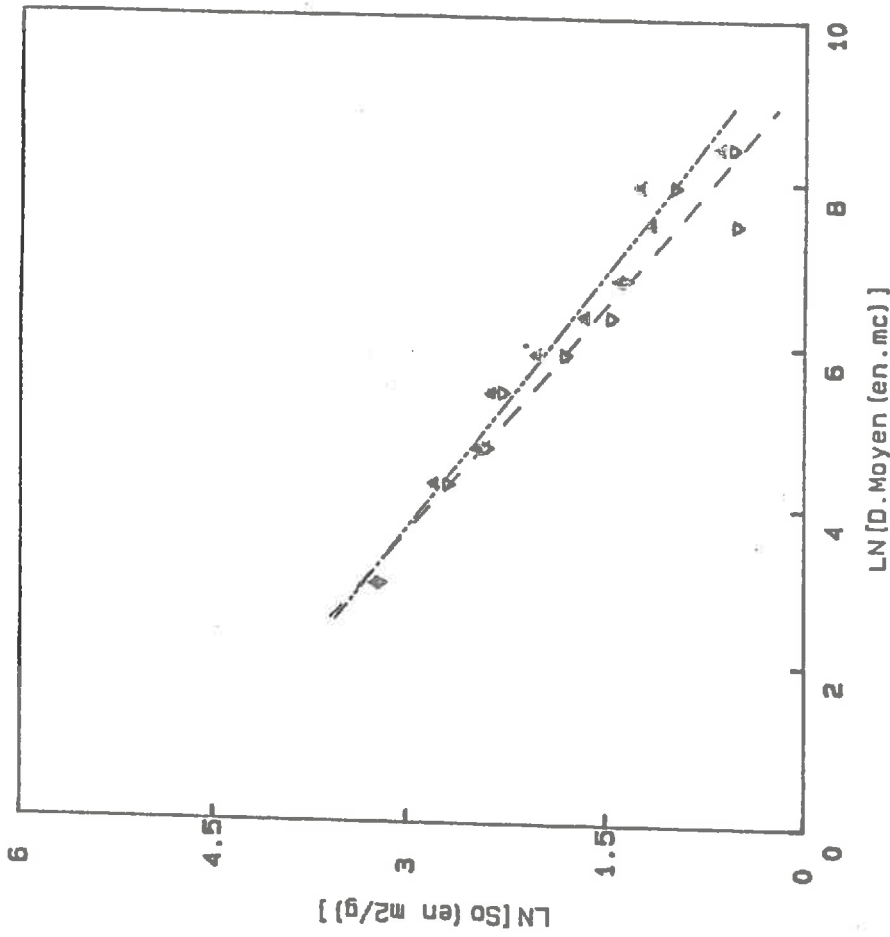
MONTMORILLONITE-Na+(2)

Température de désorption est de 200 degrés C

Pente de la droite est de -.1905185

Coefficient de corrélation est de -.9963193

Dimension Fractale de Surface est de 2.809962



MONTMORILLONITE-Na+(1)

∇ : 1ère température de désorption est de 200 degrés C

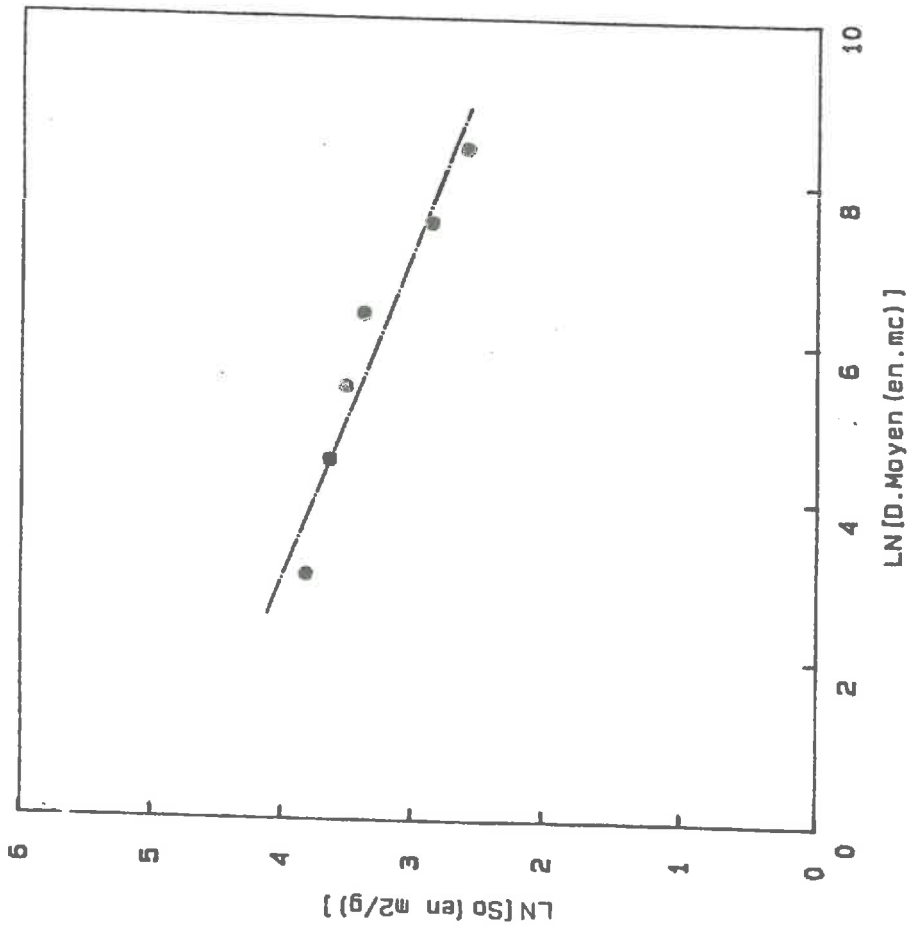
□ : 2ème température de désorption est de 250 degrés C

Pente (1) = -.5299207

Pente (2) = -.4710334

Coef de corr(1) (1) = -.9761859 Coef de corr(1) (2) = -.9860122

Dim Frac de Surf (1) = 2.47008 Dim Frac de Surf (2) = 2.528967



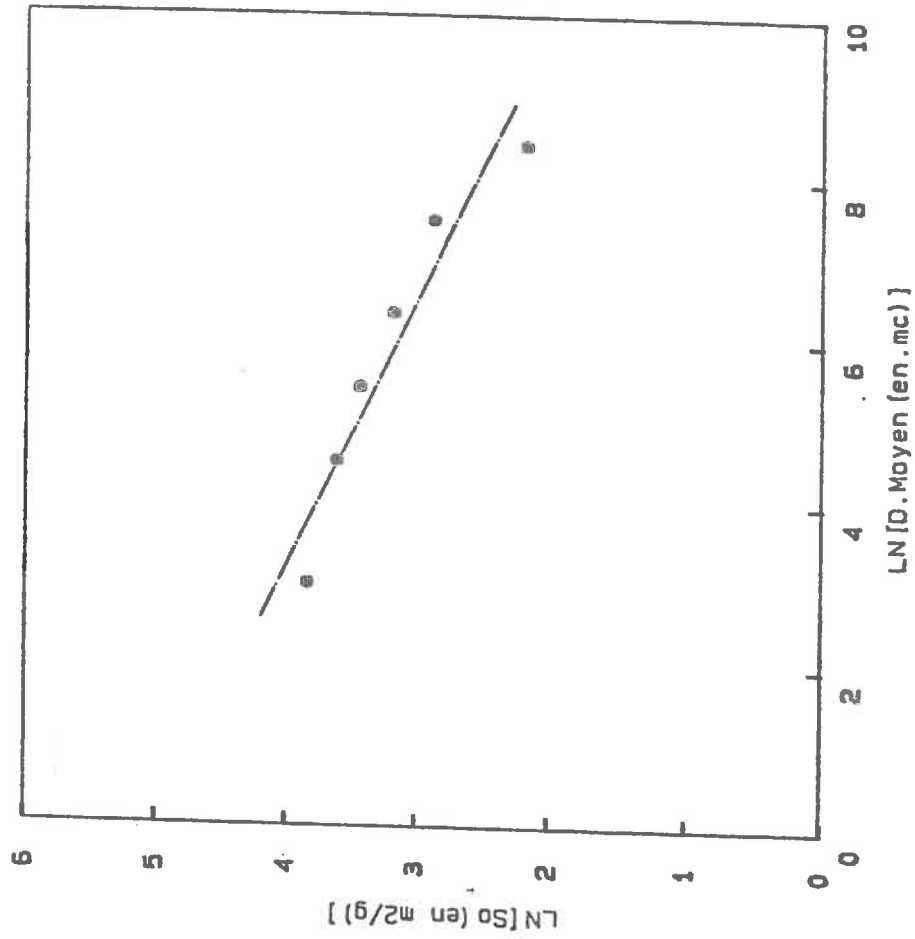
MONTMORILLONITE-L1+

Temperature de degreage est de 200 Degree C

Pente de la droite est de -.2433838

Coefficient de correlation est de .9599732

Dimension Fractale de Surface est de 2.756616



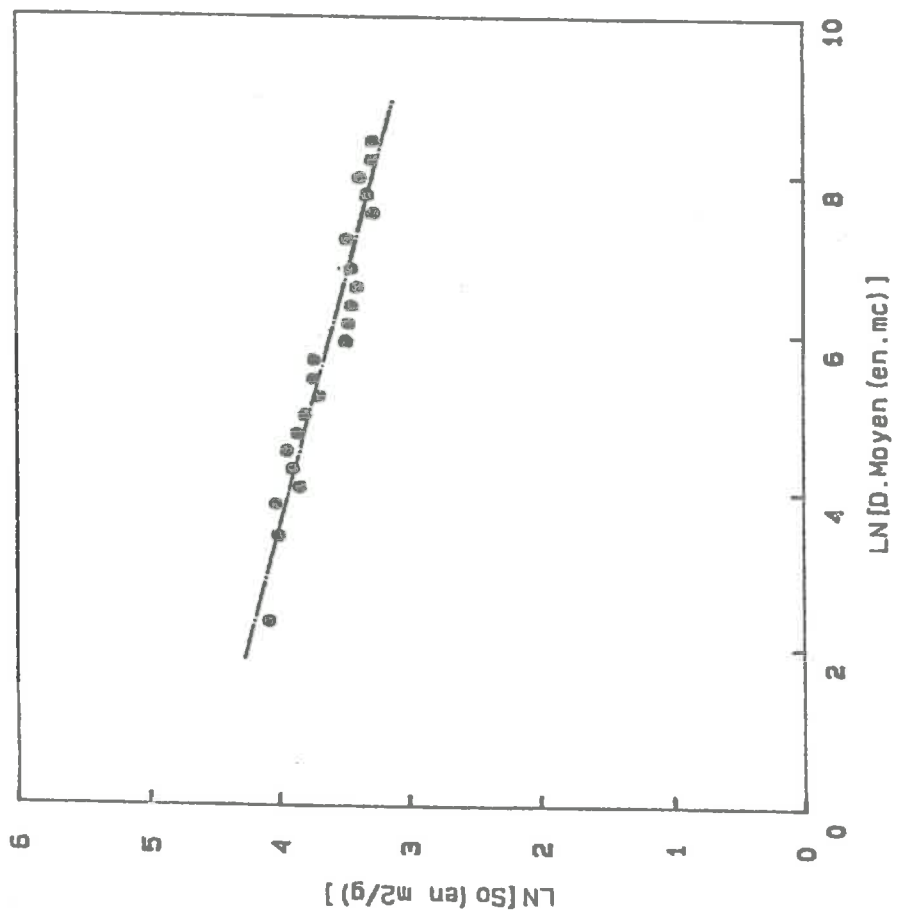
MONTMORILLONITE-K+

Temperature de degreage est de 200 Degree C

Pente de la droite est de -.303904

Coefficient de correlation est de -.9525598

Dimension Fractale de Surface est de 2.696096



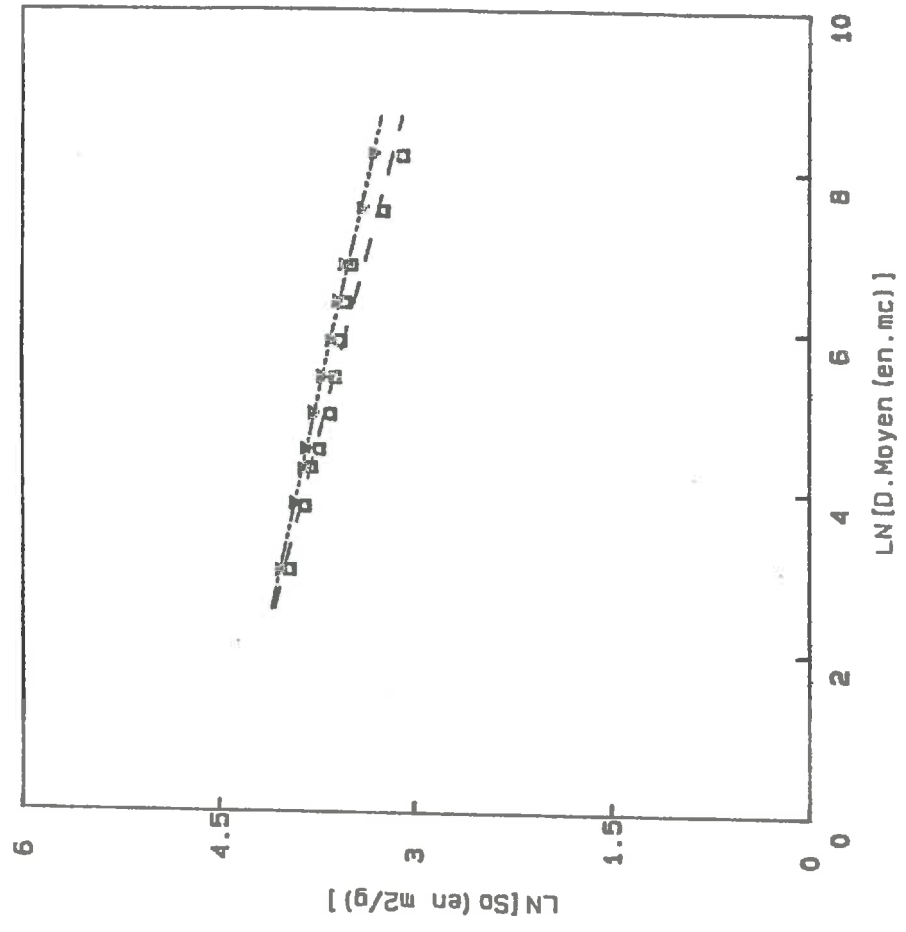
MONTMORILLONITE-Na-Ca

Température de dégasse est de 120 Degrés C

Pente de la droite est de -.16115226

Coefficient de corrélation est de -.959326

Dimension Fractale de Surface est de 2.638477



MONTMORILLONITE-CA++

1 : 1ere température de dégasse est de 200 Degrés C

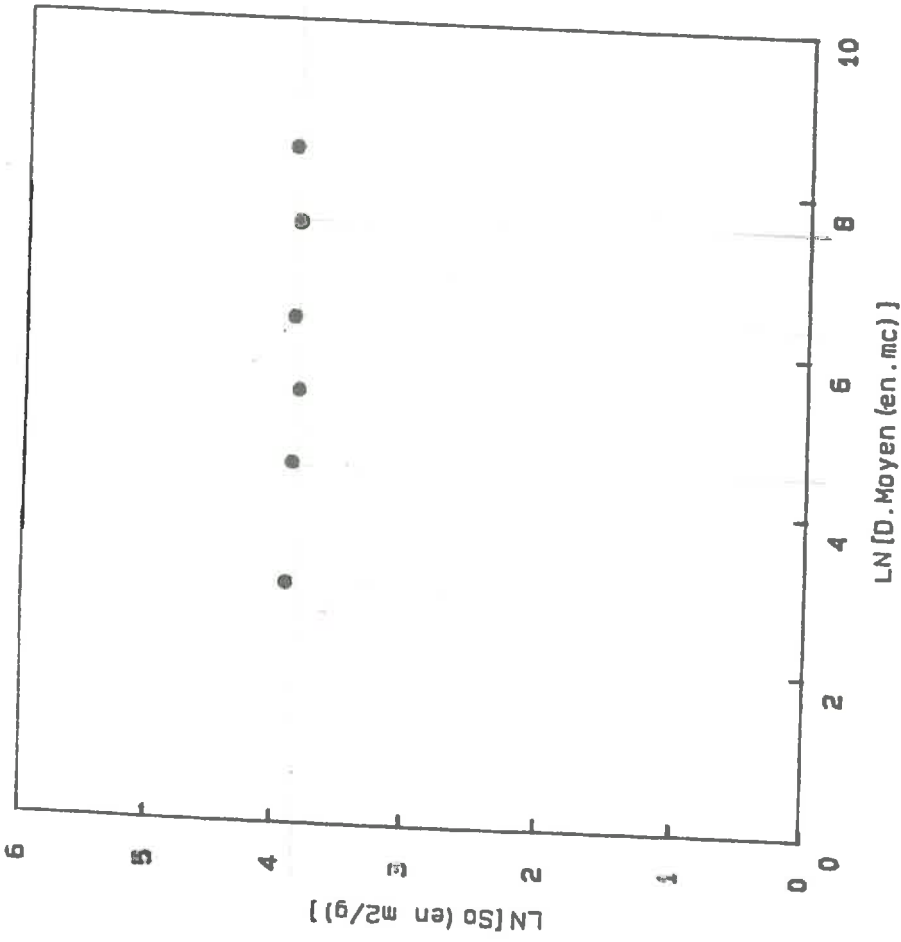
2 : 2eme température de dégasse est de 250 Degrés C

Pente (1) --.1601736

Pente (2) --.1365216

Coef de corrél (1) --.9734557 Coef de corrél (2) --.9971074

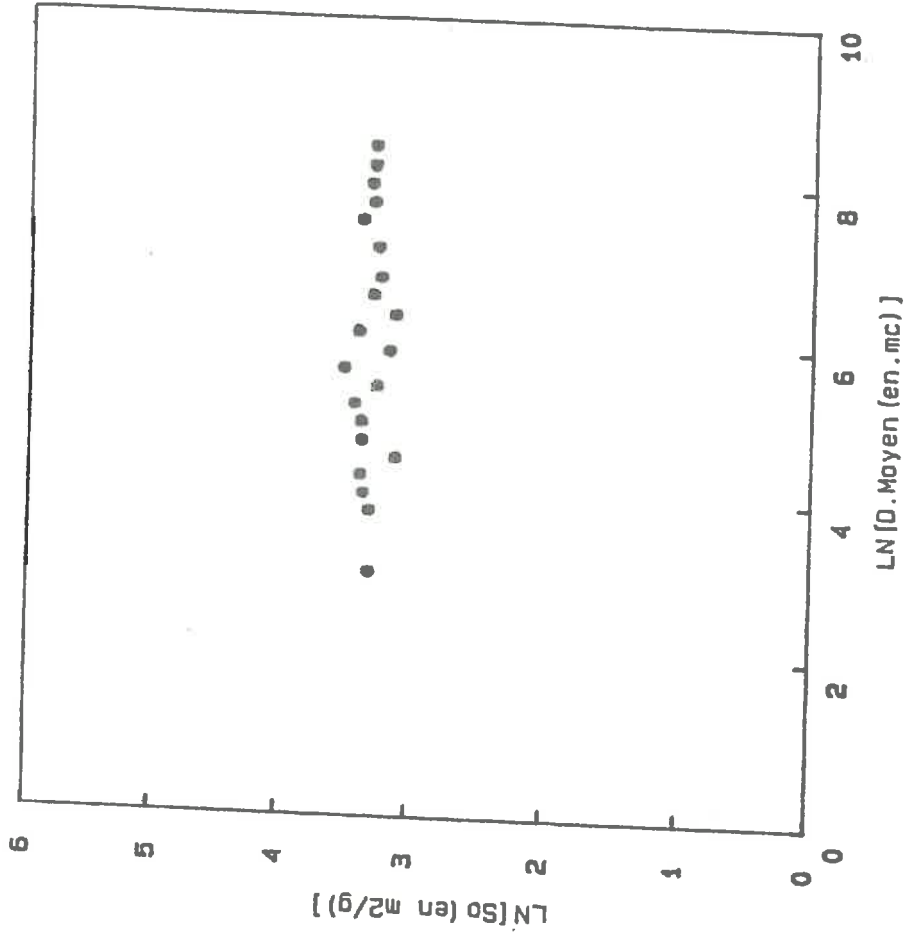
Dim Frac de Surf (1) = 2.839826 Dim Frac de Surf (2) = 2.863178



MONTMORILLONITE-Fe+++

Temperature de Degasage est de 200 Degres

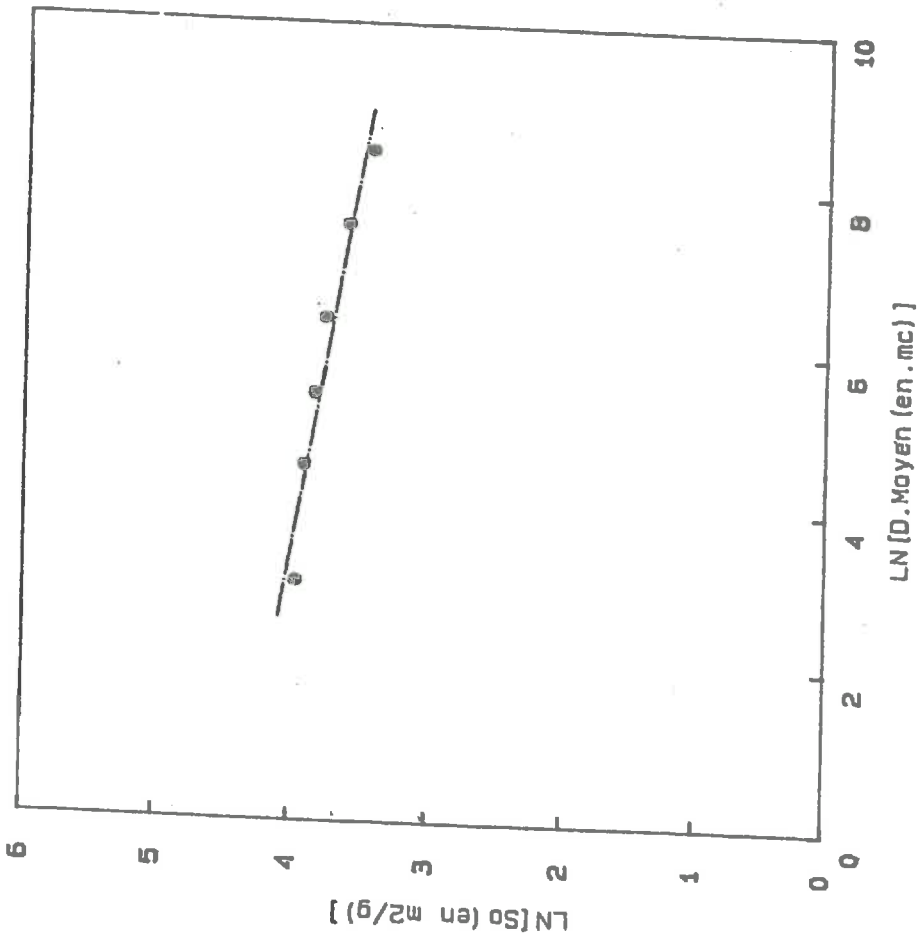
Dim Fract de Surf=3



MONTMORILLONITE-LA+++

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

Dim Fract de Surf=3



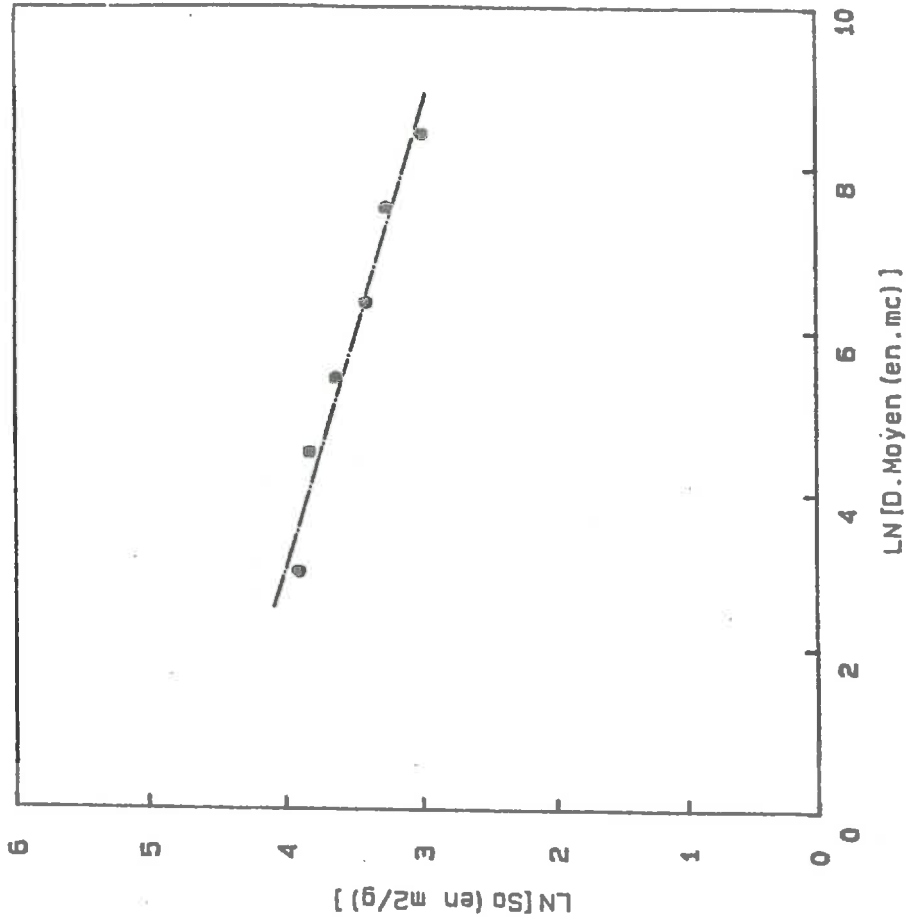
MONTMORILLONITE-Mg++

Température de séchage est de 200 Degrés C

Pente de la droite est de -0.983987F-02

Coefficient de corrélation est de -.9800708

Dimension Fractale de Surface est de 2.90016



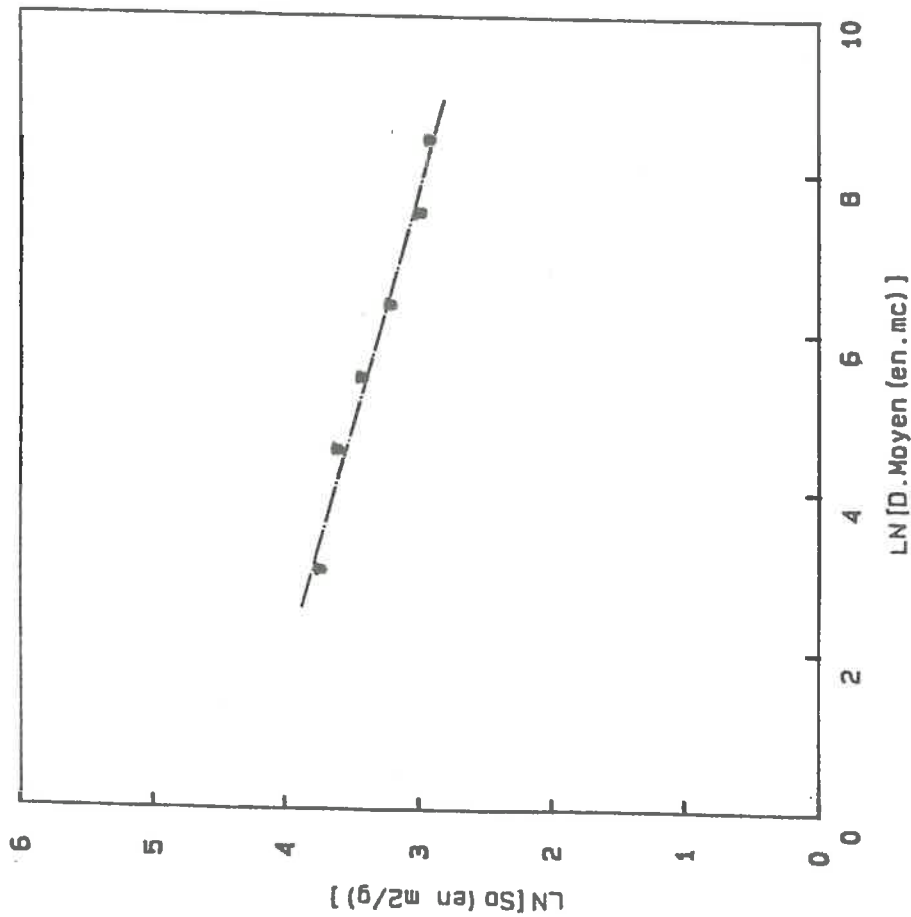
MONTMORILLONITE-Ni++

Température de séchage est de 200 Degrés C

Pente de la droite est de -.1732824

Coefficient de corrélation est de -.9800972

Dimension Fractale de Surface est de 2.826708



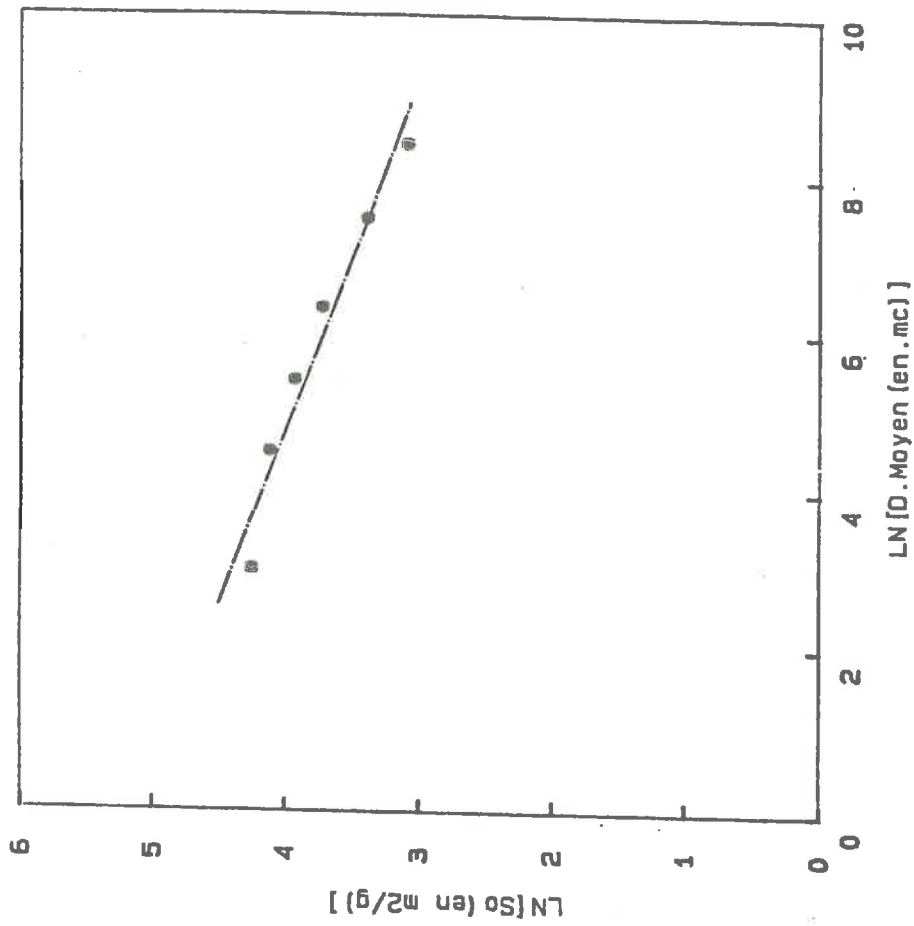
MONTMORILLONITE-Ba++

Temperature de degazage est de 200 Degres C

Pente de la droite est de -.1666375

Coefficient de correlation est de -.9890832

Dimension Fractale de Surface est de 2.833363



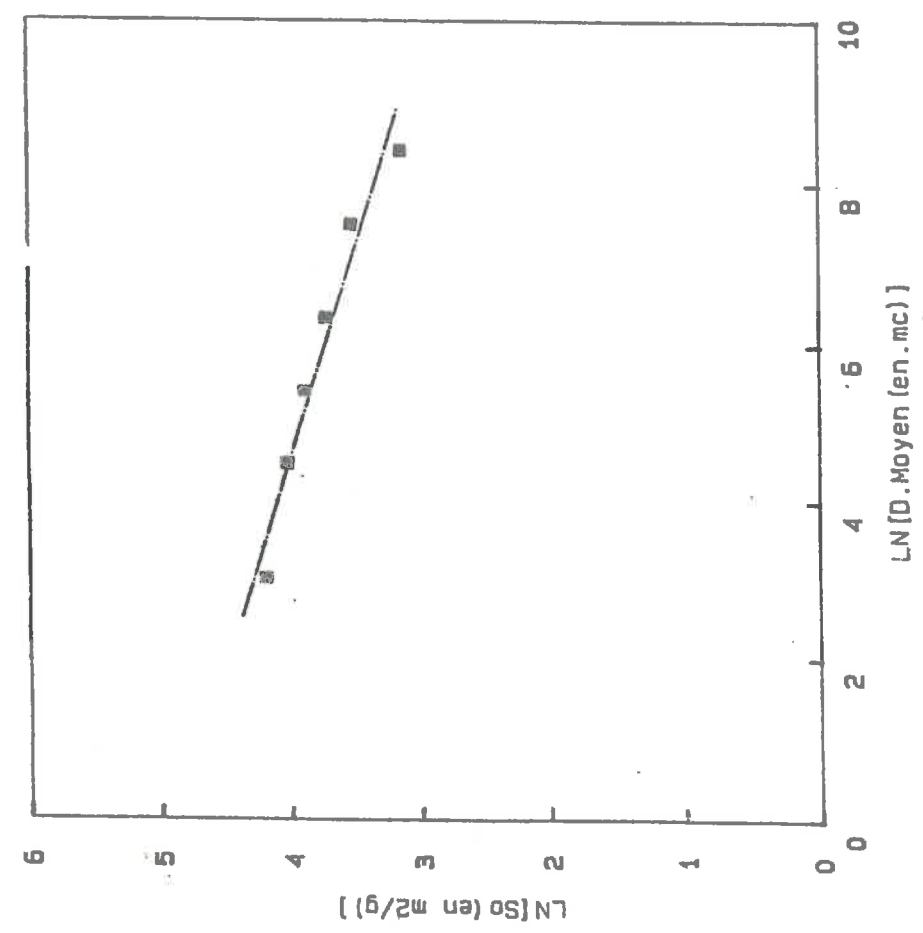
MONTMORILLONITE-Co++

Temperature de degazage est de 200 Degres C

Pente de la droite est de -.2226044

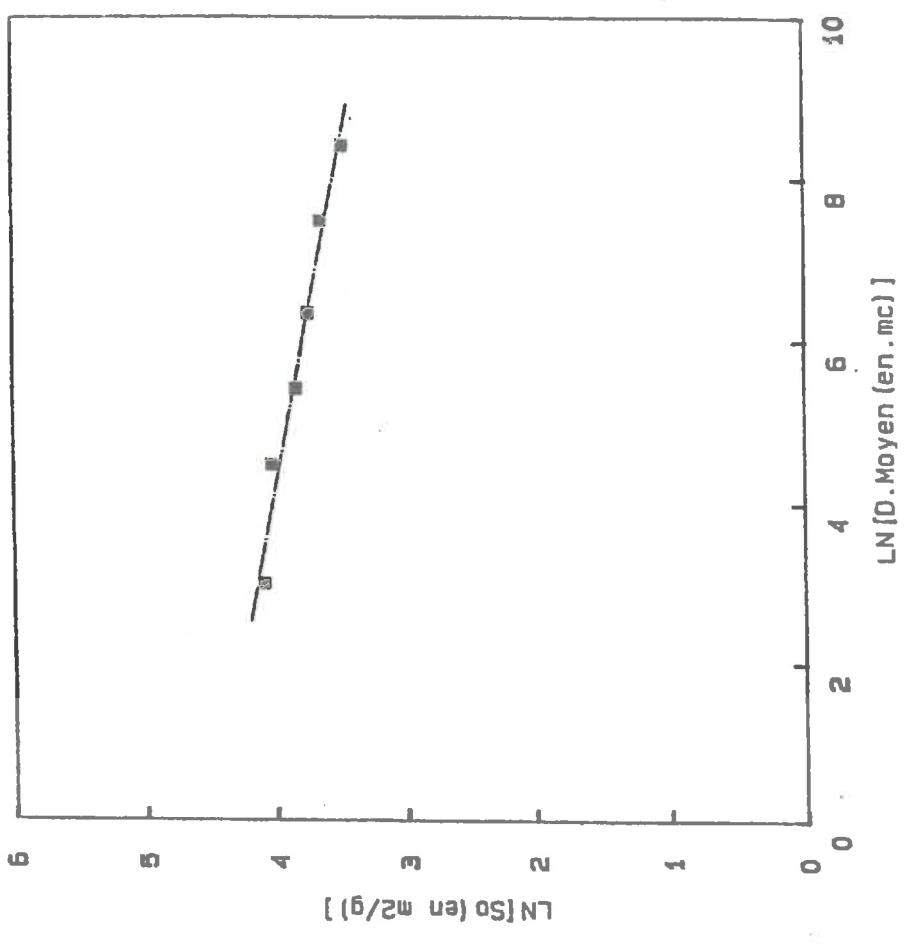
Coefficient de correlation est de -.9768822

Dimension Fractale de Surface est de 2.777396



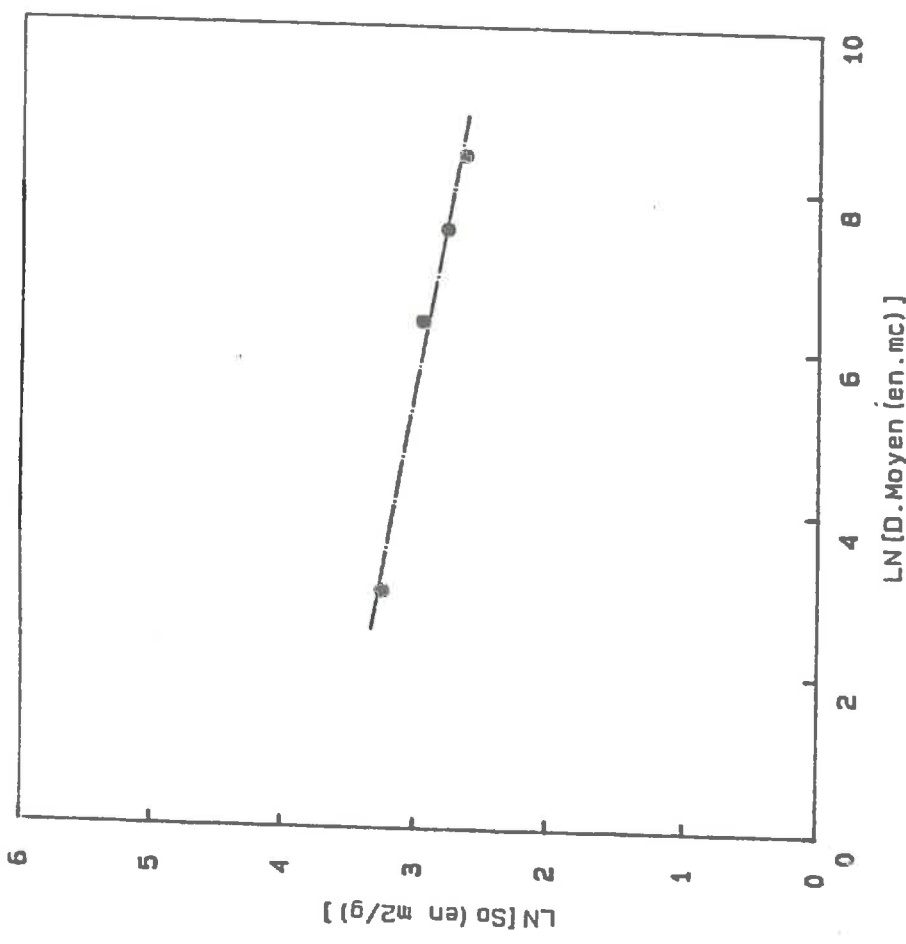
MONTMORILLONITE-Zn++

Temperature de dessèchement est de 200 Degree C
Pente de la droite est de -.1997195
Coefficient de corrélation est de -.8728146
Dimension Fractale de Surface est de 2.810281



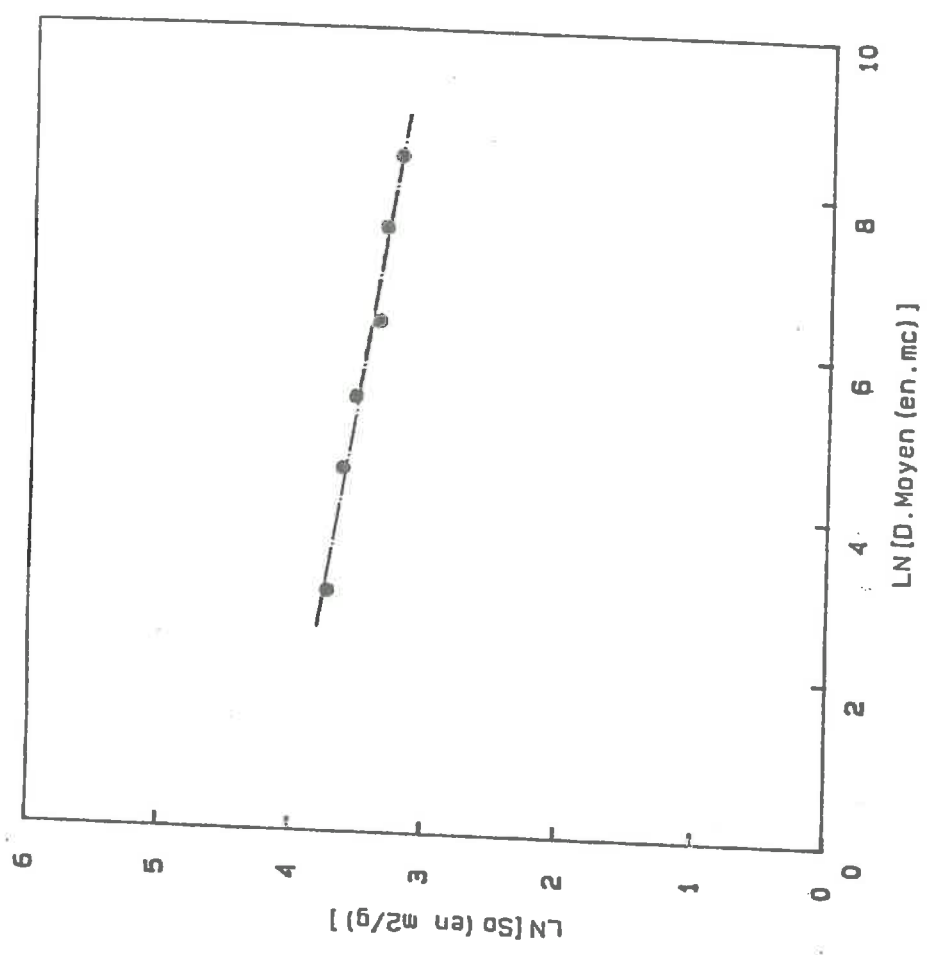
MONTMORILLONITE-Mn++

Temperature de dessèchement est de 200 Degree C
Pente de la droite est de -.1193038
Coefficient de corrélation est de -.9833279
Dimension Fractale de Surface est de 2.880696



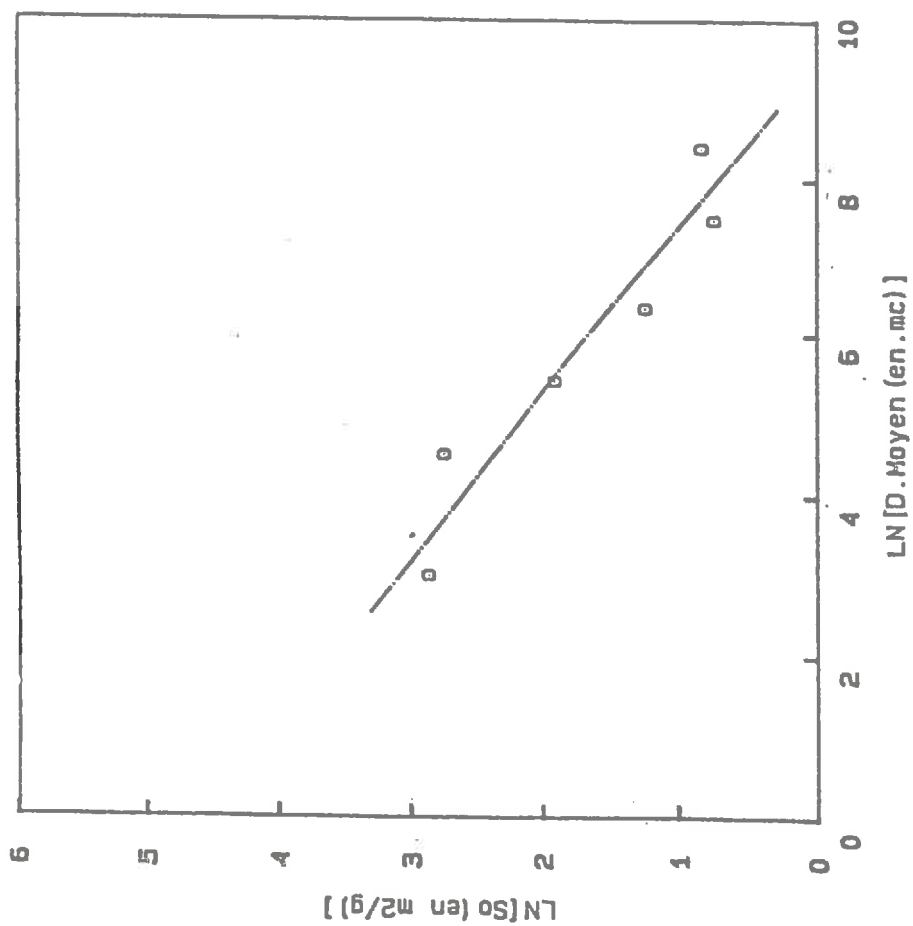
MONTMORILLONITE-Pb++

Température de dégazage est de 200 Degree C
 Pente de la droite est de -.113511
 Coefficient de corrélation est de -.9877122
 Dimension Fractale de Surface est de 2.886489



MONTMORILLONITE-Cu++

Température de dégazage est de 200 Degree C
 Pente de la droite est de -.100201
 Coefficient de corrélation est de -.9855511
 Dimension Fractale de Surface est de 2.899799



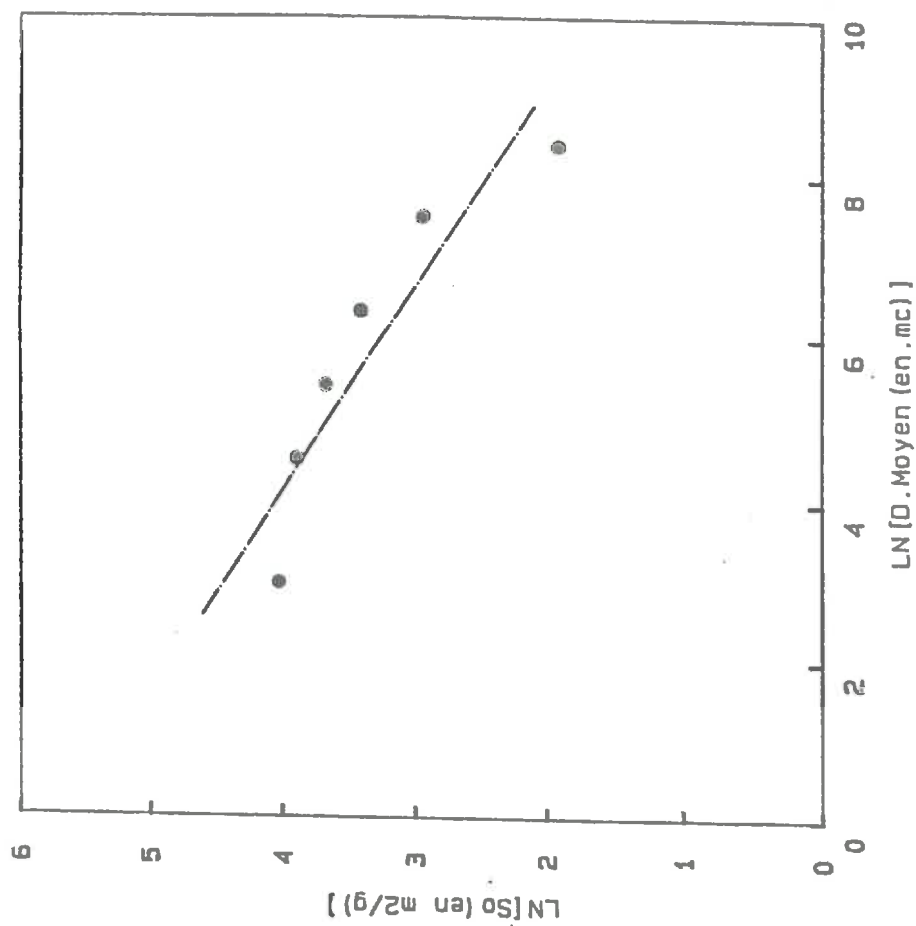
MONTMORILLONITE-Achouffe

Température de dégazage est de 200 Degrés C

Pente de la droite est de -0.4727791

Coefficient de corrélation est de -0.9845019

Dimension Fractale de Surface est de 2.527221



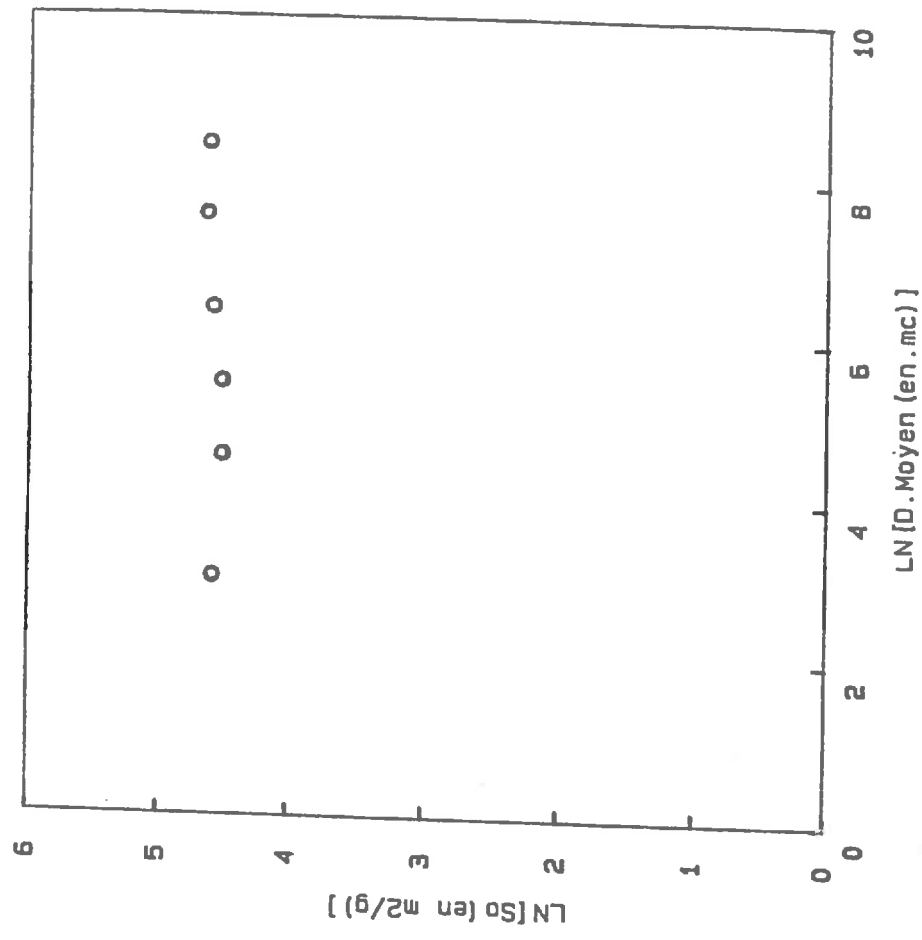
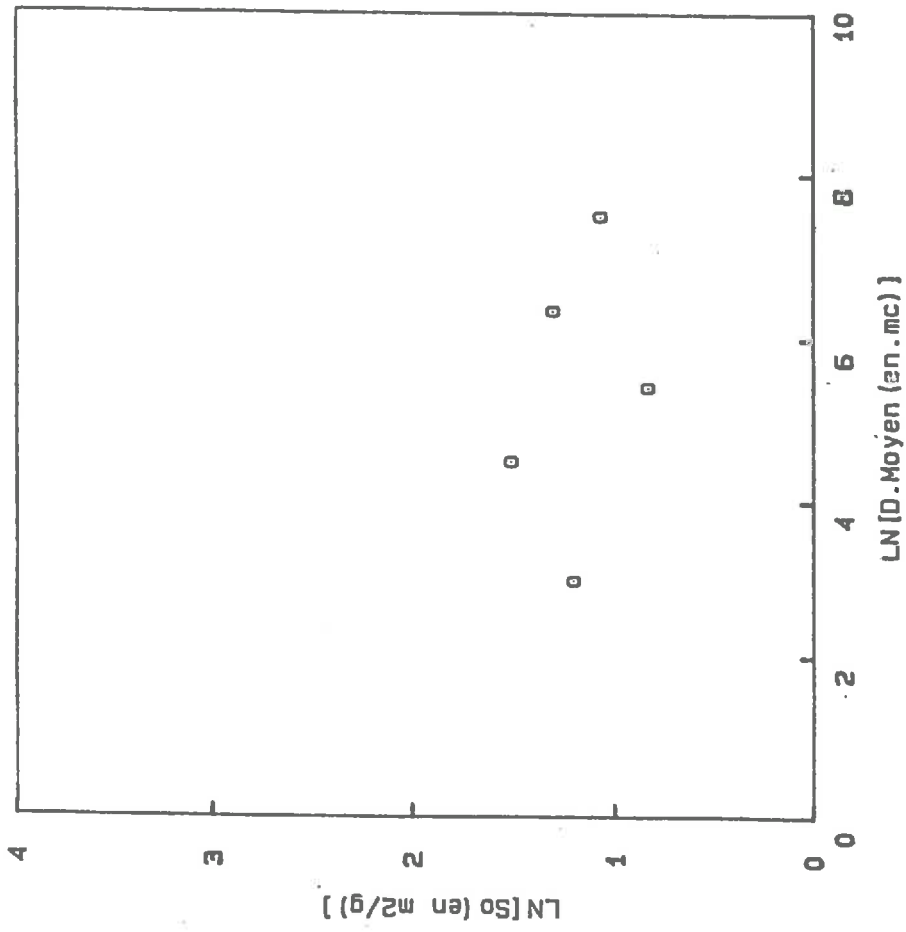
MONTMORILLONITE-B1+++

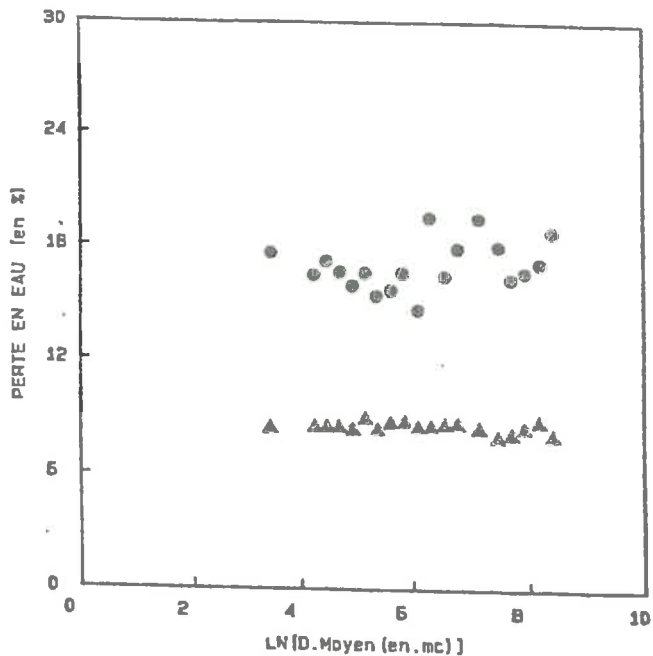
Température de dégazage est de 200 Degrés C

Pente de la droite est de -0.3860343

Coefficient de corrélation est de -0.9165028

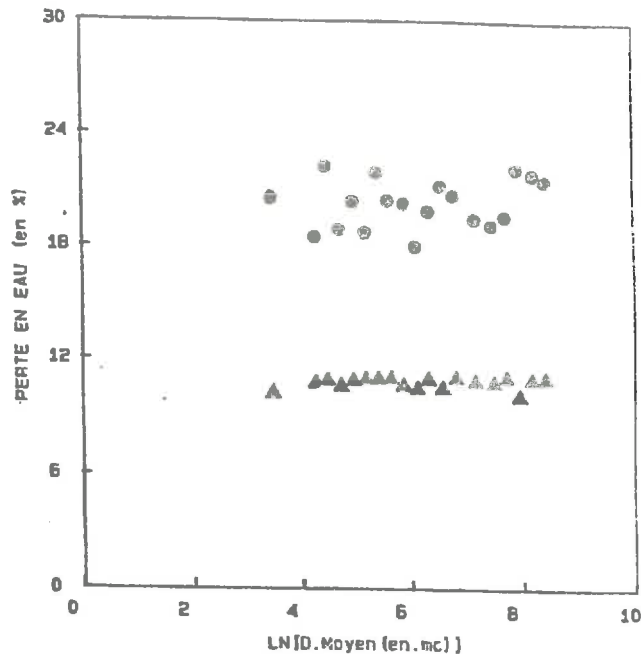
Dimension Fractale de Surface est de 2.603966





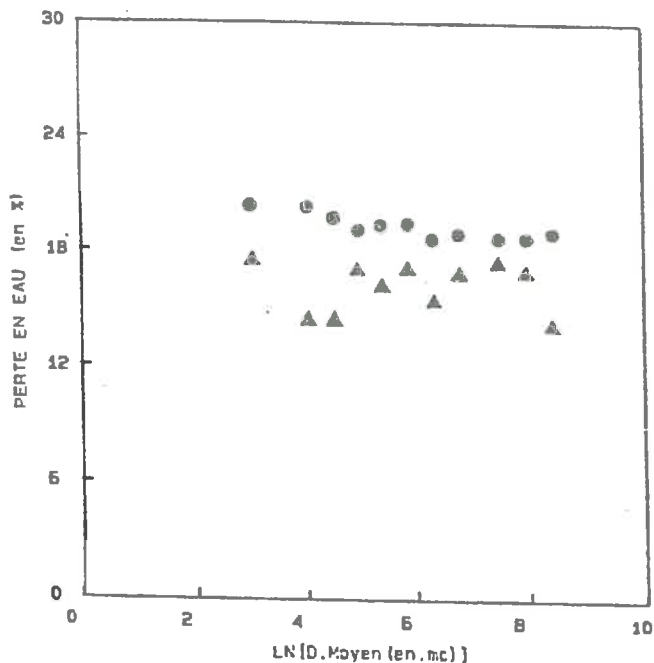
ATTAPULGITE

Temperature de Degasage est de 120 Degres C
 ▲ : Perte en eau a la temperature de degasage
 ● : Perte en eau a la calcination



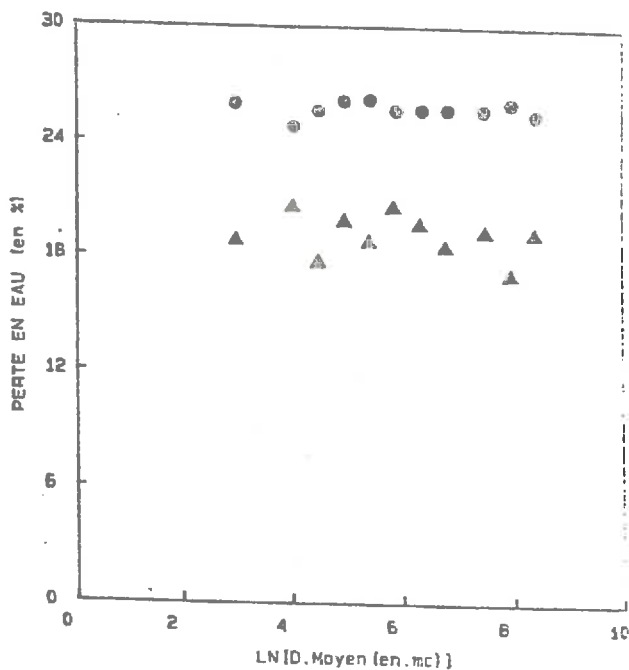
SEPIOLITE

Temperature de Degasage est de 200 Degres
 ▲ : Perte en eau a la temperature de degasage
 ● : Perte en eau a la calcination



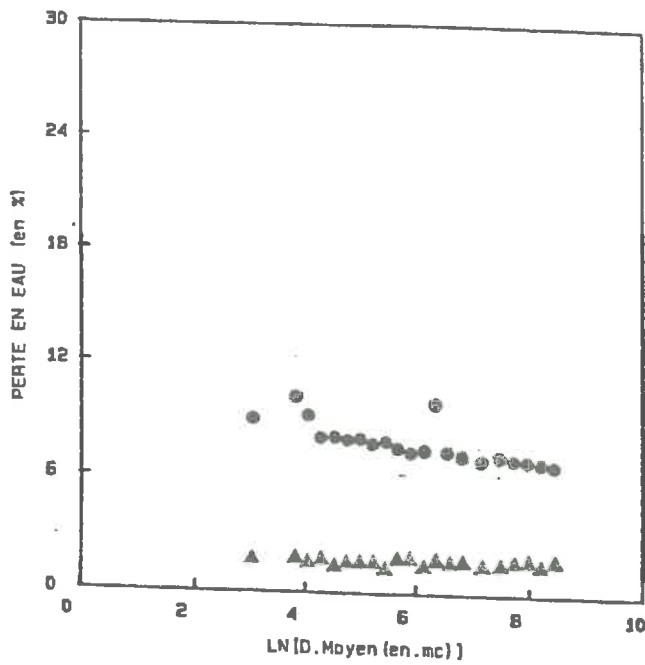
LAPDNITE

Temperature de Degasage est de 200 Degres
 ▲ : Perte en eau a la temperature de degasage
 ● : Perte en eau a la calcination



HECTORITE-Na+

Temperature de Degasage est de 200 Degres
 ▲ : Perte en eau a la temperature de degasage
 ● : Perte en eau a la calcination

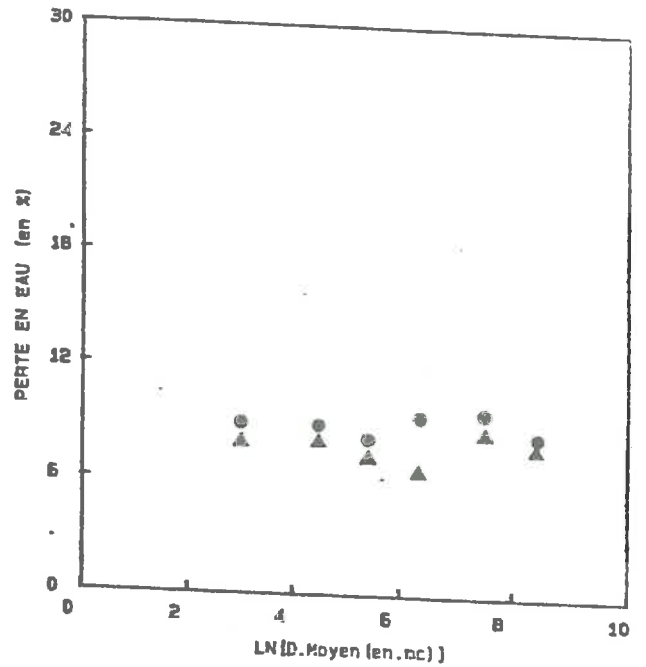


KADLIN

Temperature de Degasage est de 120 Degres

▲ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

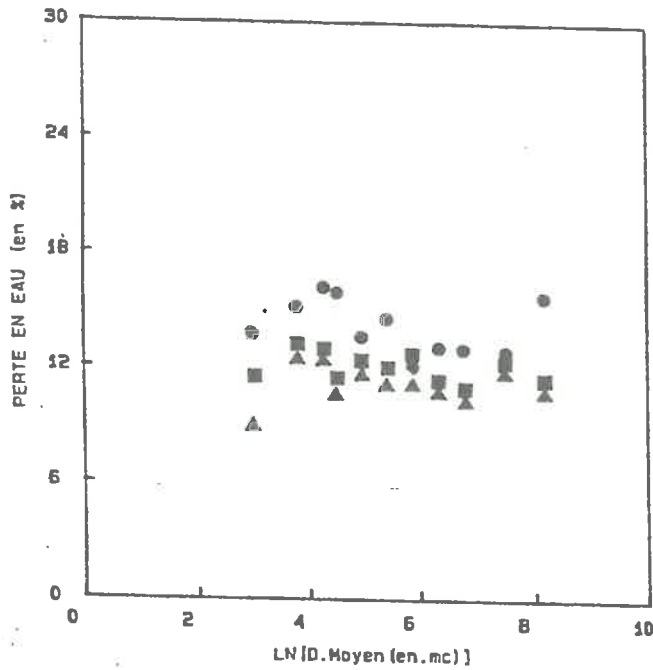


ILLITE-Na+

Temperature de Degasage est de 200 Degres

▲ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination



MONTMORILLONITE-CA++

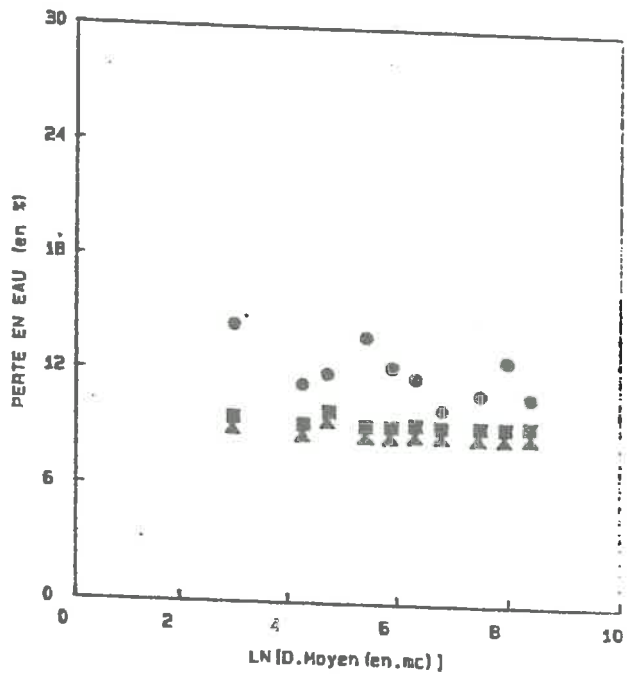
1ere Temperature de Degasage est de 200 Degres

2eme Temperature de Degasage est de 250 Degres

▲ : Perte en eau a la 1ere temperature de degasage

■ : Perte en eau a la 2eme temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination



MONTMORILLONITE-NA+

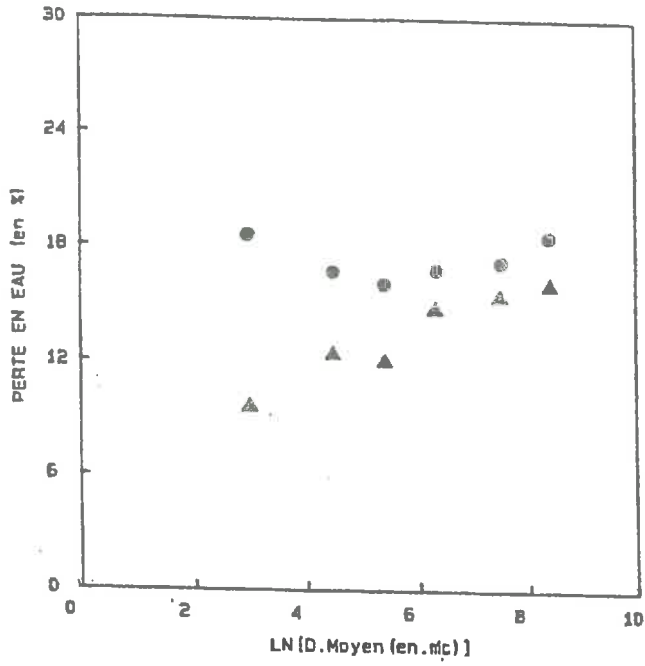
1ere Temperature de Degasage est de 200 Degres

2eme Temperature de Degasage est de 250 Degres

▲ : Perte en eau a la 1ere temperature de degasage

■ : Perte en eau a la 2eme temperature de degasage

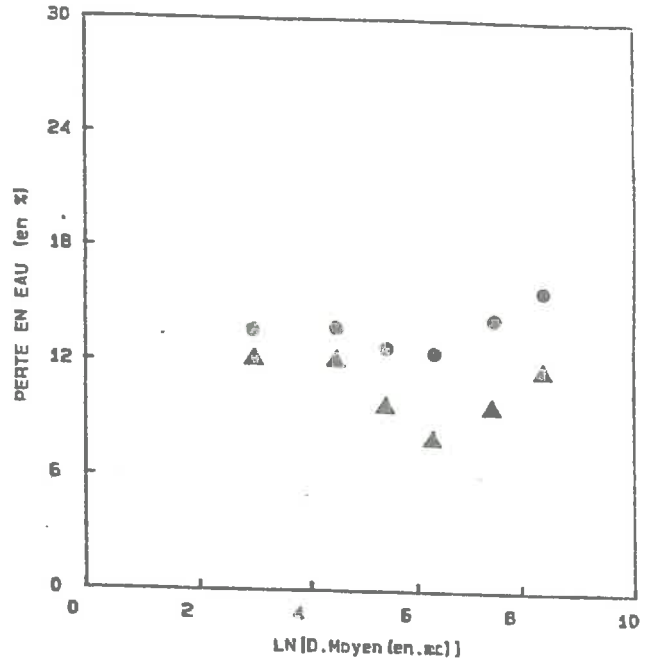
● : Perte en eau a la calcination



MONTMORILLONITE-Li+

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

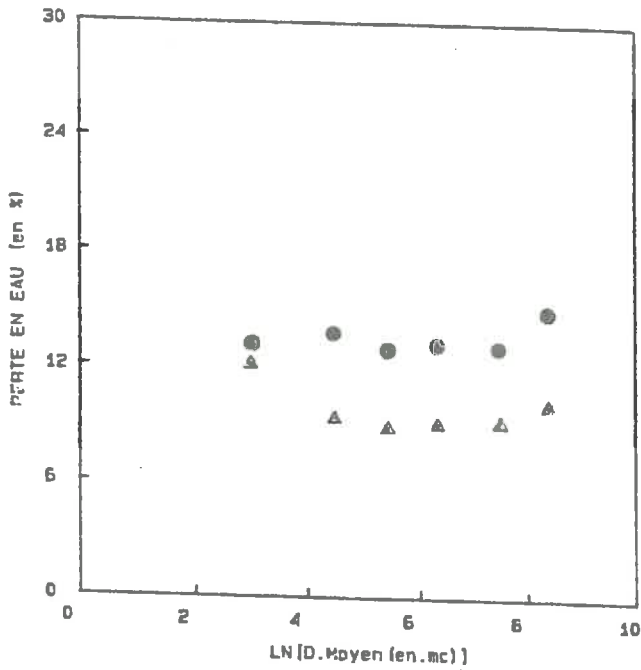
- ▲ : Perce en eau a la temperature de degasage
- : Perce en eau a la calcination



MONTMORILLONITE-Cs+

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

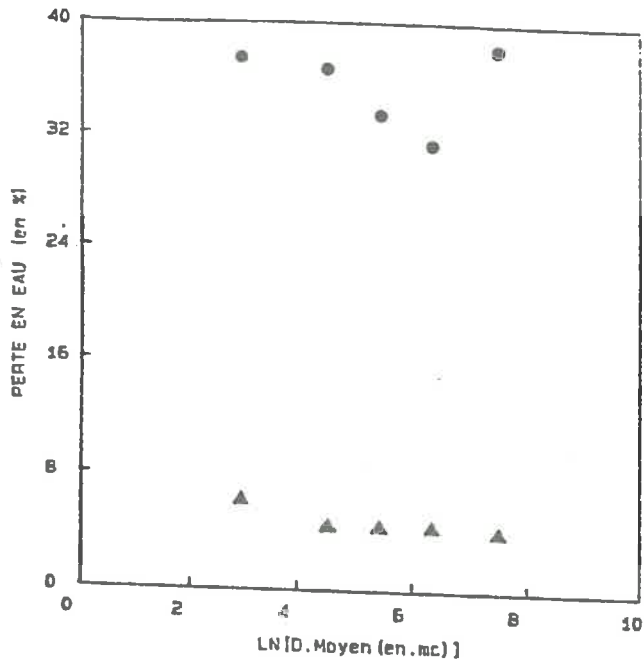
- ▲ : Perce en eau a la temperature de degasage
- : Perce en eau a la calcination



MONTMORILLONITE-K+

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

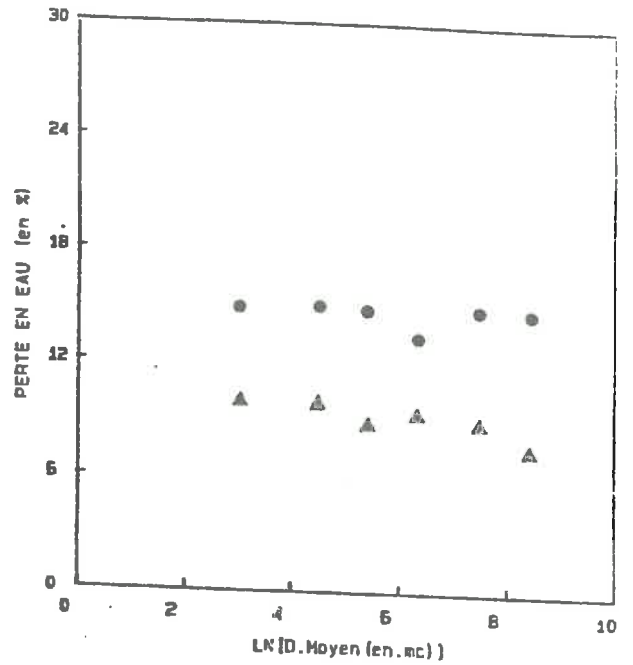
- ▲ : Perce en eau a la temperature de degasage
- : Perce en eau a la calcination



MONTMORILLONITE-0c

Temperature de Degasage est de 140 Degres C

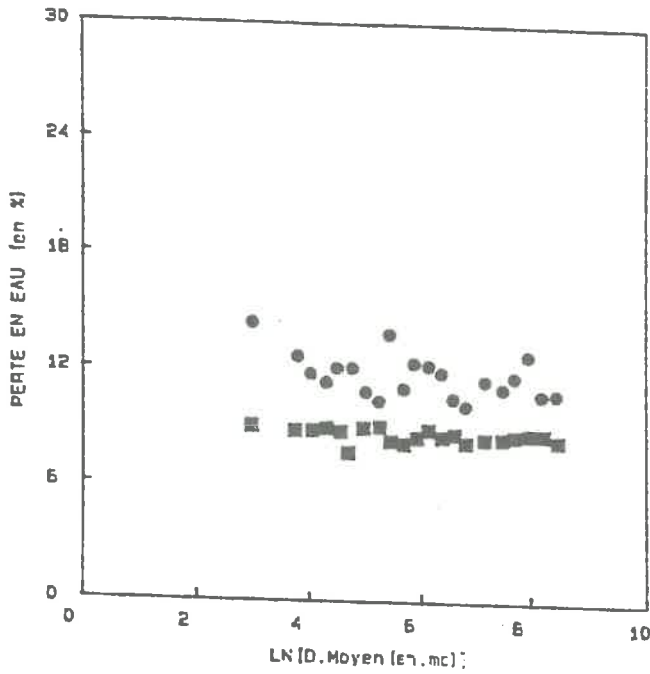
- ▲ : Perte en eau a la temperature de degasage
- : Perte en eau a la calcination



MONTMORILLONITE-A.M

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

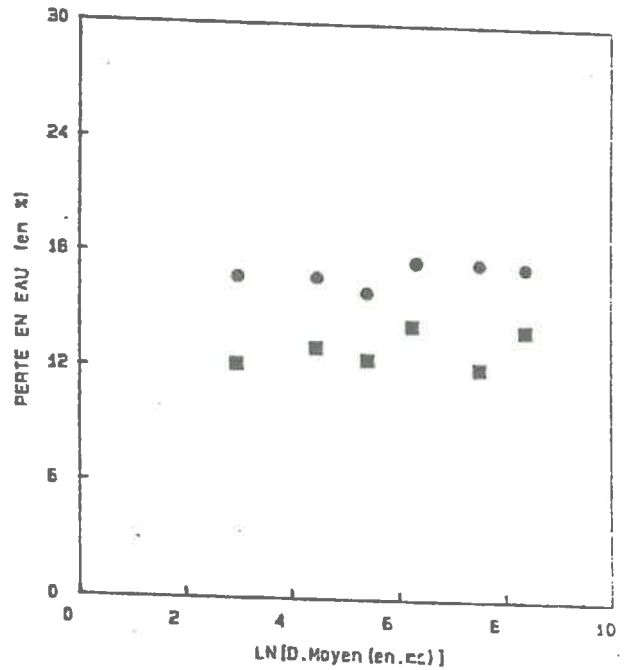
- ▲ : Perte en eau a la temperature de degasage
- : Perte en eau a la calcination



MONTMORILLONITE-Na+

Temperature de Degasage est de 120 Degres C

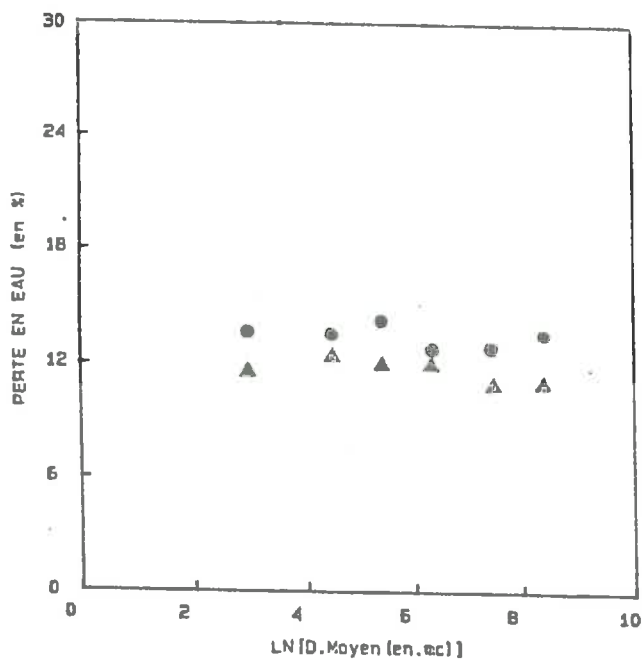
- : Perte en eau a la temperature de degasage
- : Perte en eau a la calcination



MONTMORILLONITE-Na+

Temperature de Degasage est de 200 Degres

- : Perte en eau a la temperature de degasage
- : Perte en eau a la calcination

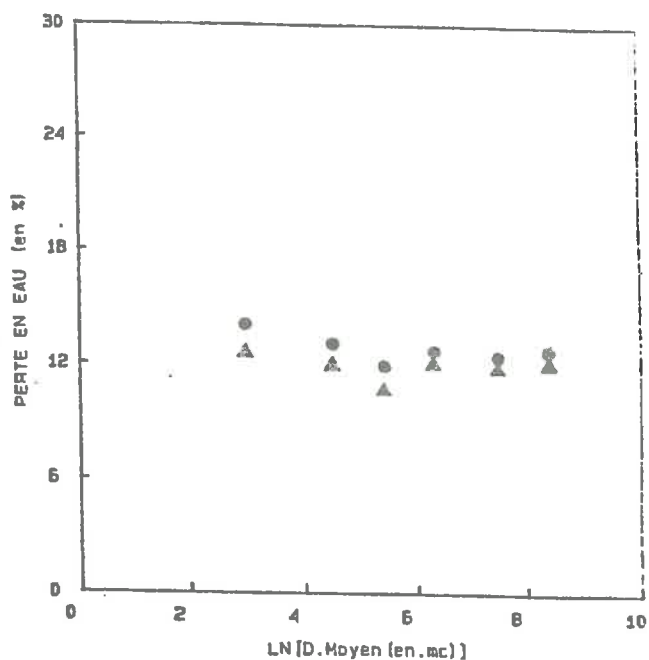


MONTMORILLONITE-Co⁺⁺

Température de Degasage est de 200 Degres C

▲ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

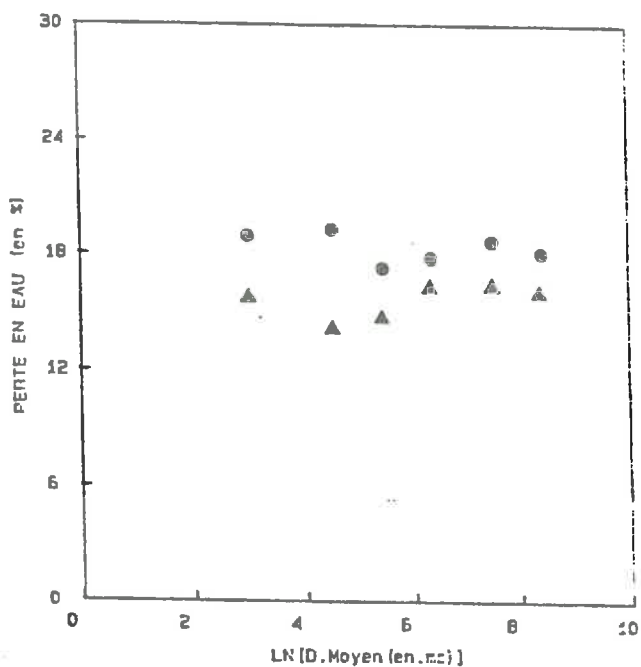


MONTMORILLONITE-Ba⁺⁺

Température de Degasage est de 200 Degres C

▲ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

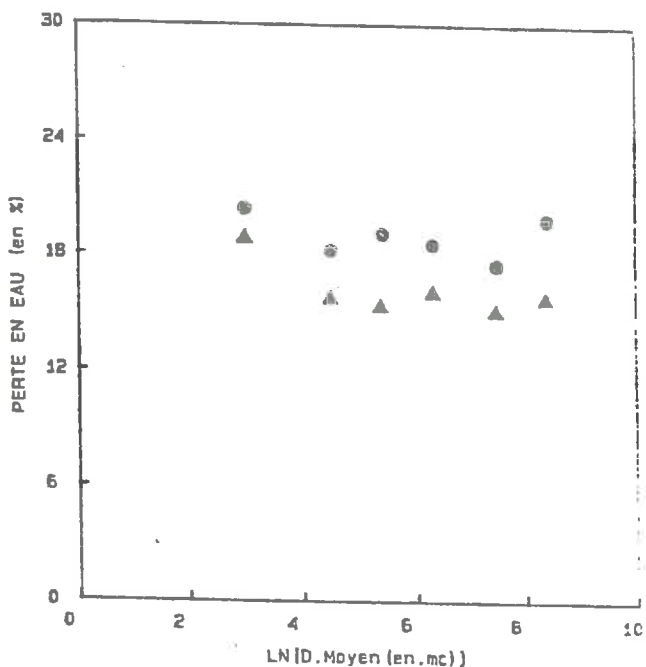


MONTMORILLONITE-Ni⁺⁺

Température de Degasage est de 200 Degres C

▲ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

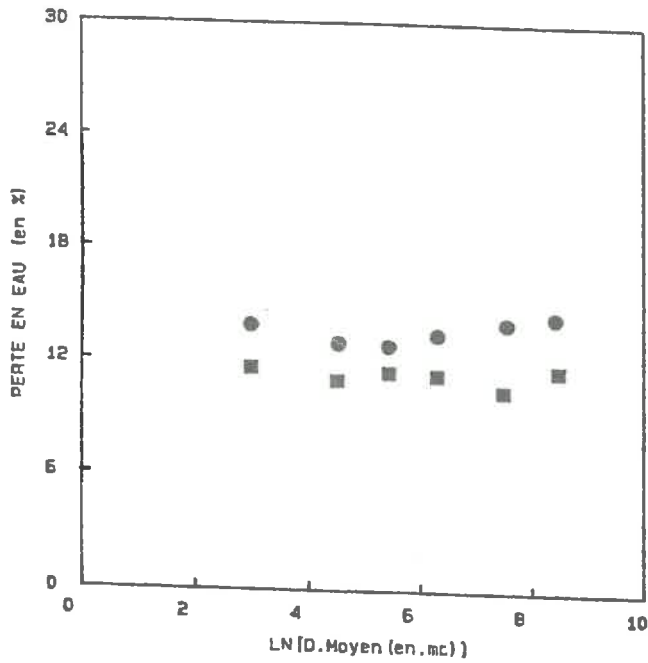


MONTMORILLONITE-Mg⁺⁺

Température de Degasage est de 200 Degres C

▲ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

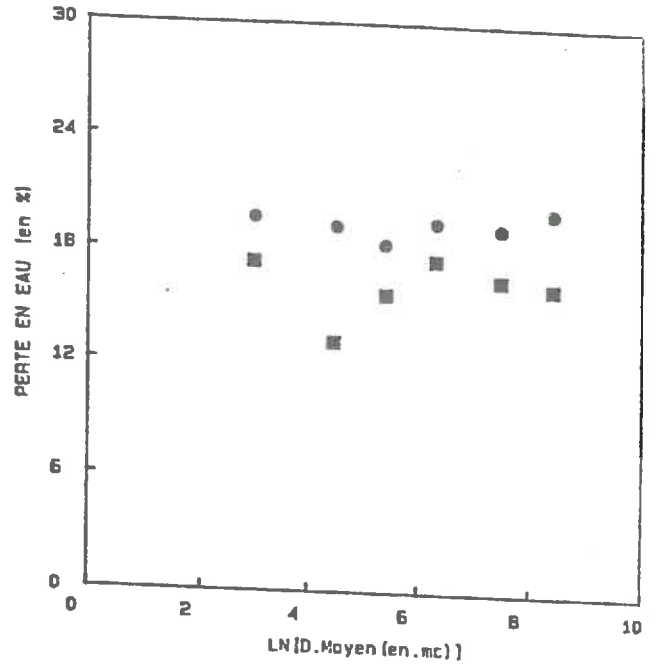


MONTMORILLONITE-Zn⁺⁺

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

■ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

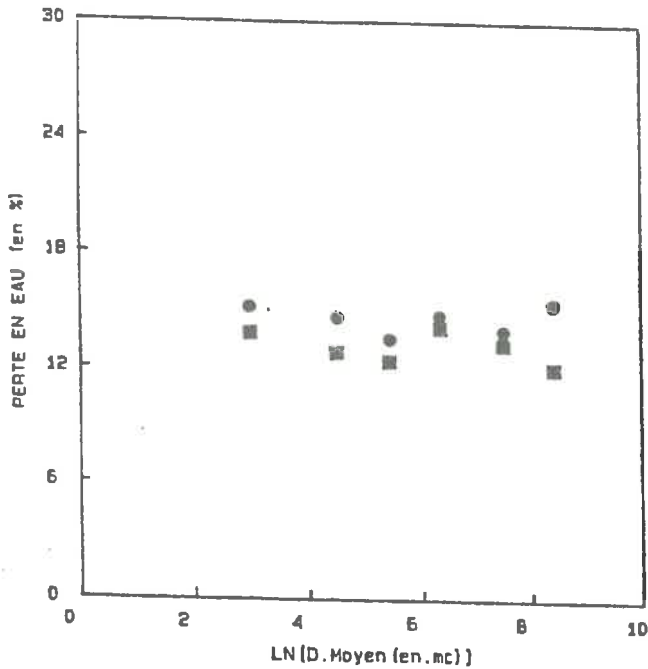


MONTMORILLONITE-Mn⁺⁺

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

■ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

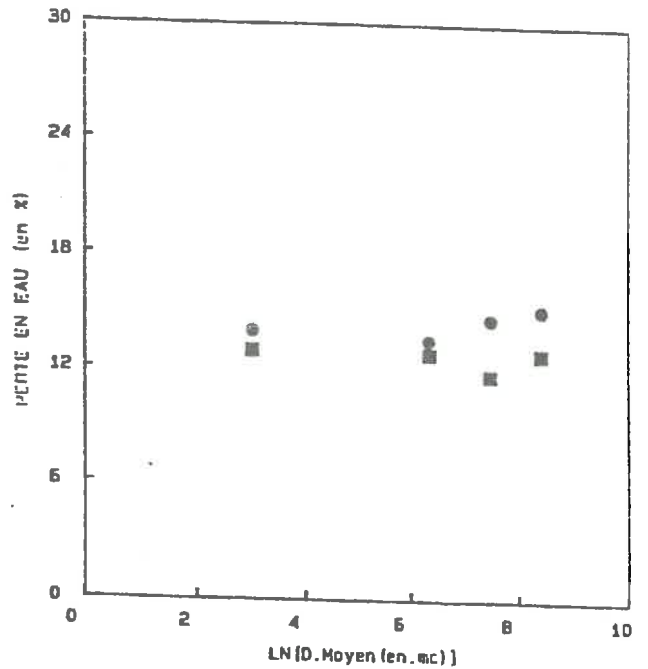


MONTMORILLONITE-Cu⁺⁺

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

■ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

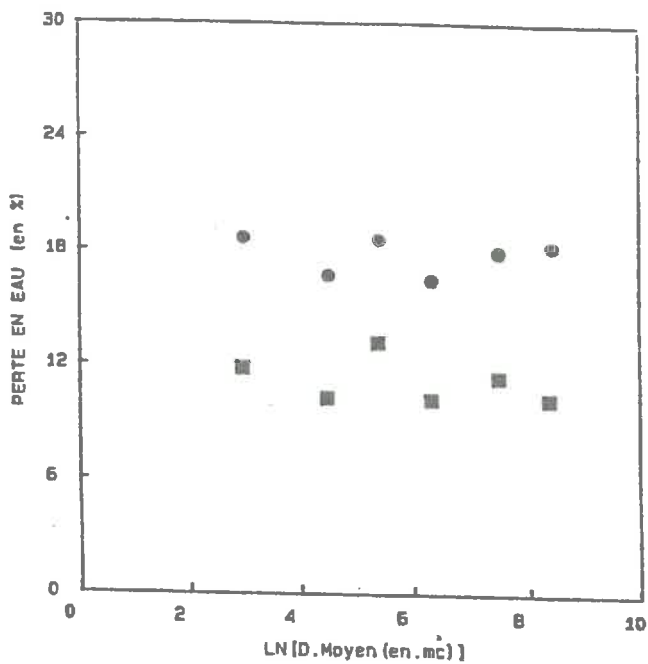


MONTMORILLONITE-Pb⁺⁺

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

■ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

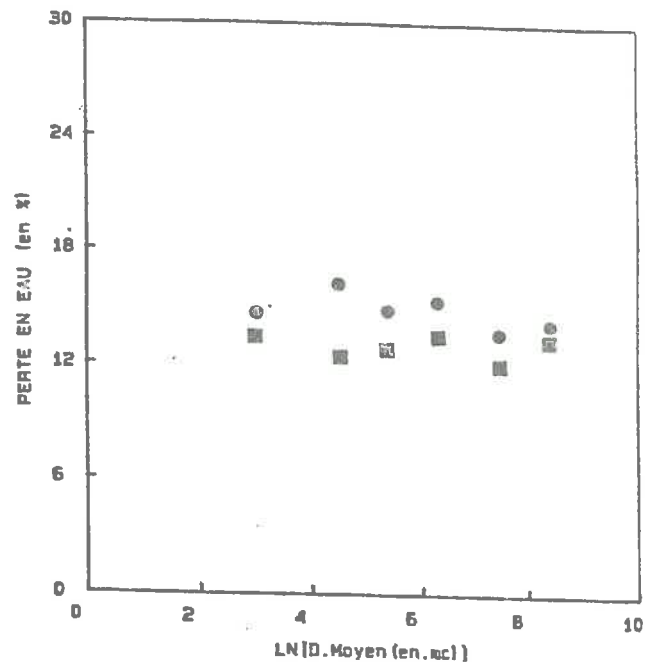


MONTMORILLONITE-Bi³⁺

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

■ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

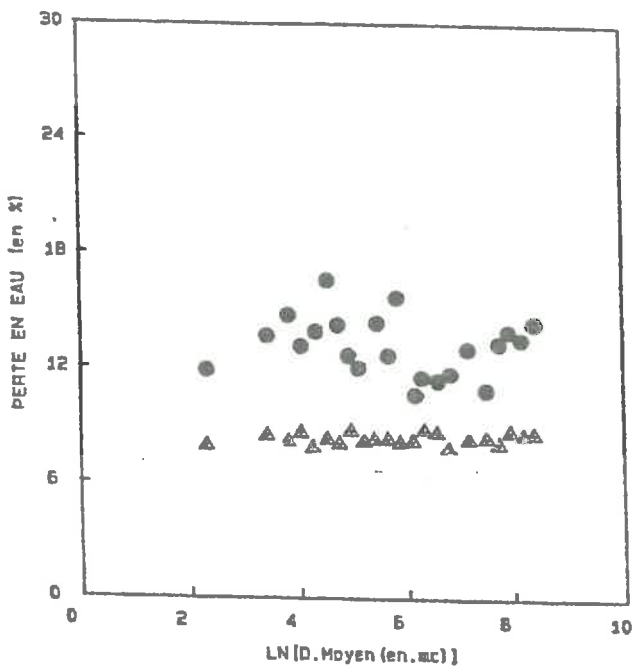


MONTMORILLONITE-Fe³⁺

Temperature de Degasage est de 200 Degres C

■ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

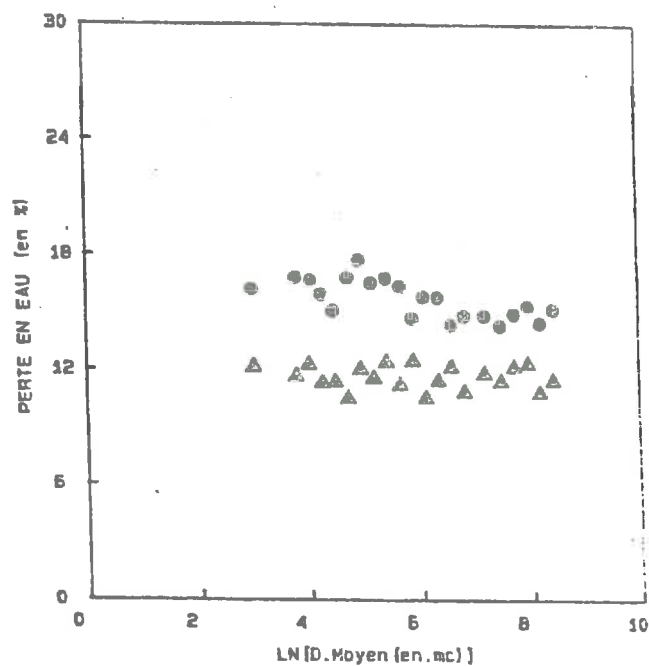


MONTMORILLONITE-Na-Ca

Temperature de Degasage est de 120 Degres C

▲ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination



MONTMORILLONITE-La³⁺

Temperature de Degasage est de 200 Degres

▲ : Perte en eau a la temperature de degasage

● : Perte en eau a la calcination

X - POROSITE ET DIMENSION FRACTALE DE PORES

X-1 - Introduction et méthodes

Le nombre de méthodes d'étude de la porosité est considérable : adsorption, intrusion de mercure, picnométrie, microscopie et analyse d'image, diffusion des rayons X et des neutrons, ... Même en se limitant aux techniques d'adsorption physique, plusieurs méthodes sont envisageables, qui donnent chacune une information différente :

- les méthodes d'analyse des hystérésis, d'adsorption-désorption des isothermes (Conway-Pierces ; Cranston-Inkley ; ...), qui reposent sur l'utilisation de la loi de Kelvin, et qui donnent principalement accès à la distribution de taille des mésopores, c'est-à-dire des pores dont le diamètre est compris entre ~ 2 et quelques dizaines de nanomètres.
- la méthode du "t-plot" (Annexe I), développée par De Boer, qui permet de mesurer la microporosité (les pores de diamètre inférieur à 1 nm, environ) et de détecter la présence de méso et macroporosité.
- la méthode de Dubinin-Radushkevitch (Annexe I), qui permet d'évaluer la microporosité à partir des données obtenues à faible pression relative.

Pour des raisons matérielles de temps limité, nous n'avons pas été en mesure de déterminer les isothermes de désorption d'azote sur nos échantillons. Nous avons donc écarté la première méthode et le calcul de la distribution de taille des mésopores. Nous avons cependant gardé une mesure aisément accessible : le volume poreux spécifique total accessible à l'azote, $V_p(N_2)$. Toutes les méthodes de calcul de la distribution de taille des pores par adsorption reposent en effet sur l'hypothèse que, à $P/P_0 = 1$, tout les pores du matériau sont remplis de condensat. La quantité d'azote adsorbé à cette pression permet donc, en admettant que le condensat est dans un état quasi-identique à l'azote liquide (masse volumique à 77 K : $0,8 \text{ g/cm}^3$), de calculer le volume poreux accessible. L'hypothèse est logique puisque, à une température donnée, $P = P_0$ est la pression à laquelle le gaz commence à se liquéfier. En fait, le problème pratique est précisément d'éviter d'atteindre strictement P_0 , pour éviter de noyer l'échantillon dans l'azote liquide. L'appareil que nous avons utilisé arrête sa mesure lorsque P/P_0 est atteint, à 10^{-3} près. A ce stade, l'équation de Kelvin montre que tous les pores sont remplis, jusqu'à une taille de 0,5 microns, environ.

Les premières mesures de t-plot que nous avons faites (Annexe I) nous ont montré que la microporosité des montmorillonites (qui sont l'objet privilégié de notre étude) était très faible. Nous avons donc systématiquement utilisé la méthode de Dubinin-Radushkevitch, qui permet de mesurer avec précision des volumes microporeux faibles. Ces mesures nous ont donc permis d'accéder au volume microporeux spécifique accessible à l'azote, $V_{\mu p}(N_2)$.

Une dernière mesure est réalisable à partir des données de densité apparente exposées dans le Chapitre VIII : le volume poreux spécifique, V_p , qui comporte non seulement la contribution du volume poreux accessible aux

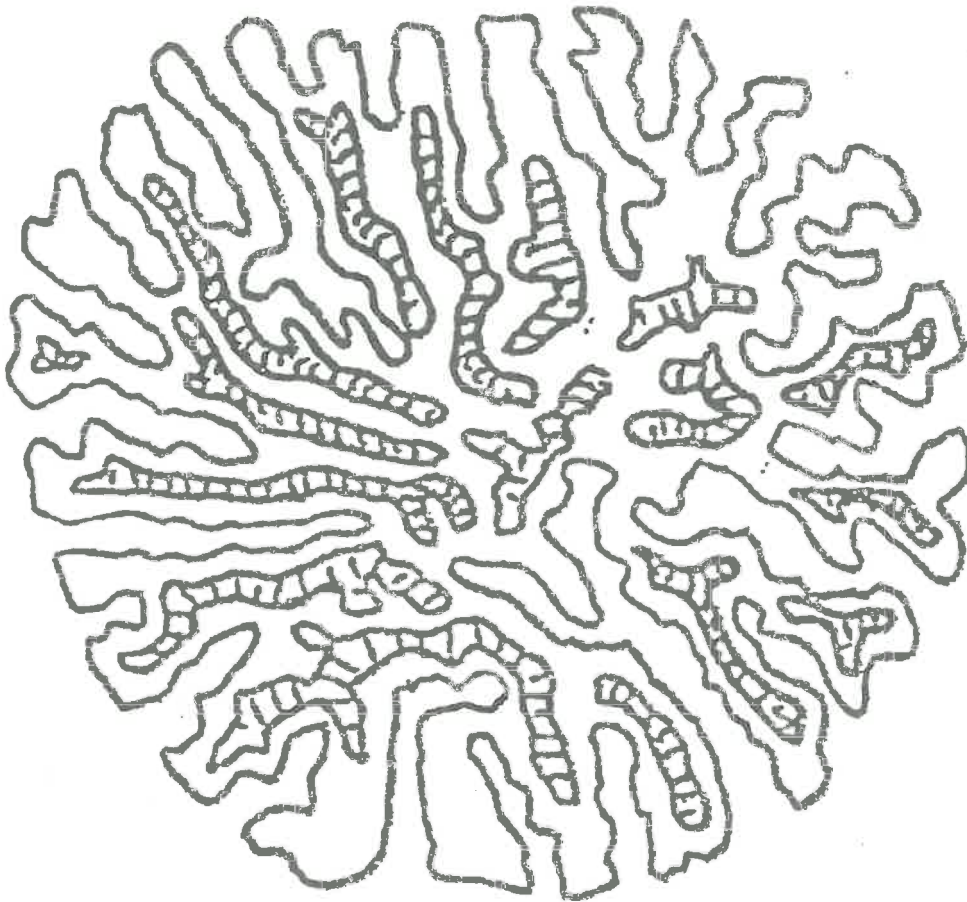


Fig X-1 : Illustration de la porosité accessible (non hachurée) et non accessible (hachurée) d'un grain.

gaz, mais également la contribution du volume poreux occlus. Le calcul de V_p est réalisable si l'on admet que les grains ont une forme sphéroïdale - ce qui est le cas, d'après les clichés de M.E.B. - et qu'ils ont, au sein de la poudre, en empilement désordonné compact. Dans ces conditions, en tenant compte du taux d'occupation de l'espace dans ce type d'empilement ($\sim 0,6$),

$$V_p = (0,6/\rho_a) - (1/\rho) \quad (X-1)$$

où ρ_a est la masse volumique apparente de la poudre, et ρ la masse volumique "vraie" de l'argile (2,65 g/cm³ pour une montmorillonite sodique déshydratée).

En résumé, nous avons donc calculé trois volumes poreux spécifiques : $V_p(N_2)$, $V_{\mu p}(N_2)$ et V_{pt} . Les deux premiers concernent la porosité accessible de l'extérieur à un gaz non polaire, le troisième concerne toute la porosité des grains comprises dans une enveloppe sphérique. Ceci est schématisé dans la Figure X-1. A partir de la variation de ces volumes en fonction de la taille des grains, on peut obtenir trois exposants fractals : $D_p(N_2)$, $D_{\mu p}(N_2)$ et D_{pt} .

X-2 - Résultats et discussion

Il est clair d'après la relation X-1 que le comportement de V_p ne fait que refléter le comportement de ρ_a . Autrement dit, D_p n'est autre que D_m et d'après les résultats du Chapitre VIII, $D_p = D_m = 3$. La porosité totale des argiles, et des montmorillonites en particulier, n'est donc pas fractale.

Il en va tout autrement pour la porosité accessible de l'extérieur. L'ensemble des graphes $\ln V_p(N_2)$ vs $\ln R$ et $\ln V_{\mu p}(N_2)$ vs $\ln R$ sont réunis en fin de chapitre. A l'exception des montmorillonites -Fe, -Cs, -La, et NC_{21} , toutes les dimensions fractales sont non triviales, c'est-à-dire inférieures à 3.

Qui plus est, les valeurs de $D_p(N_2)$ et $D_{\mu p}(N_2)$ sont remarquablement proches des valeurs de D_s du chapitre précédent. Le Tableau X-1 rassemble les valeurs et les Figures X-2 et X-3 permettent de comparer graphiquement les valeurs. Aux incertitudes expérimentales près :

$$D_p(N_2) = D_{\mu p}(N_2) = D_s \quad (X-2)$$

La conclusion est claire : les agrégats de montmorillonite ne sont pas des fractals de pore, mais leur porosité accessible est fractale et la dimension fractale de cette porosité est la même que celle de la surface accessible. Les agrégats de montmorillonite sont donc des fractals de porosité accessible. De plus, le nombre de sites de pores est linéairement relié au nombre de sites de surface. C'est en effet la seule manière de satisfaire à la relation X-2. Les pores ont donc, statistiquement, une épaisseur constante. Nous reviendrons sur ce point extrêmement important dans la discussion générale.

TABLEAU X-1

Dimension Fractale de porosité totale (D_{pt}), de porosité totale accessible à l'azote (D_p) et de microporosité accessible à l'azote ($D_{\mu p}$) dans les Mts.

ECHANTILLONS	D_{pt}	D_p	$D_{\mu p}$
Montmorillonite-Na(1)	3.00	2.58	2.45
Montmorillonite-Li	3.00	2.79	2.80
Montmorillonite-K	3.00	2.67	2.67
Montmorillonite-Cs	3.00	3.00	3.00
Montmorillonite-BiO	3.00	2.55	2.67
Montmorillonite-Mg	3.00	2.86	2.90
Montmorillonite-Cu	3.00	2.82	2.90
Montmorillonite-Mn	3.00	2.88	2.88
Montmorillonite-Pb	3.00	2.84	2.88
Montmorillonite-Co	3.00	2.80	2.78
Montmorillonite-Ca	3.00	2.80	2.81
Montmorillonite-Ba	3.00	2.80	2.82
Montmorillonite-Zn	3.00	2.70	2.81
Montmorillonite-Ni	3.00	2.90	2.83
Montmorillonite-Fe	3.00	3.00	3.00
Montmorillonite-La	3.00	3.00	3.00
Montmorillonite-Na.C \approx	3.00	2.74	2.85
Montmorillonite-Ah	3.00	2.61	2.36
Montmorillonite-NC21	3.00	3.00	3.00
Montmorillonite-Na(2)	3.00	2.84	2.74

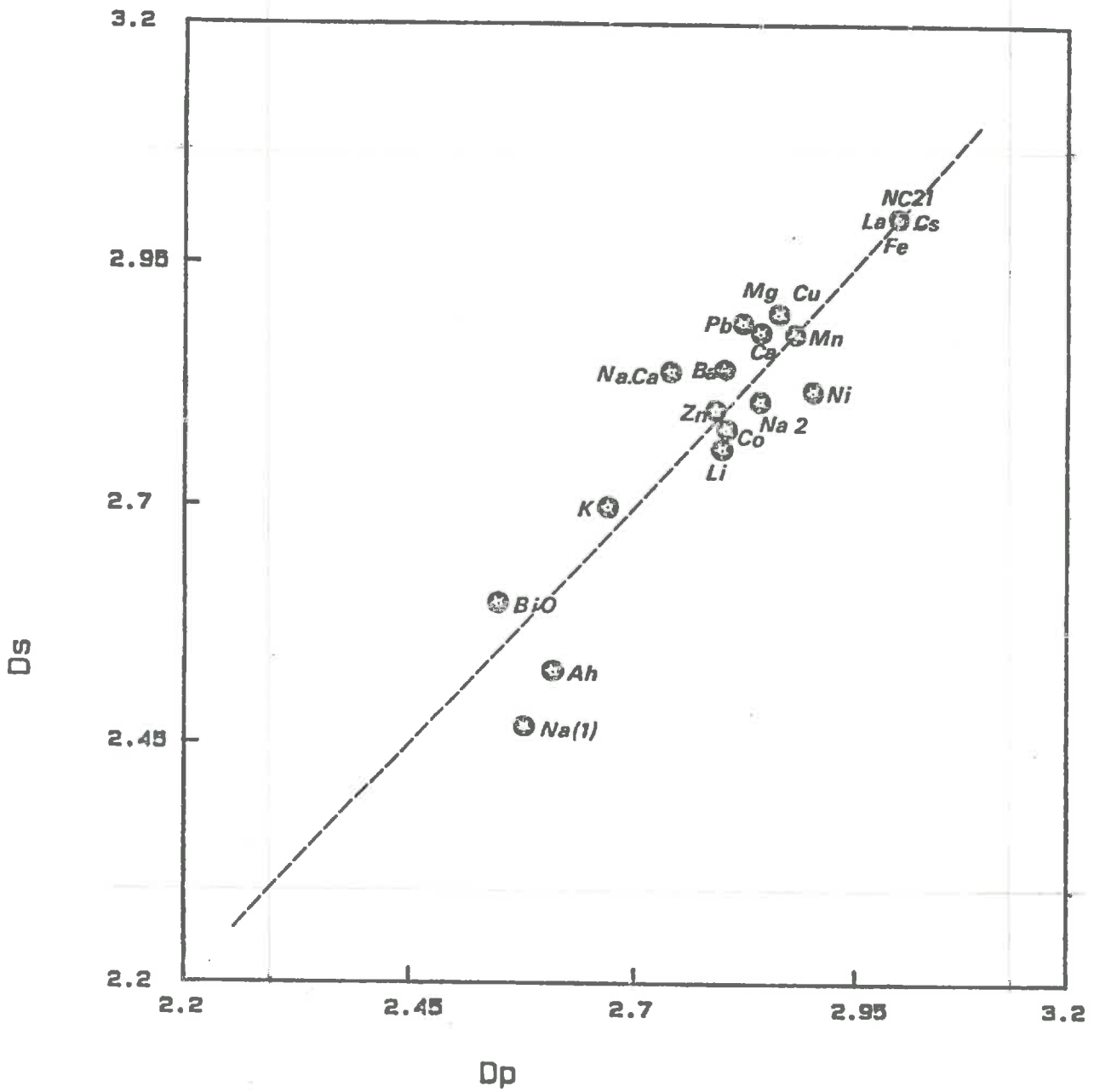


Fig X-2 : Dimension Fractale de Surface en fonction de la Dimension Fractale de Porosité Totale.

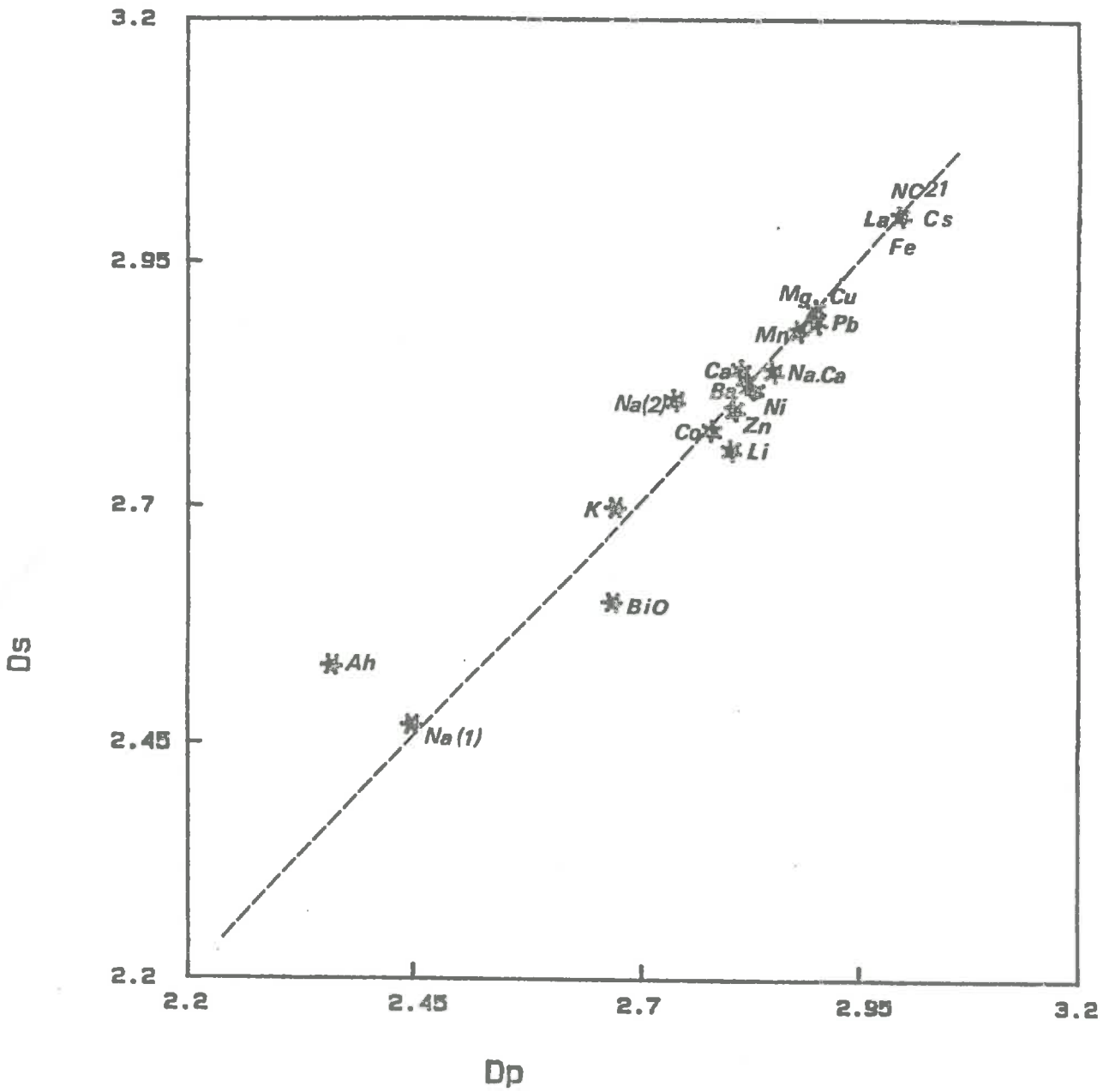
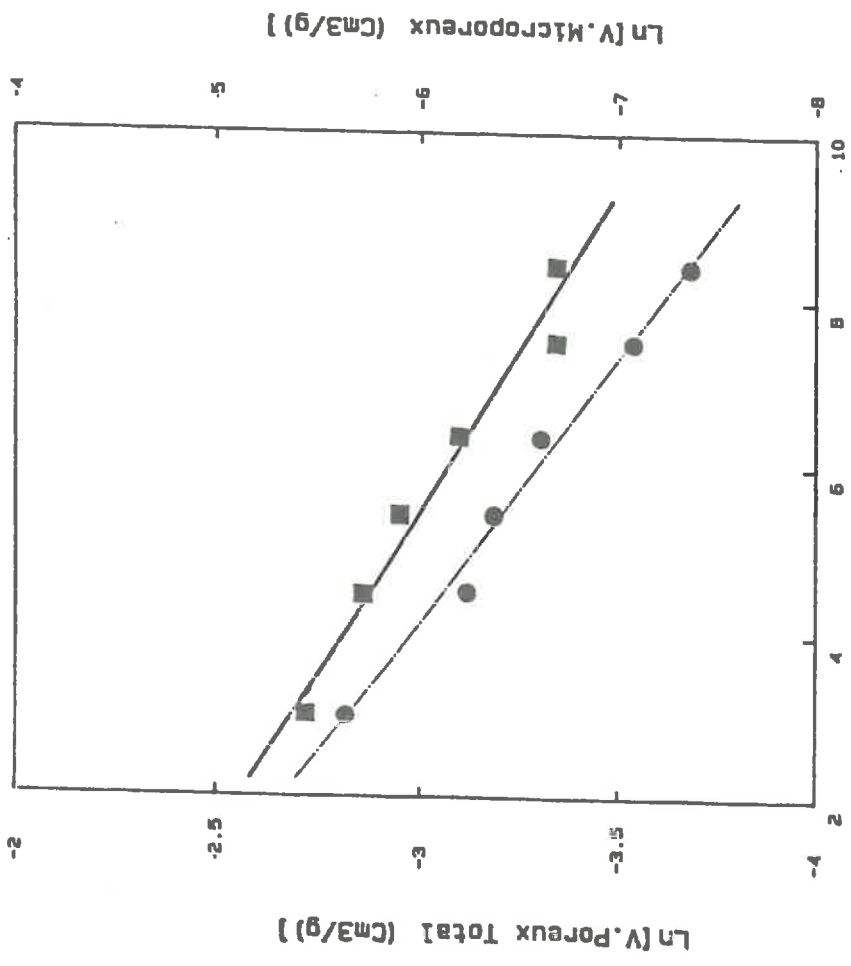
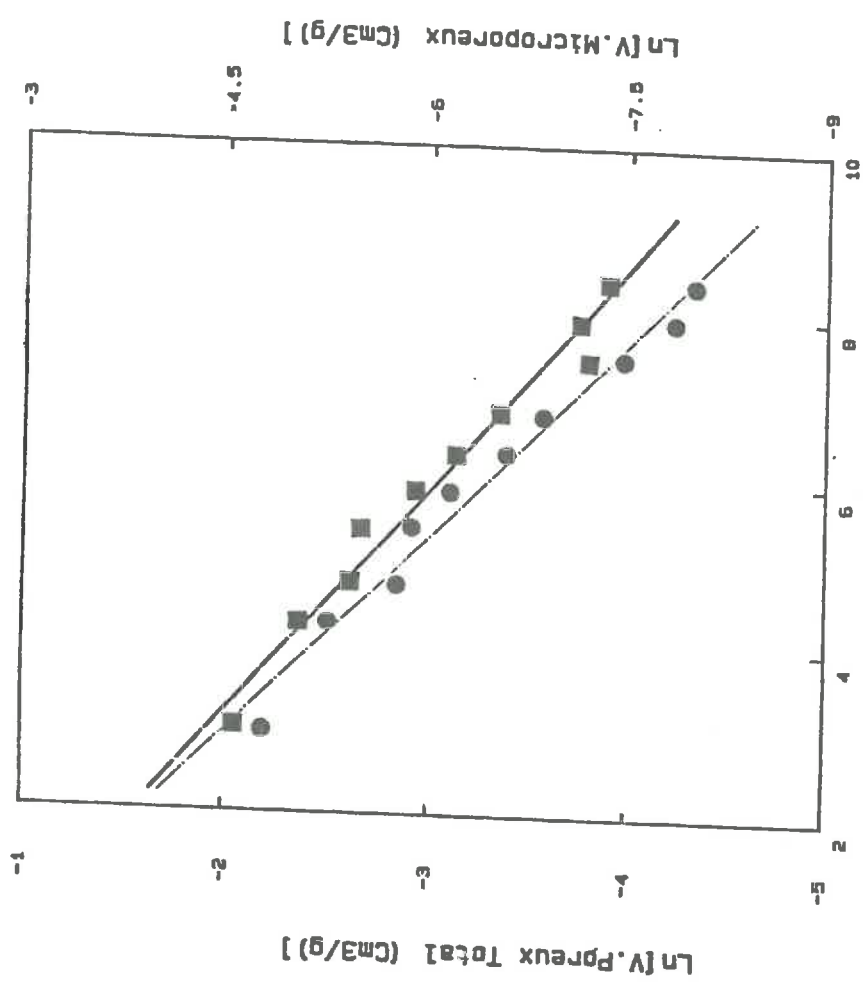


Fig X-3 : Dimension Fractale de Surface en fonction de la Dimension Fractale de MicroPorosité.



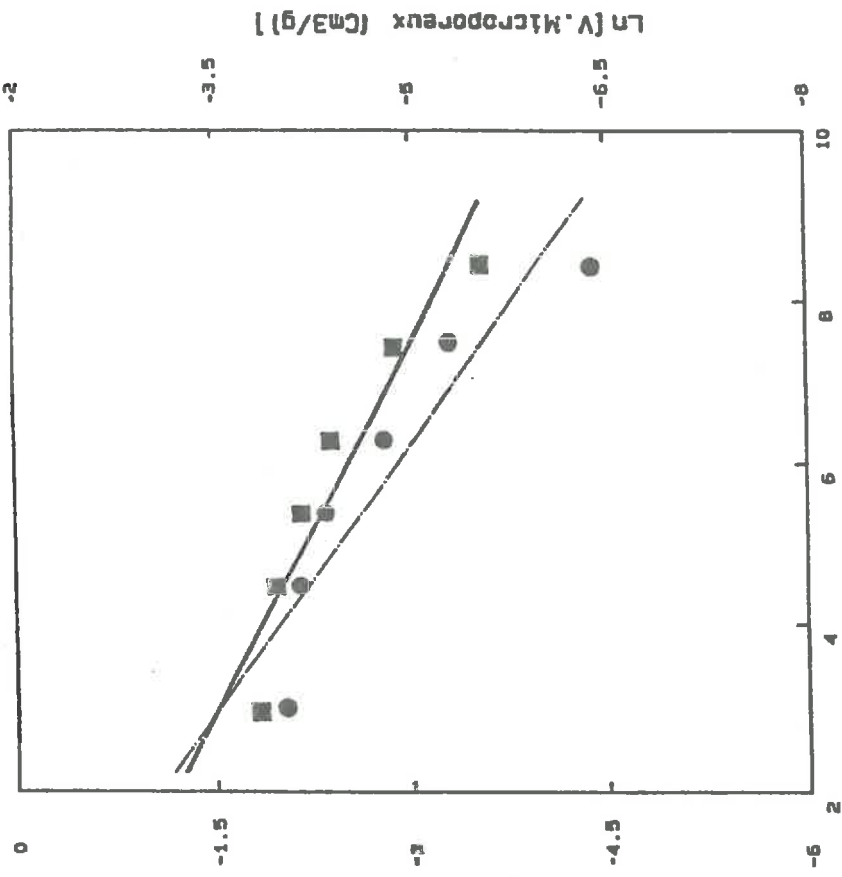
LN[D.Moyen (en mic)]

● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (a) --.1578136 Coef Correli ---.9933609
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
 Pente (b) --.2567482 Coef Correli ---.9806977
 Montmorillonite-Na (2)



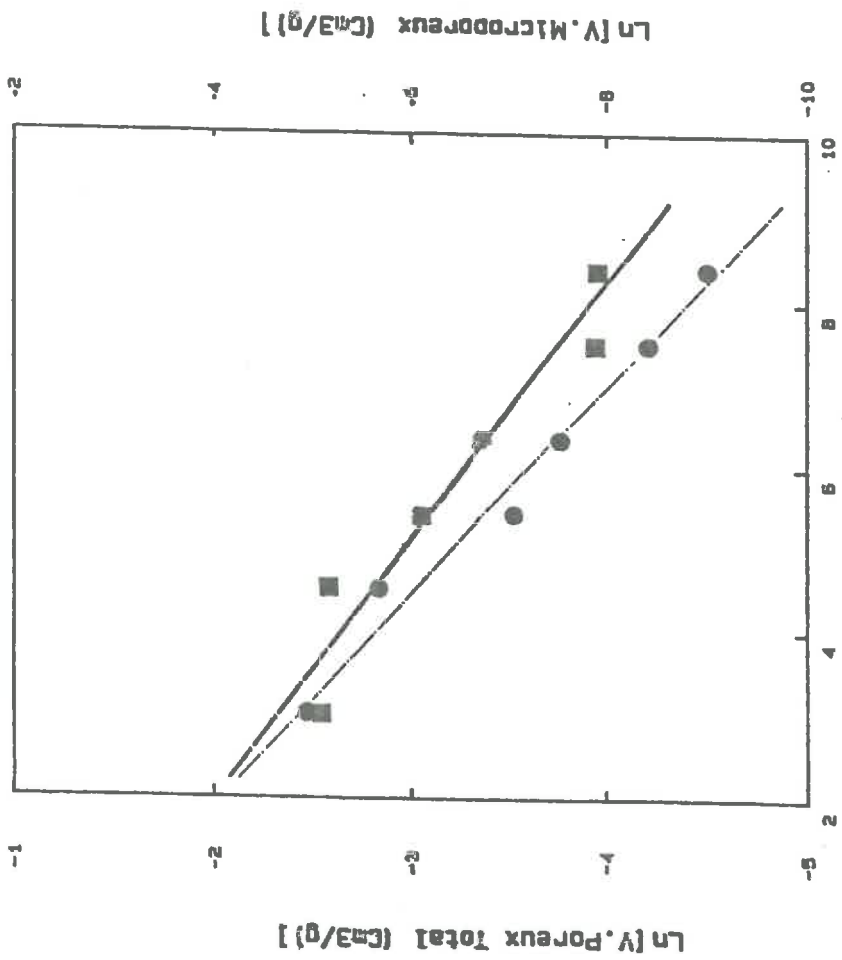
LN[D.Moyen (en mic)]

● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (a) --.4201378 Coef Correli ---.9879118
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
 Pente (b) --.5521476 Coef Correli ---.9858078
 Montmorillonite-Na (1)



LN[D.Moyen (en mic)]

● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (a) --.454913 Coef Correl --.9239045
 ■ : Valeurs de Microporosité obtenus par méthode de Dubinin
 Pente (b) --.330268 Coef Correl --.9312599
 Montmorillonite-B10



LN[D.Moyen (en mic)]

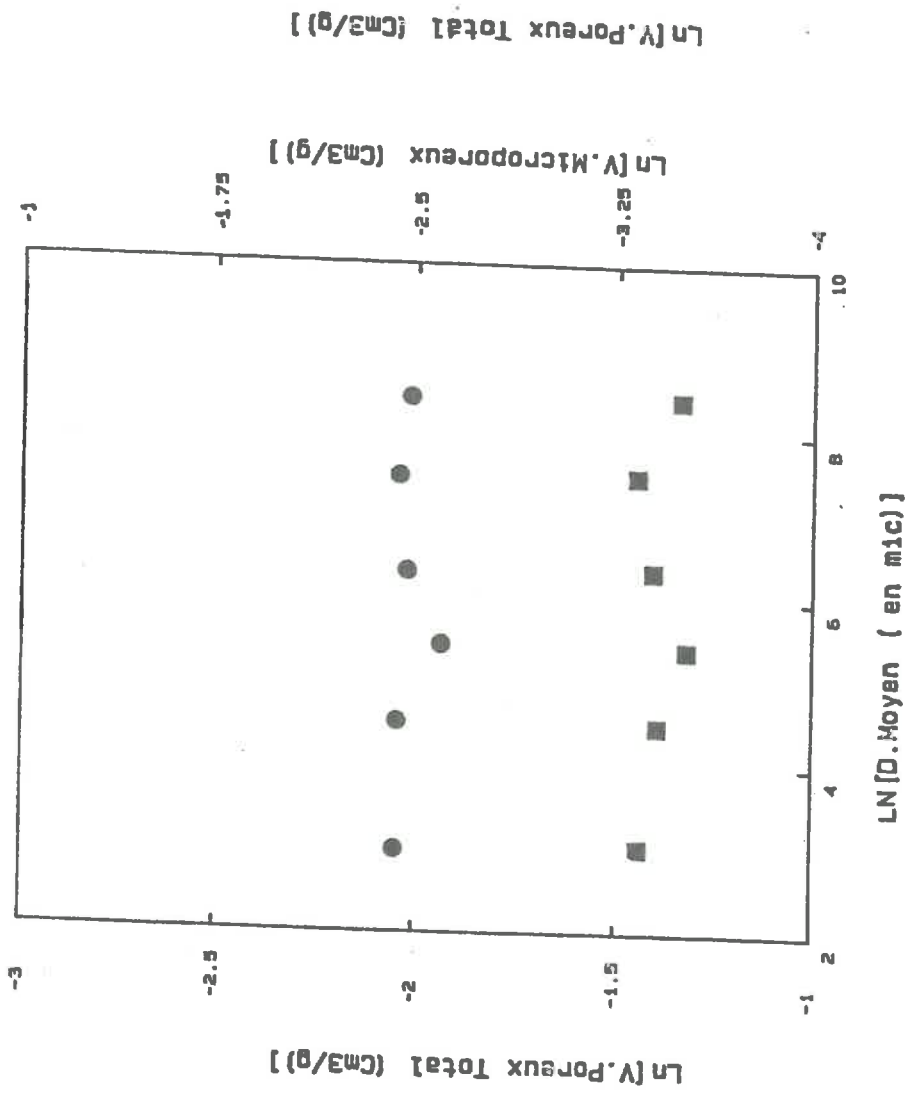
● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (a) --.3832771 Coef Correl --.9879261
 ■ : Valeurs de Microporosité obtenus par méthode de Dubinin
 Pente (b) --.6385207 Coef Correl --.9854872
 Montmorillonite-AC.Hys

Ln[V.Microporeux (cm3/g)]

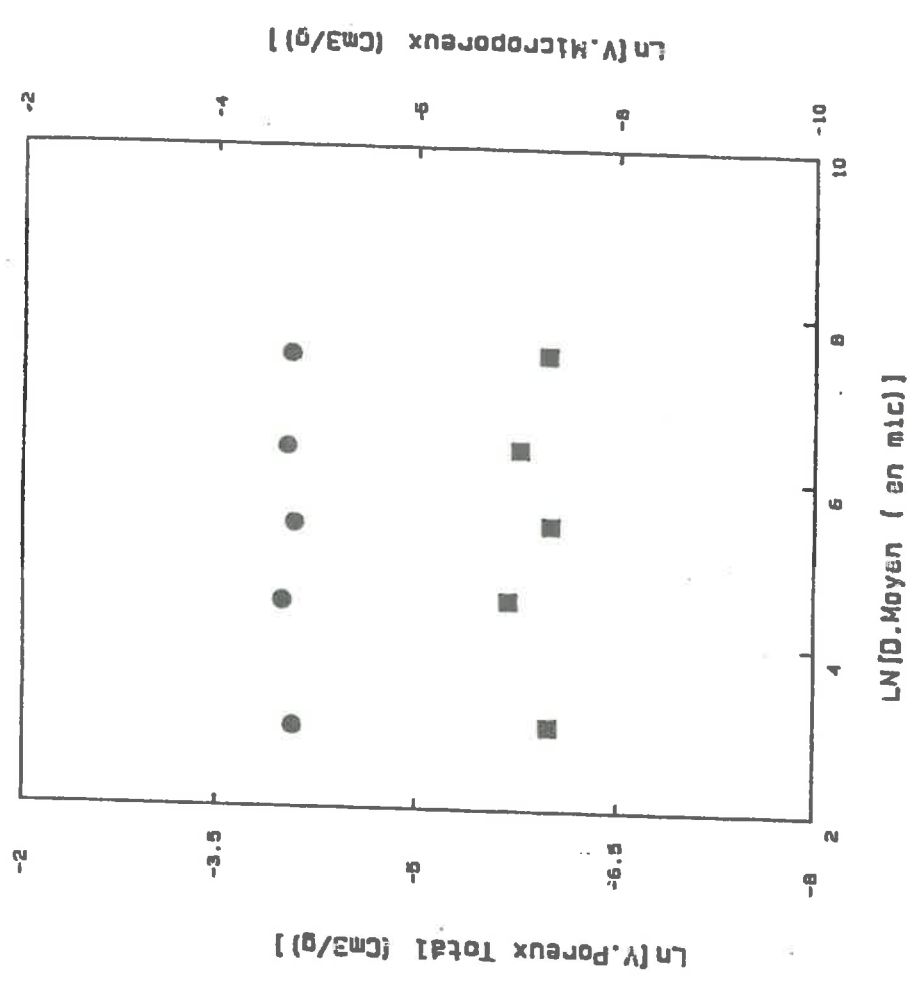
Ln[V.Microporeux (cm3/g)]

Ln[V.Poreux Total] (cm3/g)]

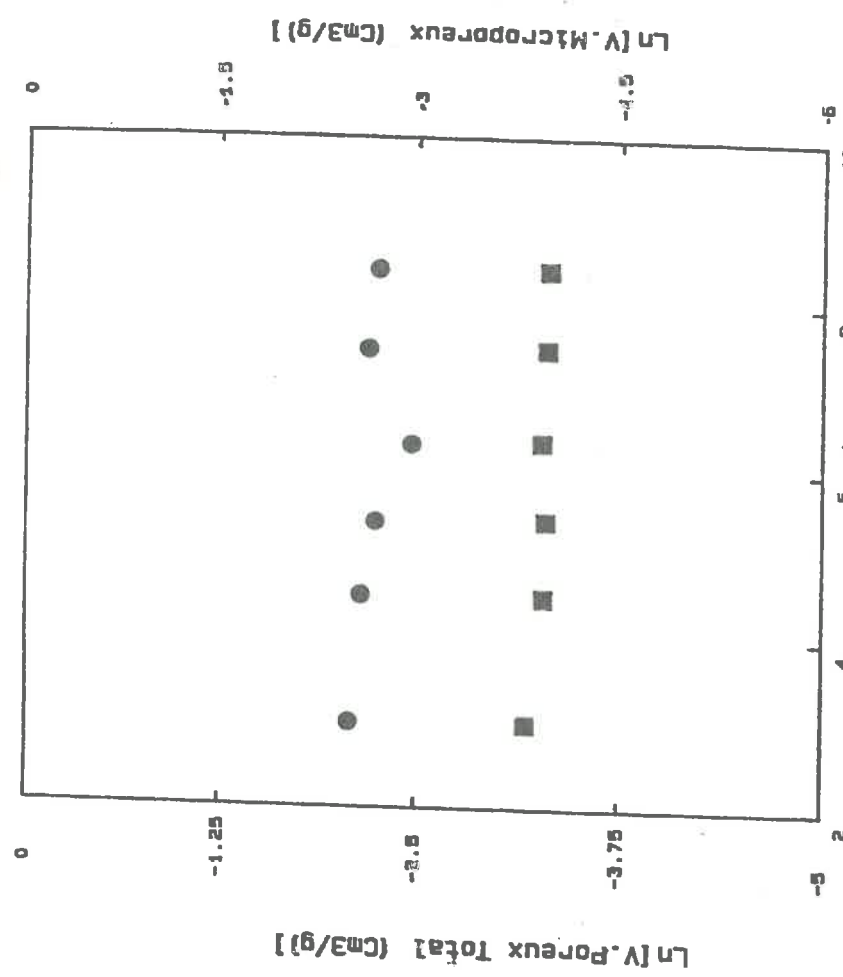
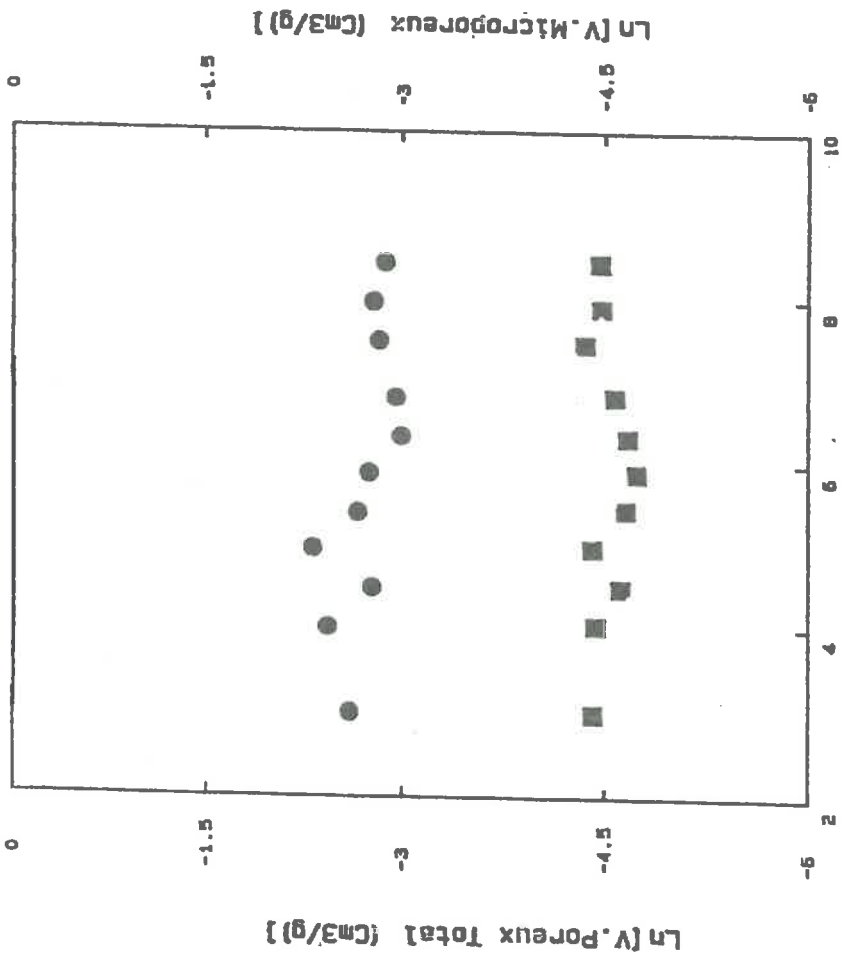
Ln[V.Poreux Total] (cm3/g)]

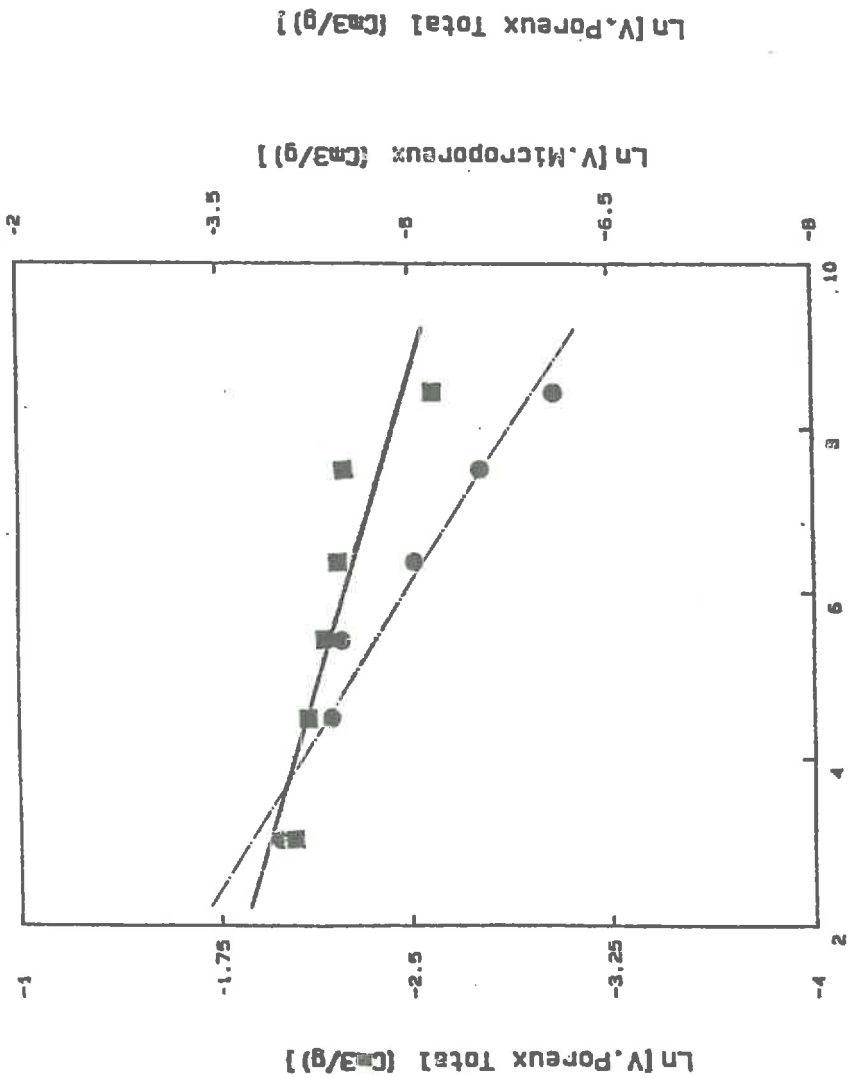


● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
Montmorillonite-Ca



● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
Montmorillonite-NC21

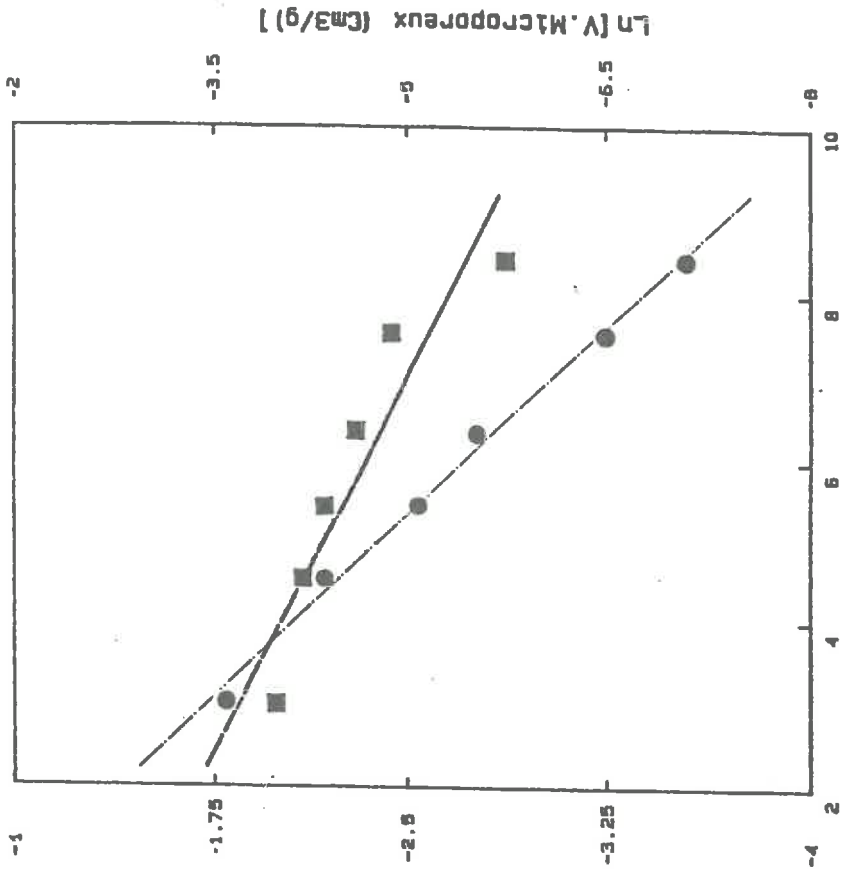




LN[D.Moyen (en mic)]

● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (e) --.2031025 Coef Correl --.9751754
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par methode de Dubinin
 Pente (d) --.1865897 Coef Correl --.8629202

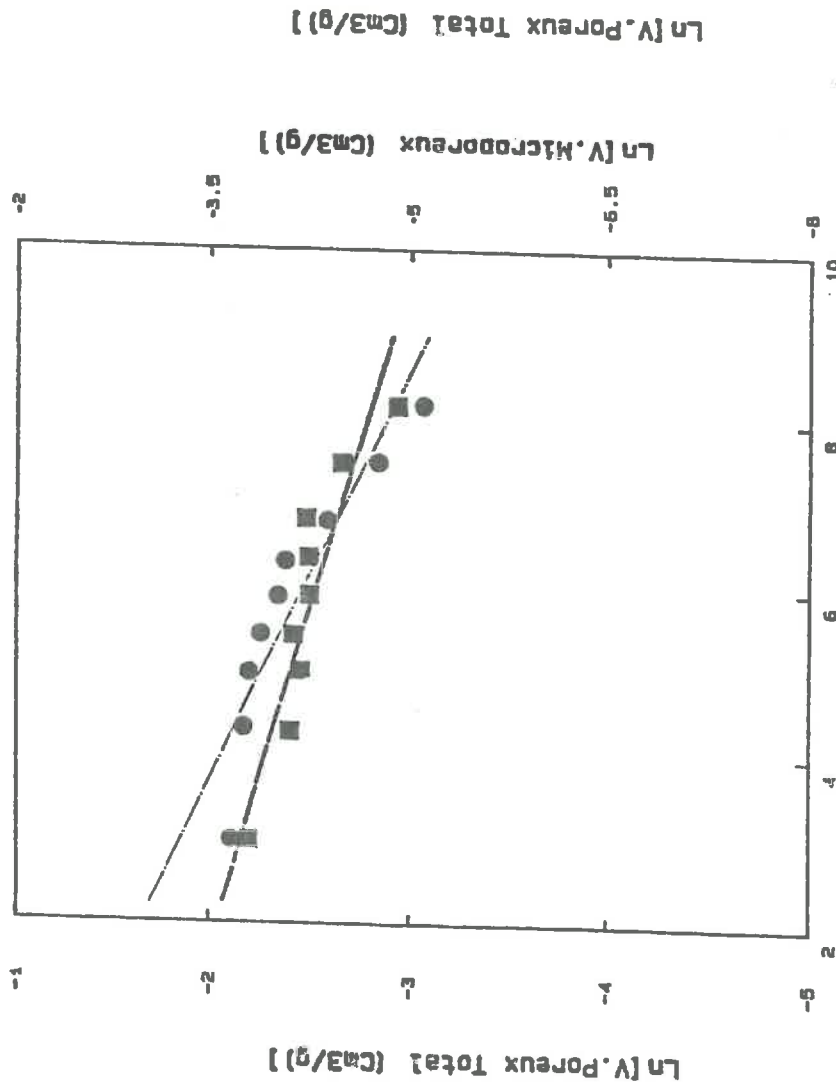
Montmorillonite-L1



LN[D.Moyen (en mic)]

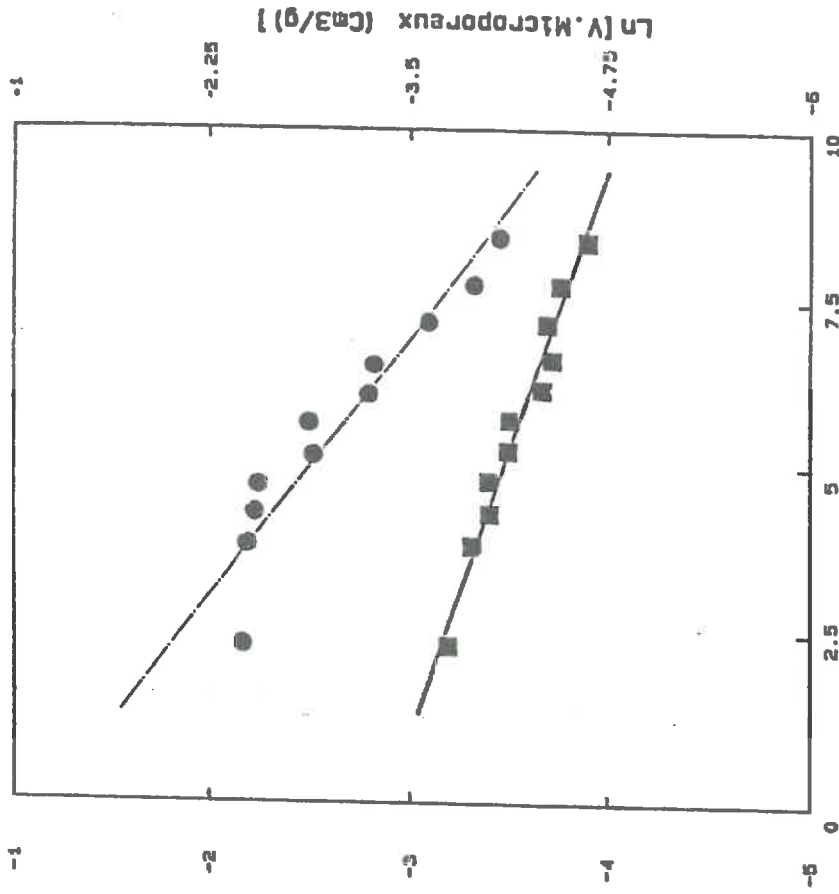
● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (e) --.3303846 Coef Correl --.9867494
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par methode de Dubinin
 Pente (d) --.3270475 Coef Correl --.8287564

Montmorillonite-K



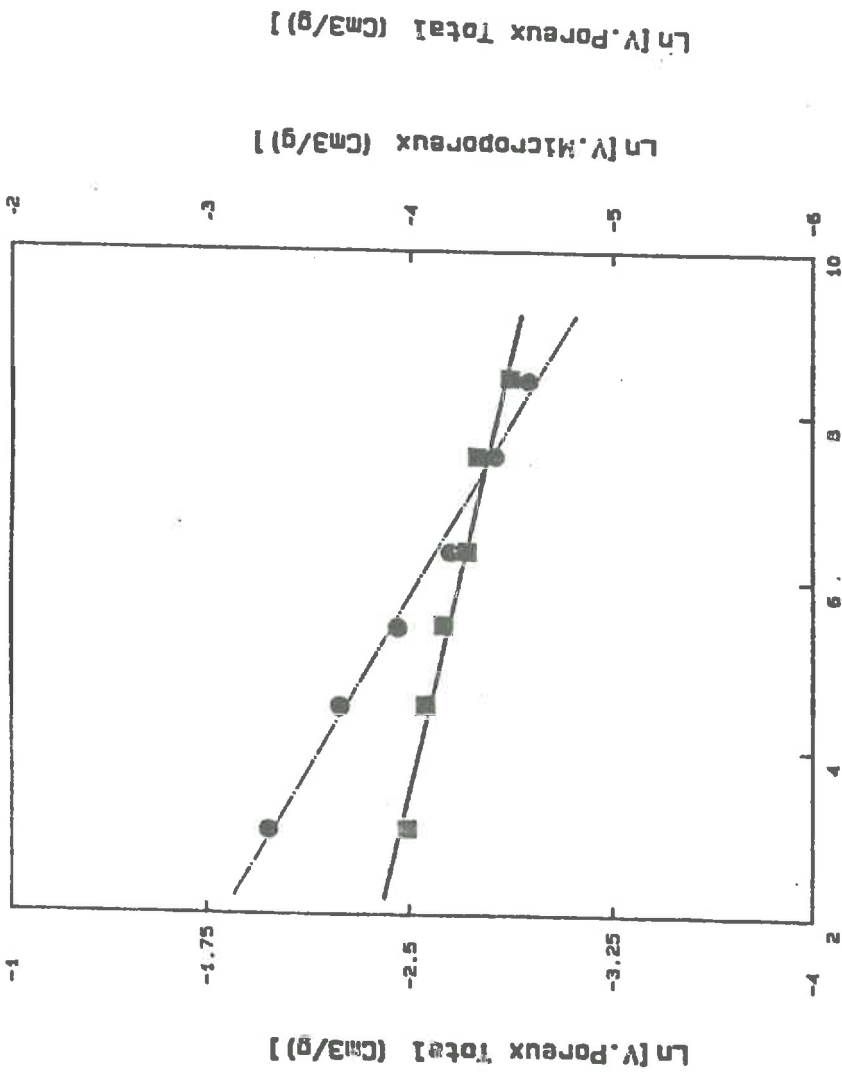
Ln[D.Moyen (en mic)]

● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (a) --.204483 Coef Correl --.913845
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenue par méthode de Dubinin
 Pente (b) --.185873 Coef Correl --.807218
 Montmarillonite-Ca

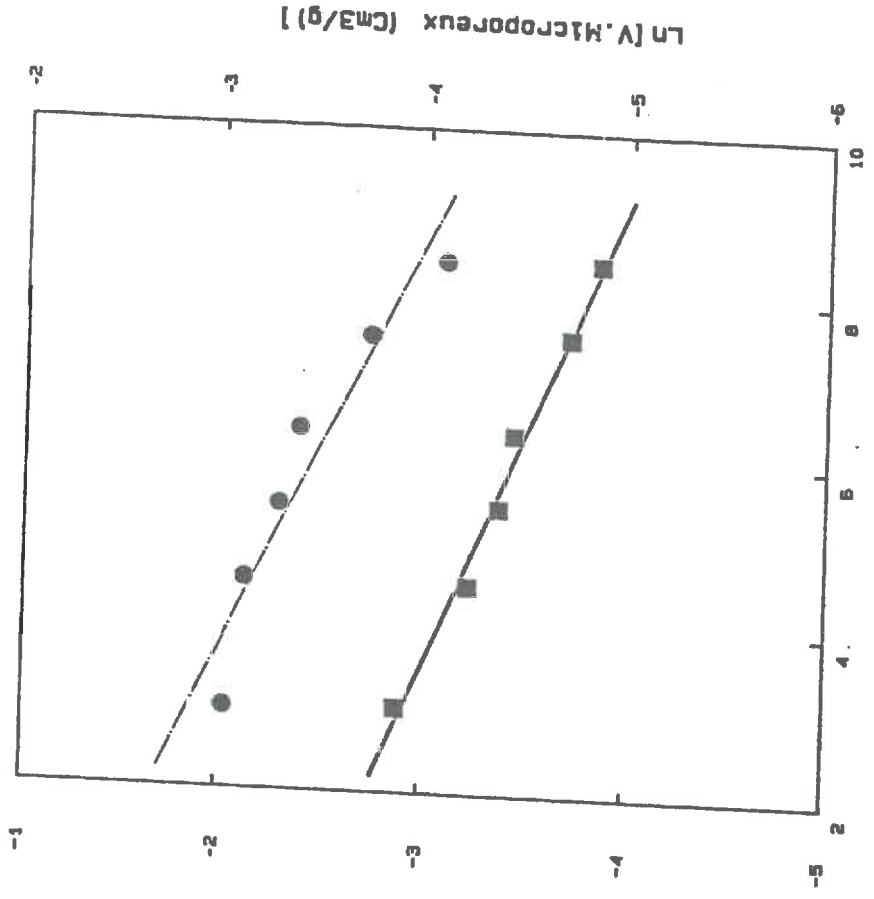


Ln[D.Moyen (en mic)]

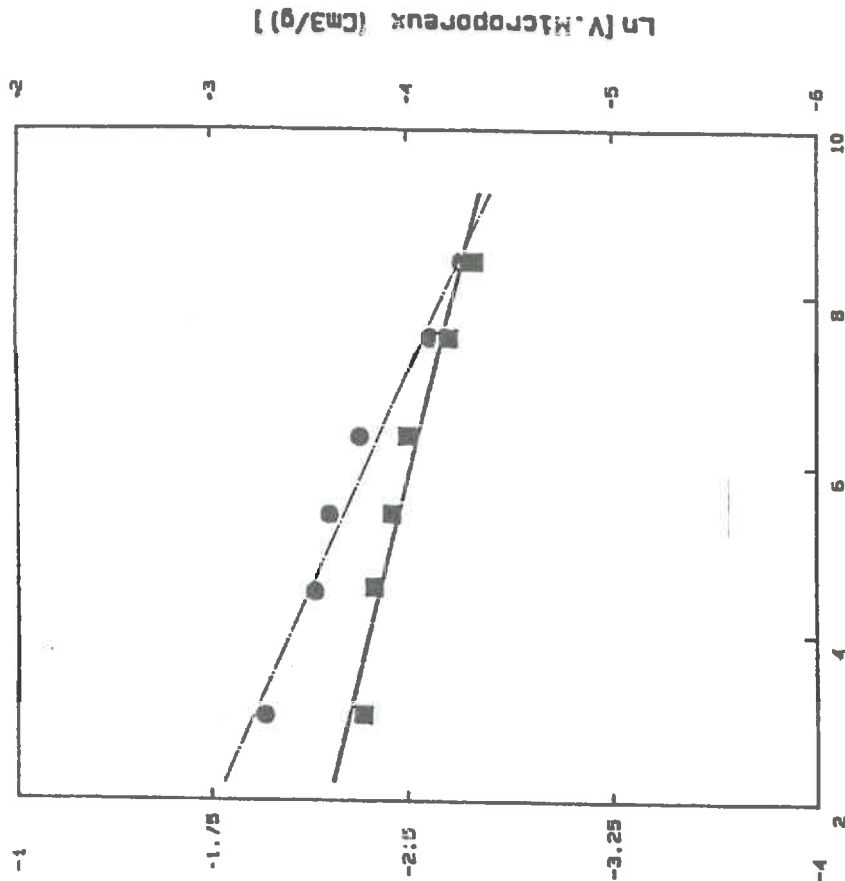
● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (a) --.2571359 Coef Correl --.9174445
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenue par méthode de Dubinin
 Pente (b) --.14801 Coef Correl --.8778104
 Montmarillonite-Ms.Ca



● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (a) --.1790017 Coef Correl --.9243484
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
 Pente (b) --9.558226E-02 Coef Correl --.9748151
 Montmorillonite-Cu

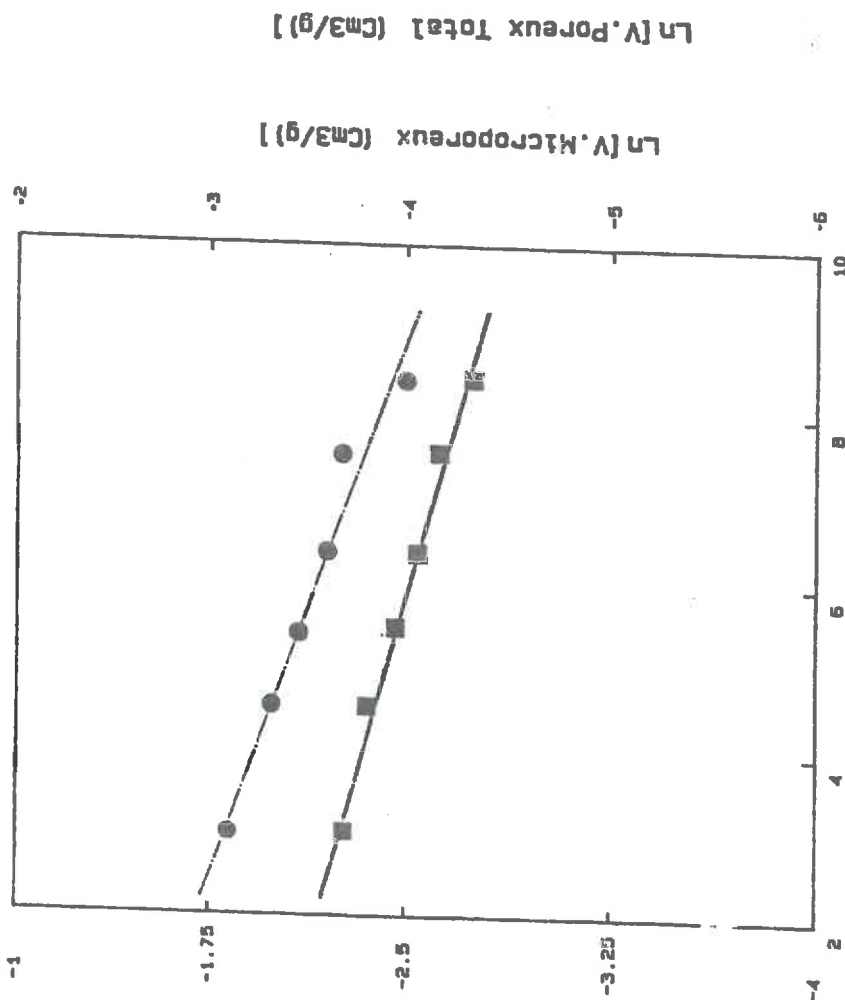


● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (a) --.2003959 Coef Correl --.9537032
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
 Pente (b) --.176093 Coef Correl --.9895974
 Montmorillonite-Ba



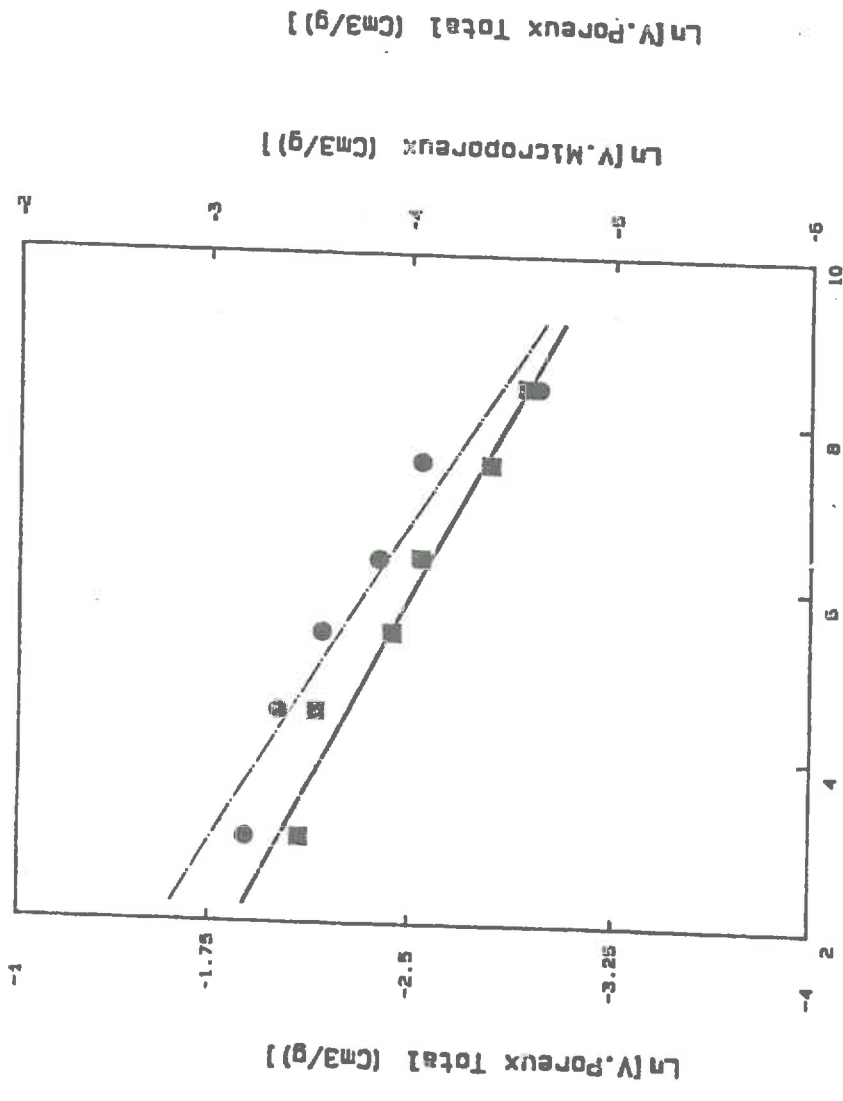
LN[D.Moyen (en mic)]

● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (a) --.142096 Coef Correl --.994934
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
 Pente (a) --.1080763 Coef Correl --.9735672
 Montcorillonite-Mg

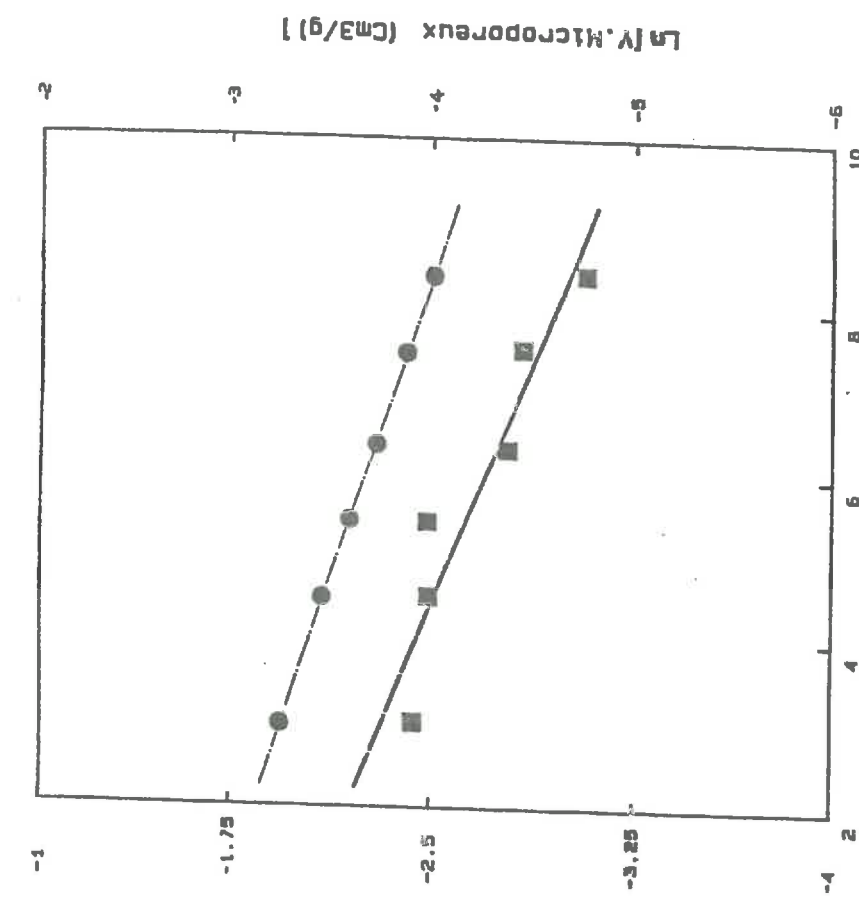


LN[D.Moyen (en mic)]

● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (a) --.1173485 Coef Correl --.9833954
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
 Pente (a) --.1164124 Coef Correl --.980886
 Montcorillonite-Mn



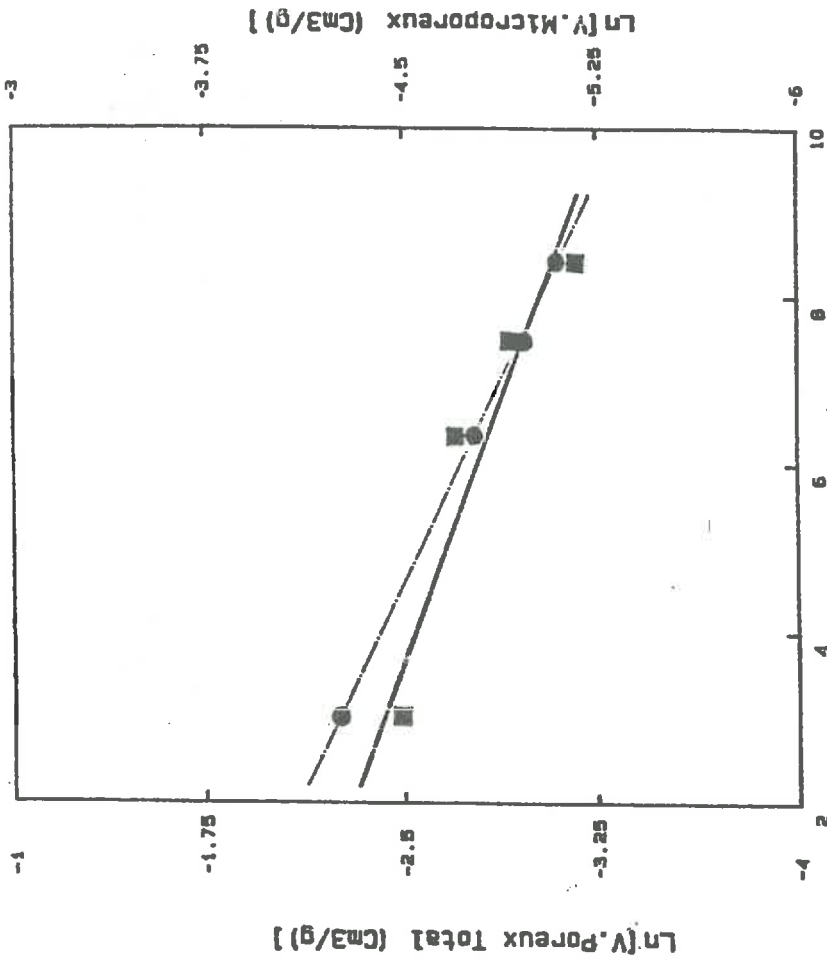
LN[D.Moyen (en mic)]



LN[D.Moyen (en mic)]

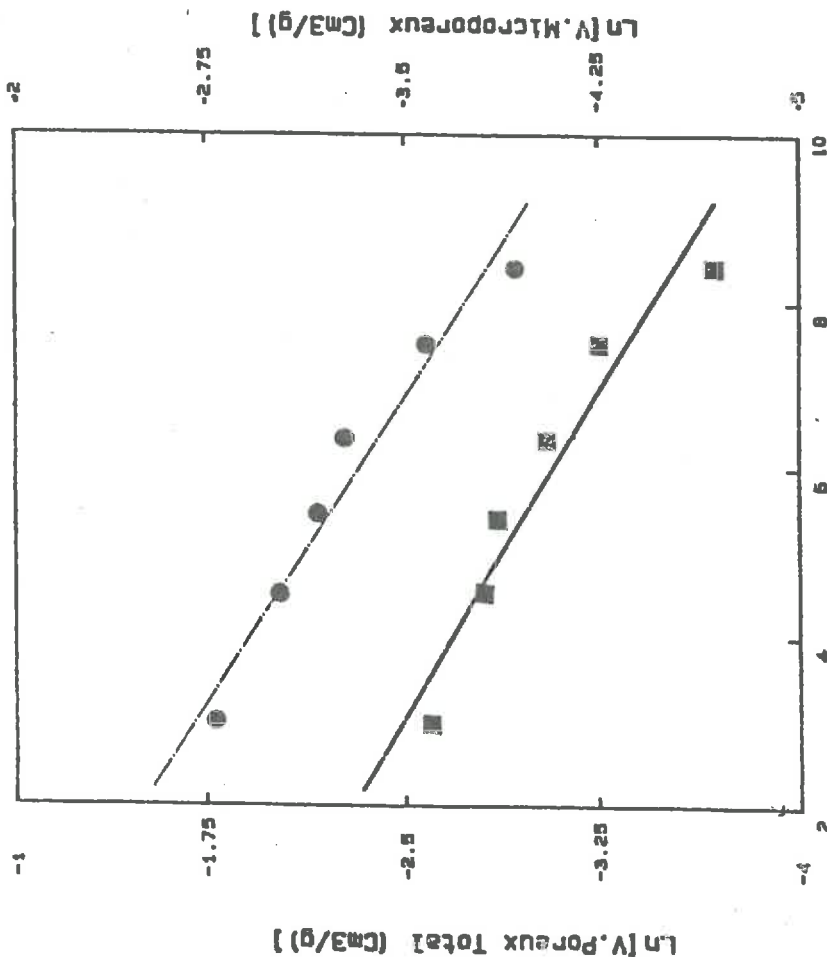
● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
Pente (a) --.1985183 Coef Correl --.982/871
■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
Pente (a) --.2234148 Coef Correl --.978594
Montmorillonite-Co

● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
Pente (a) --.1028758 Coef Correl --.9998138
■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
Pente (a) --.1867473 Coef Correl --.9319062
Montmorillonite-Ni



LN[D.Moyen (en mic)]

● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (e) ---.155974 Coef Correl ---.999864
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
 Pente (M) ---.1218115 Coef Correl ---.9391181
 Montmorillonite-Pb



LN[D.Moyen (en mic)]

● : Valeurs de Porosité Totale en fonction du diamètre moyen
 Pente (e) ---.2025351 Coef Correl ---.974752
 ■ : Valeurs de Microporosité Obtenues par méthode de Dubinin
 Pente (M) ---.1934297 Coef Correl ---.9682496
 Montmorillonite-Zn

XI - DISCUSSION GENERALE (1)

Les résultats des trois chapitres précédents peuvent se résumer ainsi :

(i) les argiles dont les u.m.p. ont des propriétés morphologiques et (ou) mécaniques telles qu'un contact intime entre u.m.p. est difficilement réalisable sur une grande surface au sein d'un ensemble désordonné, forment des grains poreux dont la texture est triviale : $D_s = D_m = D_p = 3$. C'est le cas de la kaolinite, de l'illite, de la sépiolite, et l'attapulgitite et de la laponite. Les dimensions fractales mentionnées s'appliquent entre la taille des u.m.p. et la taille des grains.

(ii) les argiles dont les u.m.p. ont des propriétés morphologiques et mécaniques telles qu'un contact intime sur de grandes surfaces peut être réalisé entre u.m.p. au sein d'un ensemble désordonné, forment des grains donc la masse - et sans doute la porosité totale - sont homogènement distribués ($D_m = 3$), mais dont la porosité et la surface accessibles sont fractals ($D_s = D_p < 3$). Les argiles dont les u.m.p. sont des feuillets souples possèdent cette propriété. C'est le cas des montmorillonites naturelles échangées par de nombreux cations et de l'hectorite-Na, sans que cette liste soit exhaustive. La surface et la porosité dont il est question sont la surface et la porosité accessibles aux molécules qui sont incapables de modifier la (micro)texture du système. Les zones où le "contact intime" entre u.m.p. est réalisé forment l'espace interlamellaire.

La situation la plus riche parmi celles que nous avons étudiées est sans aucun doute celle des montmorillonites, qui présentent, suivant la nature des cations échangeables, des dimensions fractales $D_s = D_p$ dans toute la gamme comprise entre 2,5 et 3, valables entre ~ 10 et 5.000 micromètres. Cette auto-similitude de la surface et de la porosité accessibles des grains de montmorillonite sur près de trois décades révèle un aspect inhabituel de ces matériaux et conduit directement à (au moins) trois questions majeures :

1 - *Jusqu'où se poursuit cette auto-similitude ? Descend-elle jusqu'au feuillet élémentaire ou y a-t-il un changement de régime associé à la taille d'une unité morphologique intermédiaire ? A l'autre extrémité, peut-on envisager que la cascade de l'auto-similitude dépasse de beaucoup l'échelle centimétrique ?*

2 - *Quels sont les facteurs locaux, associés à la nature du cation, qui permettent de moduler, dans une aussi large gamme, D_s et D_p ?*

3 - *Quelle est la texture d'un poreux fractal dont $D_m = 3$ et $D_s = D_p < 3$?*

Nous ne pouvons pour l'instant répondre à la première question. La seconde partie de ce travail permettra d'apporter des éléments de réponse. Essayons pour l'instant de répondre à la troisième question.

XI-1 - De l'unité morphologique primaire à l'agrégat macroscopique

On sait depuis peu (KOLB, 1987 ; voir chapitre V) que les processus d'agrégation par collage d'amas en régime très concentré conduisent à des *fractals de surface*. A priori, ceci aurait pu représenter une piste

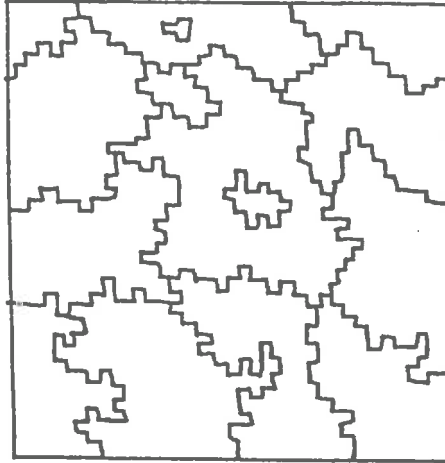


Fig XI-1 :Illustration du type d'agrégat obtenu lors d'une simulation d'agrégation par collage d'agrégats en régime concentré, à deux dimensions (KOLB,1987).

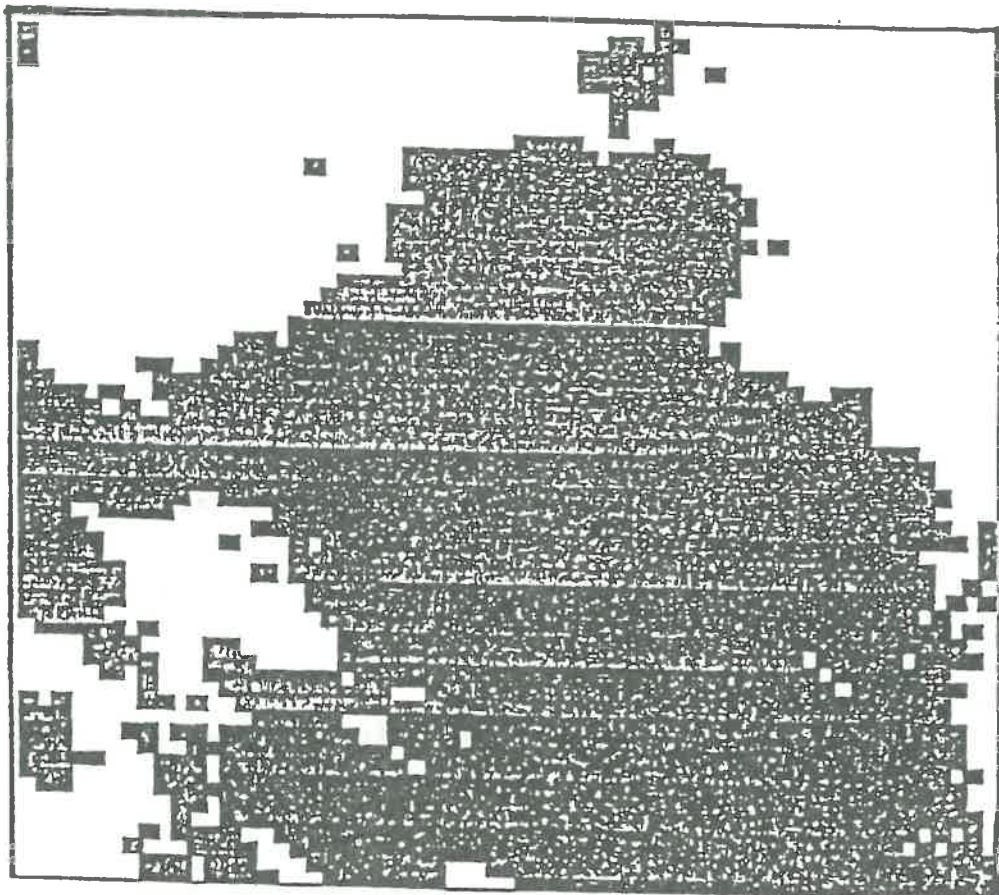


Fig XI-2 :Grain fractal de surface.

intéressante dans la mesure où le procédé qui nous a permis de préparer les blocs d'argile "sèche" (séchage d'une boue à l'étuve, à température modérée) doit effectivement être le siège de phénomènes d'agrégation en régime d'autant plus concentré que le séchage avance. La Figure XI-1, résultat d'une simulation réalisée par KOLB, montre les agrégats obtenus à un instant donné, au cours d'un tel processus. On y distingue clairement, au sein du "bloc", des agrégats jointifs à surface très rugueuse. On pourrait alors imaginer que, au cours du broyage, ces agrégats se détachent les uns des autres, donnant naissance à des grains tels que celui de la Figure XI-2.

En fait, ce type de grain ne correspond pas du tout à nos observations. Il présente bien une porosité importante, mais elle n'est que superficielle en ce sens que c'est la très forte rugosité de surface qui la crée. Elle ne suit pas une loi simple en $R^D_p = R^D_s$, qui est un de nos résultats fondamentaux. De plus, l'examen des clichés MEB d'une montmorillonite à D_s équivalent (l'argile sodique) montre que cette rugosité importante n'existe pas dans la réalité.

Une deuxième piste envisageable est une variante du modèle proposé en 1985 pour la structure des tactoïdes au sein des suspensions aqueuses. Il s'agissait ni plus ni moins d'une simple extension des modèles dilués DLA et CC (voir Chapitre V) au cas des feuilletts. Le modèle était simpliste en ce sens qu'il reposait sur une simulation à deux dimensions, dans laquelle les particules (des rectangles) étaient toutes disposées avec leur grand axe parallèle à une direction donnée, et n'étaient libres de se mouvoir que selon cette direction ou la direction perpendiculaire, sur un réseau à symétrie carrée. Les Figures XI-3 et XI-4 montrent le type d'agrégat obtenu, en utilisant un coefficient de collage égal à 1.

Un des aspects séduisants de ces modèles est l'évolution des dimensions fractales en fonction du coefficient de collage. On pressent là une piste possible pour corrélérer la structure des agrégats à la nature du cation. Malheureusement, les agrégats obtenus sont des *fractals de masse* (en dessous d'une certaine longueur de corrélation dans le modèle CC). On ne peut donc utiliser ces modèles tels quels.

La variante qui pourrait éventuellement convenir est une version "affaissée" des modèles originaux; Les agrégats de type DLA ou CC sont intrinsèquement des objets fragiles (sauf à coefficient de collage faible), à cause, précisément, de leur dimension fractale de masse faible. Il est difficile d'imaginer qu'ils puissent conserver une structure aussi ouverte à l'état "sec" au sein d'une poudre, en résistant aux forces de pesanteur, et de capillarité lors du séchage. Une hypothèse vraisemblable consiste à supposer que, lors de l'évaporation du solvant, on assiste à l'affaissement progressif des "bras" tentaculaires de l'agrégat. La structure finale serait nettement plus compacte et pourrait atteindre le stade d'une masse homogène mais désordonnée avec $D_m \approx 3$.

La porosité accessible des agrégats affaissés dépendra en grande partie de paramètres purement mécaniques ; d'une part, la flexibilité intrinsèque

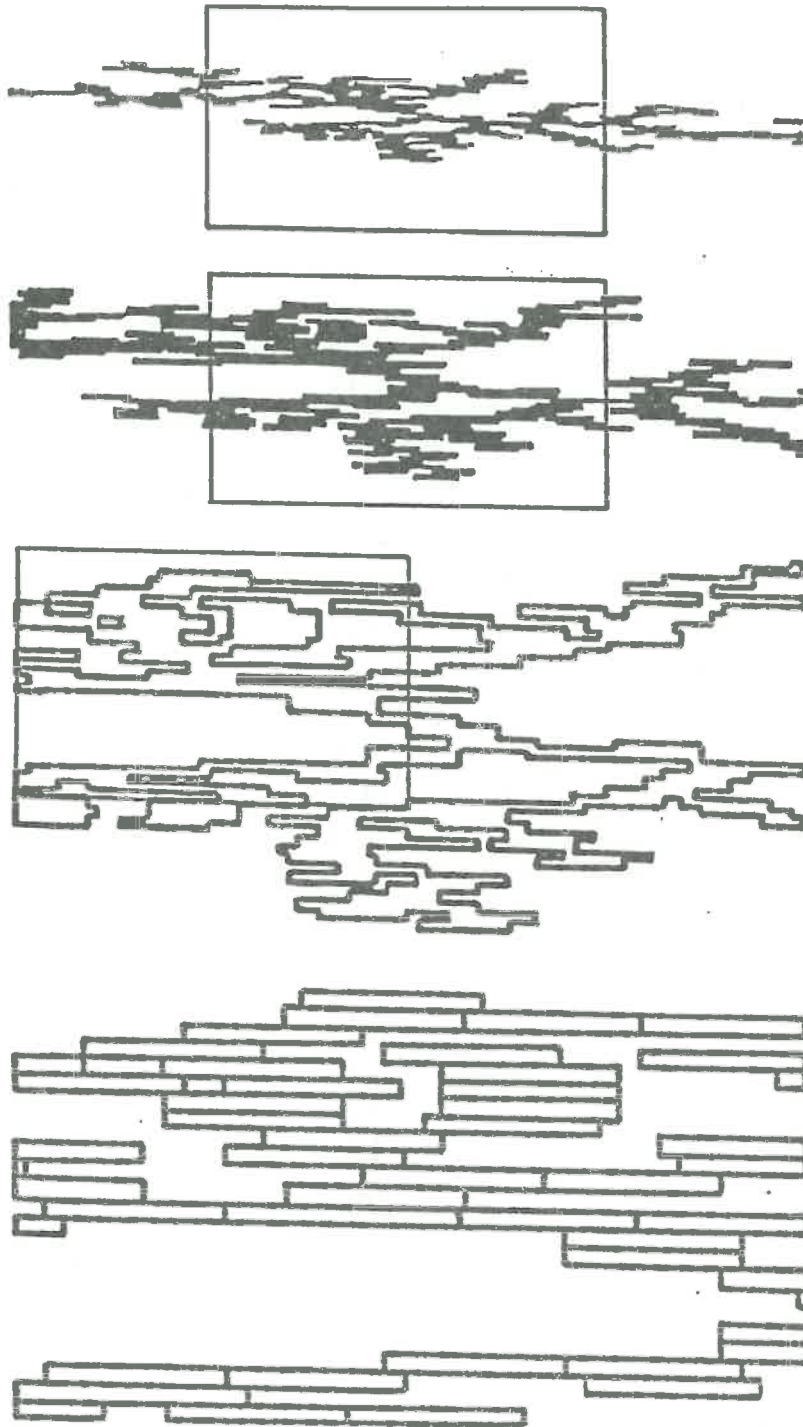


Fig XI-3 : Zoom dans un agrégat de 1000 particules réalisé en régime DLA sur réseau carré. Les particules ont un rapport d'anisotropie de 9/1. Elles sont lâchées parallèlement à un axe du réseau et se meuvent parallèlement aux axes. Le coefficient de collage est 1. (Simulation réalisée par J.F. ALCOVER).

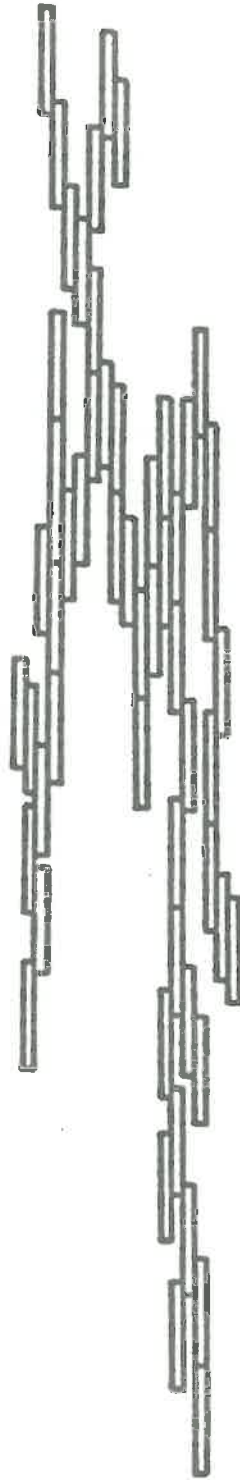


Fig XI-4 :Agrégat de particules de meme anisotropie que dans la figure XI-3 mais obtenu en régime de collage d'agrégats (ou "cluster-cluster", cc)(Simulation réalisée par L.GATINEAU).

des u.m.p., et d'autre part, la flexibilité et la résistance à la rupture des "bras", qui sont en fait des sortes de composites "lamellés-collés". Les propriétés mécaniques des bras dépendront du degré moyen de recouvrement entre feuillets contigus, \bar{a} , et de la solidité de l'ancrage, c'est-à-dire de l'intensité des forces attractives à courte distance par unité de surface. $1 - \bar{a}$ est le taux de délamination moyen.

On peut imaginer deux cas de figures extrêmes :

- Si l'on part, au sein de la suspension, d'agrégats de dimension fractale de masse faible, et donc fortement délaminés, comme ceux des Figures XI-3 et 4 ($\bar{a} = 0,5$ pour l'agrégat de la Figure 4), on peut atteindre, grâce à la flexibilité importante du système, une structure finale solide fortement connectée et une structure poreuse colmatée. La porosité sera faible et surtout, une partie importante de cette porosité sera inaccessible de l'extérieur. La surface accessible de l'extérieur sera donc faible. Elle sera cependant supérieure à la surface géométrique d'enveloppe du système, grâce à la fraction de la porosité qui débouche sur l'extérieur. Le système sera fortement orienté et la porosité aura la forme de fissures dont la largeur moyenne sera du même ordre de grandeur que un ou deux feuillets superposés. On peut également penser que la géométrie de ces fissures sera fortement linéaire. Si leur largeur est statistiquement constante, on aura $D_s = D_p < 3$.

- Si l'on part, au sein de la suspension, d'agrégats de dimension fractale élevée, et donc faiblement délaminés ($\bar{a} \simeq 1$), la flexibilité du système sera très faible. Le système "sec" ne sera qu'un assemblage d'unités rigides à structure empilée, peu connectées entre elles. La porosité sera forte et totalement ouverte. La géométrie de cette porosité (des fissures) sera donc tridimensionnelle et totalement accessible de l'extérieur ($D_p = 3$). La surface externe des agrégats, qui n'est autre que la surface interne des grains, aura les mêmes caractéristiques ($D_m = 3$), et sera donc totalement décorrélée de la taille des grains. L'orientation moyenne du système à l'échelle macroscopique sera nulle.

Il est intéressant de remarquer que le second cas de figure correspond à une transformation des u.m.p. On part d'un système à u.m.p. flexible et, par le processus d'empilement, on transforme ces u.m.p. en unités morphologiques secondaires rigides. En quelques sorte, on transforme une smectite en kaolinite.

Il serait extrêmement intéressant de pouvoir simuler les processus que nous venons de décrire très qualitativement. Malheureusement, les moyens informatiques nécessaires nous semblent pour l'instant hors de portée. Nous en sommes donc réduits à proposer les deux schémas, purement intuitifs, des Figures XI-5 et 6.

Un point de vue complémentaire à la description précédente consiste à considérer la porosité des grains de montmorillonite comme le résultat d'un phénomène de retrait et donc de propagation de fissure. Le paramètre essentiel est dans ce cas le taux d'orientation du système aux échelles de longueur supérieures à la taille des u.m.p.. Ce taux d'orientation est

faible dans les systèmes à structure empilée ; il est fort dans les systèmes à structure connectée (il est à noter que la situation s'inverse totalement si l'on considère le taux d'orientation aux échelles de longueur des u.m.p. Les structures empilées sont alors les plus orientées, et les structures délaminées les moins orientées. Ce sont cependant ces dernières qui permettent le mieux la formation d'un réseau solide continu à grande échelle).



Fig XI-5 : (a) Représentation schématique (sinon caricaturale) d'une microtexture délaminée, fortement connectée, peu poreuse, et à porosité orientée.



Fig XI-6 : (a) Représentation tout aussi schématique d'une microtexture empilée, peu connectée, à porosité élevée et omnidirectionnelle.

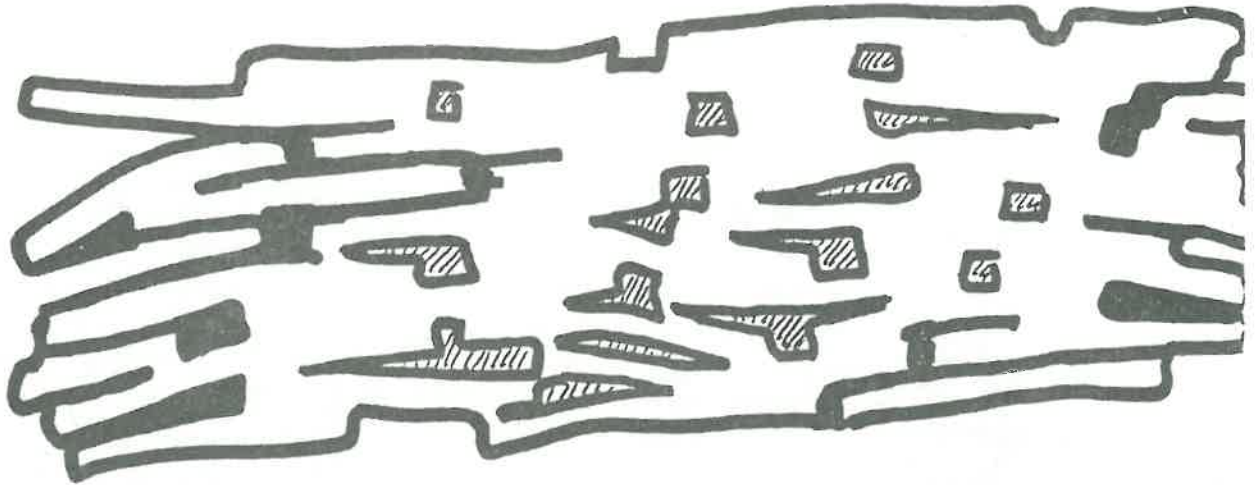


Fig XI-5 : (b) Représentation de la porosité accessible (noir) et non accessible (poches internes hachurées).

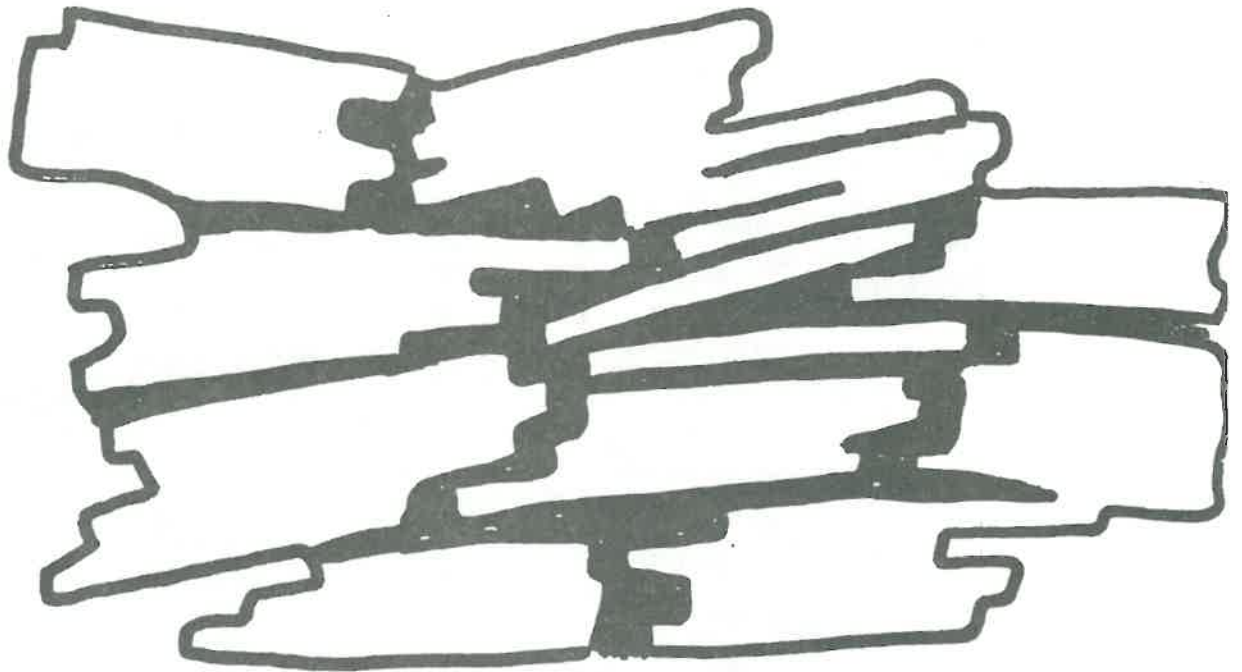


Fig XI-6 : (b) Représentation de la porosité dans ce type de microtexture. La porosité est totalement accessible.

XI-2 - Interactions locales et mode d'association

Examinons maintenant si cette description s'accorde aux variations induites par les changements de cations. La Figure XI-7 regroupe les dimensions fractales de surface ou de porosité accessible en fonction de la valence des cations (la montmorillonite saturée d'acide humique s'intègre mal dans cette classification). On distingue bien une tendance générale à l'augmentation de D_s avec la charge des cations, mais la corrélation est faible. En particulier, deux cations monovalents (NC_{24} et Cs) conduisent à $D_s = 3$, qui est la valeur obtenue avec les trivalents.

La Figure XI-7 permet cependant de distinguer assez clairement trois grands groupes de cations, qui correspondent à trois niveaux de dimensions fractales :

- le Groupe I, qui rassemble des monovalents : Na^+ , K^+ , Li^+ , BiO^+ , auxquels on peut ajouter l'acide humique. Ce groupe est caractérisé par $D_s \lesssim 2,75$.
- le Groupe II, qui rassemble les divalents : Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} et Mn^{2+} . Ce groupe est caractérisé par $2,75 \leq D_s \leq 2,90$.
- le Groupe III, caractérisé par $D_s = 3$, qui rassemble les trivalents (La^{3+} et Fe^{3+}) et les deux monovalents pathologiques (Cs^+ et NC_{21}^+).

Parmi les paramètres qui pourraient permettre de comprendre cette classification et, à l'intérieur des groupes, l'évolution avec le cation, le pouvoir polarisant Z/r_i (charge/rayon ionique) est le premier qui vient à l'esprit. Le résultat est cependant extrêmement décevant. Comme le montre la Figure XI-8, il est difficile de trouver une corrélation quelconque entre D_s et Z/r_i . La charge des cations est donc un paramètre essentiel (Figure XI-7), mais il est modulé par autre chose que le rayon ionique.

Si l'hypothèse avancée dans la section XI-1 correspond à la réalité, il faudrait s'attendre à trouver une corrélation entre D_s (ou D_p) et la tendance des cations à générer des assemblages empilés. Dans ce contexte, le pouvoir polarisant n'est sans doute pas le paramètre le plus pertinent. En effet, il néglige complètement un élément essentiel dans la "capacité ordonatrice" des cations : la distance qui sépare la "surface" du cation de la surface des feuillets. Plus que le rayon du cation lui-même, c'est en effet cette distance qui, à charge égale, peut contrôler l'interaction du cation avec les feuillets argileux de signe opposé.

La distance cation-feuillet n'est pas un paramètre simple à calculer. Elle dépend de l'état d'hydratation de l'espace interfoliaire et de la position - centrée ou excentrée - du cation. De plus, ces deux facteurs évoluent au cours du séchage. La connaissance de leur évolution dans tous les cas que nous avons étudiés demanderait un travail de cristallographie extrêmement important et pas forcément réalisable, compte tenu du désordre du système. Nous ne tenterons pas d'aborder ce calcul, qui déborde largement le cadre de ce travail, mais nous pouvons tenter de détecter une tendance sur la base de nos mesures extrêmement grossières de l'espacement interlamellaire. Rappelons que ces estimations ont été obtenues à partir uniquement de la réflexion 001, à température ambiante et sans contrôle de

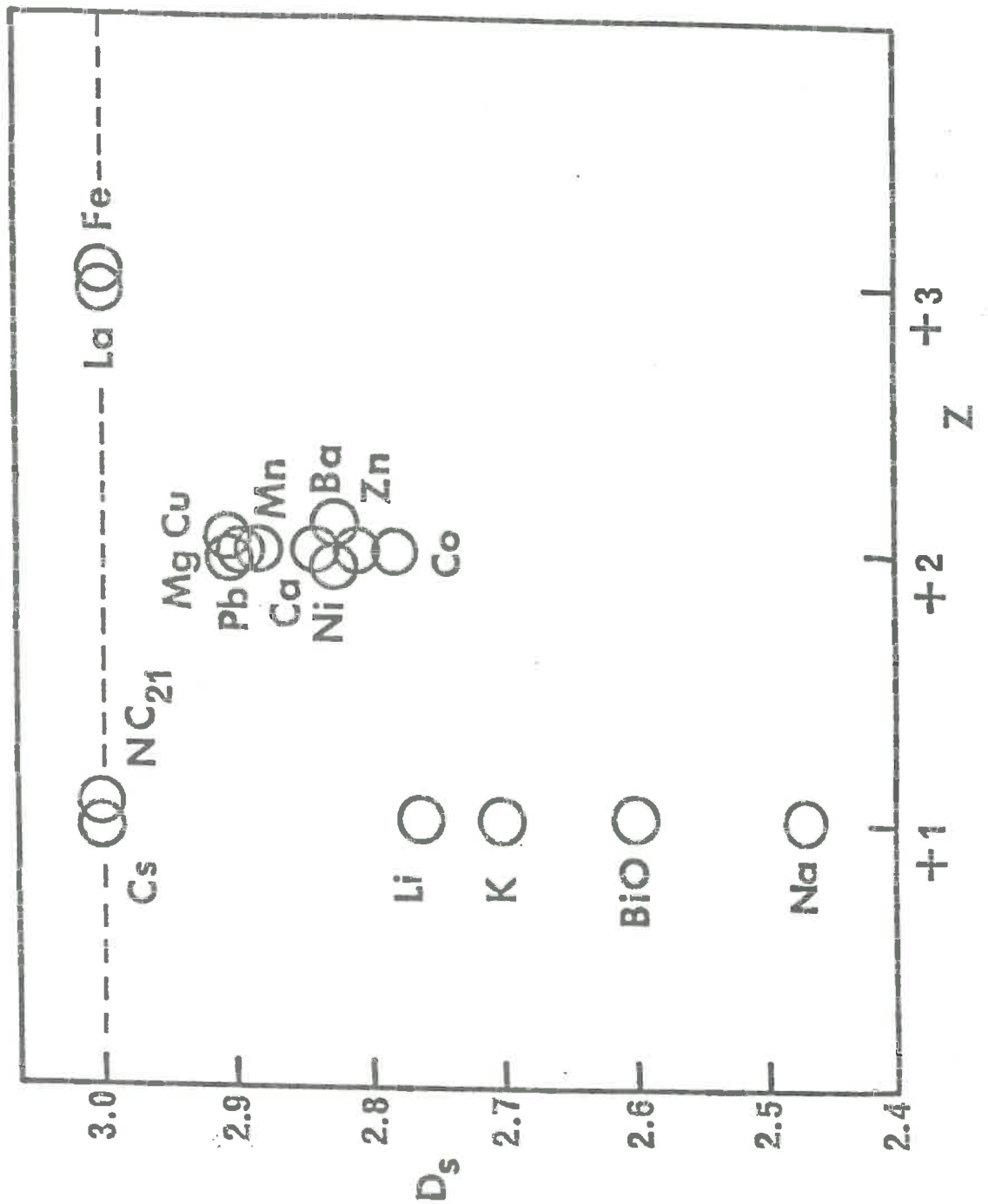


Fig XI-7: Dimension fractale de surface accessible des grains de Montmorillonite en fonction de la charge du cation échangeable.

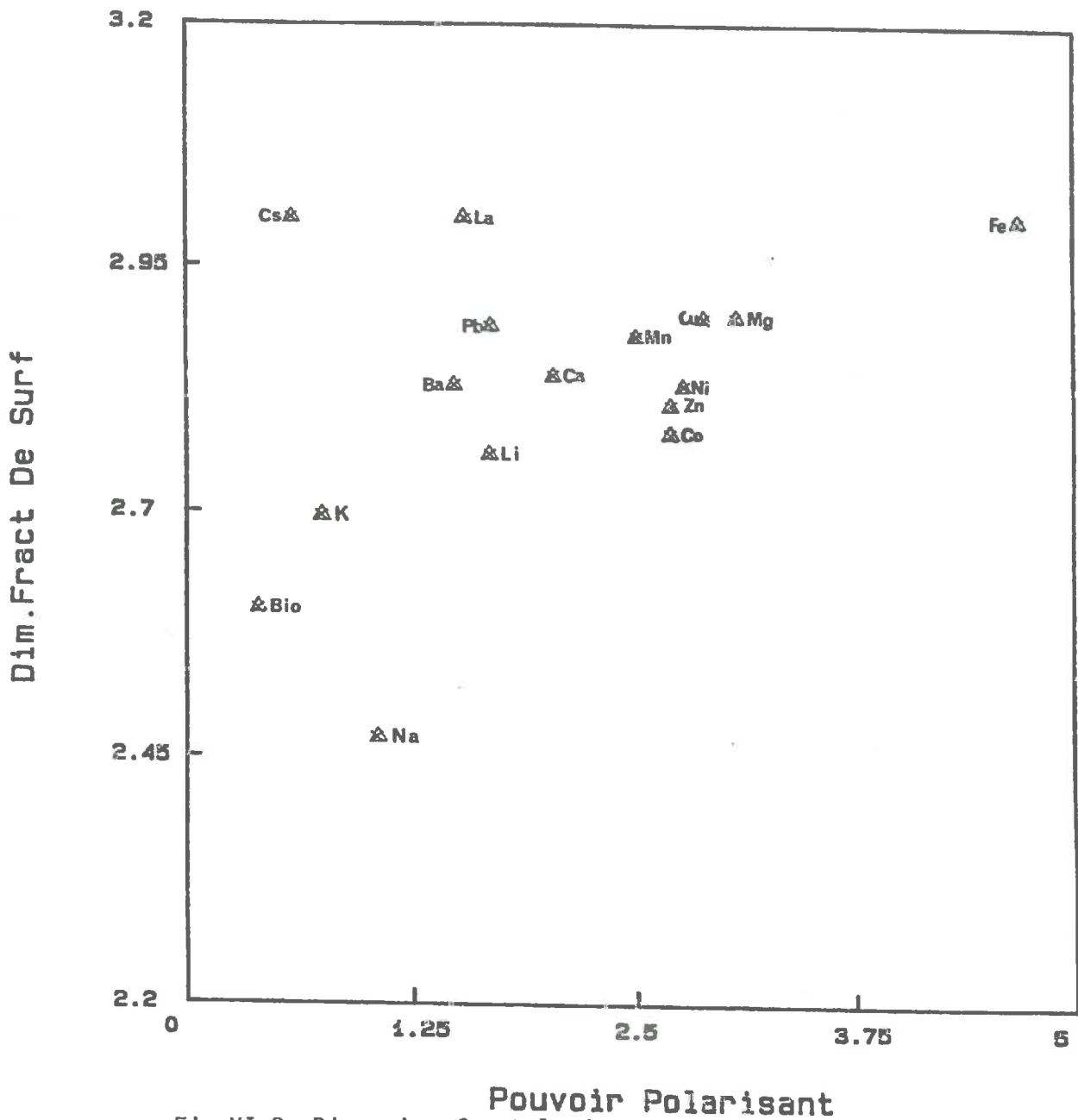


Fig XI-8 :Dimension fractale de surface accessible des grains en fonction du pouvoir polarisant du cation.

l'humidité atmosphérique, (c'est-à-dire dans des conditions différentes de celles du séchage, qui est fait à l'étuve à 80°C). L'espacement interlamellaire est obtenu en soustrayant l'épaisseur d'un feuillet, soit 0,96 nm, de la distance d_{001} . Si l'on admet que le cation se trouve au centre de l'espace interlamellaire, la distance cation-feuillet est alors égale à $\Delta_r = (\Delta/2) - r_i$ où r_i est le rayon ionique. Le Tableau XI rassemble les valeurs, calculées de cette manière, de ce que l'on pourrait appeler le "pouvoir polarisant secondaire", soit la charge/ Δ_r . Un seul cation a fait l'objet d'un mode de calcul légèrement différent : l'ammonium quaternaire à longue chaîne, NC_{21}^+ . Il est bien connu que dans les smectites saturées par ce type de cation, la tête cationique de la molécule est en contact direct avec la surface du feuillet (THENG, 1974). Par conséquent, $\Delta_r \approx 0$ et $Z/\Delta_r \rightarrow \infty$.

Il est intéressant de constater que les quatre cations du groupe III, qui donnent des montmorillonites à $D_s = 3$, sont les cations qui possèdent les valeurs de Z/Δ_r les plus élevées : NC_{21}^+ , Cs^+ , Fe^{3+} et La^{3+} . l'ion césium se trouve en fait dans une situation très semblable à celle du NC_{21} puisque son diamètre ionique correspond pratiquement à l'espacement interlamellaire et qu'il est donc en contact direct avec les deux feuillets qui l'encadrent.

Force est de constater que certains cations, comme K^+ par exemple, ont des valeurs de Z/Δ_r qui ne sont pas en rapport avec les dimensions fractales des argiles correspondantes. Ceci n'est absolument pas étonnant dans la mesure où (i) nos mesures de d_{001} ne sont qu'indicatives, (ii) la position centrale du cation dans l'espace interlamellaire est loin d'être un cas général dans les montmorillonites, comme l'ont montré les travaux de MERING (1946, 1949, 1951, 1958), PEZERAT et MERING (1967) et MAMY (1968).

Une autre tendance intéressante qui conforte la description donnée pour haut des deux pôles "délaminé-connecté" d'une part, et "empilé-disjoint" d'autre part, est l'accroissement de la longueur de cohérence (brute), L , qui accompagne l'augmentation de D_s . Malgré la dispersion importante des valeurs, la Figure XI-9 met clairement cette tendance en évidence.

En conclusion, il est clair que les interactions locales liées à la charge et à la position du cation dans l'espace interlamellaire ont des répercussions à des échelles centimétriques, soit à des échelles de longueur 10^7 fois supérieures (au moins). Il semble également clair qu'une description de la (micro)texture des agrégats de montmorillonite en termes d'empilements indépendants soit insatisfaisante dans la plupart des cas. Pour 17 des 21 montmorillonites étudiées, le système est mieux décrit en terme de réseau délaminé et connecté par une cascade continue d'associations qui génère une porosité et une surface accessibles auto-similaires. Seul les montmorillonites du groupe III échappent à cette cascade multi-échelles.

Soulignons également que le passage d'une description basée sur la notion d'empilement à une description basée sur les notions de délamination et de connectivité va de pair avec l'évanouissement de la notion de particule, à mesure que D_s diminue. Nous retrouvons là la première question

Tableau XI-1 : Dimension fractale de surface accessible et 'pouvoir polarisant secondaire', $Z/\delta r$, pour les Montmorillonites. Sont également indiqués les rayons ioniques (r_i), les équidistances d_{001} et les longueurs de cohérence L

Cation Echangeable	D_s	R_i (0.1nm)	D_{001} (nm)	$Z/\delta r$ (e.nm ⁻¹)	L (nm)
Li+	2.76	0.64	1.37	3.55	3.6
Na+	0.95	1.22	1.33	4.30	4.3
Mg ⁺⁺	2.90	0.65	1.55	4.30	8.0
K+	2.70	1.33	1.14	∞	5.3
Ca ⁺⁺	2.84	0.99	1.48	6.20	5.3
Mn ⁺⁺	2.88	0.80	1.54	4.80	6.6
Fe ⁺⁺⁺	3.00	0.64	1.47	7.80	5.0
Co ⁺⁺	2.78	0.74	1.52	4.80	6.6
Cu ⁺⁺	2.89	0.69	1.28	10.4	6.6
Zn ⁺⁺	2.81	0.74	1.54	10.2	5.7
Cs+	3.00	1.69	1.25	∞	8.0
Ba ⁺⁺	2.83	1.35	1.32	22.2	8.0
La ⁺⁺⁺	3.00	1.95	1.56	14.2	5.8
Ni ⁺⁺	2.83	0.72	1.54	4.50	6.1
Pb ⁺⁺	2.88	1.20	1.49	6.90	4.2
BiO+	2.60	~2.5	1.36	6.20	2.9
NC21+	3.00	---	1.93	∞	10.0

posée en commençant ce chapitre : jusqu'où descend la similitude interne ? Pour pouvoir répondre à cette question, il nous semble nécessaire d'étudier les systèmes dont les échantillons étudiés dans la première partie sont issus, à savoir, les suspensions, les pâtes et les gels. C'est l'objet de la seconde partie de ce mémoire.

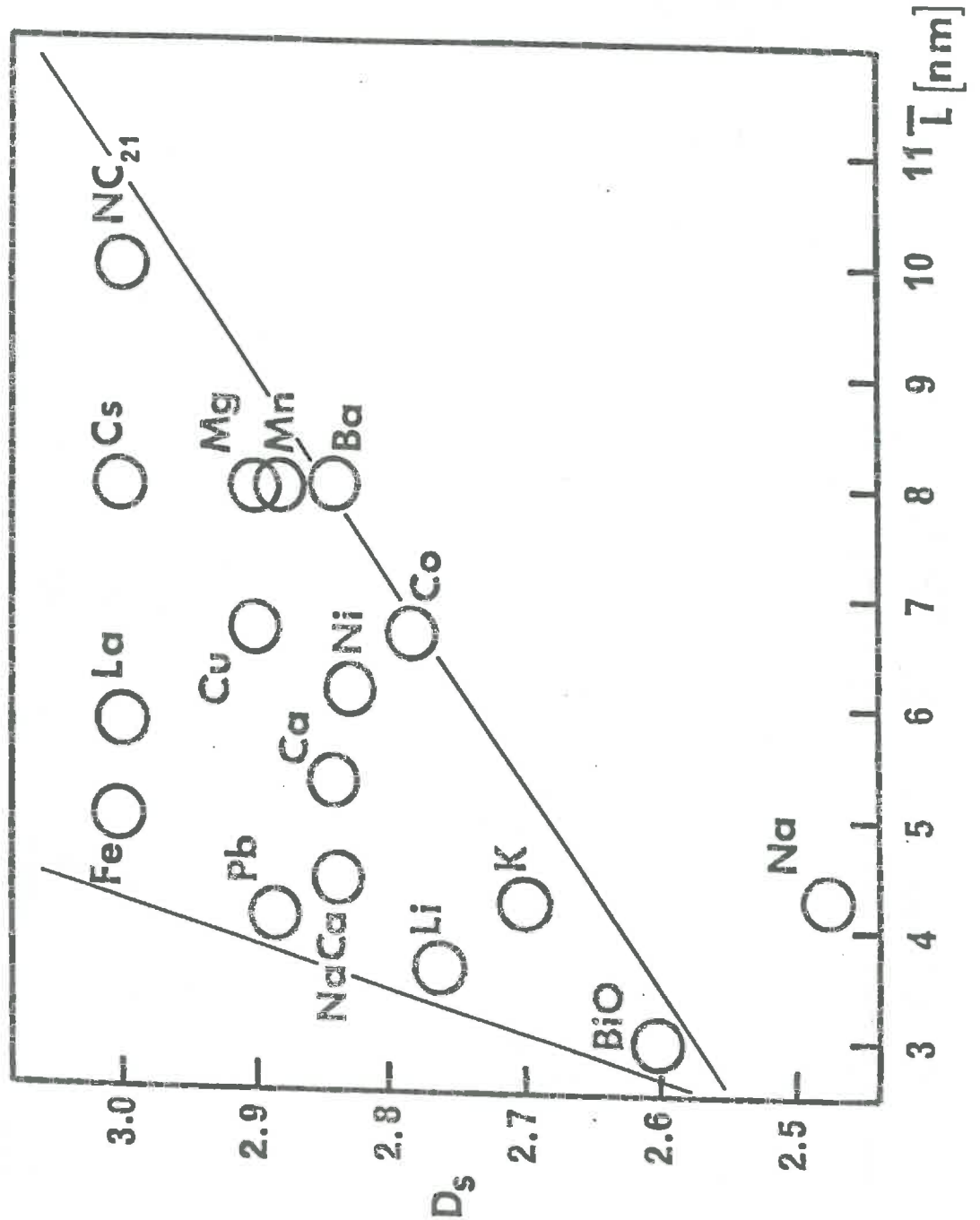
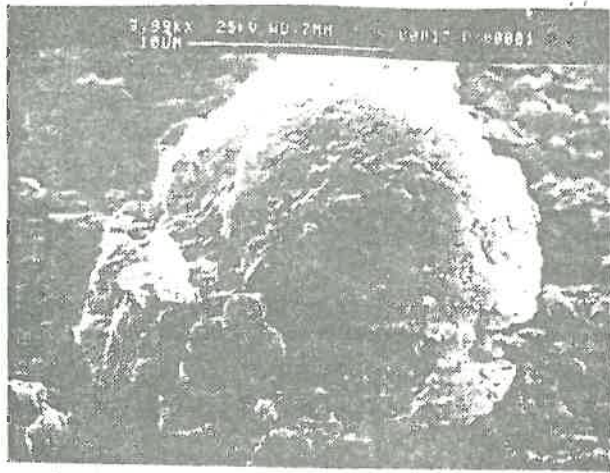
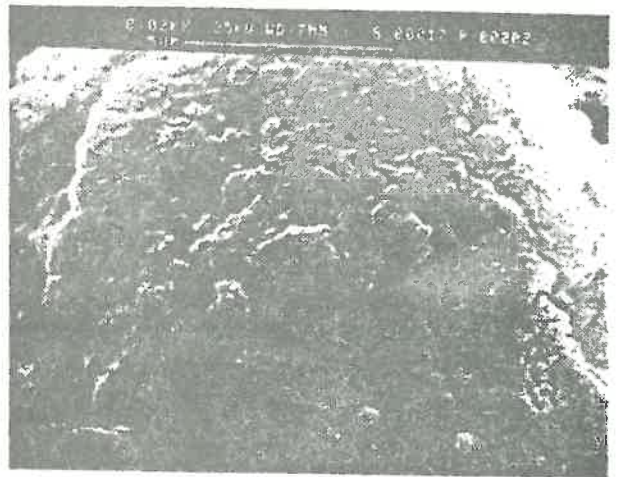


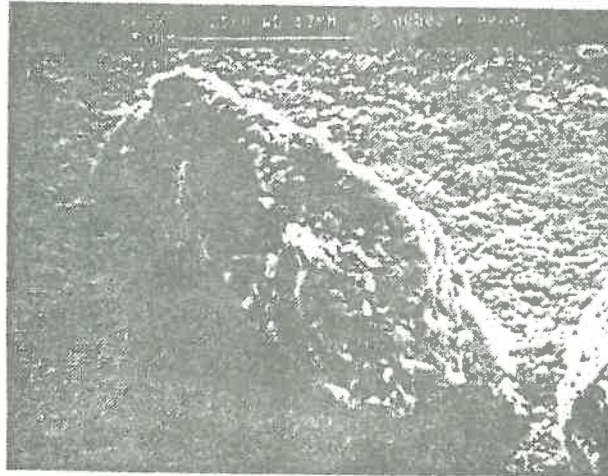
Fig XI-9 : Dimension fractale de surface accessible des grains de Montmorillonite en fonction de la longueur de cohérence estimée par diffraction des RX.



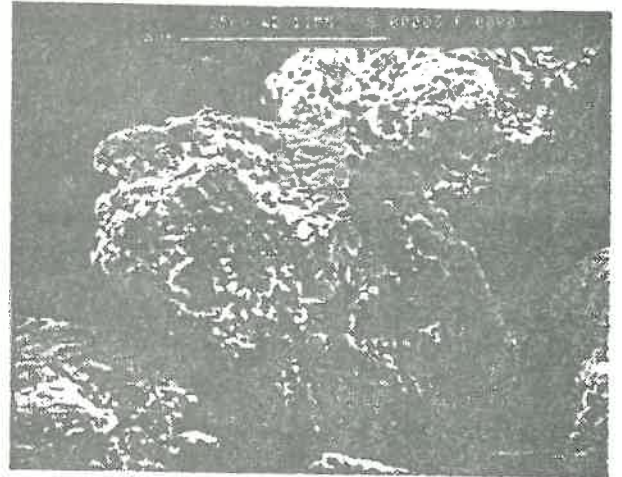
20μ G4000



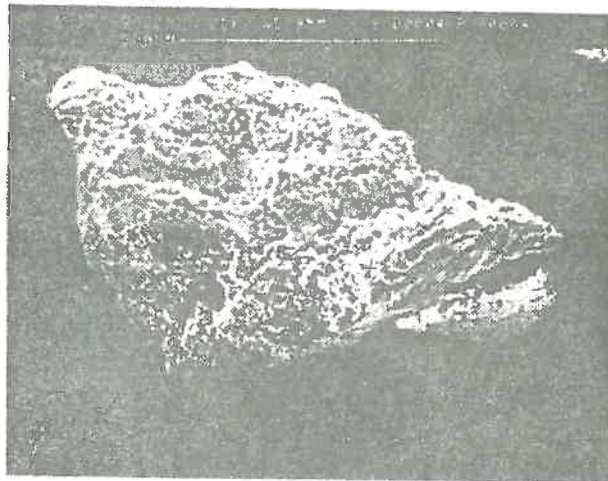
20μ G8000



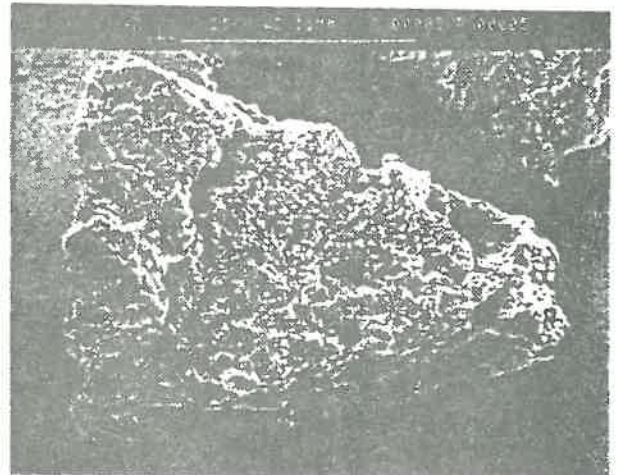
100μ G670



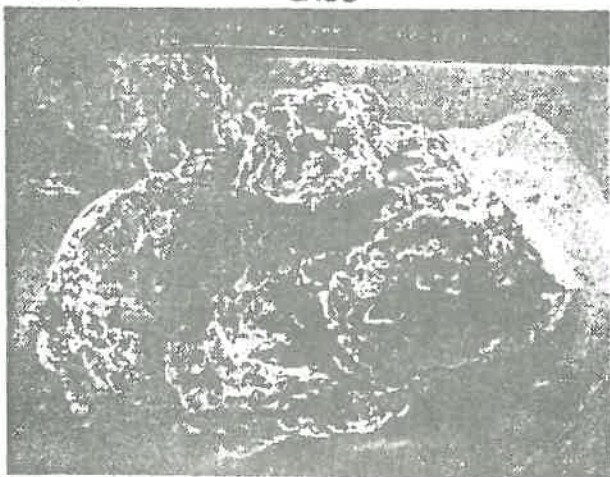
350μ G200



800μ G100



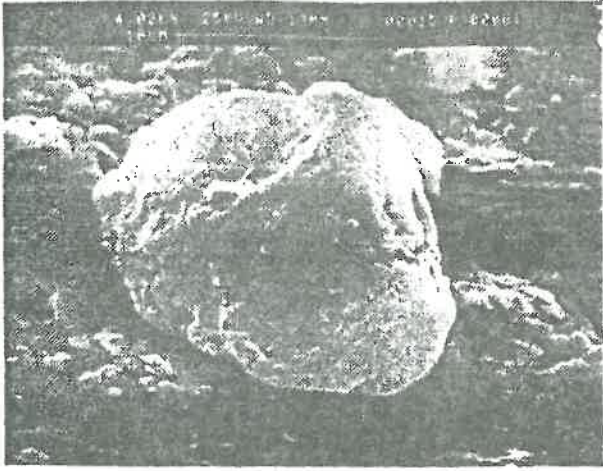
2000μ 5 G45



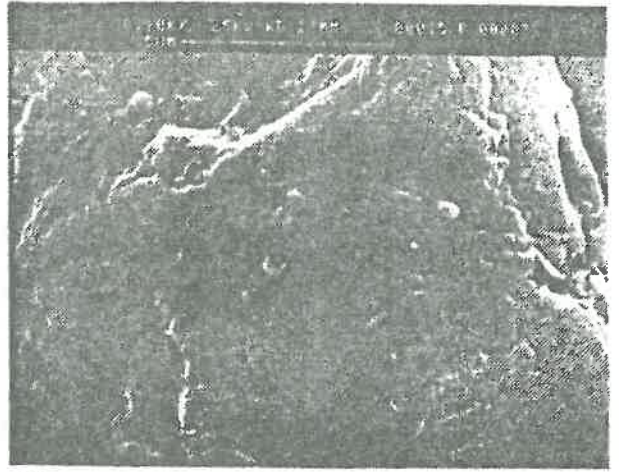
5000μ G17



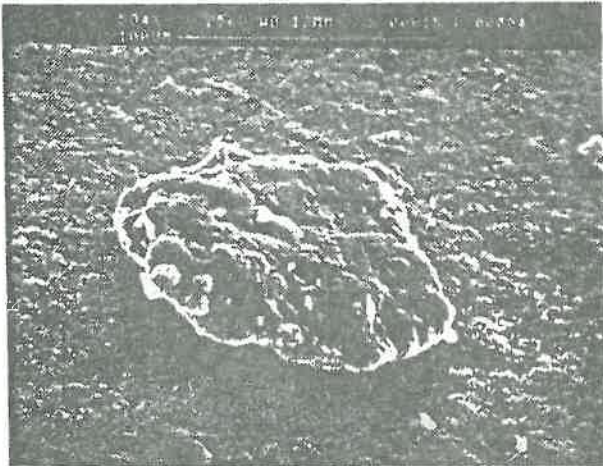
5000μ G4000



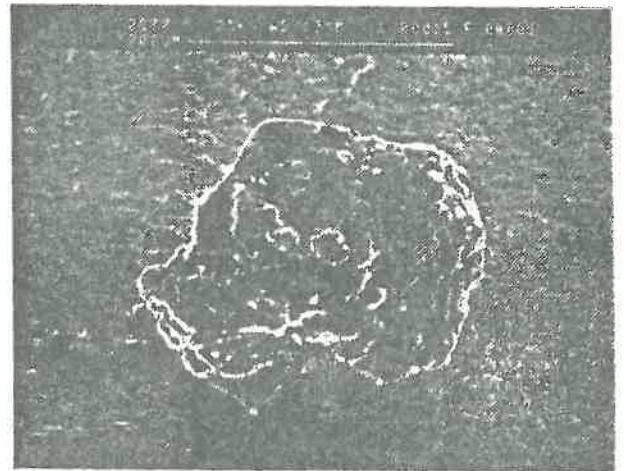
20μ G4



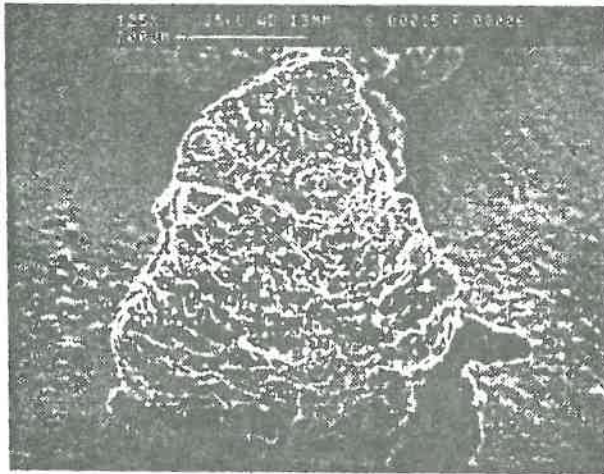
20μ G8000



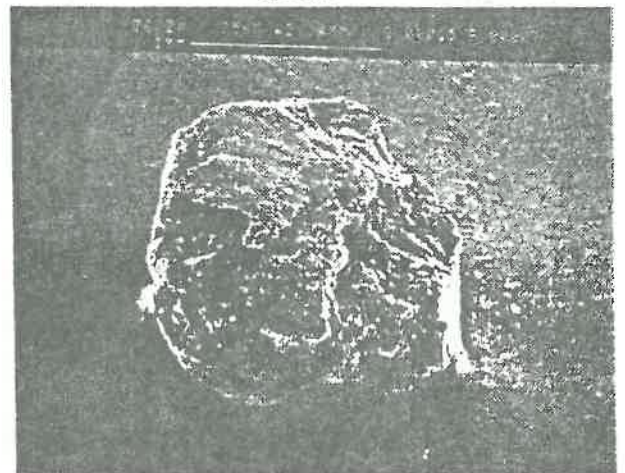
100μ G500



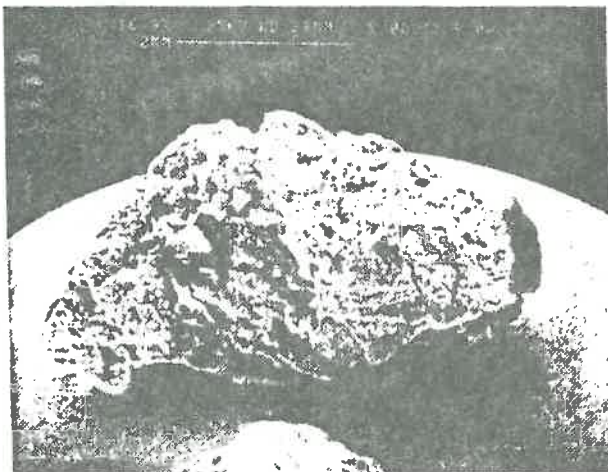
250μ G250



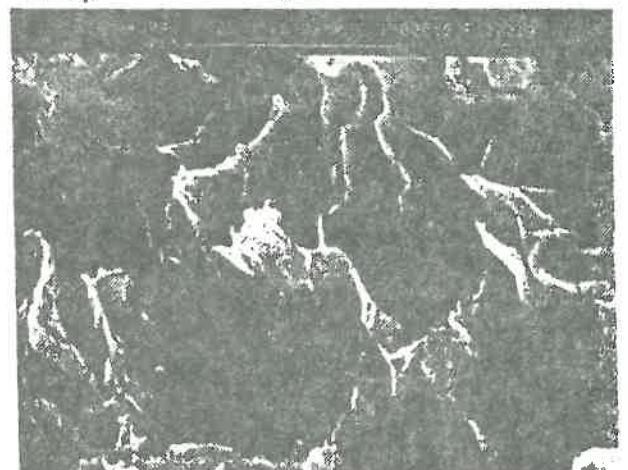
600μ G125



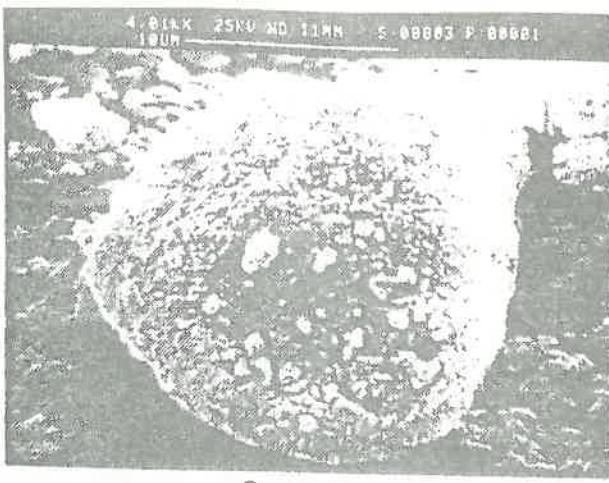
1500μ G36



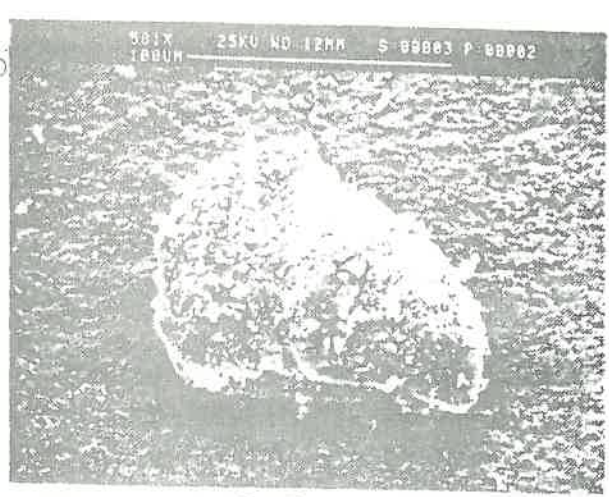
4000μ G17



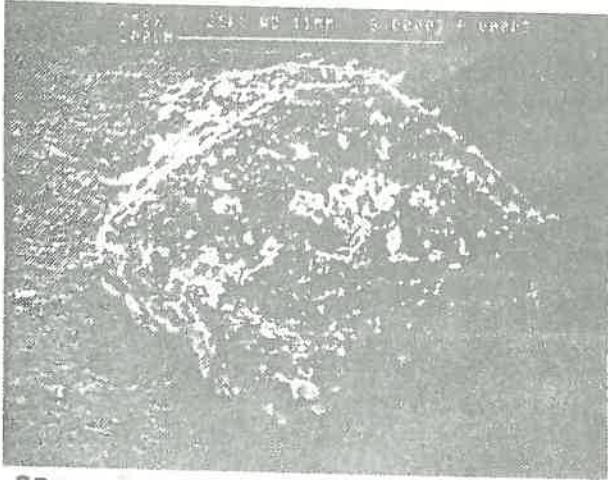
4000μ G4000



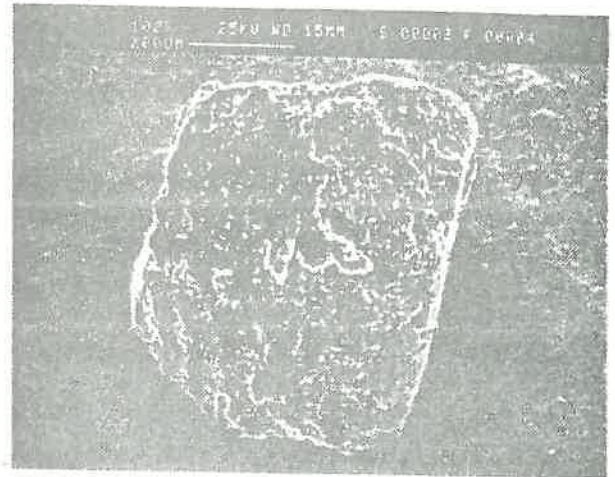
20 μ G4000



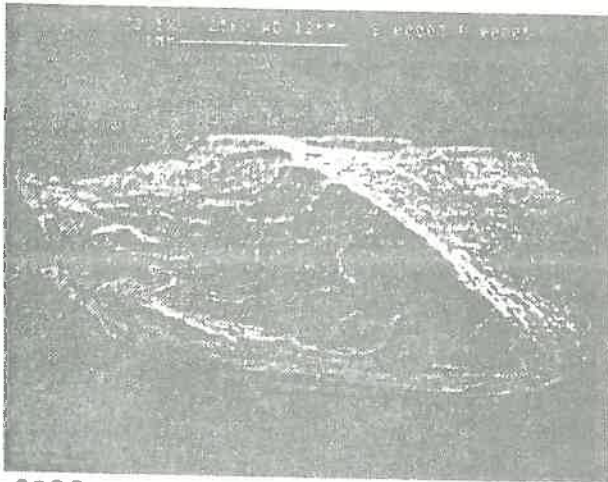
100 μ G 500



250 μ G250



600 μ G 100



3000 μ G32



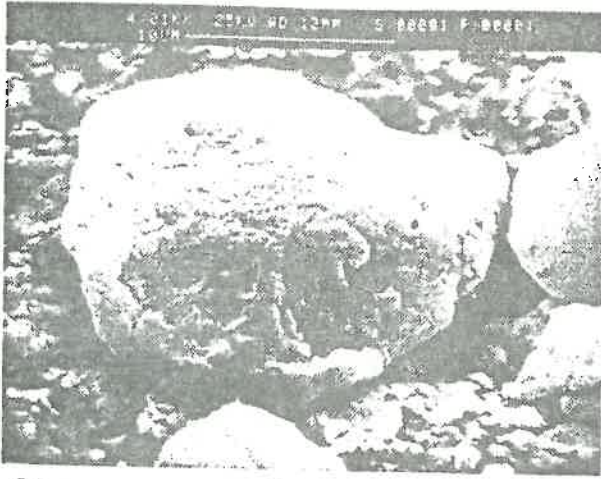
5000 μ G 17

PL III

MT-K

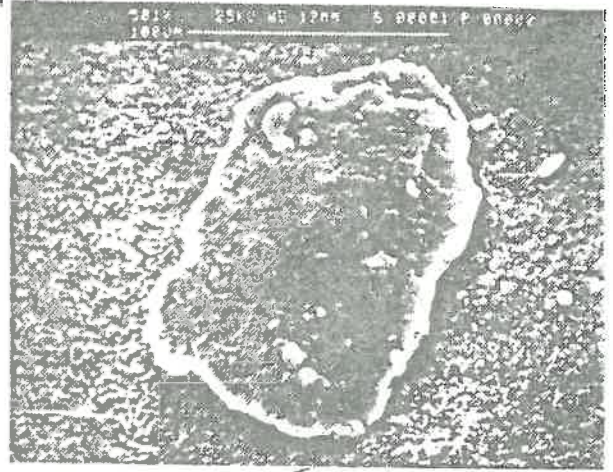


5000 μ G4000



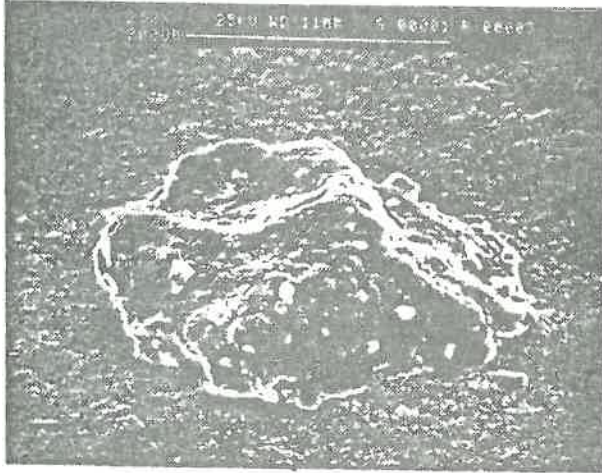
20 μ

G4000



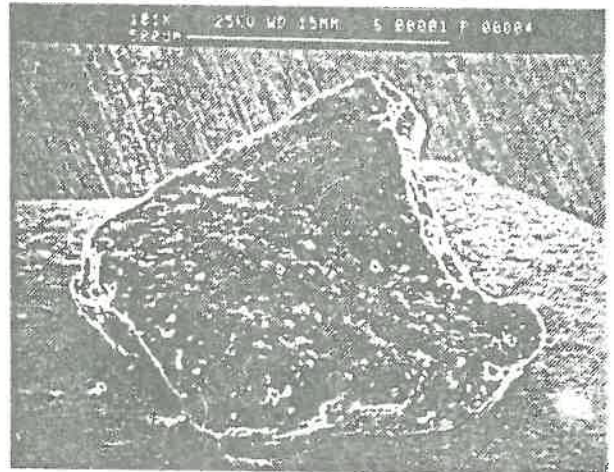
100 μ

G500



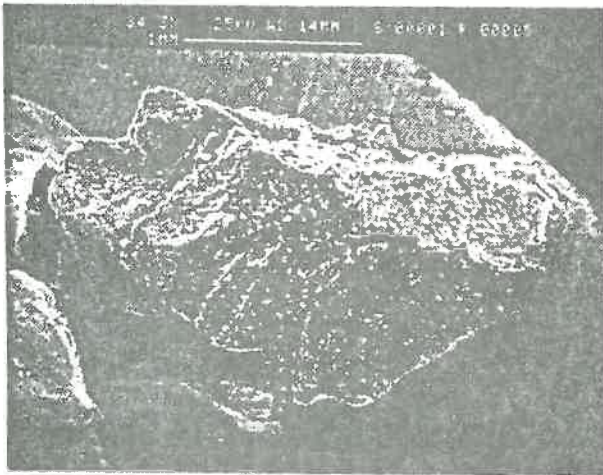
250 μ

G250



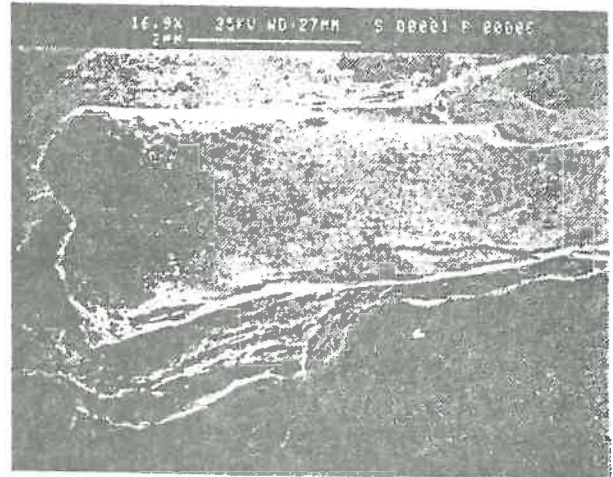
600 μ

G100



2000 μ

G34

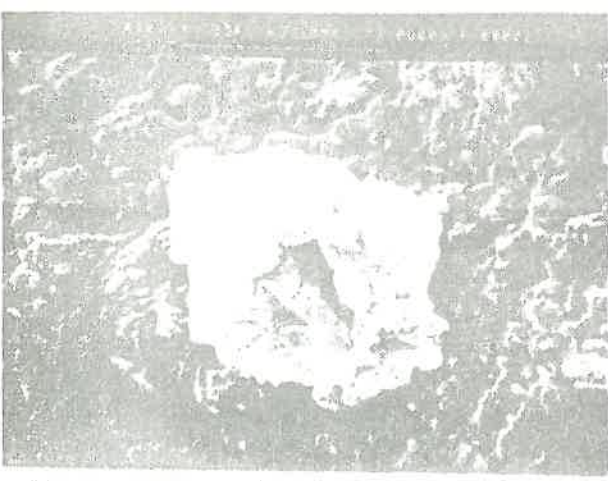


4000 μ

G17

PL IV

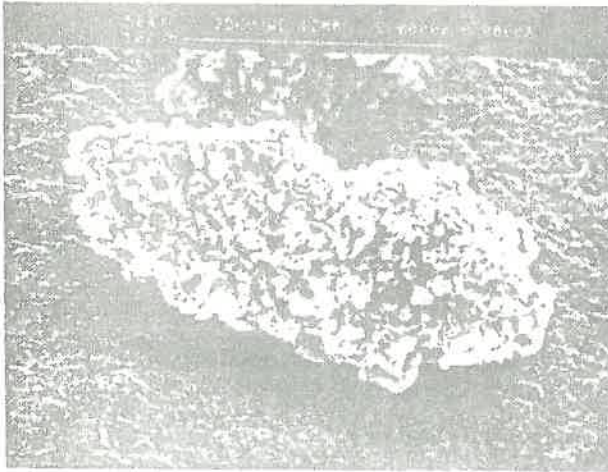
MT-LI



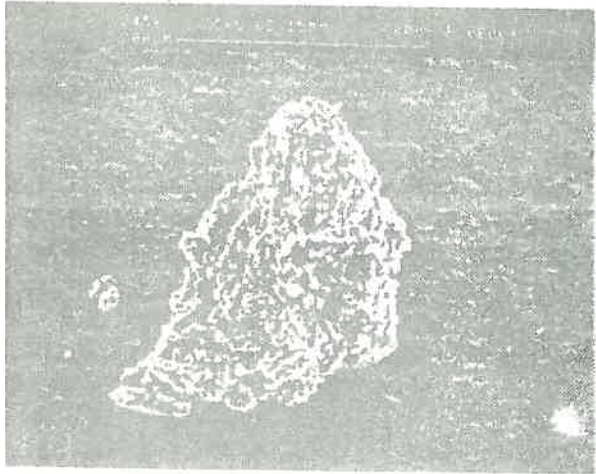
20μ G 4000



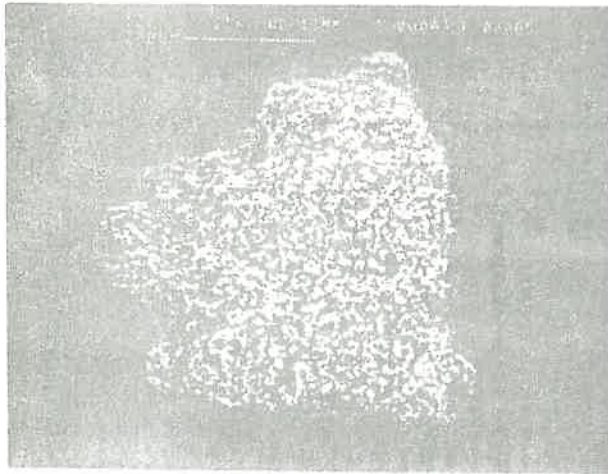
20μ G 8000



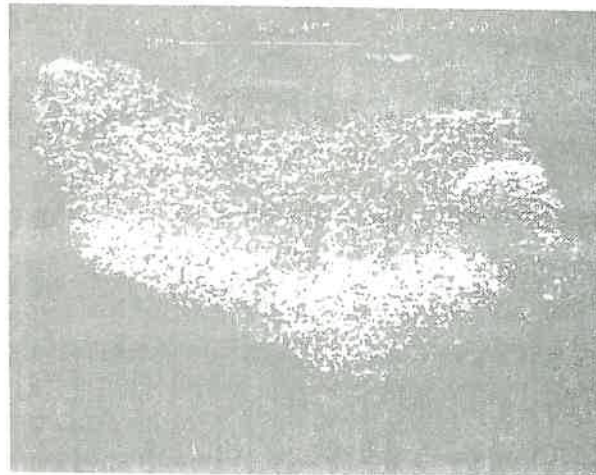
100μ G 500



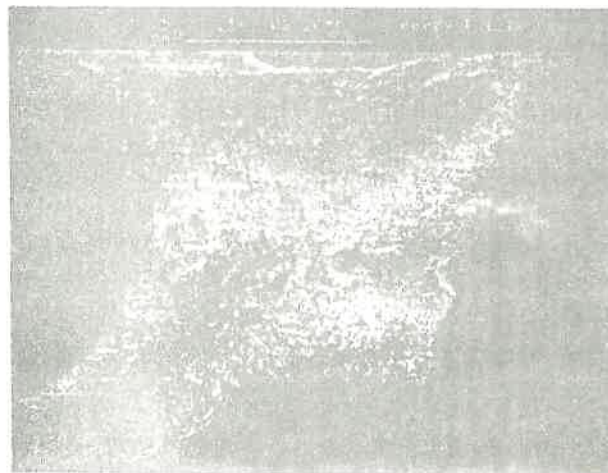
200μ G 250



600μ G 130



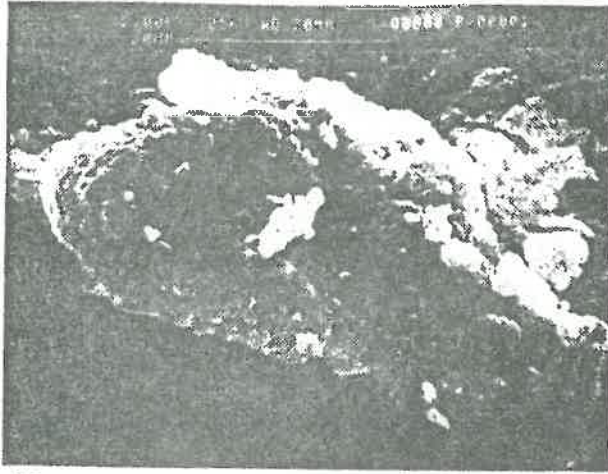
2000μ G 35



4000μ G 18

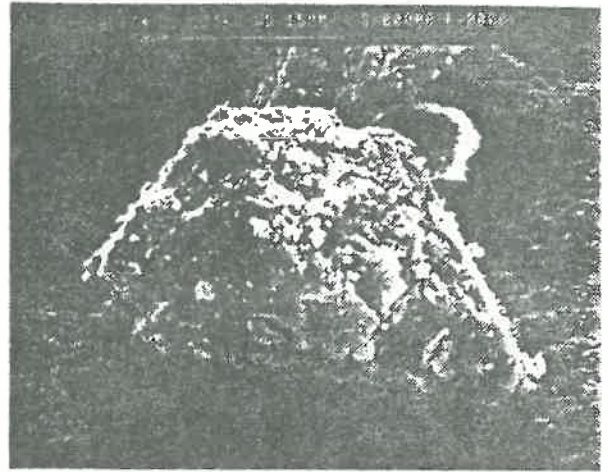


4000μ G 4000



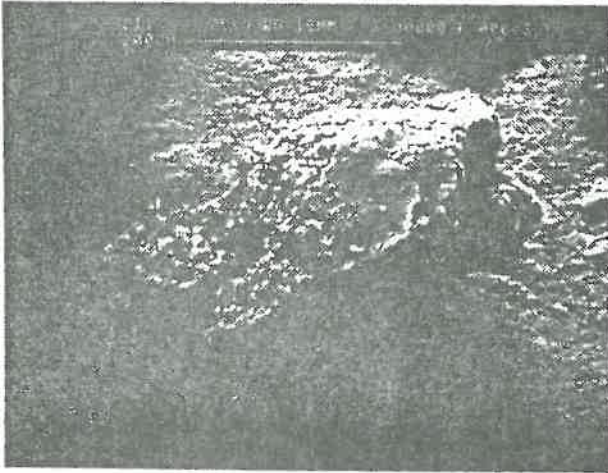
50 μ

G 2000



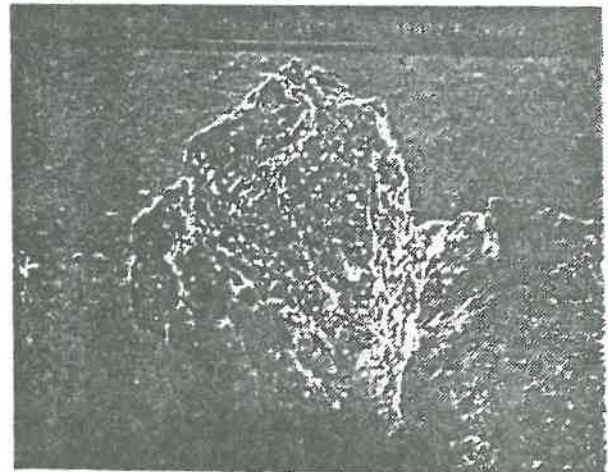
100 μ

G 665



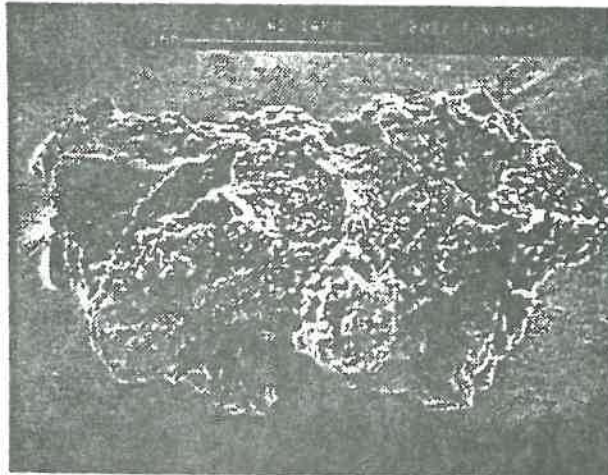
600 μ

G 210



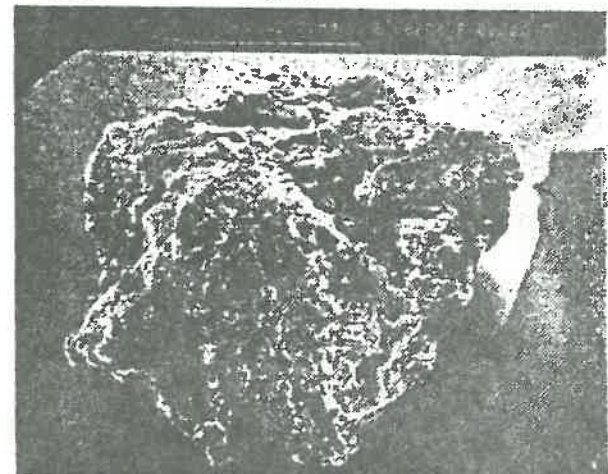
1000 μ

G 75



2500 μ

G 38

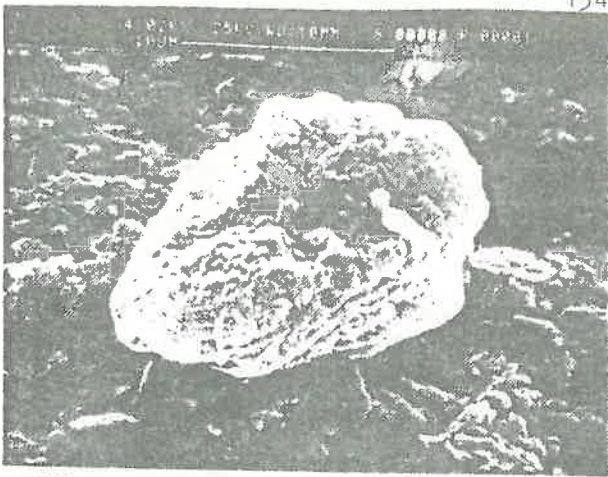


5000 μ

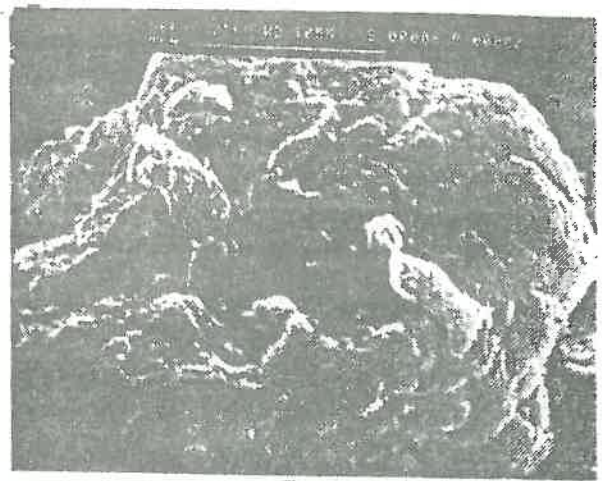
G 17

PL VI

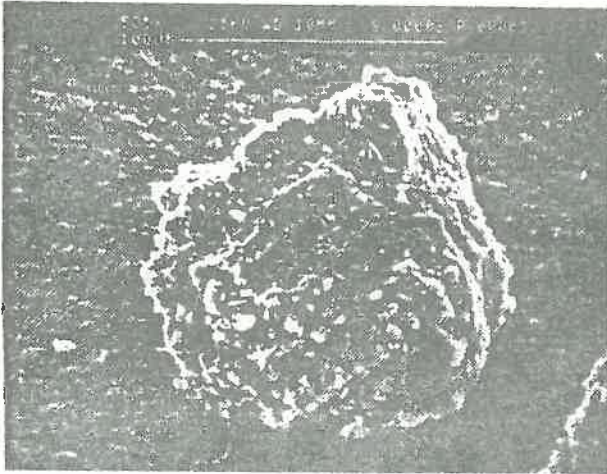
MT-Na.Ca



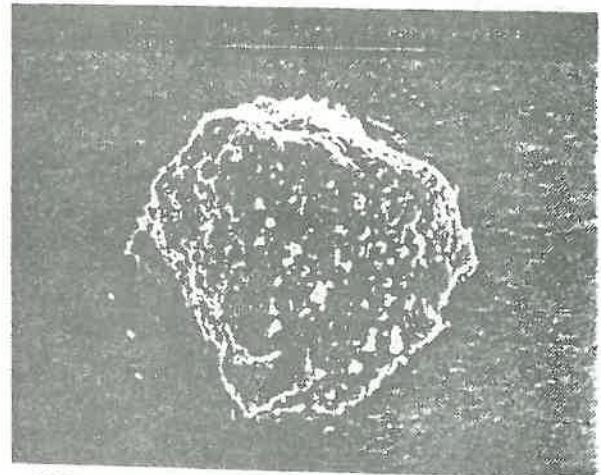
20μ G 4000



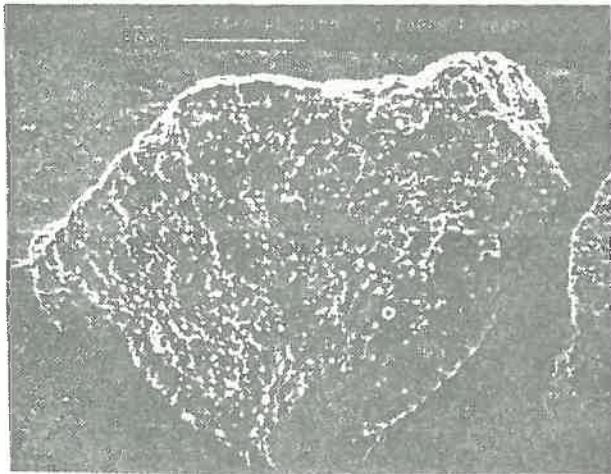
20μ G 8000



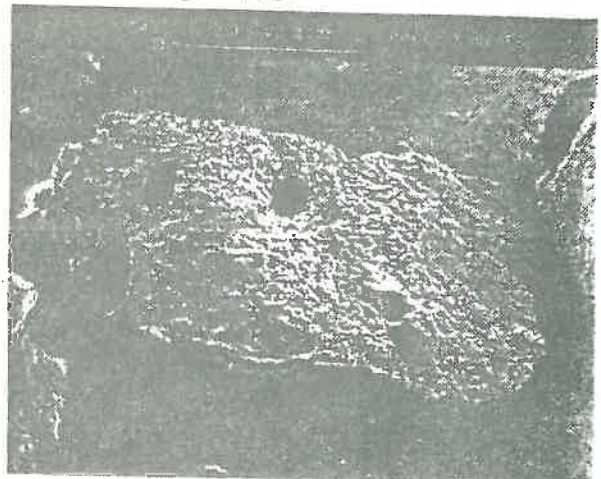
100μ G 500



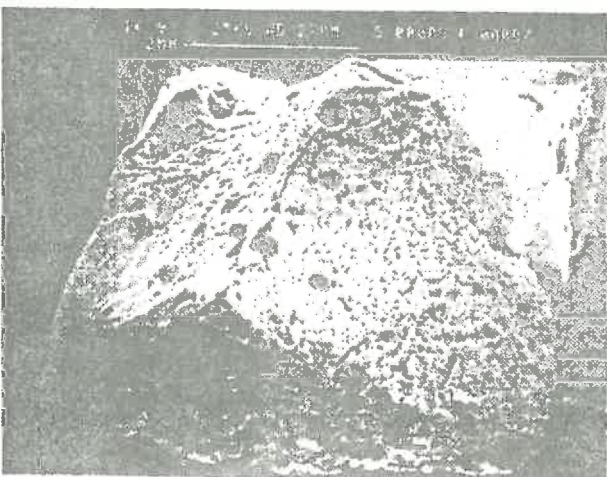
200μ 2 G 250



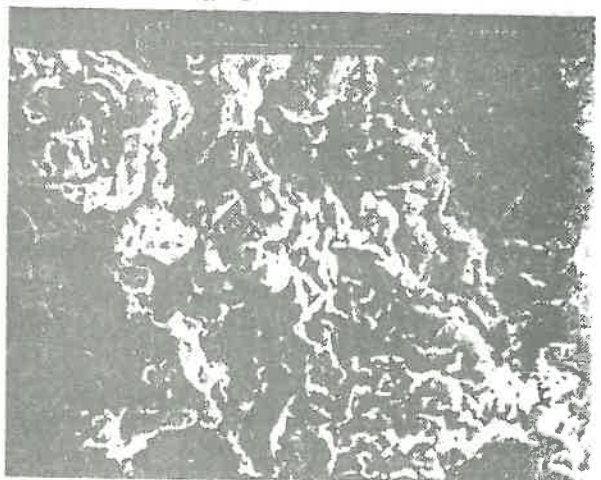
500μ G 120



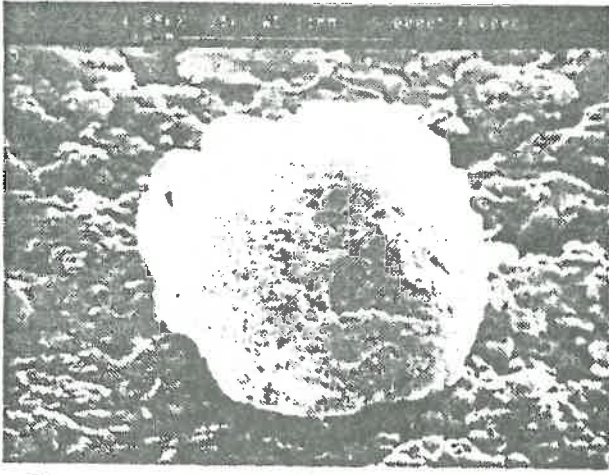
2000μ G 35



4000μ G 17

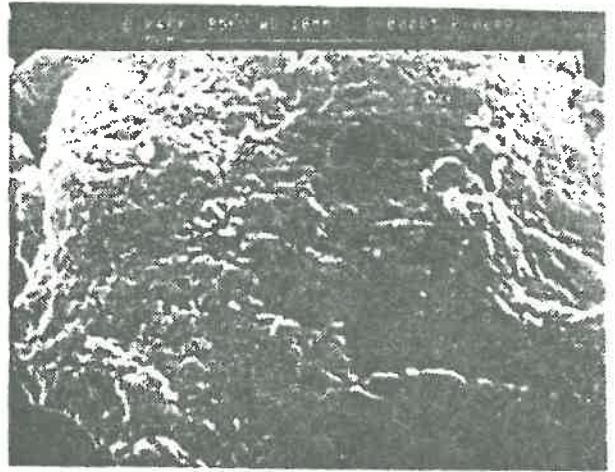


4000μ G 4000



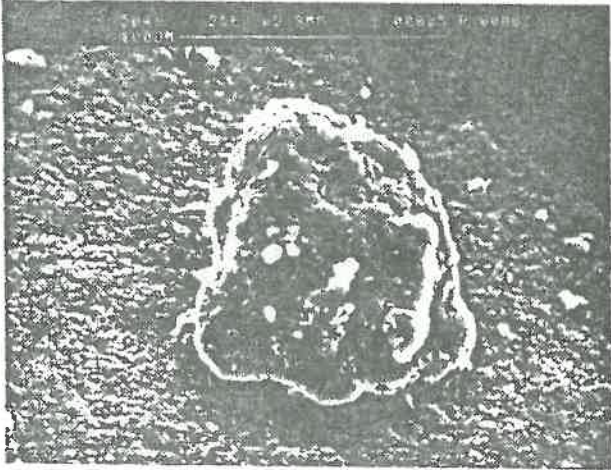
20μ

G 4000



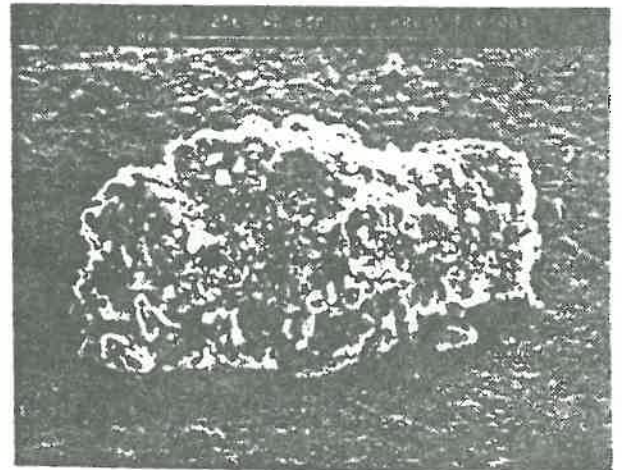
20μ

G 6000



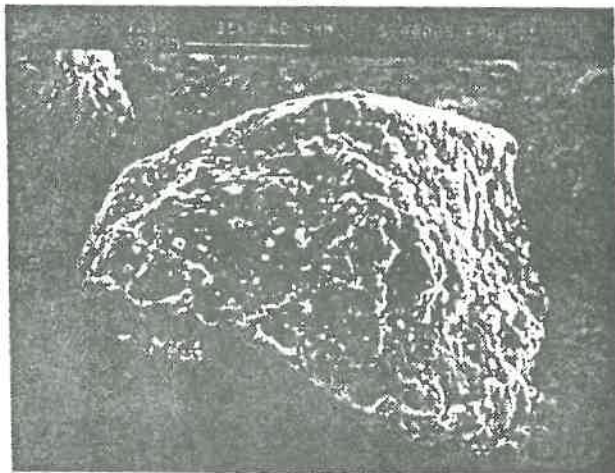
100 μ

G 500



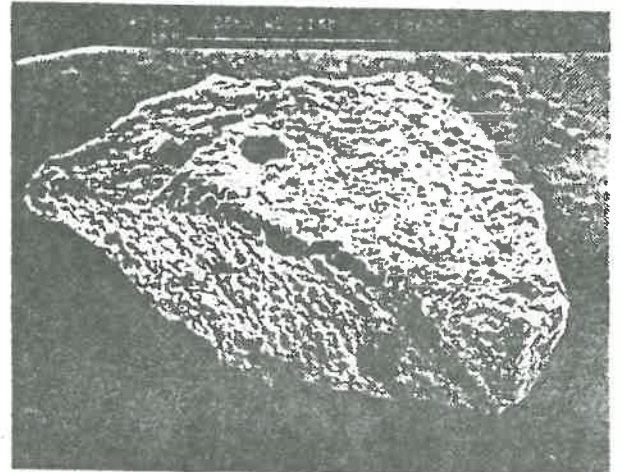
250 μ

G 250



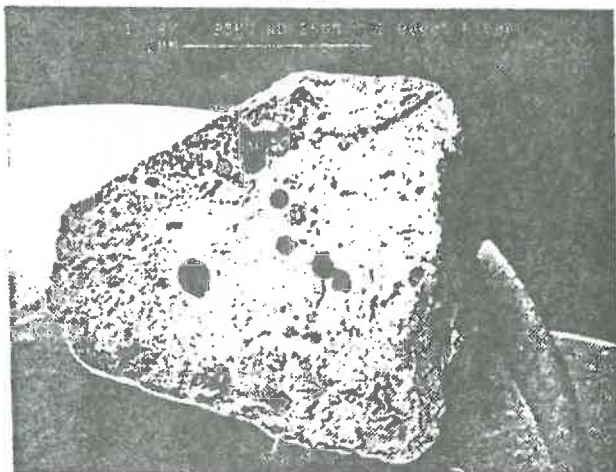
600 μ

G 12



2000 μ

G 40



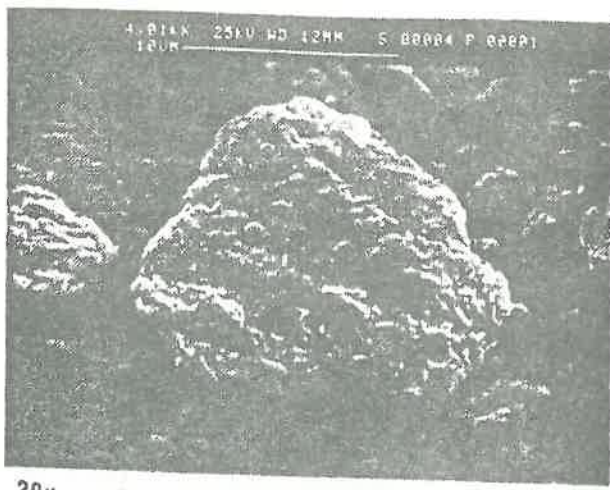
4000 μ

G 18



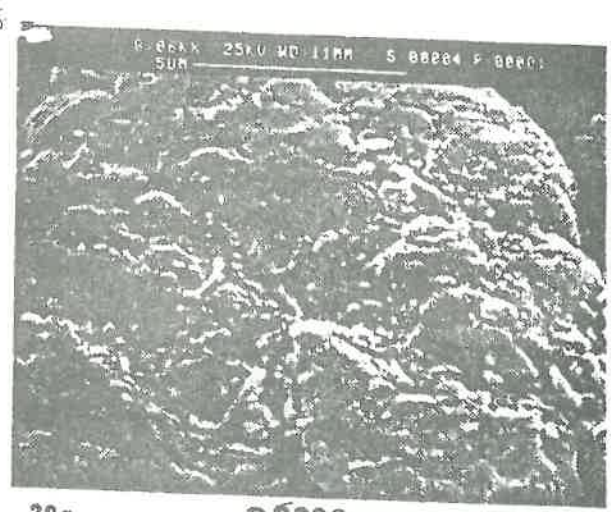
4000 μ

G 4000



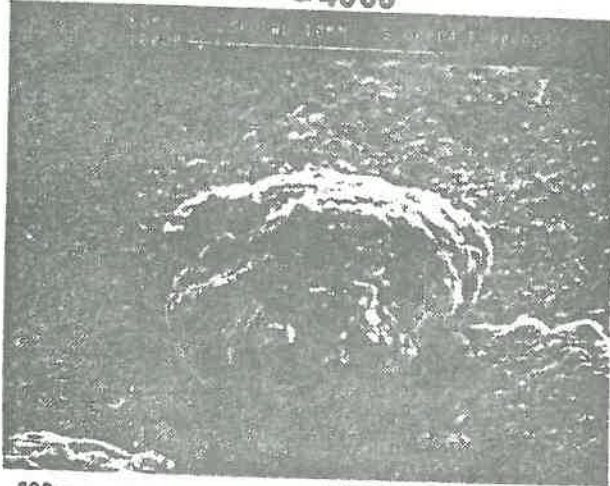
20μ

G 4000



20μ

G 8000



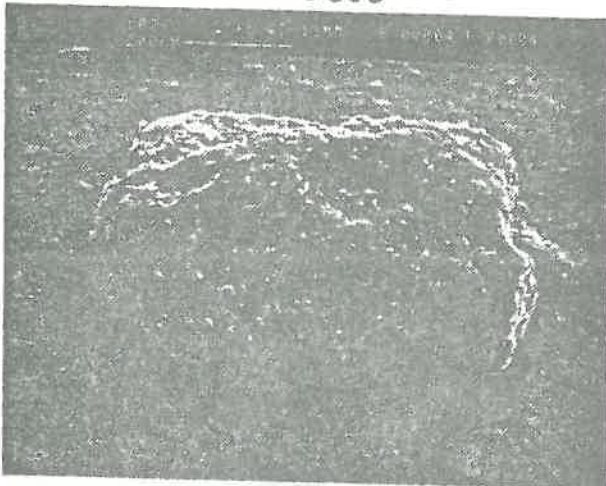
100μ

G 505



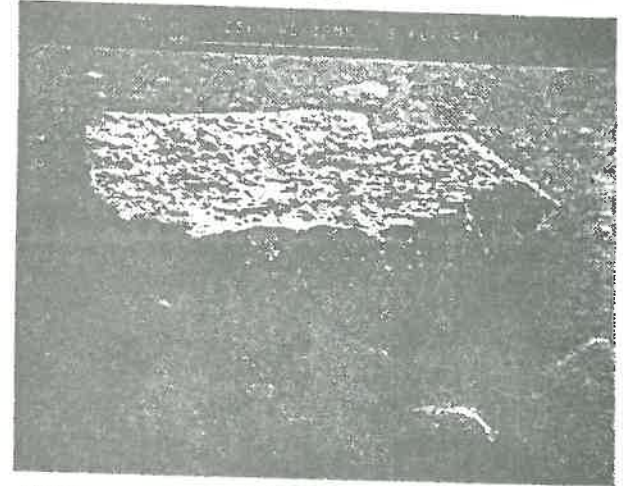
200μ

G 250



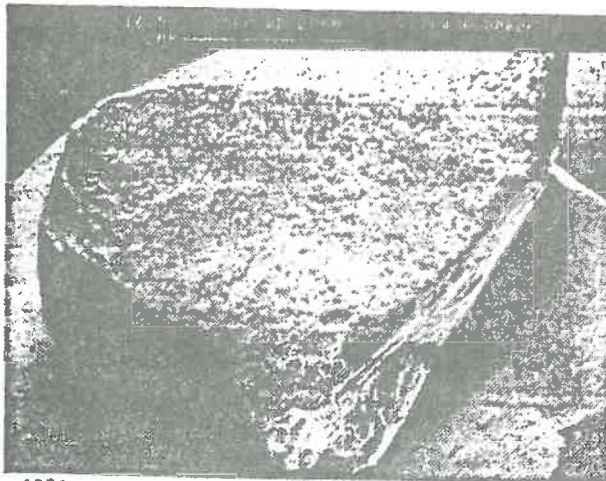
600μ

G 100



2000μ

G 35



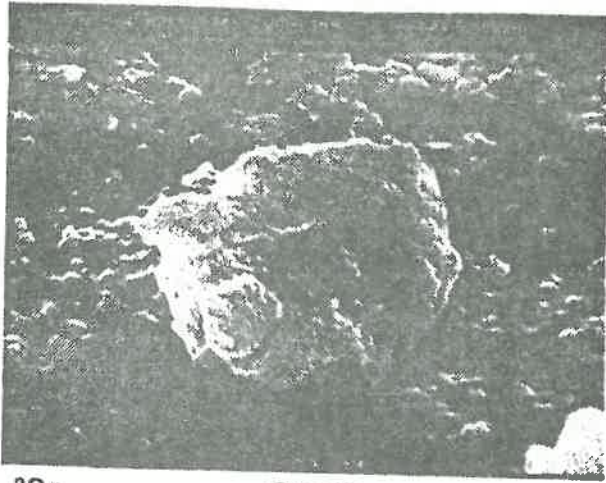
4000μ

G17



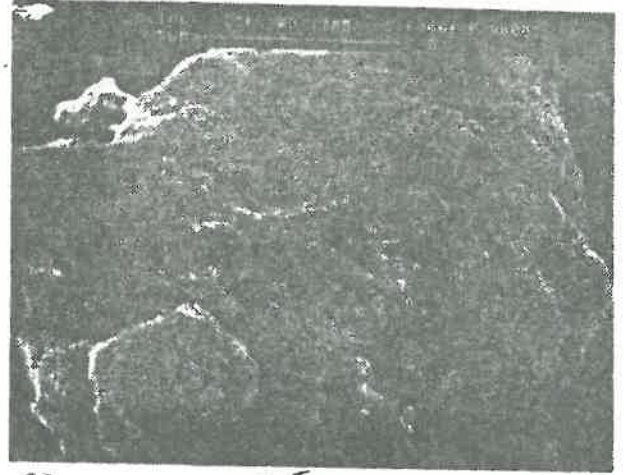
4000μ

G 4000



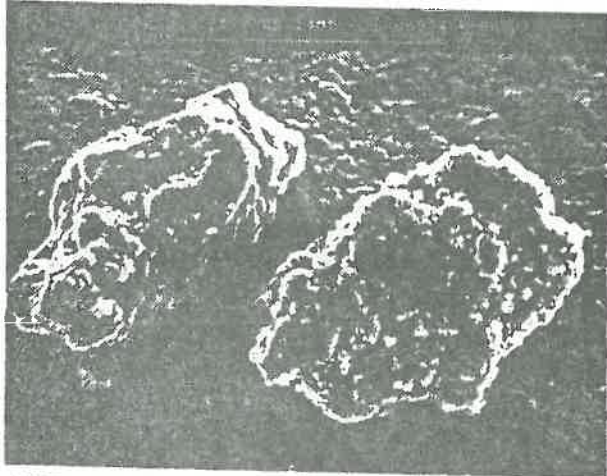
20 μ

G 4000



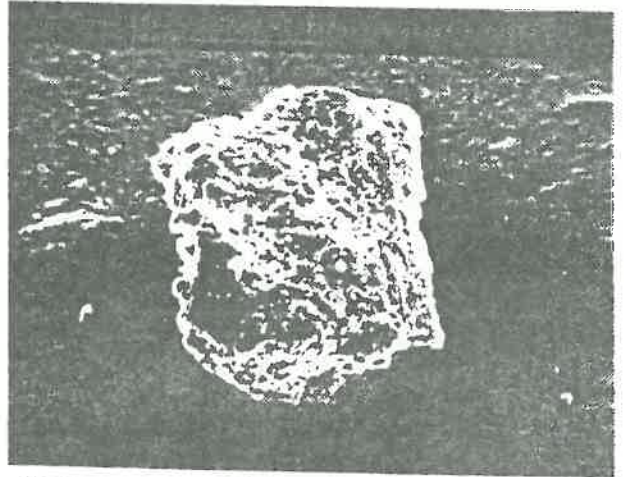
20 μ

G 8000



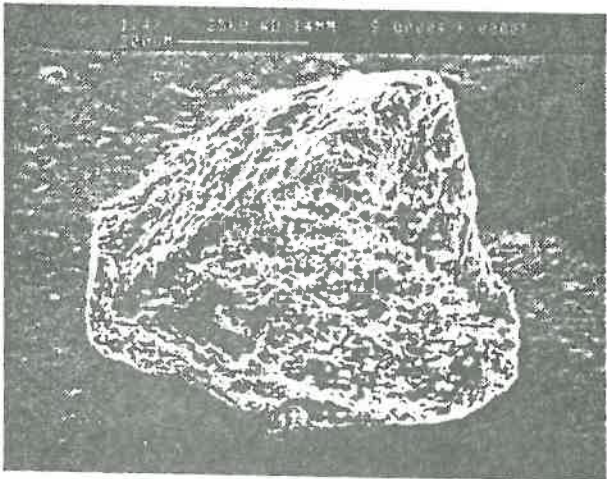
100 μ

G 500



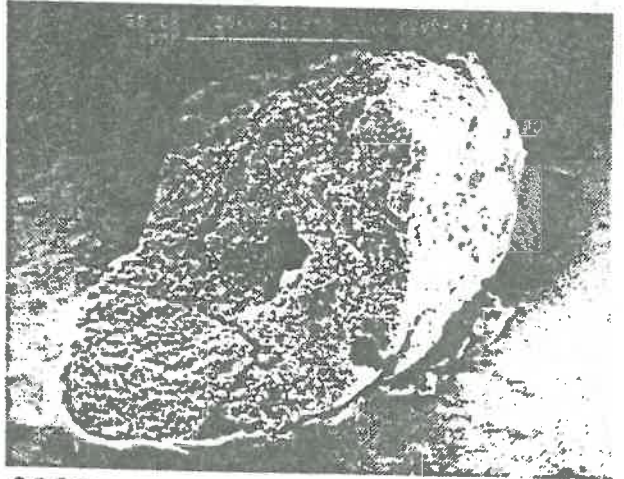
200 μ

G 250



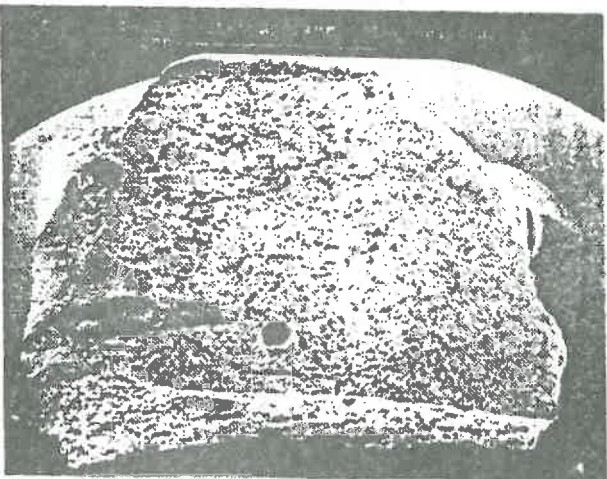
600 μ

G 125



2000 μ

G 35



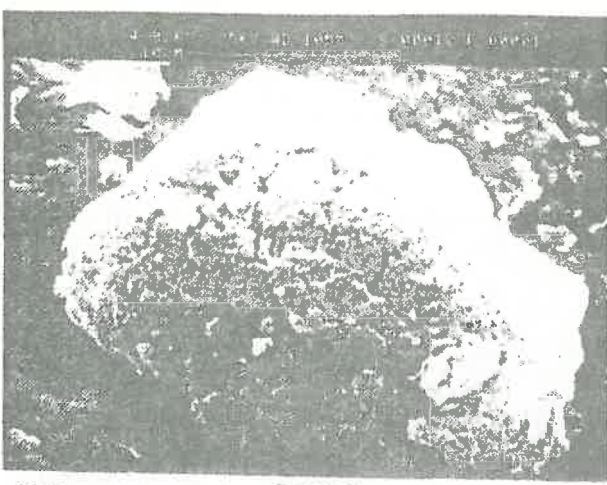
4000 μ

G 10



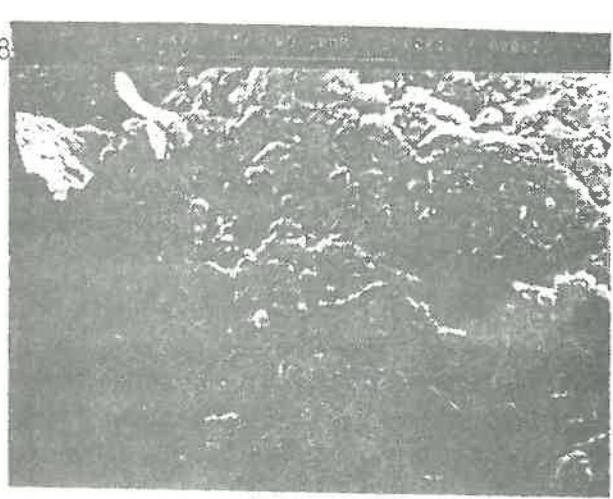
4000 μ

G 4000



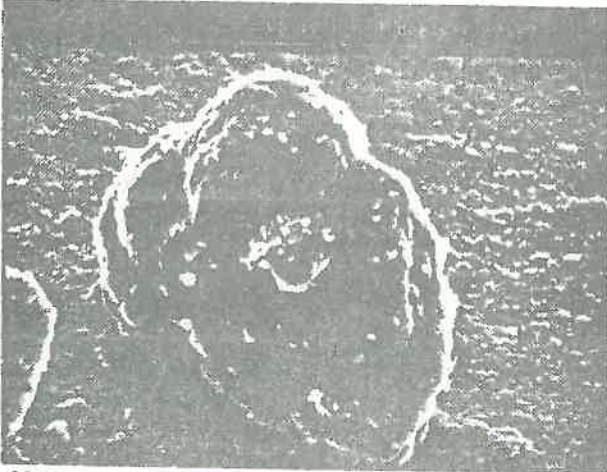
20μ

G 4000



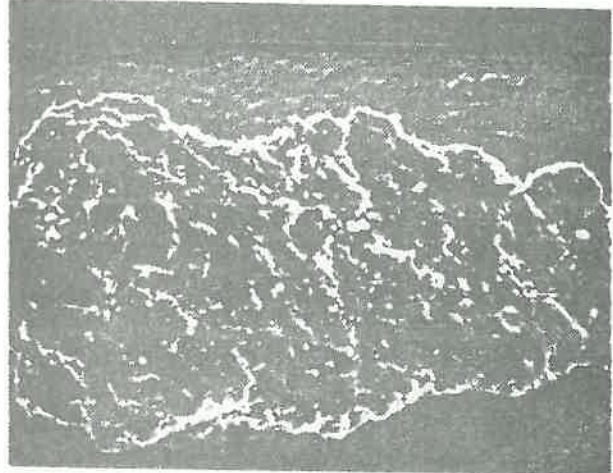
20μ

G 8000



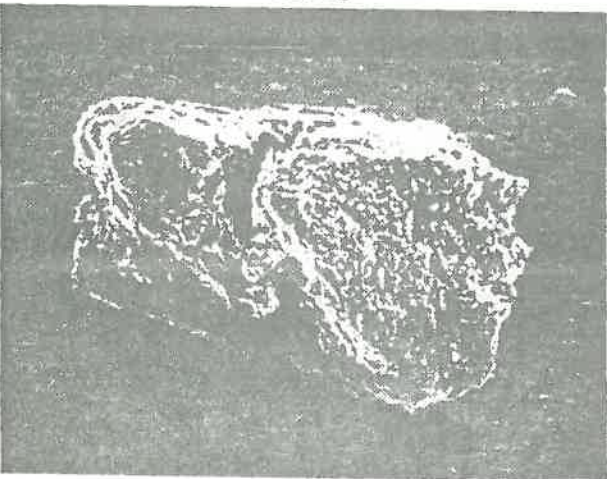
100μ

G 500



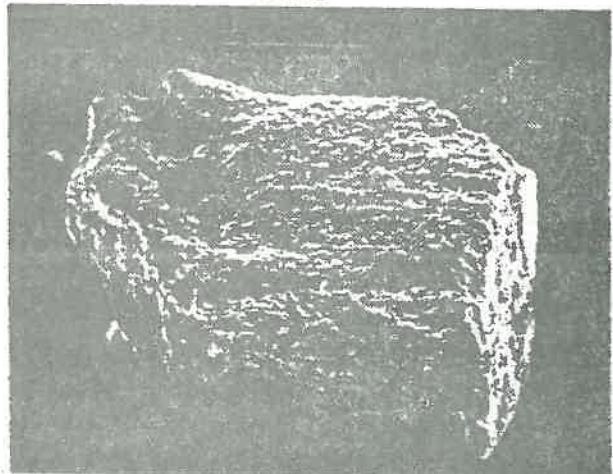
250μ

G 250



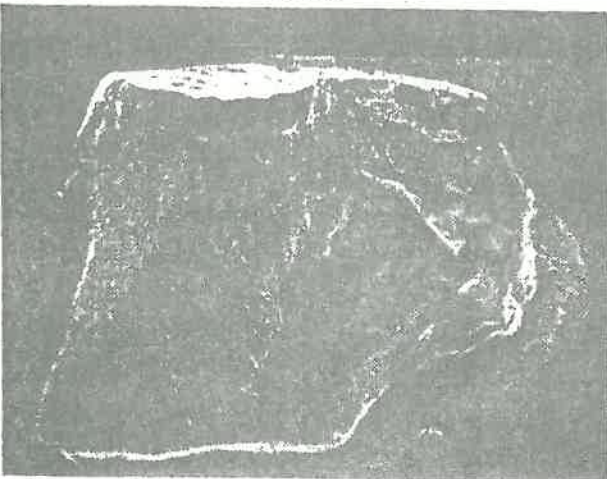
600μ

G 120



2000μ

G 25



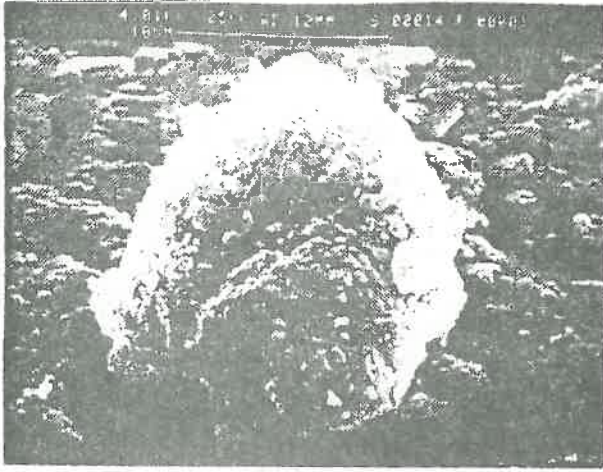
4000μ

G 18

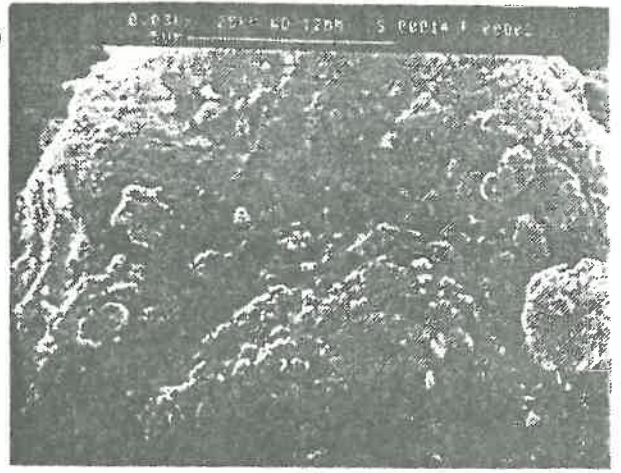


4000μ

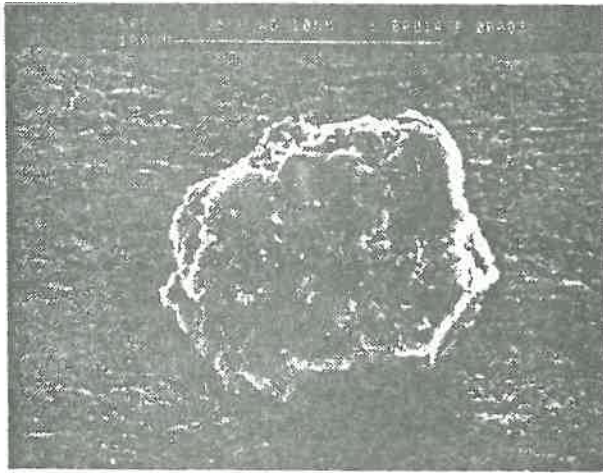
G 4000



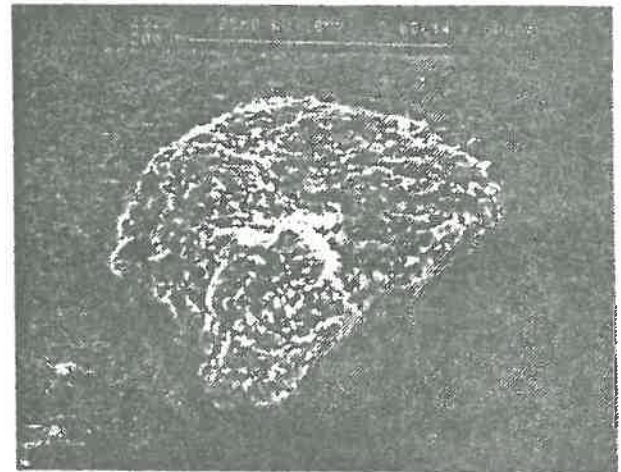
20μ G4000



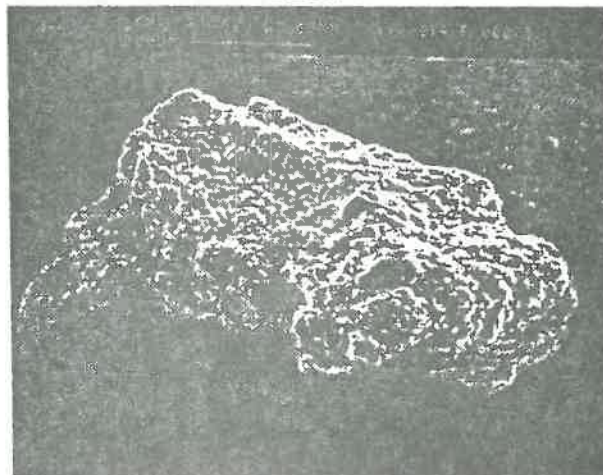
20μ G8000



100μ G500



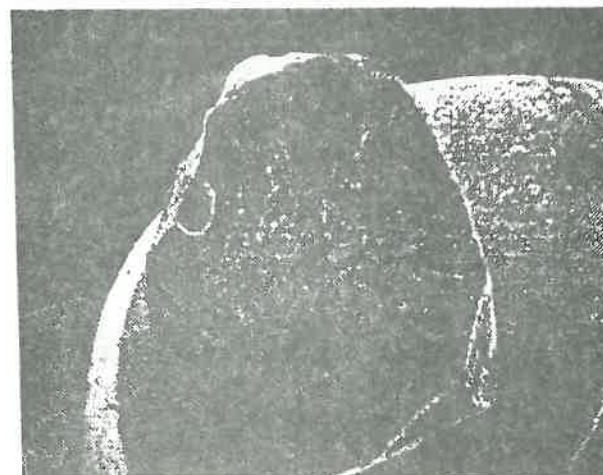
200μ G250



600μ G128



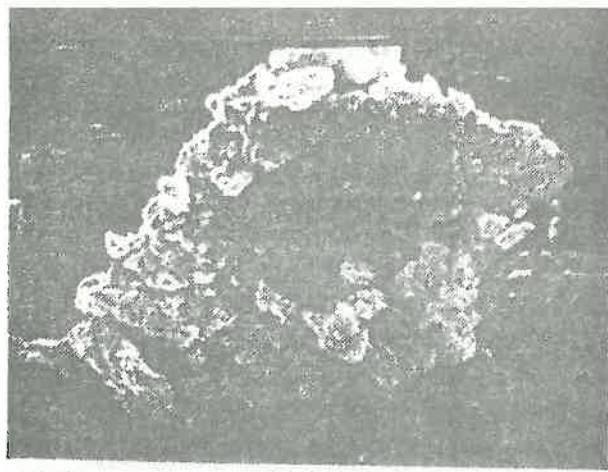
2000μ G35



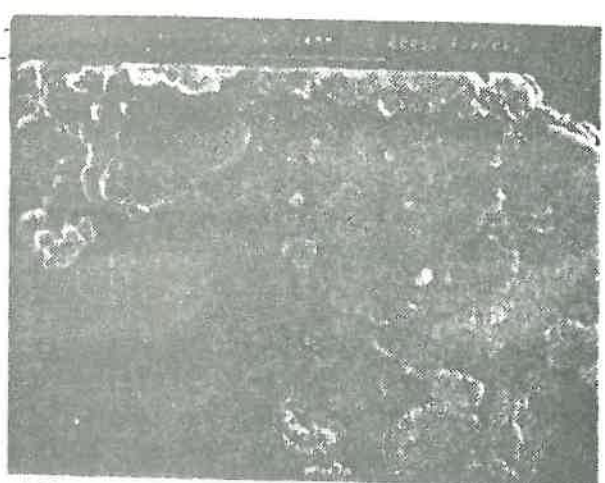
4000μ G18



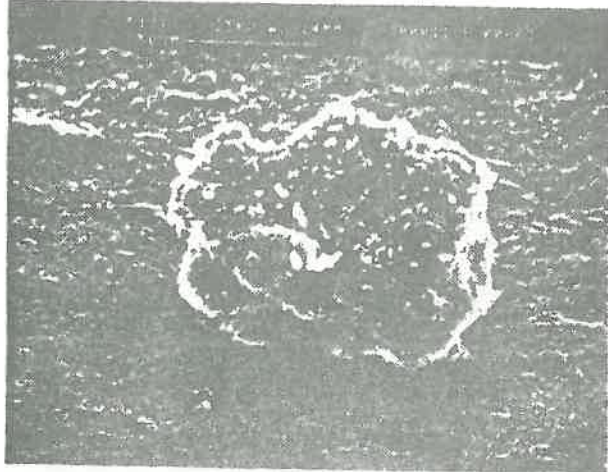
4000μ G4000



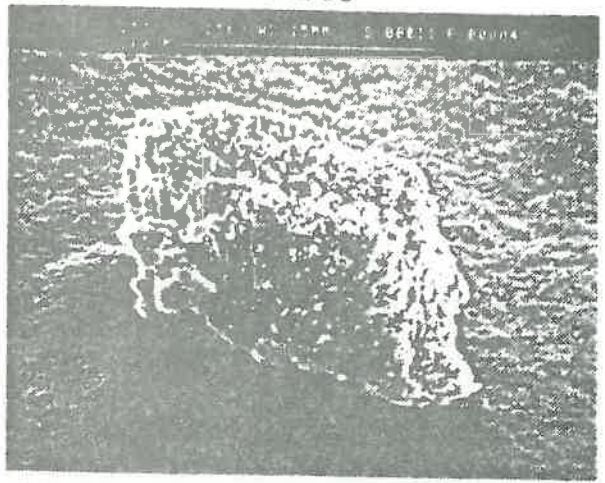
20 μ G 4000



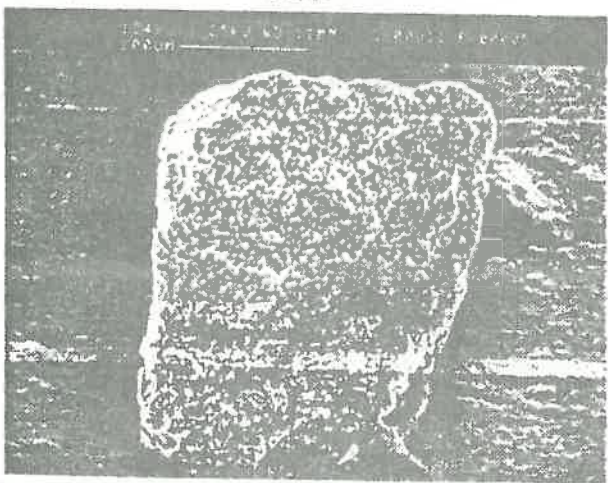
20 μ G 8000



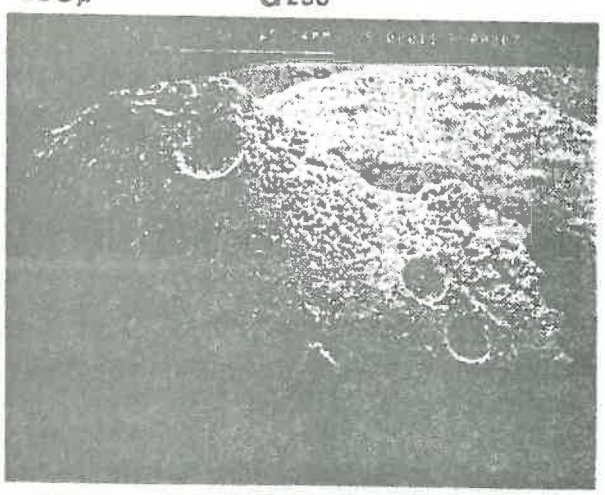
100 μ G 517



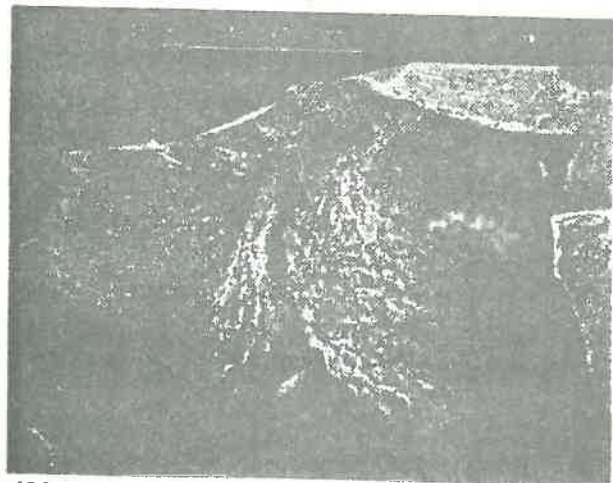
200 μ G 250



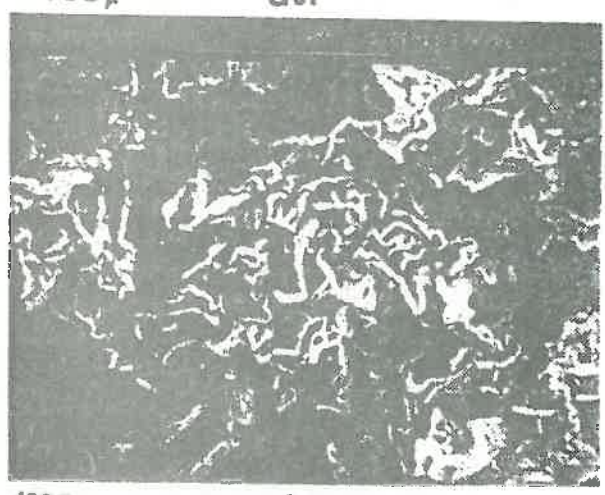
600 μ G 124



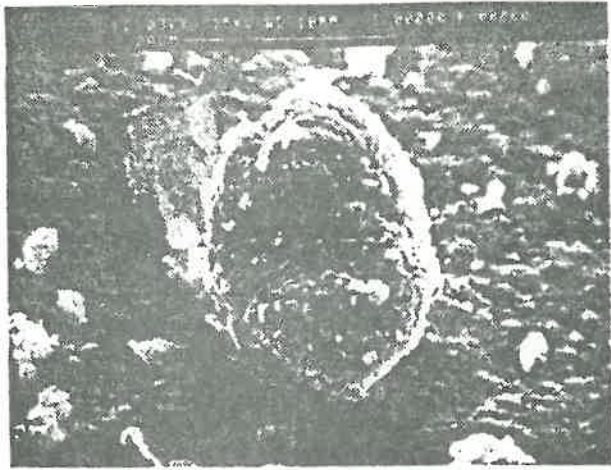
2000 μ G 31



4500 μ G 17

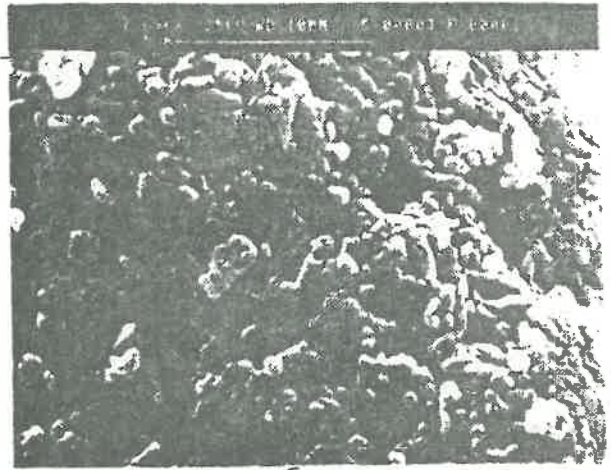


4500 μ G 4000



10 μ

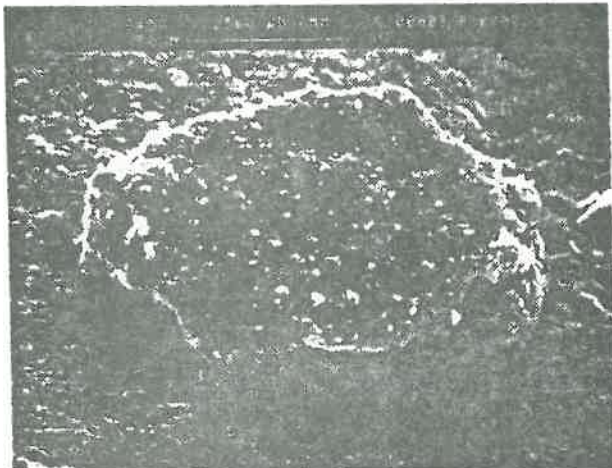
G2000



161

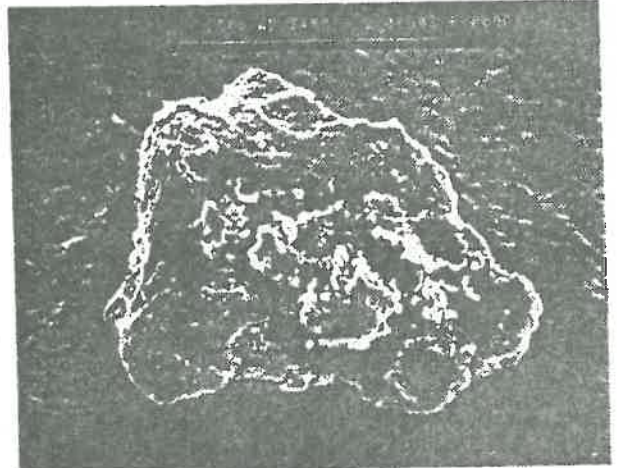
10 μ

G 7700



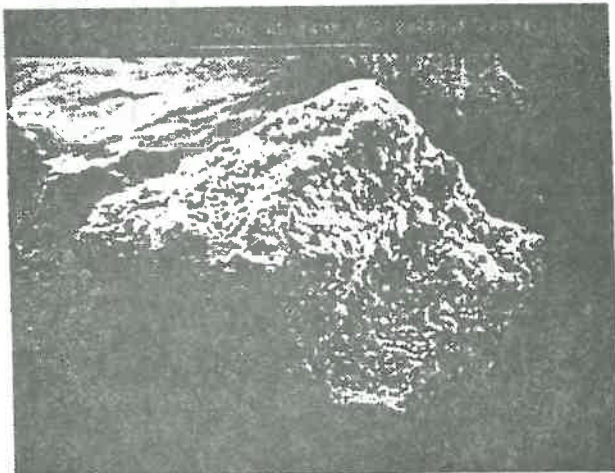
100 μ

G645



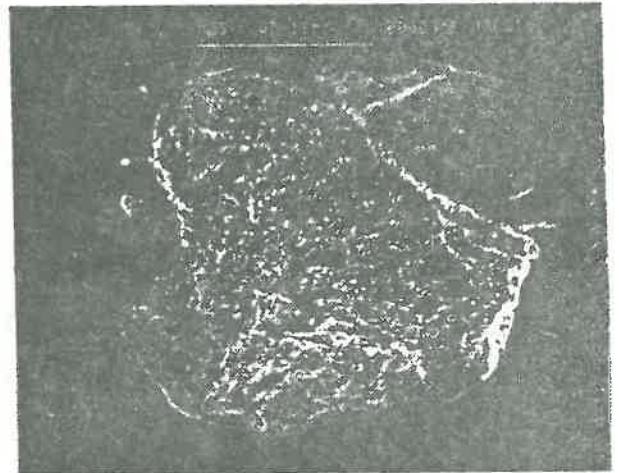
250 μ

G250



630 μ

G71

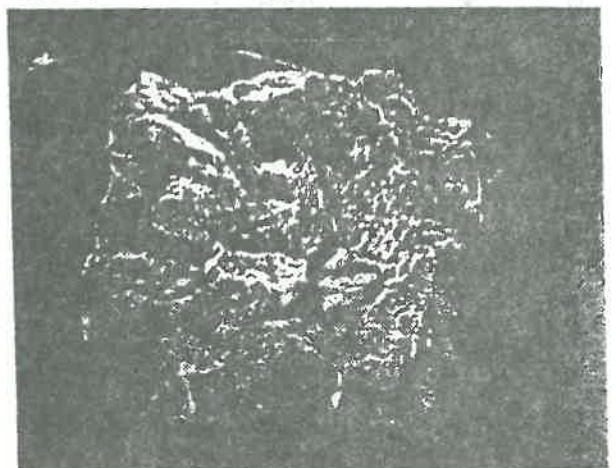


1500 μ

G38

PL XIV

MT-Ca



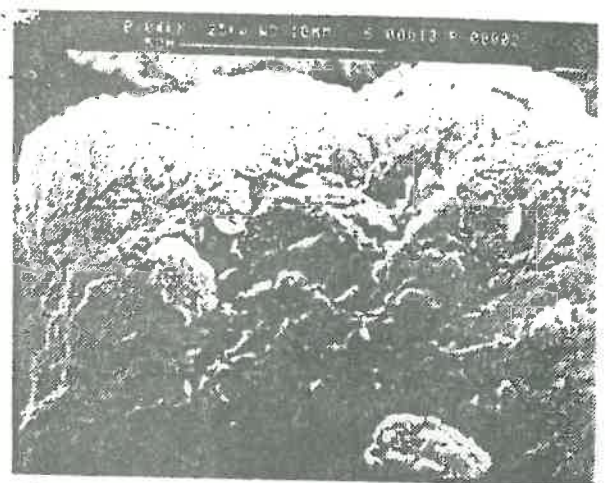
4000 μ

G21



10 μ

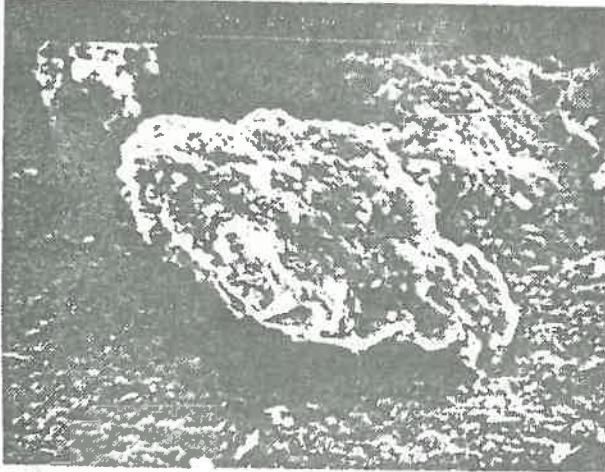
G4000



162

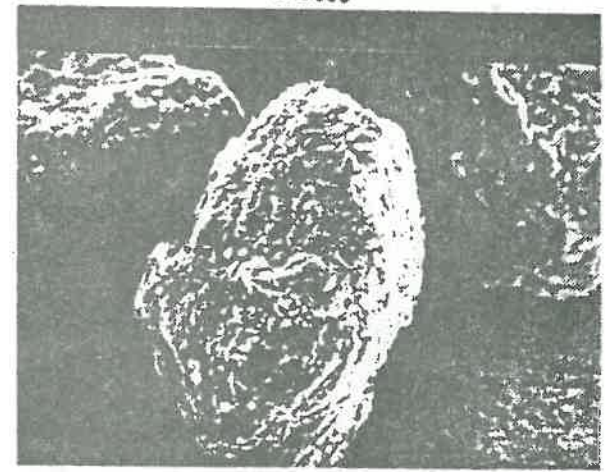
10 μ

G8000



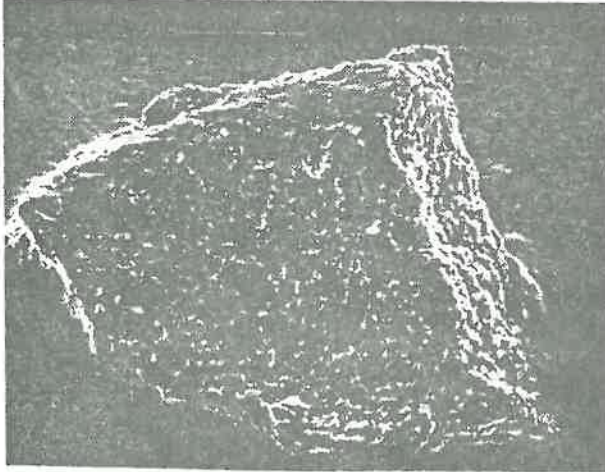
100 μ

G500



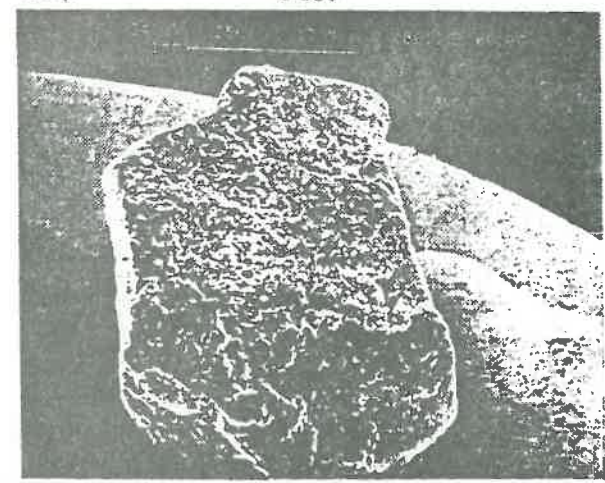
200 μ

G250



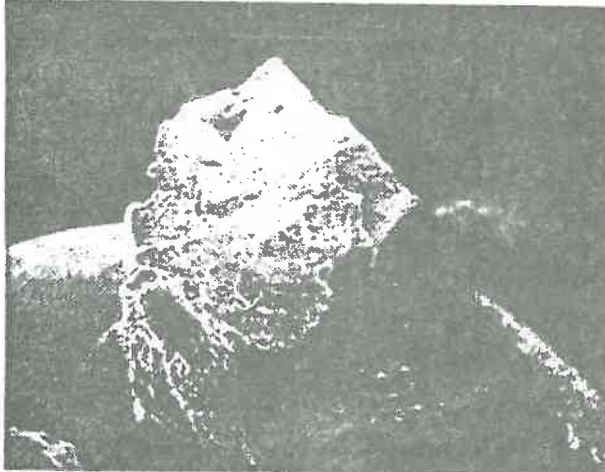
600 μ

G122



2000 μ

G34



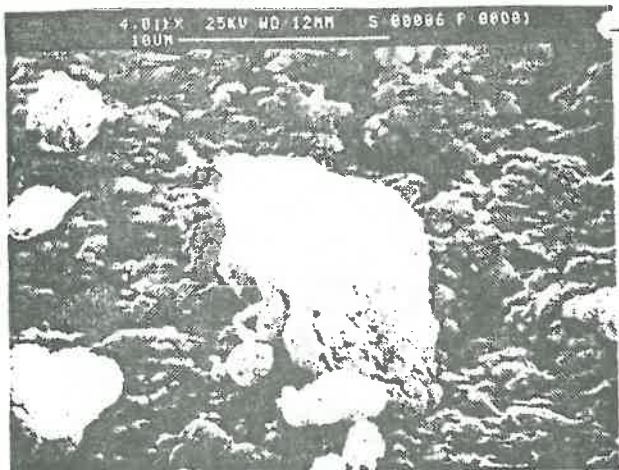
4000 μ

G17



4000 μ

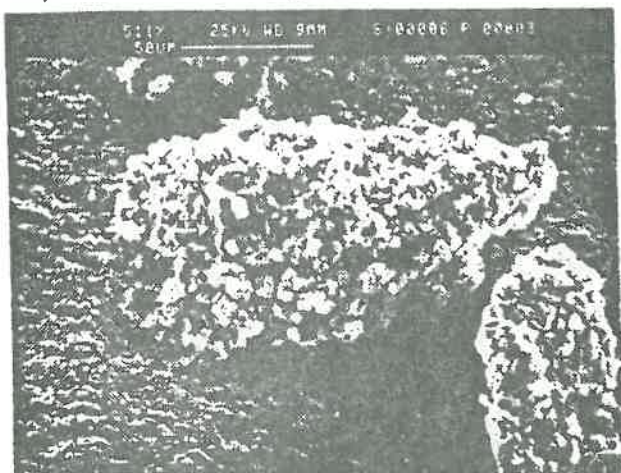
G4000



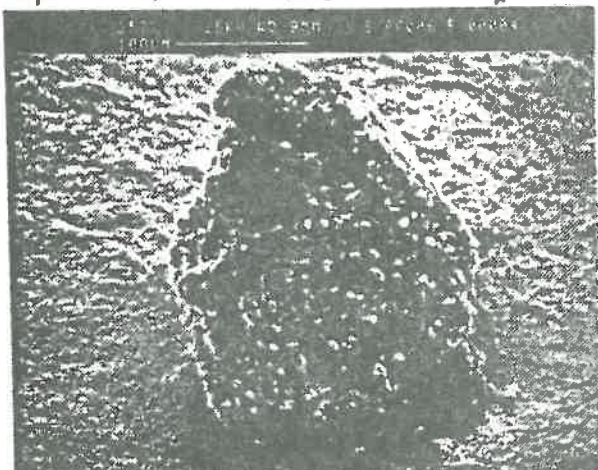
10 μ G4000



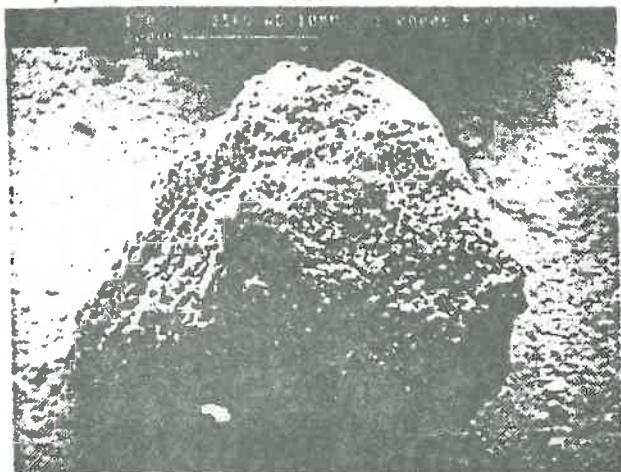
10 μ G5000



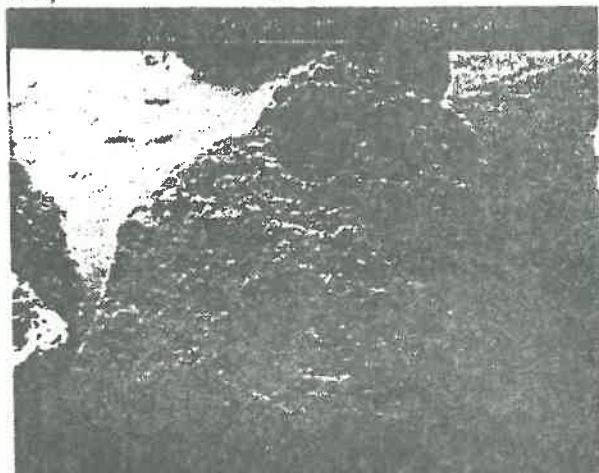
100 μ G510



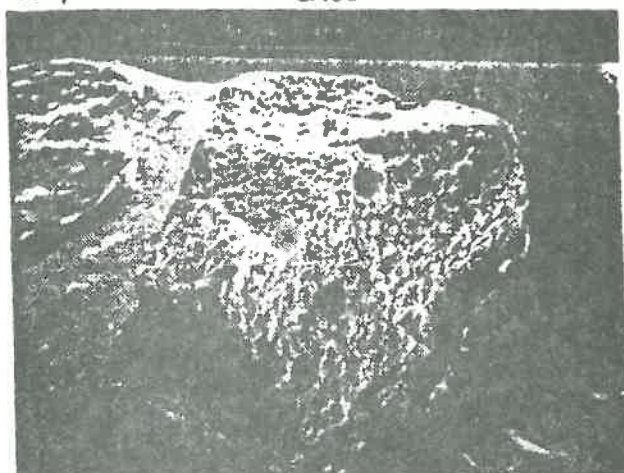
250 μ G257



600 μ G130



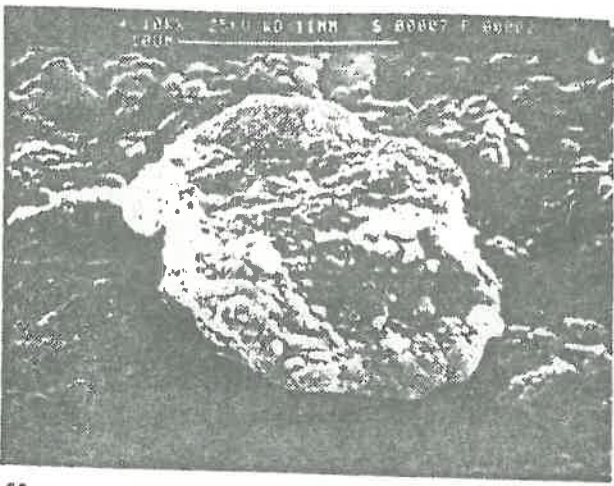
2000 μ G36



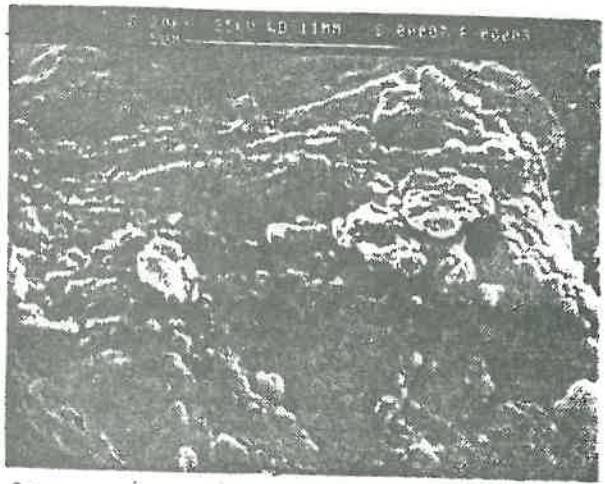
4000 μ G19



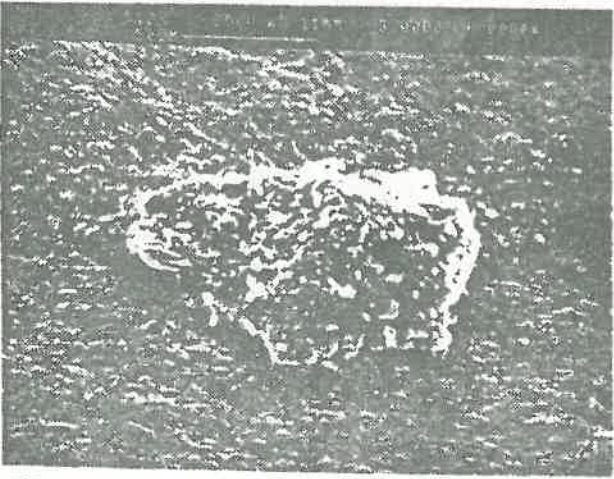
4000 μ G4000



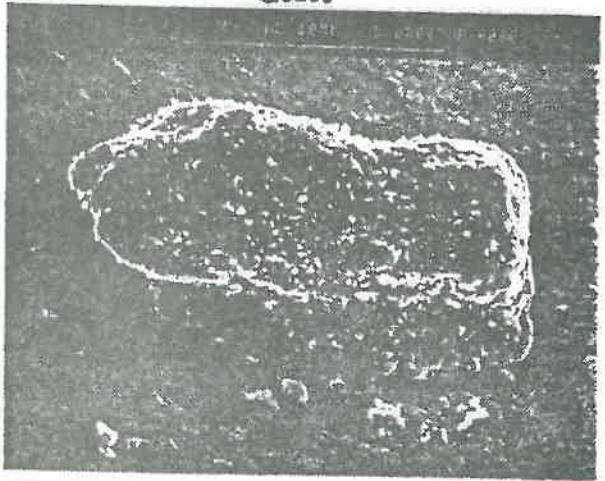
10 μ G4000



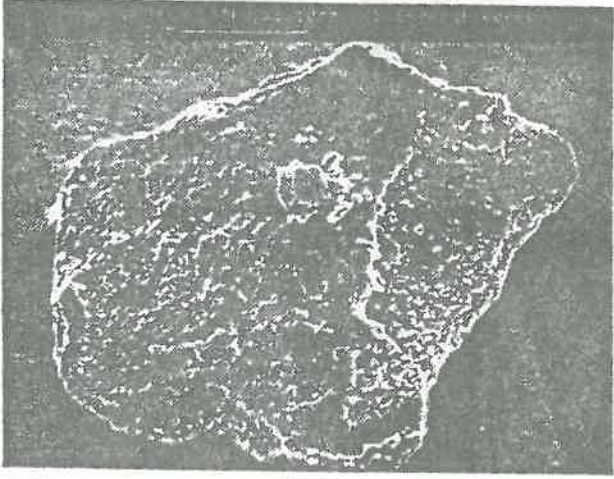
10 μ G8200



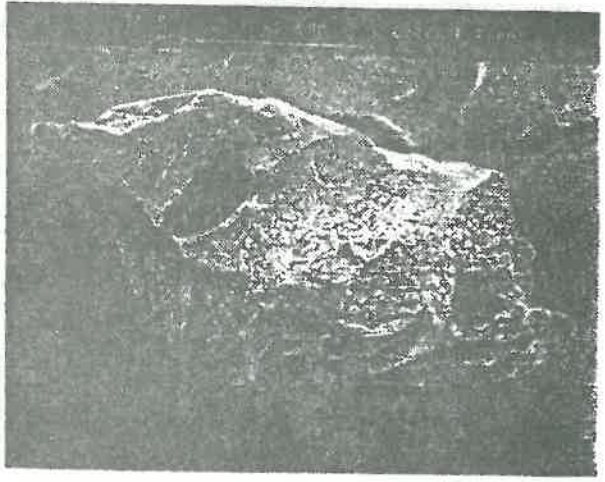
100 μ G510



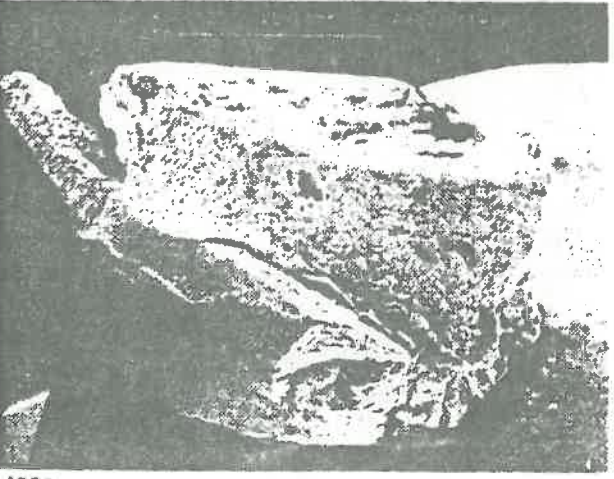
250 μ G250



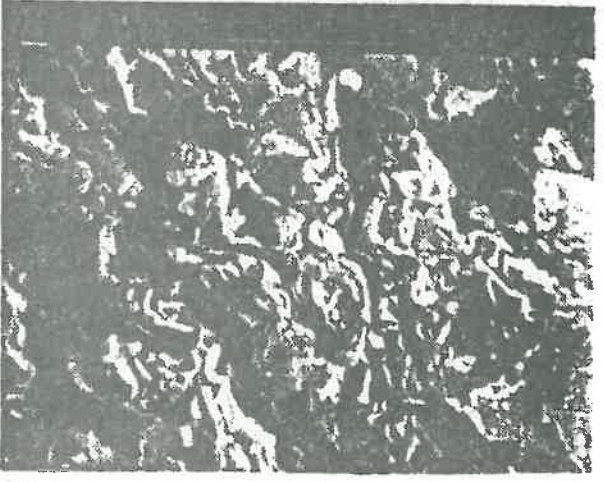
600 μ G120



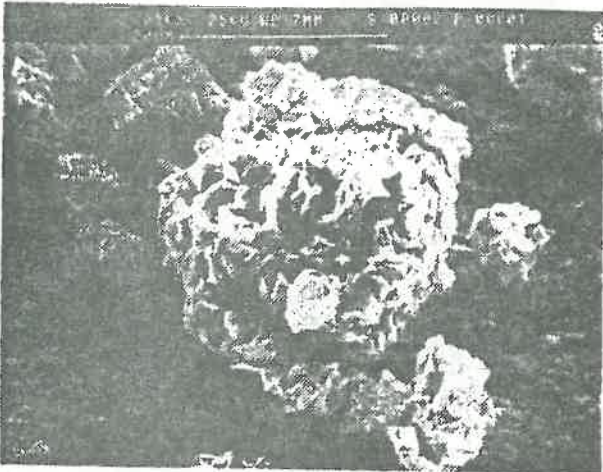
2000 μ G36



4000 μ G20

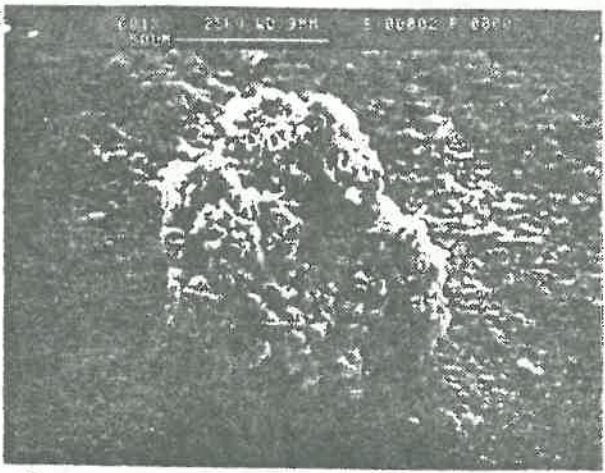


4000 μ G4000



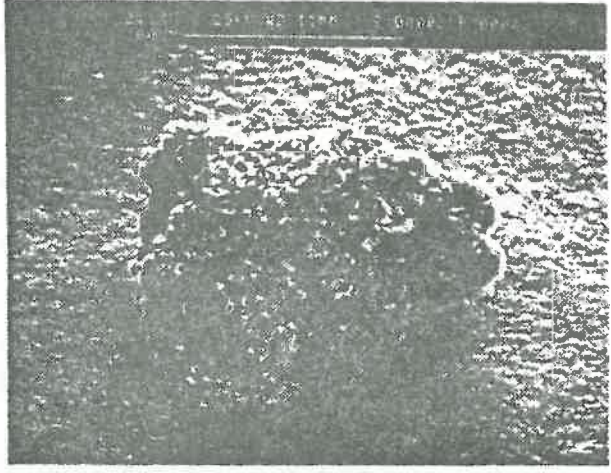
20 μ

G2000



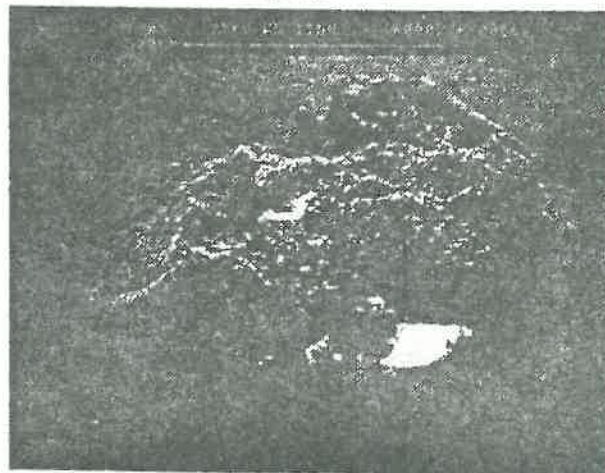
60 μ

G600



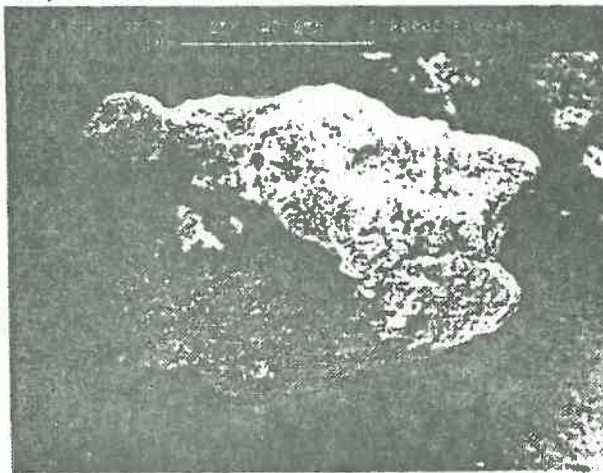
250 μ

G210



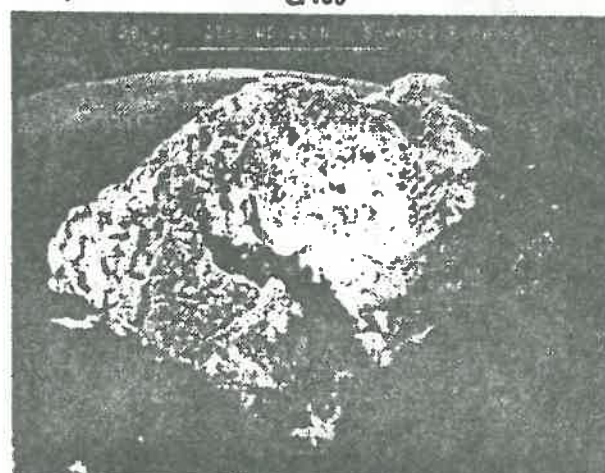
600 μ

G100



2500 μ

G37



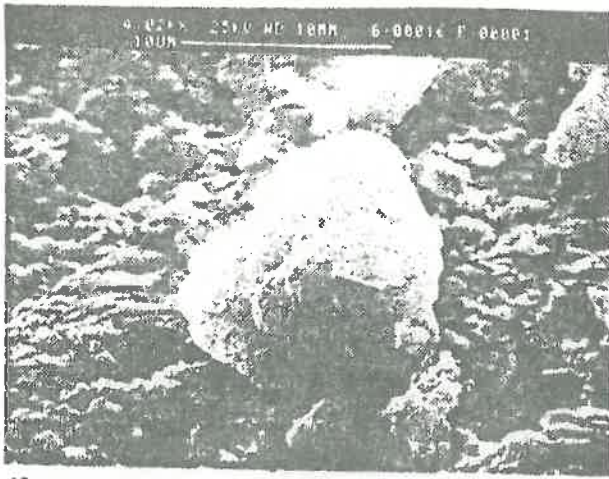
4000 μ

G20

PL XVIII

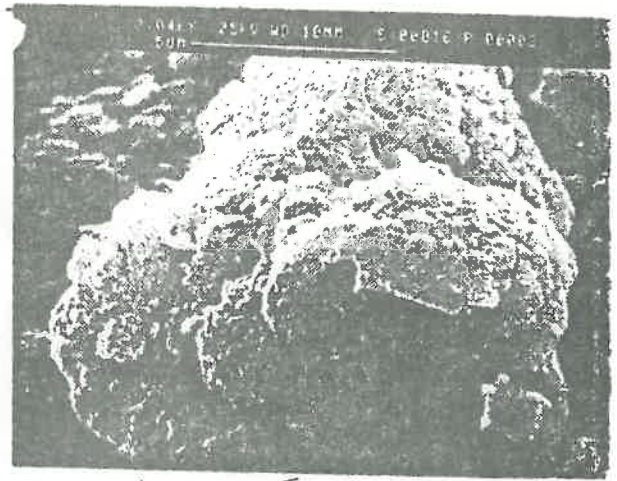
MT-1e

165



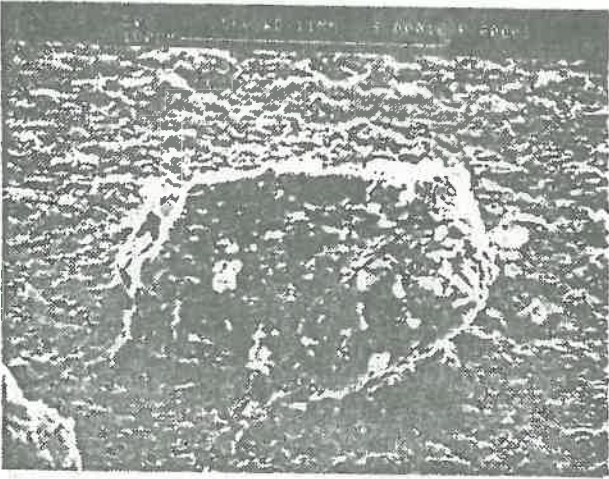
10 μ

G4000



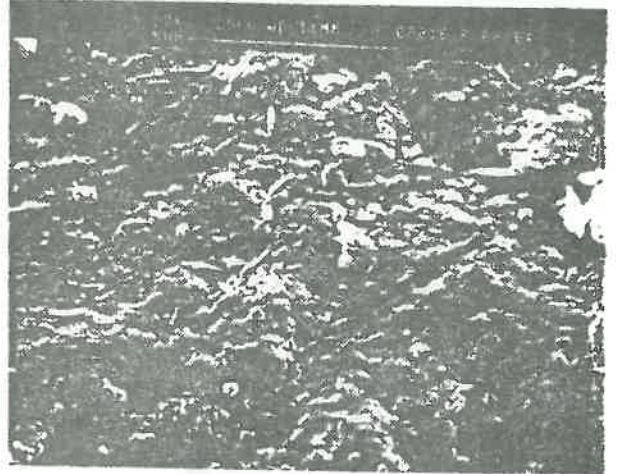
10 μ

G8000



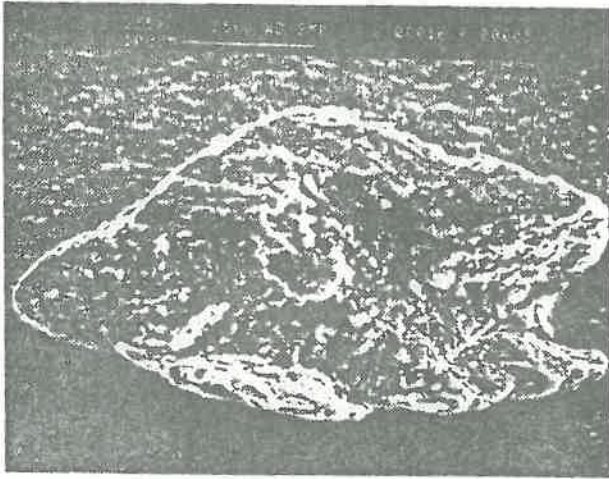
100 μ

G500



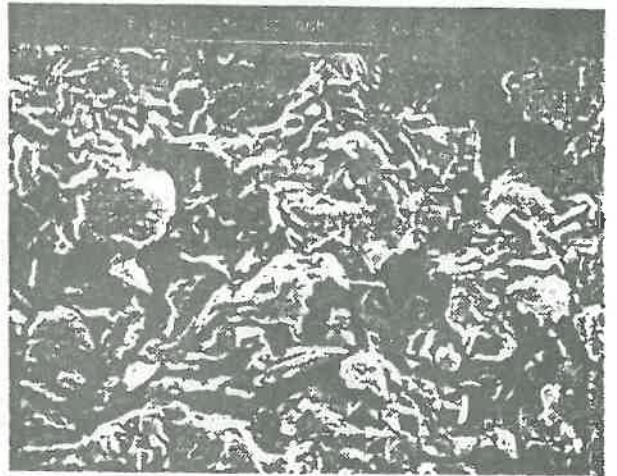
100 μ

G8230



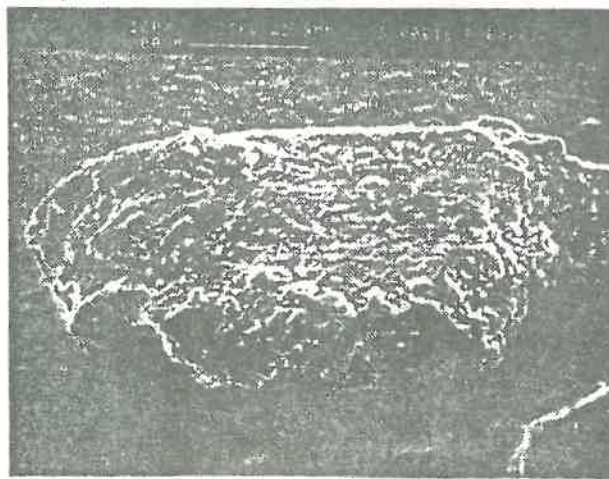
250 μ

G255



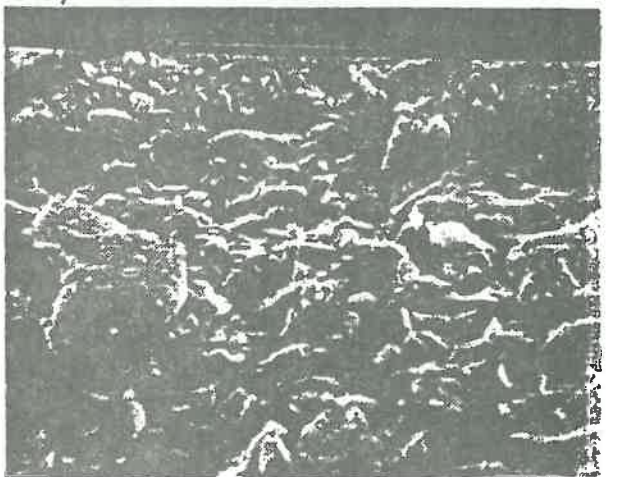
250 μ

G8000



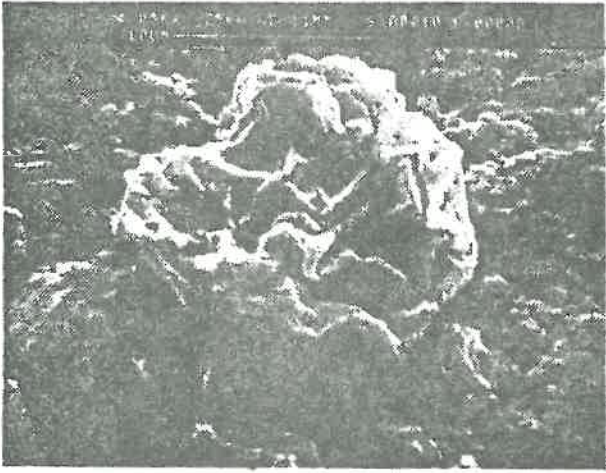
600 μ

G120

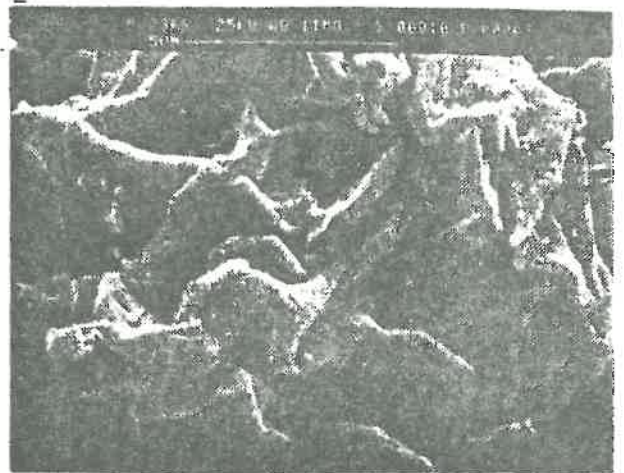


600 μ

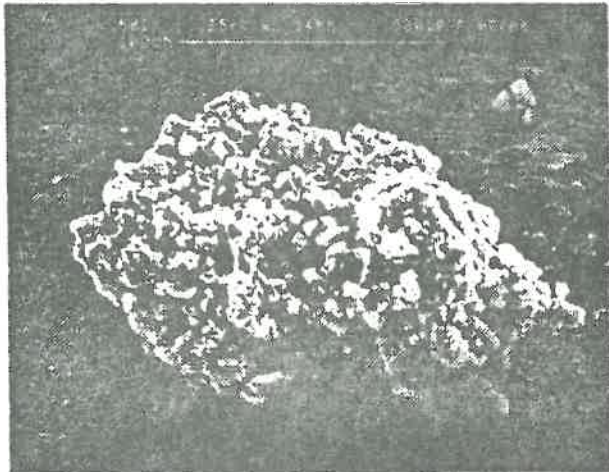
G8000



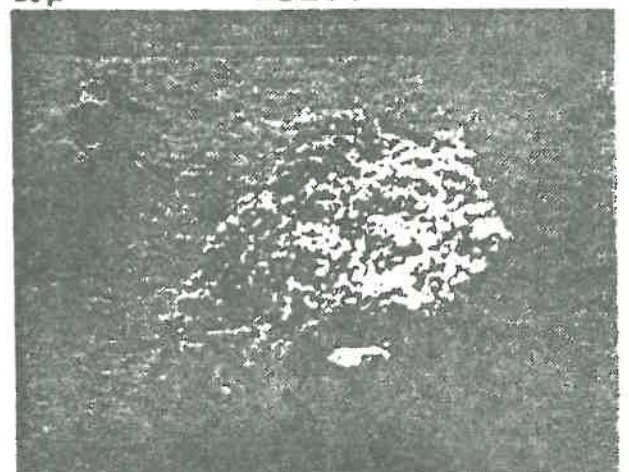
20 μ G4000



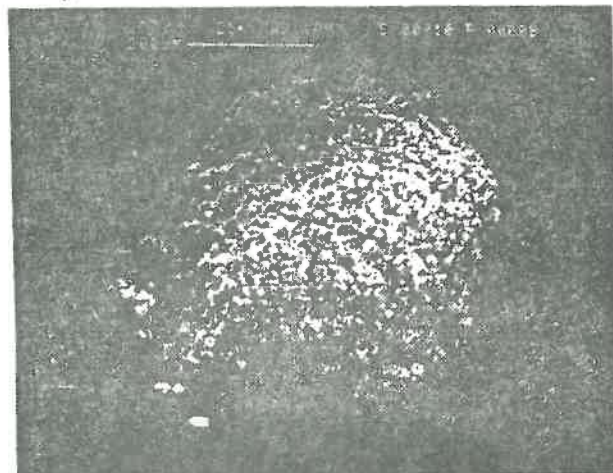
20 μ G8230



100 μ G500



200 μ G255



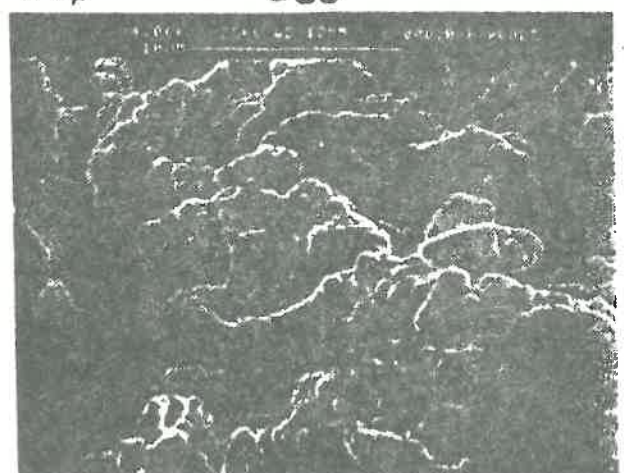
600 μ G130



1600 μ G35

PL XX

INT-Oc



1600 μ G4000

3ème Partie:

SYSTEME EAU-ARGILE

XII - PERMEABILITE ET RETENTION EN EAU DES PATES ET GELS DE BENTONITE

Contrairement aux milieux poreux consolidés (grès, ciments durcis,...), les dépôts et les gels de bentonites (et de bien d'autres milieux colloïdaux) offrent la particularité d'être des milieux fortement déformables. Cette caractéristique implique la prise de certaines précautions lors de l'application des méthodes habituelles de calcul de la perméabilité et de la porosité par application d'une contrainte. Dans ce qui suit, nous résumerons les relations classiques que l'on peut utiliser pour le calcul de la perméabilité et du pouvoir de rétention en eau dans des expériences de filtration sous charge relativement faible.

Nous n'avons pas entrepris d'étude systématique en fonction de la charge. Nous nous sommes contentés d'une seule pression de filtration, avec comme objectif principal, la mise en évidence des différences entre montmorillonites.

XII-1 - Méthodes expérimentales

La filtration d'une suspension ou d'une pâte conduit à la formation d'un gâteau (cake) de filtration, lui-même pâteux, dont l'épaisseur croît au cours du temps. C'est ce gâteau qui constitue l'élément filtrant (pour autant que le support poreux sur lequel le gâteau se dépose ne se bouche pas...)(Figure XII-1). A priori, à un instant donné (c'est à dire pour une épaisseur de cake donnée et une pression donnée), l'écoulement à travers le gâteau est décrit par la loi de DARCY qui, sous sa forme la plus simple, s'écrit :

$$Q = (k/\mu) \cdot S \cdot (\Delta P/e) \quad (\text{XII-1})$$

Q est le débit de filtrat ($\text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

S est la surface de filtration (m^2)

μ est la viscosité du filtrat (Pa.s)

e est l'épaisseur du gâteau (m)

$\Delta P/e$ est le gradient de pression, ou la charge ($\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$)

k est la perméabilité du gâteau (m^2)

Si la texture du gâteau ne varie pas au cours de la filtration - autrement dit, si k est une véritable constante - on peut utiliser l'équation (XII-1) pour calculer l'épaisseur du gâteau et le volume de filtrat au cours du temps. L'équation de conservation du système s'écrit:

$$V_s + V_c + V_f = V_{s_i} \quad (\text{XII-2})$$

où V_{s_i} est le volume initial de suspension ; V_s est le volume de suspension à un instant quelconque ; V_c est le volume de cake et V_f est le volume de filtrat.

Sous forme différentielle, on a :

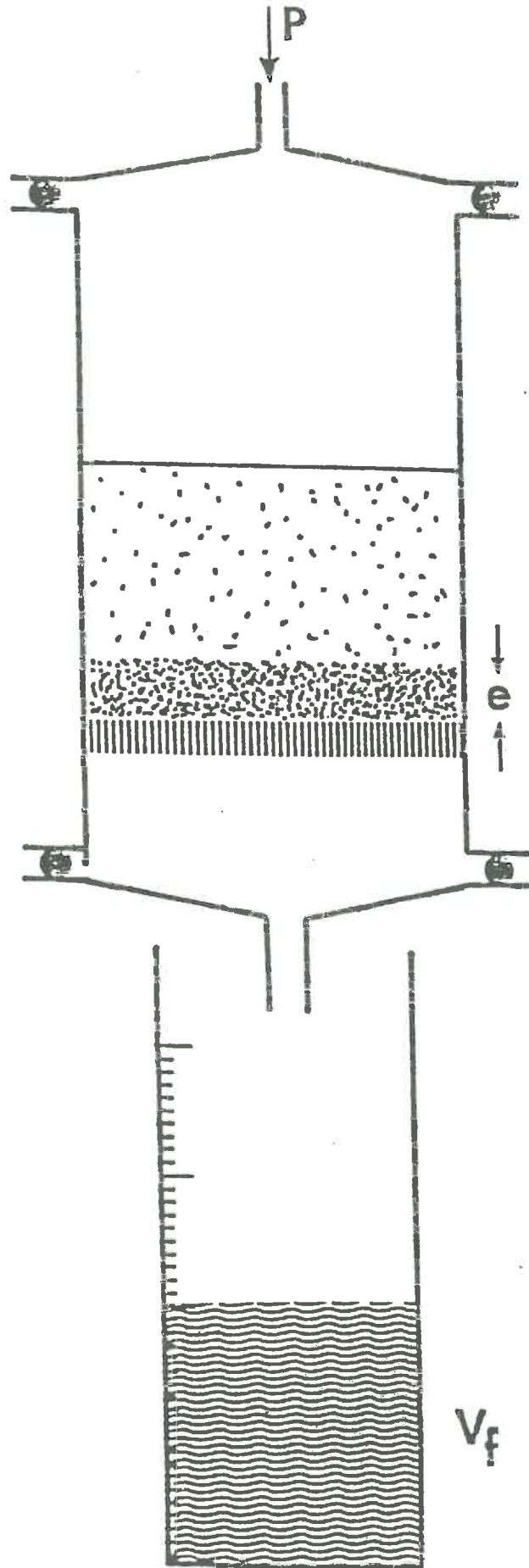


Fig XII-1 :Schéma du montage expérimental utilisé pour la mesure de la perméabilité et de la rétention en eau des coulis, sous pression.

$$dV_s + dV_c + dV_f = 0 \quad (\text{XII-3})$$

Pour calculer l'évolution du système, il est nécessaire de connaître en outre le rapport volumique entre le gâteau et la suspension. Soit v ce rapport. Donc, un volume initial V_s de suspension donnera après filtration un volume V_c de gâteau tel que :

$$dV_c = - v.dV_s \quad (\text{XII-4})$$

et un volume de filtrat, V_f , tel que :

$$dV_f = - (1 - v).dV_s \quad (\text{XII-5})$$

avec $v < 1$.

v est une donnée structurale du système, directement liée à la capacité de rétention en eau du colloïde.

Dans ces conditions, le débit de filtrat peut s'écrire :

$$Q = dV_f/dt = S.k.\Delta P/\mu.e \quad (\text{XII-6})$$

En utilisant (XII-4) et (XII-5), et en notant que $S.e. = V_c$, on obtient :

$$V_f dV_f = [S^2.k.\Delta P.(1-v)]dt/\mu.v \quad (\text{XII-7})$$

ce qui, par intégration de $t = 0$ à t , donne :

$$V_f^2 = S^2.k.\Delta P(1-v).t/\mu.v \quad (\text{XII-8})$$

et

$$V_c^2 = S^2.k.\Delta P.v.t/\mu(1-v) \quad (\text{XII-9})$$

Expérimentalement, l'équation (XII-8) est commode pour obtenir k à partir des courbes $V_f = f(t)$, à une pression donnée. Il faut cependant noter que k , tout comme v , est une fonction de la contrainte appliquée au système déformable.

A partir de k , il est possible de calculer un rayon hydraulique moyen, r_H , en prenant un modèle de pores cylindriques. Pour un pore cylindrique unique de rayon r et de longueur e , la loi de Poiseuille s'écrit :

$$Q = (\pi r^4/8\mu)(\Delta P/e) \quad (\text{XII-10})$$

et pour un faisceau de cylindres perpendiculaires à une surface S :

$$Q = \sum_i r_i^4 (\pi.\Delta P/8\mu.e) \quad (\text{XII-11})$$

En notant que la porosité, \emptyset , du poreux formé de ce faisceau de cylindres est donné par :

$$\emptyset = \Sigma \pi r_i^2 / S \quad (\text{XII-12})$$

on est amené, par identification de (XII-11) à la loi de Darcy sous sa forme habituelle (Eq.1), à définir un rayon hydraulique tel que :

$$r_H^2 = 8k/\emptyset \quad (\text{XII-13})$$

Si les pores sont orientés dans toutes les directions de l'espace, le débit suivant une direction de l'espace est à diviser par 3, et :

$$r_H^2 = 24 k/\emptyset \quad (\text{XII-14})$$

Expérimentalement, nous avons mesuré la perméabilité de suspensions de montmorillonites contenant 10% en poids de solide, sous une pression de 1 bar ($\approx 10^5$ Pa), sur un filtre dont la surface était de cm^2 . Le volume de suspension était de 100 ml. L'élément filtrant était un fritté métallique, recouvert d'un gâteau de kaolin dont le coefficient de perméabilité était de $5 \times 10^{-15} \text{ m}^2$, environ. Comme nous ne verrons ci-après, cette valeur est de quatre ordres de grandeur supérieure à la perméabilité de la montmorillonite la plus perméable. On peut donc considérer que la présence du kaolin ne perturbe pas la mesure.

La perte en eau (et son complément, la rétention en eau) sont calculées très simplement en rapportant le volume de filtrat, lorsque le système a atteint son équilibre, au volume initial d'eau dans la suspension.

XII-2 - Résultats

La Figure XII-2 résume le comportement des montmorillonites au cours de la filtration, tandis que le Tableau XII-1 rassemble les valeurs de perméabilité et de rétention en eau. Les courbes individuelles de filtration des échantillons sont rassemblées en fin de chapitre.

D'une manière générale, la relation XII-8, qui prévoit une relation linéaire entre le volume de filtrat et la racine carrée du temps, est bien vérifiée. Ceci justifie, a posteriori, l'applicabilité de la loi de DARCY à ces systèmes.

Il convient de remarquer dès à présent que les valeurs de perméabilité s'appliquent à des systèmes qui, du point de vue de la composition, ne sont pas identiques, puisque leur teneur en eau varie. En revanche, ces valeurs sont représentatives de systèmes caractérisés par la même valeur des grandeurs intensives P et T.

Les variations de perméabilité sont considérables : de quelques 10^{-21} m^2 pour la montmorillonite sodique à $\sim 10^{-18} \text{ m}^2$ pour la montmorillonite échangée avec l'ammonium à longue chaîne (NC_{21}). La rétention en eau subit des variations plus modestes : de 95% pour la montmorillonite sodique, à

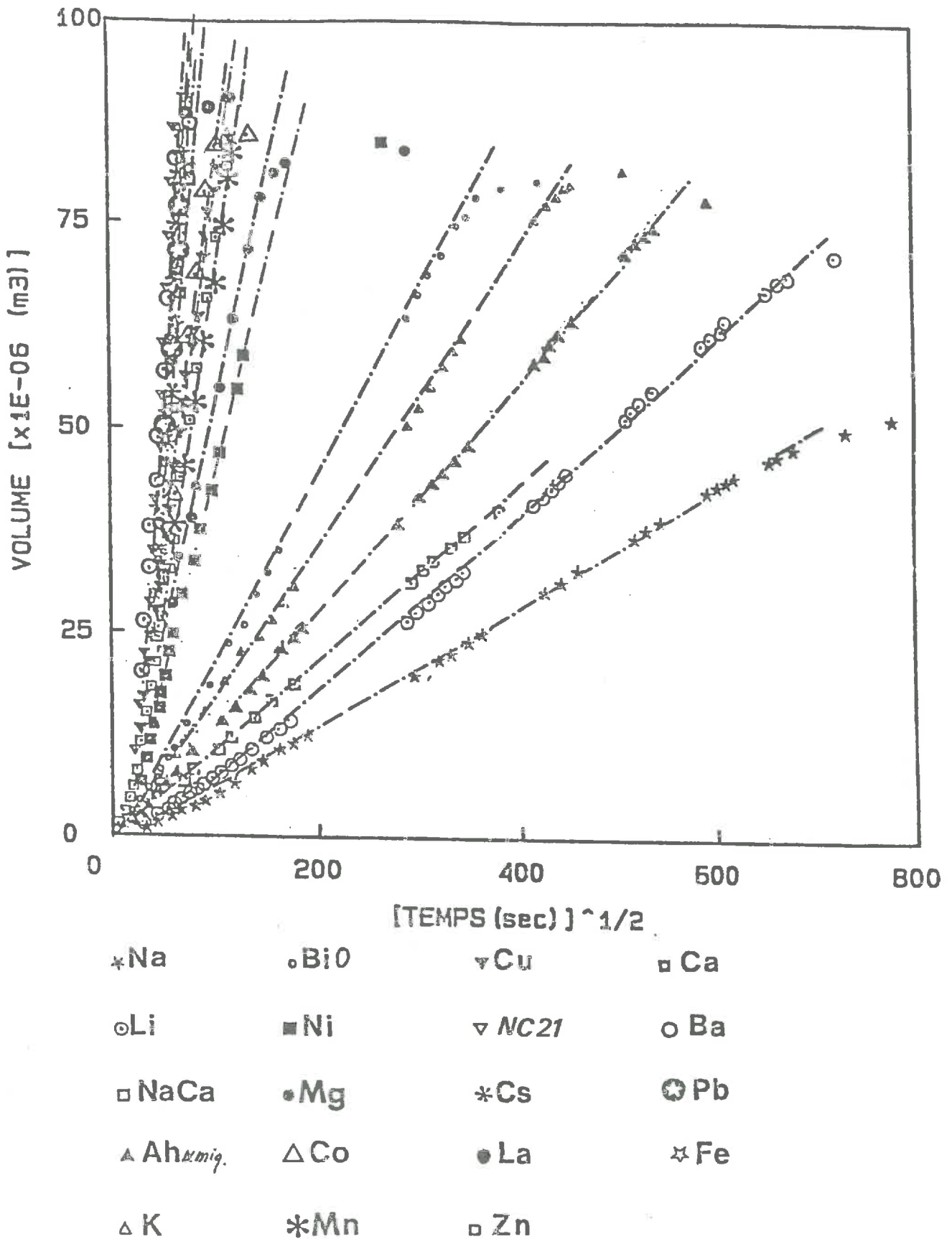


Fig XII-2 : Evolution du volume de filtrat au cours du (Temps)^{1/2}, pendant la filtration des suspensions de Montmorillonite sous 1 bar.

TABLEAU XII-1

Perméabilité (k), rétention en eau (WR) et rayon hydraulique (r_h)
des gateaux de montmorillonites sous une pression
de 1 bar

Montmorillonite	$k(10^{-20} \text{ m}^2)$	WR	r_h (mm)
Na^+	0,43	0,95	0,33
Li^+	0,69	0,94	0,42
K^+	1,09	0,92	0,53
BiO^+	1,75	0,81	0,72
AH	0,98	0,80	0,54
Ba^{2+}	49,82	0,86	3,72
Pb^{2+}	82,95	0,76	5,12
Mn^{2+}	24,35	0,67	2,94
Ca^{2+}	68,39	0,72	4,78
Cu^{2+}	26,28	0,68	3,04
Mg^{2+}	7,10	0,63	1,64
Co^{2+}	27,39	0,60	3,31
Ni^{2+}	10,18	0,52	2,17
Cs^+	59,16	0,71	4,48
Fe^{3+}	87,68	0,70	5,49
La^{3+}	57,32	0,58	4,88
NC_{21}^+	94,73	0,55	6,44
$\text{Na}^+ - \text{Ca}^{2+}$	1,43	-	5,22
Zn^{2+}	28,78	0,71	3,11

55% pour la montmorillonite - NC_{21} . Les rayons hydrauliques passent de $\sim 0,4$ nm à $\sim 6,7$ nm, pour les mêmes cations.

XII-3 - Discussion

Comme précédemment, nous nous concentrerons sur l'influence du cation compensateur. Dans le cas qui nous intéresse, cette influence est certainement indirecte, puisque la perméabilité et la rétention en eau sont reliées au premier chef à la texture du milieu, qui est elle-même le résultat des interactions associées à un cation. Il n'est pas étonnant dans ces conditions que les tentatives de corrélation directe entre k , r_h ou WR et les caractéristiques des cations (charge; rayon ionique; pouvoir polarisant) se soient révélées décevantes.

Sans que la corrélation ne soit réellement satisfaisante, l'usage de la dimension fractale de surface (ou de pore) des agrégats secs comme paramètre textural permet un certain progrès. Comme le montre la Figure XII-3, malgré une dispersion importante, le rayon hydraulique des pâtes évolue suivant une tendance générale qui dépend nettement de la dimension fractale. Dans cette évolution, on distingue nettement trois grands groupes de cations : les mêmes que ceux qui étaient apparus dans l'évolution de la porosité des agrégats secs (Figure X-5). Ce parallélisme montre clairement la filiation qui unit la texture des agrégats secs et celle des pâtes.

La valeur absolue des rayons hydrauliques est étonnamment faible : moins de 1 nm pour le groupe I, de 1,5 à 5 nm pour le groupe II, et de 4,5 à 6,65 pour le groupe III. L'interprétation de ces valeurs n'est pas aisée. Le rayon hydraulique est une grandeur *d'équivalence*. Elle intègre le diamètre moyen des pores, mais aussi leur forme et la tortuosité du système. Dans un milieu lamellaire en voie d'orientation parallèlement au plan de filtration, celle-ci peut devenir considérable. On passe d'un milieu isotrope à un milieu d'autant plus anisotrope que la filtration est poussée plus loin.

L'importance de cet effet d'orientation devrait cependant être très sensible à la texture du système. on peut s'attendre à ce qu'il soit maximum dans les systèmes où la phase solide forme un réseau déformable, connecté et "lubrifié". Dans un tel système, l'application d'une contrainte déforme le réseau de manière continue et le glissement aisé des feuillets peut conduire à des dépôts très orientés (la qualité des films orientés que les spectroscopistes ont l'habitude de préparer pour des mesures de dichroïsme en témoigne), très connectés et cohérents. La taille des pores peut devenir très faible et, surtout, l'orientation du système peut conduire à une tortuosité considérable dans la direction perpendiculaire au plan de dépôt. Un tel matériau, séché, sera également caractérisé par une dimension fractale de surface "externe" faible.

A l'autre extrême, dans les systèmes empilés, où l'on peut distinguer des particules quasi-indépendantes les unes des autres, les effets d'orientation et l'anisotropie des dépôts seront plus faibles, et la

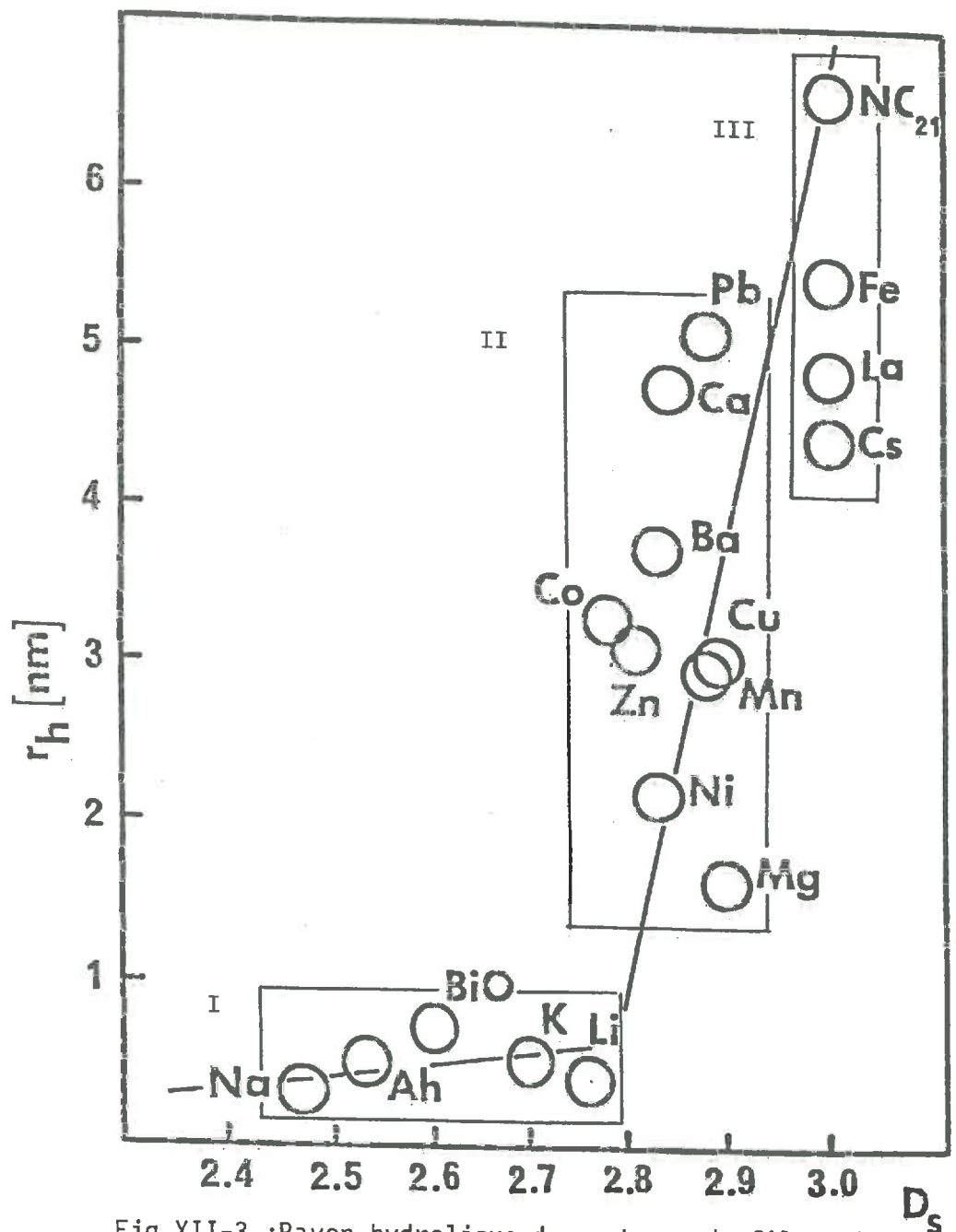


Fig XII-3 : Rayon hydraulique des gateaux de filtration des Montmorillonites en fonction de la dimension fractale de surface accessible des grains secs.

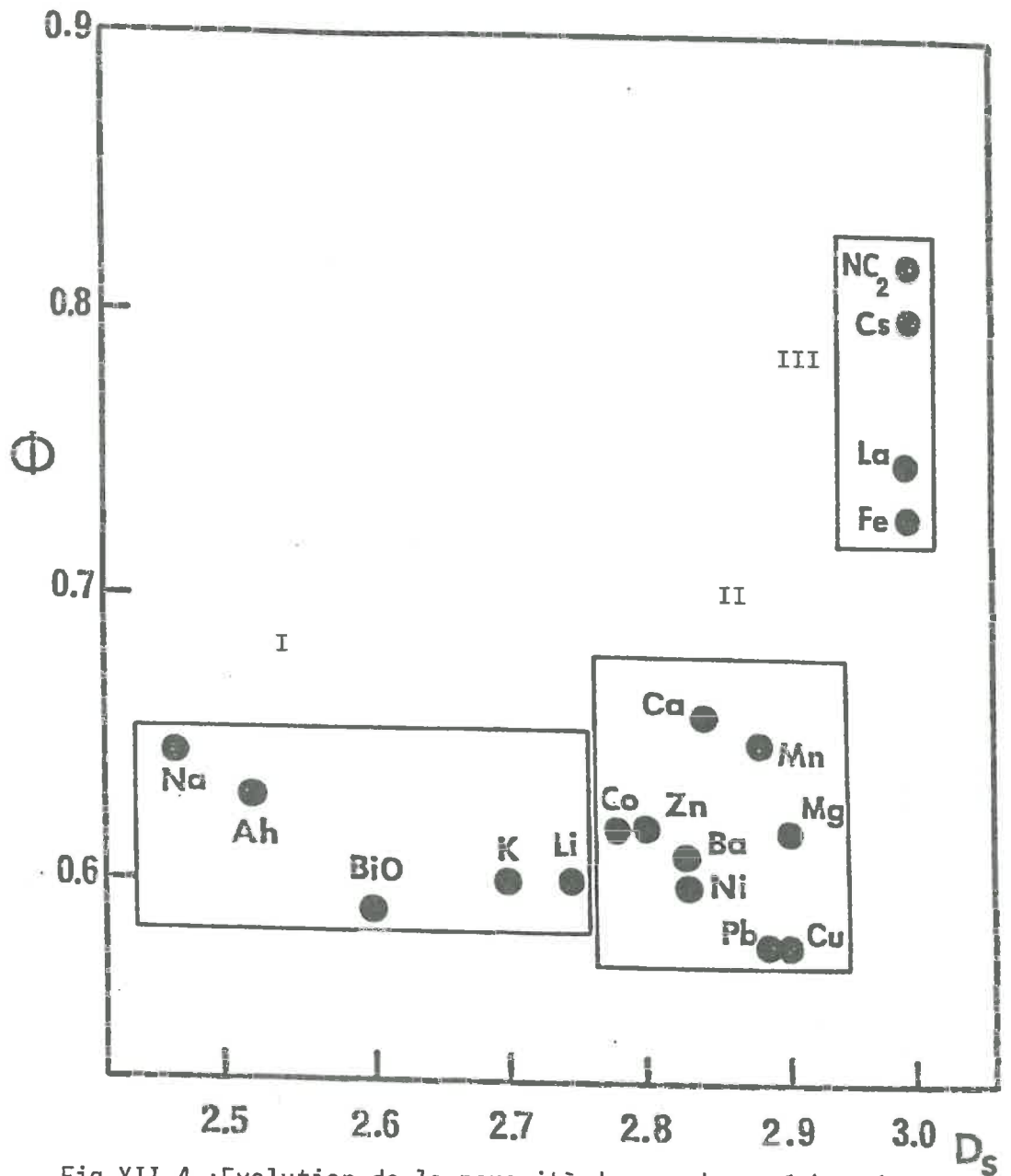


Fig XII-4 : Evolution de la porosité des poudres sèches de Montmorillonite (données du chapitre VIII) en fonction de leur dimension fractale de porosité accessible.

tortuosité restera faible, puisque le mouvement dans la direction perpendiculaire au plan de dépôt ne nécessite pas de grands déplacements latéraux. A l'état sec, et à des échelles supérieures à la taille des particules, ces matériaux seront caractérisés par une dimension fractale de surface "externe" élevée.

La perte en eau, WL, des suspensions au cours de la filtration apporte une information complémentaire à celle que nous venons de discuter (qui concerne - rappelons-le - le gâteau de filtration). $WL = 1 - WR$ suit une évolution croissante en passant du groupe I au groupe III (Figure XII-4). Ceci suggère que les suspensions de montmorillonites contiennent des pores dont la taille va croissant du groupe I au groupe III. En effet, si l'on néglige en première approximation l'énergie associée à la réorganisation du système solide, la taille maximale, r , des pores remplis de liquide sous une pression P est donnée par la loi de Laplace

$$r = 2 \gamma / P$$

où γ est la tension superficielle de l'eau, soit $0,072 \text{ N m}^{-1}$. La perte en eau sous une pression donnée correspond donc à l'eau contenue dans des pores de taille supérieure à r .

Dans ce contexte, l'accroissement de WL du groupe I au groupe III est bien l'évolution attendue si l'on admet que le groupe I est formé d'une phase solide très délaminiée et connectée, générant beaucoup de petits pores à parois souples, et que le groupe III est formé de particules à structure empilée, peu connectées entre elles. Sous contrainte, un tel système perd de grands volumes d'eau interstitielle jusqu'à ce que, par le rapprochement des particules en filtration, la taille maximale des pores atteigne la valeur d'équilibre. A ce stade (celui du gâteau de filtration) la différence entre les montmorillonites du groupe III et celles du groupe I ne tient pas essentiellement à la taille maximale des pores, mais à la structure et la rigidité des parois.

Ces différences de connectivité et de souplesse se manifestent très clairement (du moins, c'est ainsi que nous l'interprétons) à l'échelle macroscopique, lors du séchage à l'air des gâteaux de filtration. Les gâteaux du groupe I se fissurent très peu. Ceux du groupe II forment une ou deux fissures. Ceux du groupe III se morcellent complètement. Ceci est illustré dans les planches suivantes.

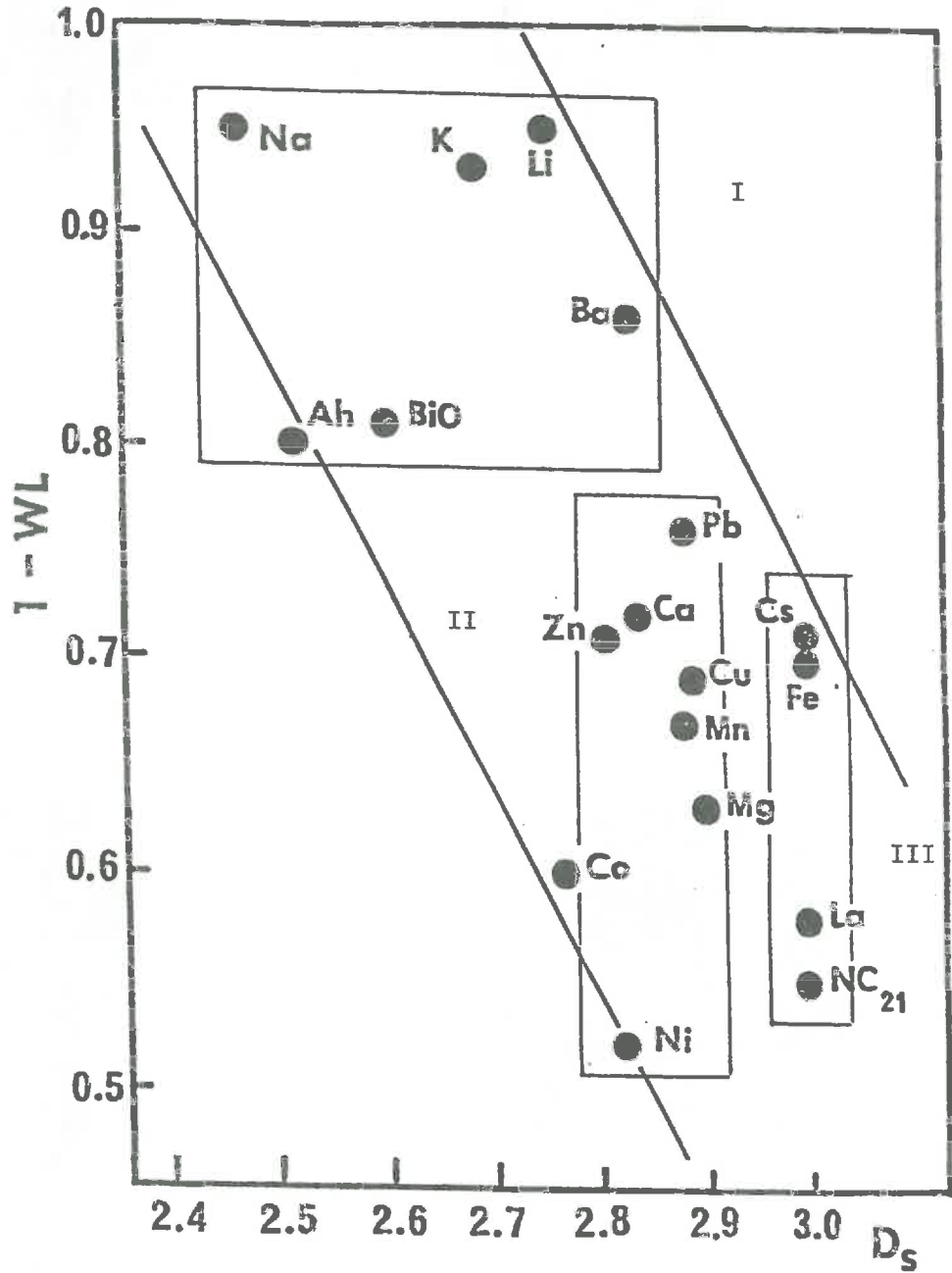
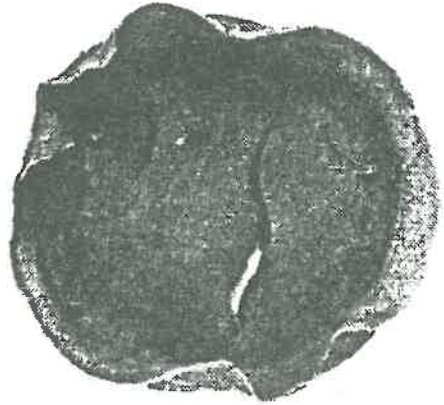


Fig XII-5 : Rétention en eau des gateaux de Montmorillonite en fonction de la dimension fractale de surface accessible des grains secs.

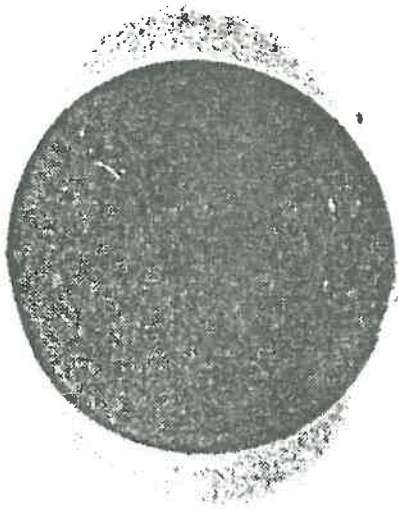


MT-Li



MT-Na

P. 14



MT-Li



MT-K

P. 1

PL 1

Echelle



WI-101



MT - Ac.Hum

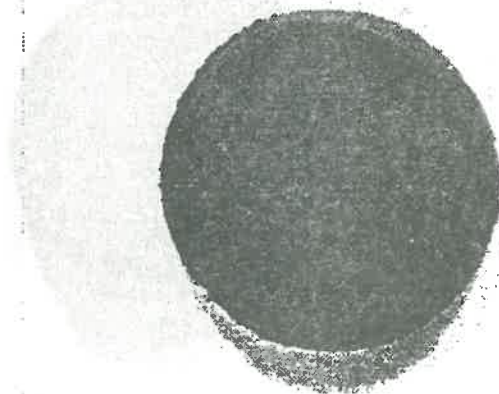


MT - Mg

WI-102



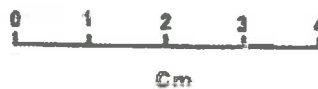
MT - Na.Ca



MT - Ni

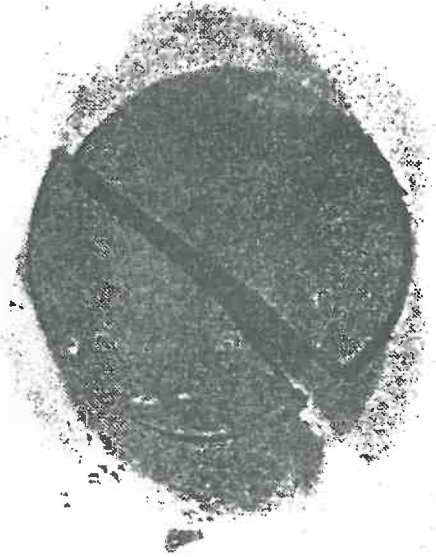
PL 2

Echelle





MT-Mn



MT-Bi



MT-Pb



MT-Ba

PL 3

Echelle





MT - Cu



MT - Co



MT - Ca



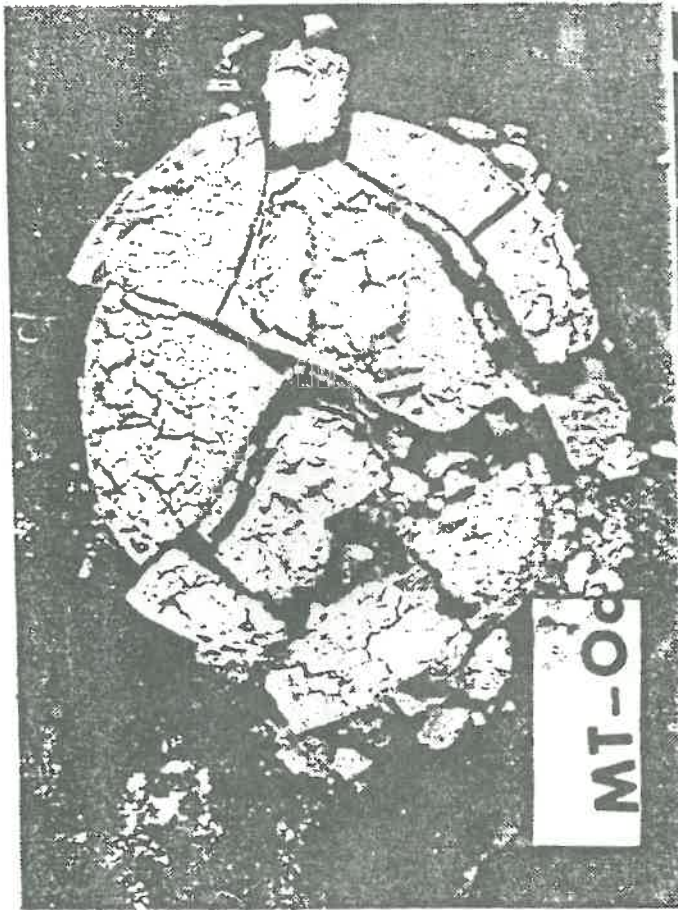
MT - Zn



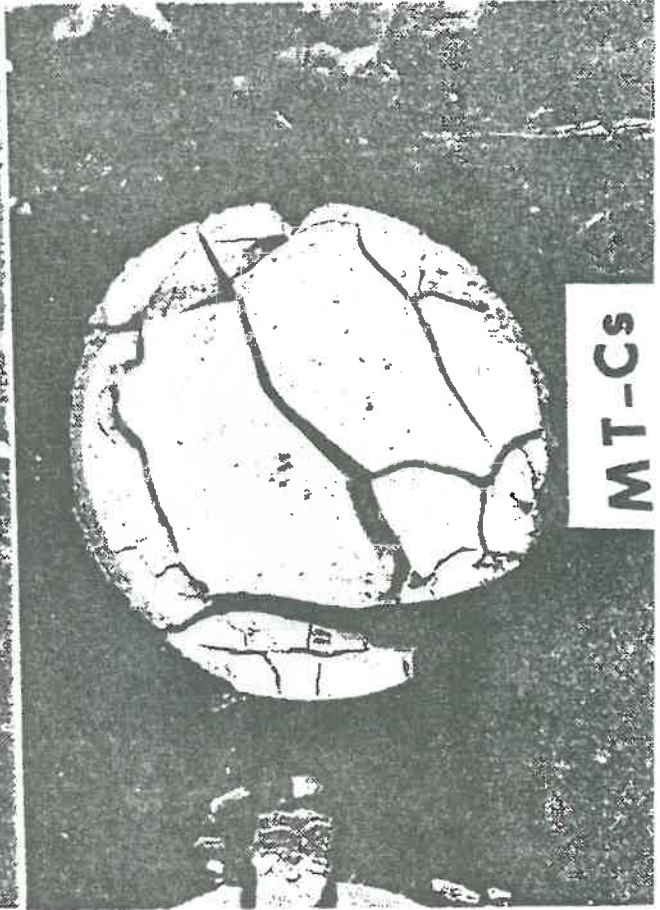
MT-Ld



MT-Fe



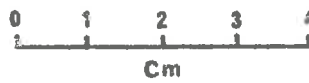
MT-Od



MT-Cs

PL 5

Echelle



Cm

LEGENDE :

V_{s1} : Volume de la suspension initiale en m³

V_e : Volume d'eau initial en m³

V_a : Volume de l'échantillon initial en m³

V_c : Volume du cake final en m³

V_f : Volume du filtrat final en m³

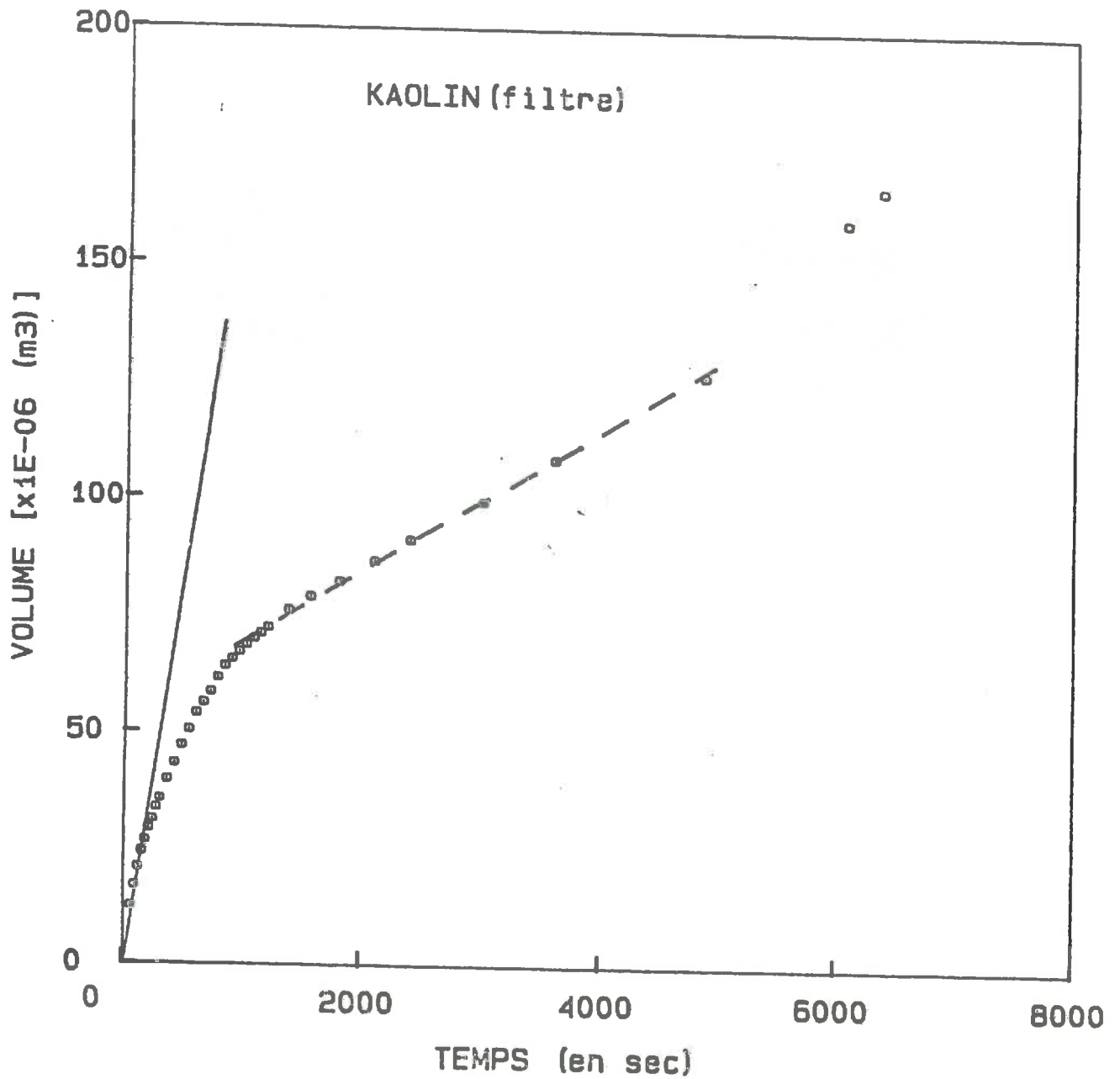
V_r : Volume d'eau résiduelle en m³

v : Rapport Volumétrique V_c/V_{s1}

Por : Porosité de l'échantillon

K : Coefficient de Perméabilité en m²

R_h : Rayon Hydraulique en m



- - - : Droite (1)

Pente de la droite (1) = $1.523979E-08$

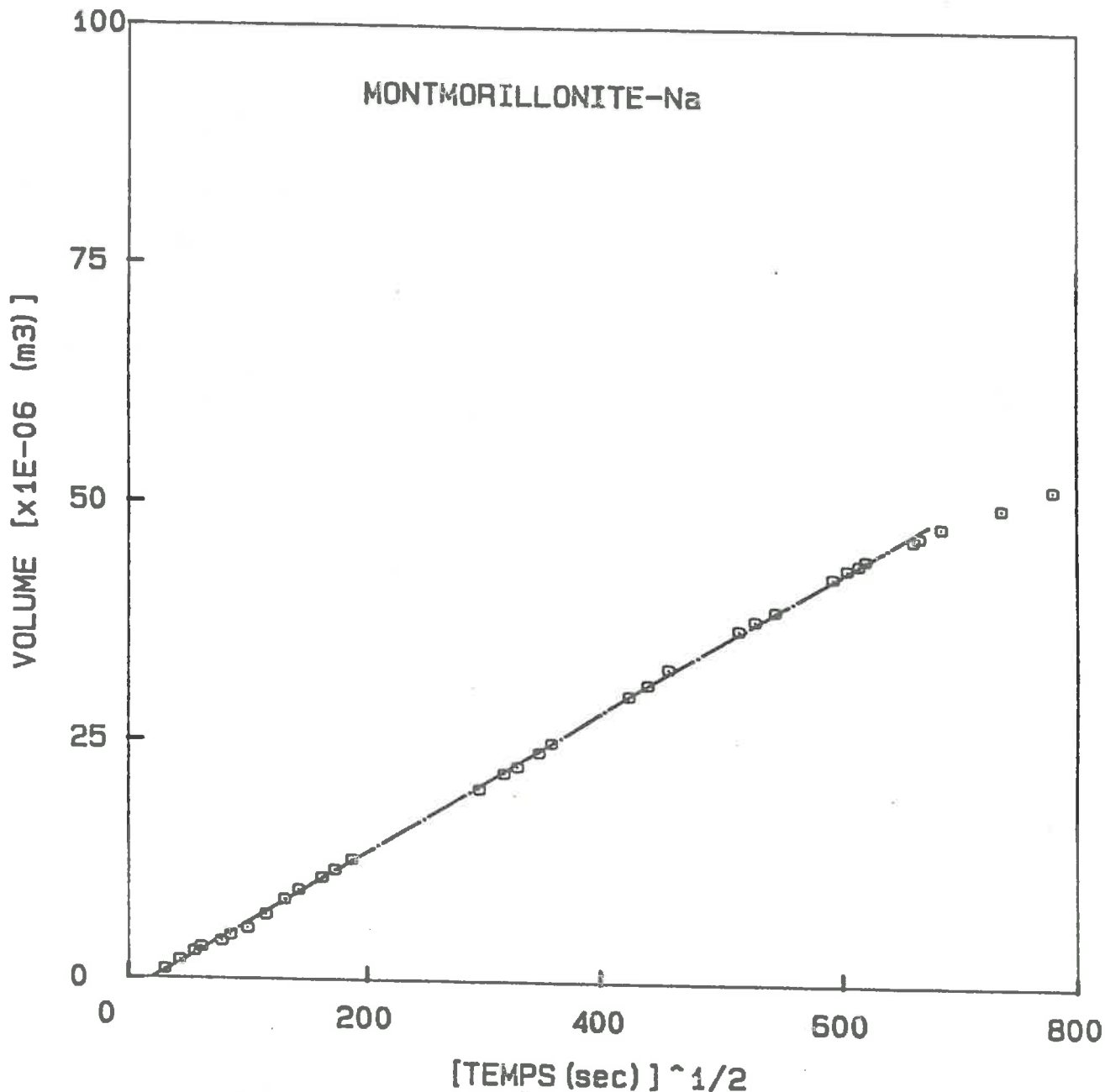
Coef de corrélation (1) = $.9989601$

Coef de Permeabilité (1) (en m²) = $3.806243E-16$

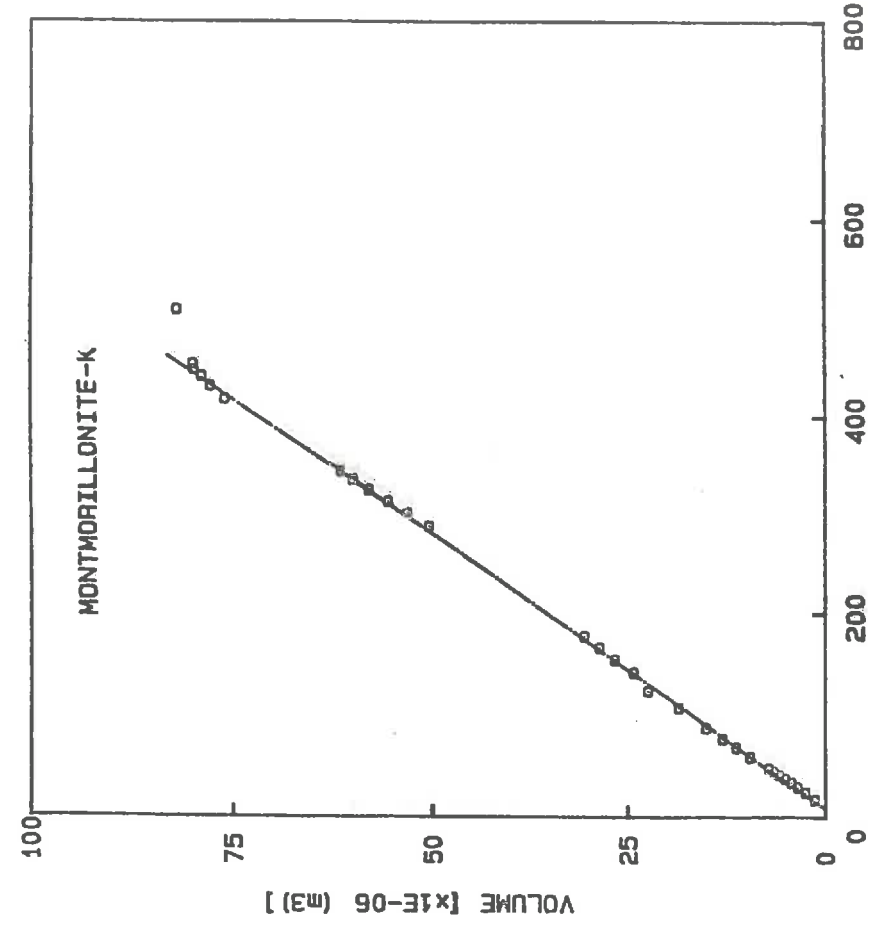
— : Droite (2)

Pente de la droite (2) = $2.073773E-07$

Coef de Permeabilité (2) (en m²) = $5.179394E-15$

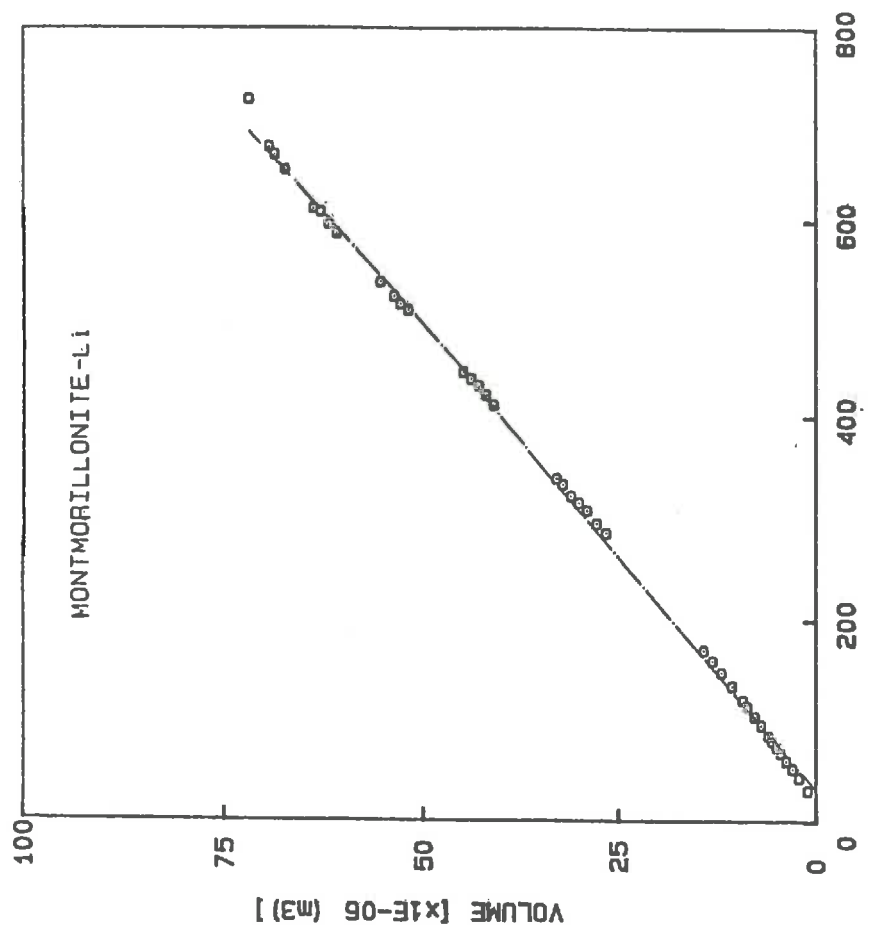


Vs1 (en m3) = 7.82761E-05 +/- 2.45548E-05
Ve (en m3) = 7.6824E-05 +/- 1.086455E-10
Va (en m3) = 8.535999E-06 +/- 1.207173E-11
Vc (en m3) = 2.615123E-05 +/- 8.203503E-06
Vf (en m3) = .000052 +/- 9.999999E-11
Vr (en m3) = 2.4824E-05 +/- 5.925725E-11
v = .3340895 +/- .1482126
Por = .9492478 +/- .297774
Pente = 7.383955E-08 +/- 1.586204E-10
Cosf de correl = .9998126
K (en m2) = 4.351542E-21 +/- 2.899078E-21
Rh (en m) = 3.316939E-10 +/- 1.221259E-10



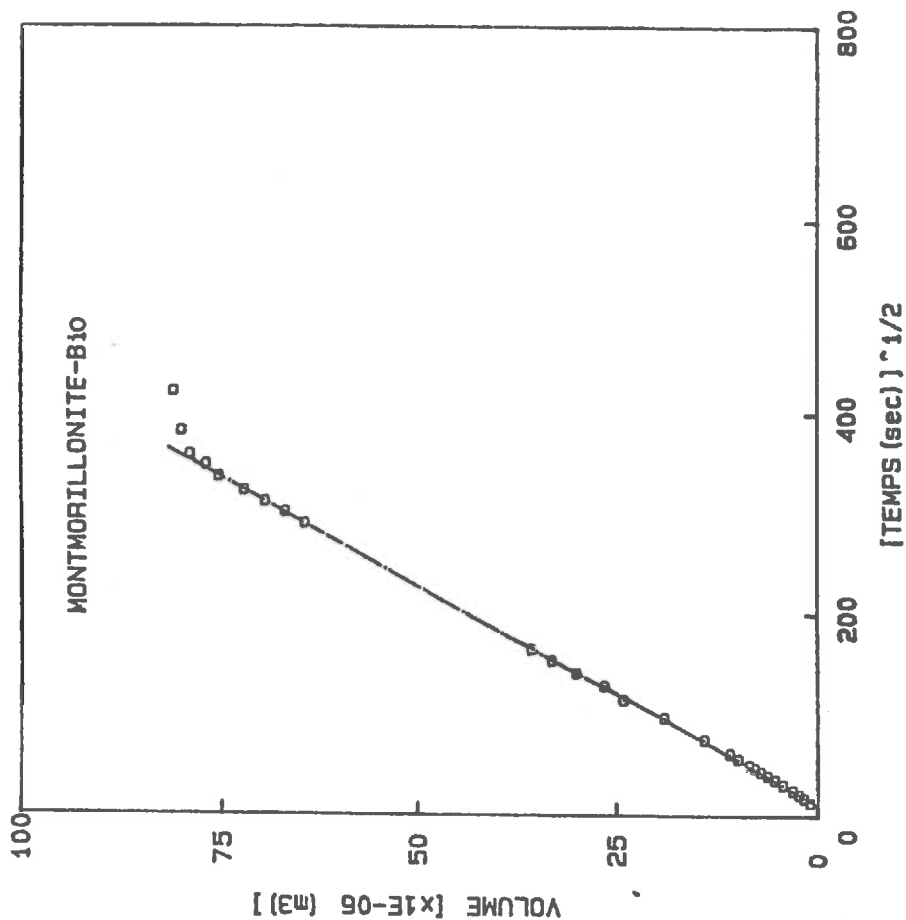
MONTMORILLONITE-K

Vs1 (en m3) = 1.014987E-04 +/- 3.18396E-05
 Ve (en m3) = 9.792899E-05 +/- 1.384925E-10
 Va (en m3) = 1.0881E-05 +/- 1.538806E-11
 Vc (en m3) = 1.721674E-05 +/- 5.400799E-06
 Vf (en m3) = .000082 +/- 9.999999E-11
 Vr (en m3) = 1.582899E-05 +/- 2.974591E-11
 v = .1696252 +/- 7.525106E-02
 Por = .9252041 +/- .2902316
 Pente = 1.830545E-07 +/- 7.534822E-10
 Coef de correl = .9998304
 K (en m2) = 1.088918E-20 +/- 5.818281E-21
 Rh (en m) = 5.314768E-10 +/- 1.646506E-10

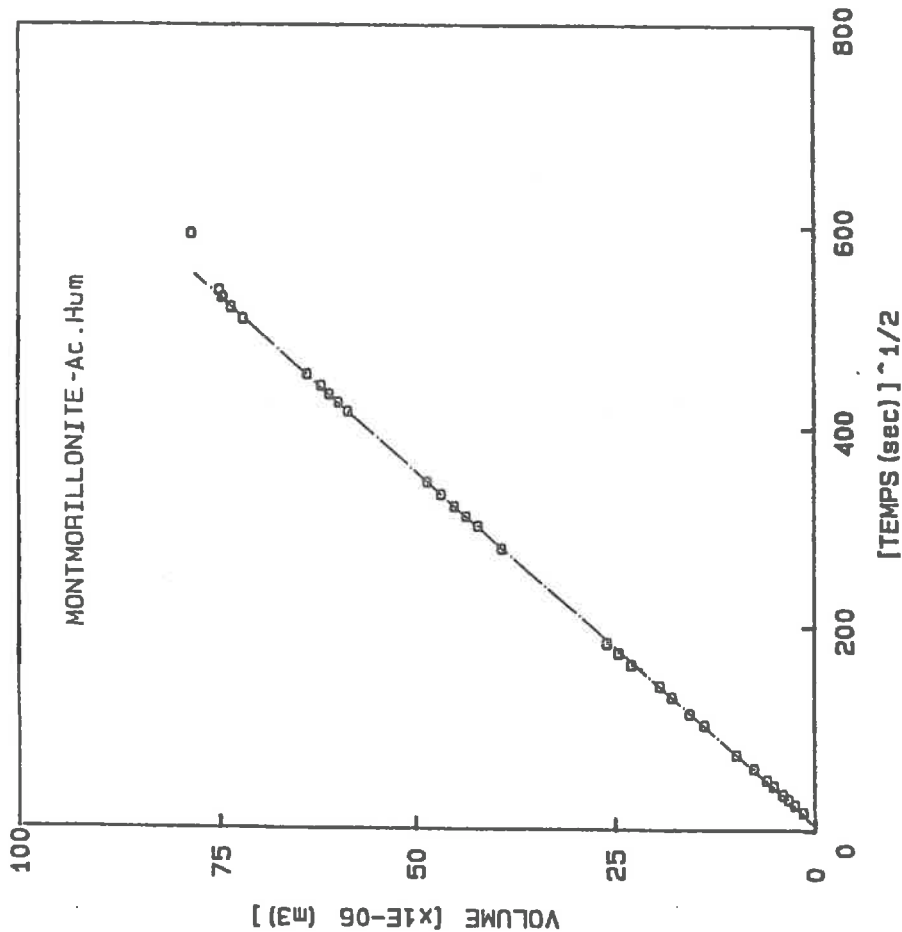


MONTMORILLONITE-LI

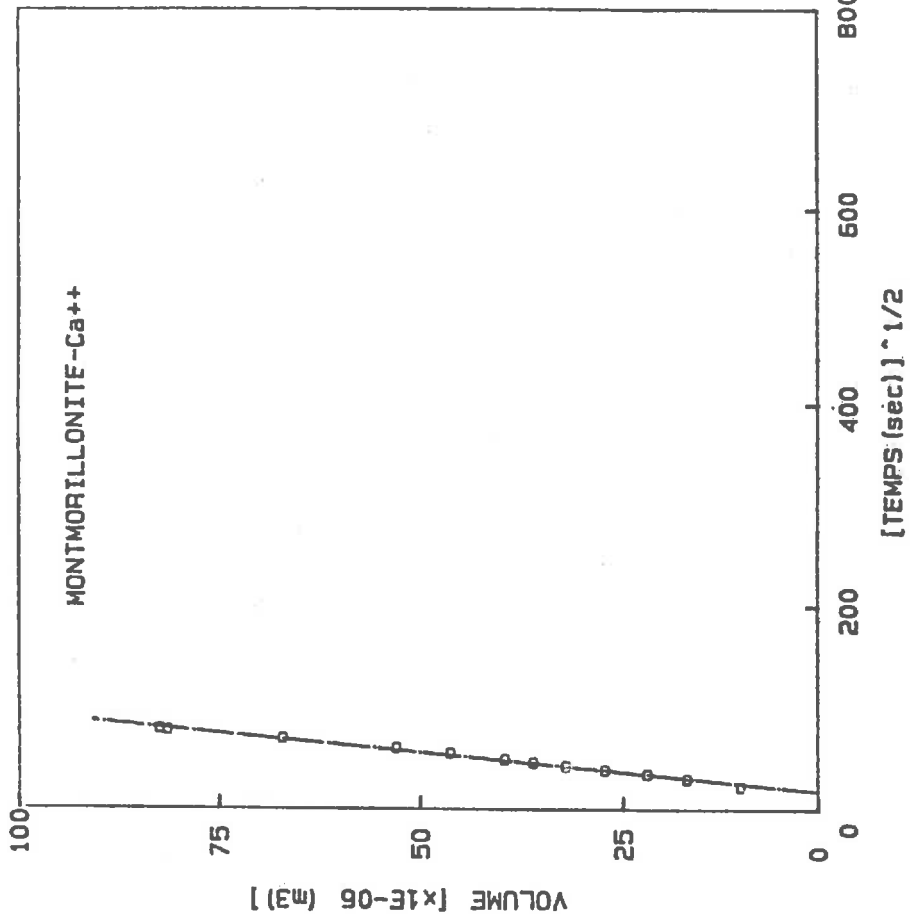
Vs1 (en m3) = 1.016889E-04 +/- 3.19024E-05
 Ve (en m3) = 9.792899E-05 +/- 1.384925E-10
 Va (en m3) = 1.0881E-05 +/- 1.538806E-11
 Vc (en m3) = 2.742666E-05 +/- 8.603587E-06
 Vf (en m3) = .000072 +/- 8.898899E-11
 Vr (en m3) = 2.592899E-05 +/- 5.139575E-11
 v = .269685 +/- .1196407
 Por = .9453938 +/- .286565
 Pente = 1.085988E-07 +/- 1.134244E-10
 Coef de correl = .9998499
 K (en m2) = 6.928107E-21 +/- 4.208517E-21
 Rh (en m) = 4.193788E-10 +/- 1.433587E-10



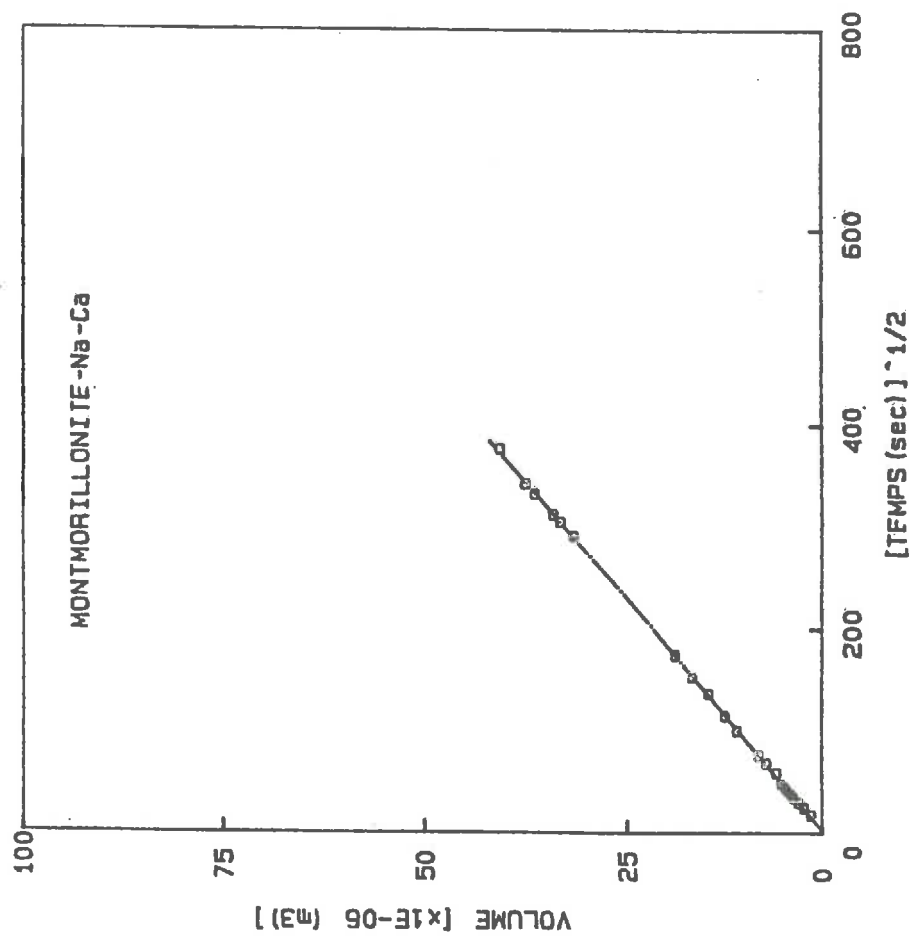
V_{z1} (en m3) = 9.869596E-05 +/- 3.09604E-05
 V_b (en m3) = 9.480598E-05 +/- 1.340759E-10
 V_a (en m3) = 1.0534E-05 +/- 1.489733E-11
 V_c (en m3) = 1.701634E-05 +/- 5.338E-06
 V_f (en m3) = .000081 +/- 9.999999E-11
 V_r (en m3) = 1.380598E-05 +/- 2.591762E-11
 v = .1724138 +/- 7.648815E-02
 Por = .8113273 +/- .2545091
 $Penta$ = 2.30114E-07 +/- 2.064042E-09
 $Coef$ de correl = .9999302
 K (en m2) = 1.754948E-20 +/- 9.412748E-21
 Rh (en m) = 7.205095E-10 +/- 2.238458E-10



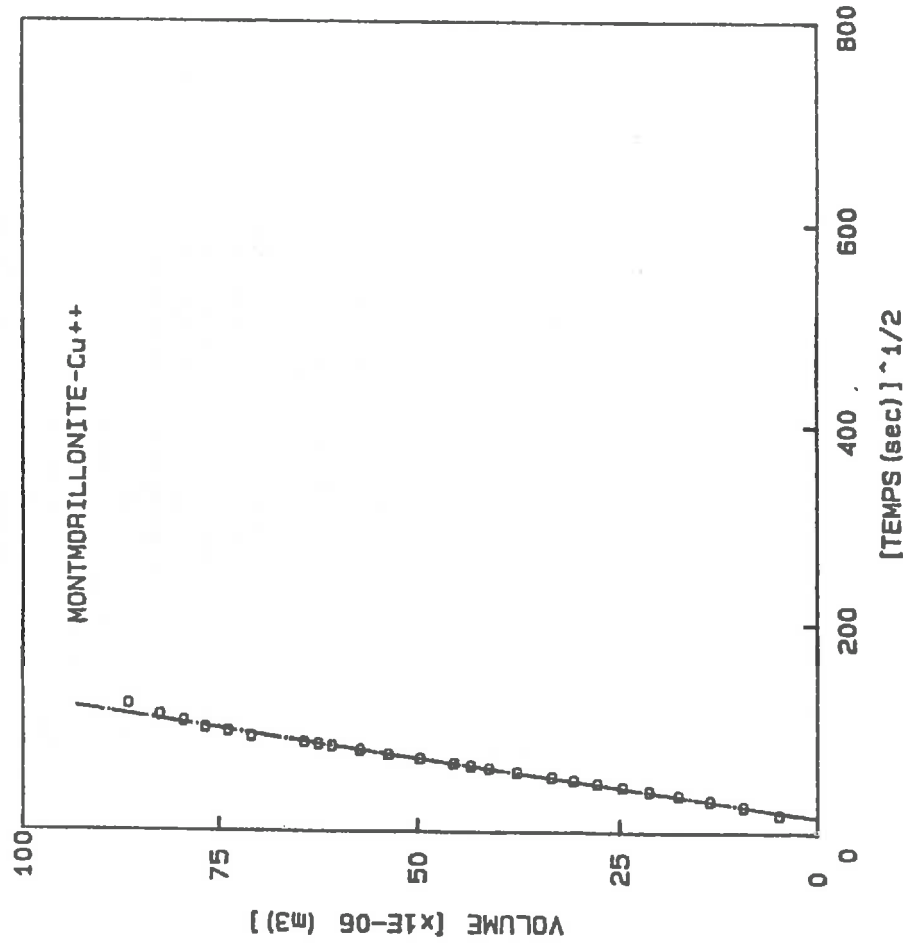
V_{z1} (en m3) = 1.033004E-04 +/- 3.24048E-05
 V_b (en m3) = 9.7731E-05 +/- 1.362129E-10
 V_a (en m3) = 1.0859E-05 +/- 1.535694E-11
 V_c (en m3) = 2.402336E-05 +/- 7.636E-06
 V_f (en m3) = .0000785 +/- 9.999999E-11
 V_r (en m3) = 1.9231E-05 +/- 3.680353E-11
 v = .2325582 +/- .1031701
 Por = .8005125 +/- .2511166
 $Penta$ = 1.42317E-07 +/- 4.23139E-10
 $Coef$ de correl = .9999525
 K (en m2) = 9.76378E-21 +/- 5.644398E-21
 Rh (en m) = 5.410415E-10 +/- 1.779276E-10



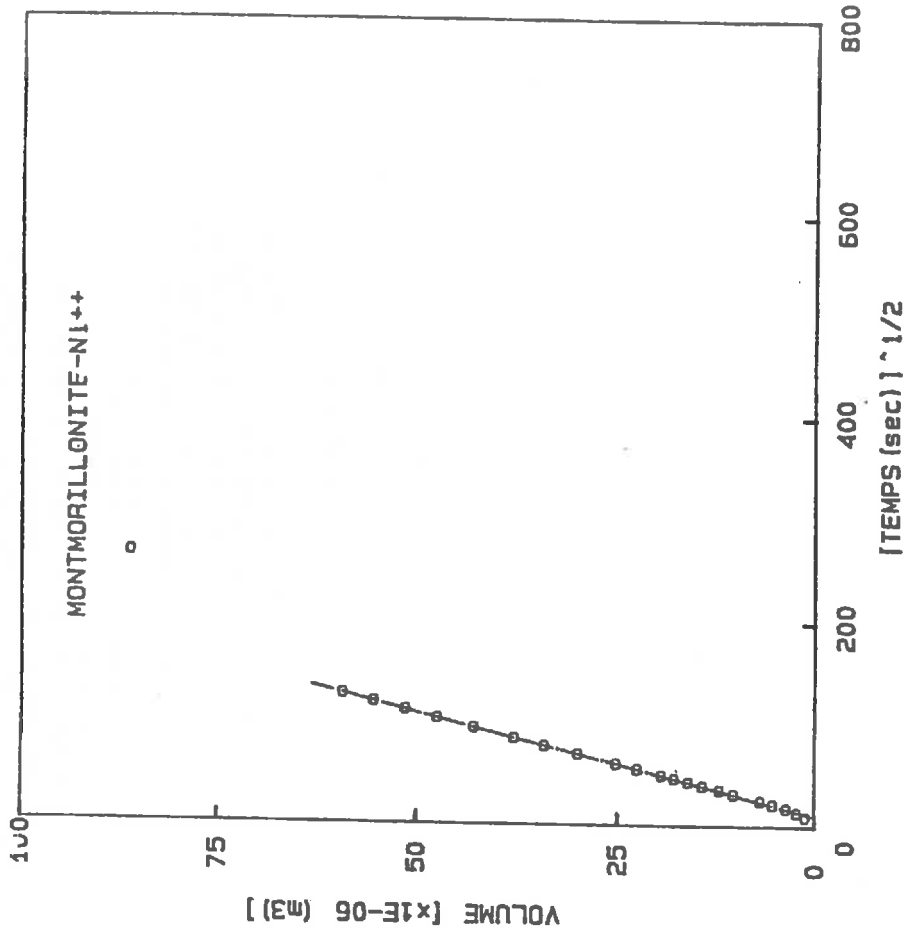
Vs1 (en m3) = 1.047018E-04 +/- 3.284439E-05
 Vc (en m3) = 9.741888E-05 +/- 1.37767E-10
 Va (en m3) = 1.0824E-05 +/- 1.530748E-11
 Vc (en m3) = 2.073818E-05 +/- 6.505764E-06
 Vf (en m3) = .0000825 +/- 9.998999E-11
 Vr (en m3) = 1.481598E-05 +/- 2.778235E-11
 v = .1980784 +/- 8.787378E-02
 Por = .7182188 +/- .2256131
 Pente = 1.31933E-06 +/- 2.430888E-07
 Coef de correl = .9869985
 K (en m2) = 6.839591E-19 +/- 4.546318E-19
 Rh (en m) = 4.777385E-09 +/- 1.755711E-09



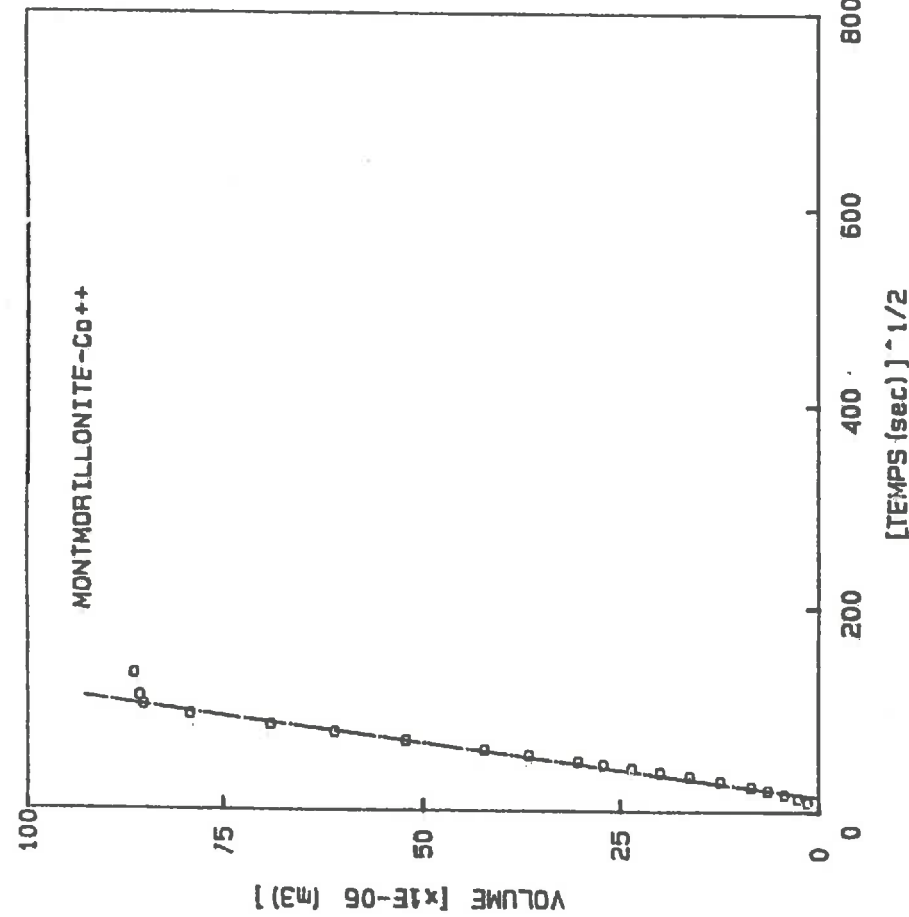
Vs1 (en m3) = 9.501236E-05 +/- 2.980488E-05
 Vc (en m3) = 9.144899E-05 +/- 1.293284E-10
 Va (en m3) = 1.0161E-05 +/- 1.436982E-11
 Vc (en m3) = 4.052771E-05 +/- 1.271333E-05
 Vf (en m3) = .0000406 +/- 9.999999E-11
 Vr (en m3) = 5.084898E-05 +/- 1.441204E-10
 v = .426552 +/- .1892318
 Por = 1.254672 +/- .393584
 Pente = 1.098145E-07 +/- 1.791828E-09
 Coef de correl = .9999176
 K (en m2) = 1.42697E-20 +/- 1.104916E-20
 Rh (en m) = 5.224538E-10 +/- 2.182392E-10



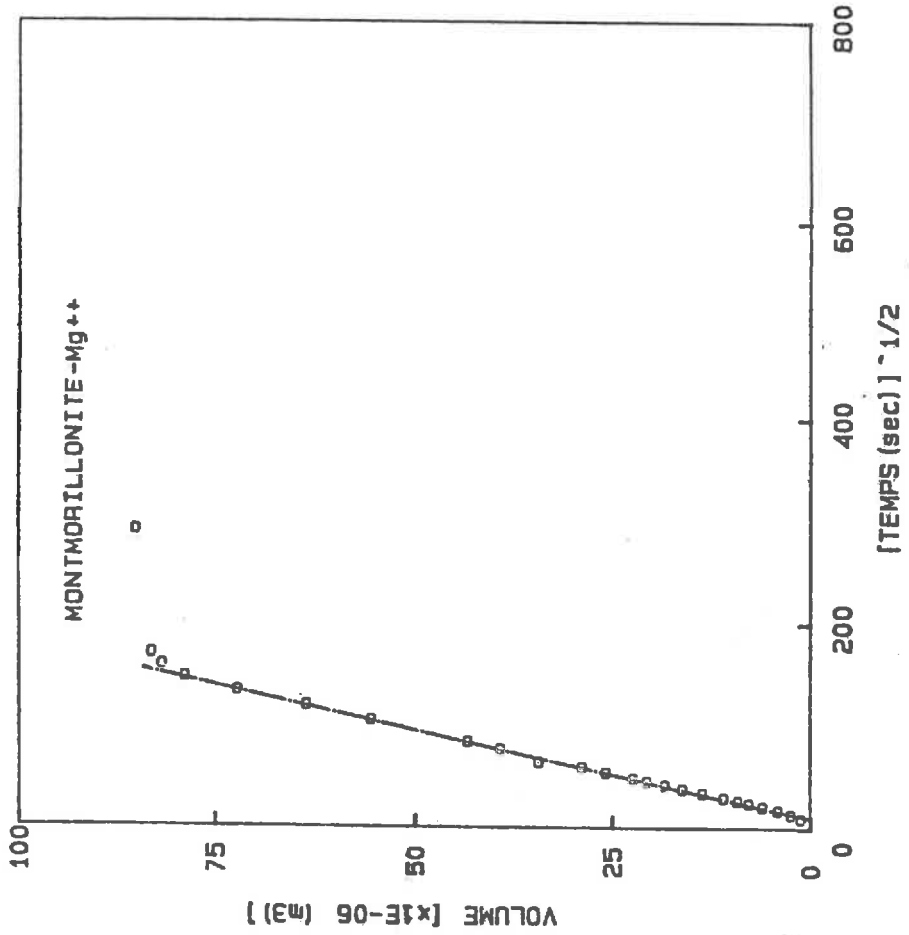
Vs1 (en m3) = 1.022995E-04 +/- 3.20908E-05
 Vs (en m3) = 9.837E-05 +/- 1.391162E-10
 Va (en m3) = 1.093E-05 +/- 1.545735E-11
 Vc (en m3) = 1.731134E-05 +/- 5.430477E-06
 Vf (en m3) = 8.555001E-05 +/- 8.999999E-11
 Vr (en m3) = 1.182E-05 +/- 2.158551E-11
 v = .1692223 +/- 7.507229E-02
 Por = .6927891 +/- .2141873
 Penta = 9.005551E-07 +/- 3.69754E-08
 Coef de correl = .9997816
 K (en m2) = 2.627814E-19 +/- 1.419789E-19
 Rh (en m) = 3.03926E-09 +/- 9.493717E-10



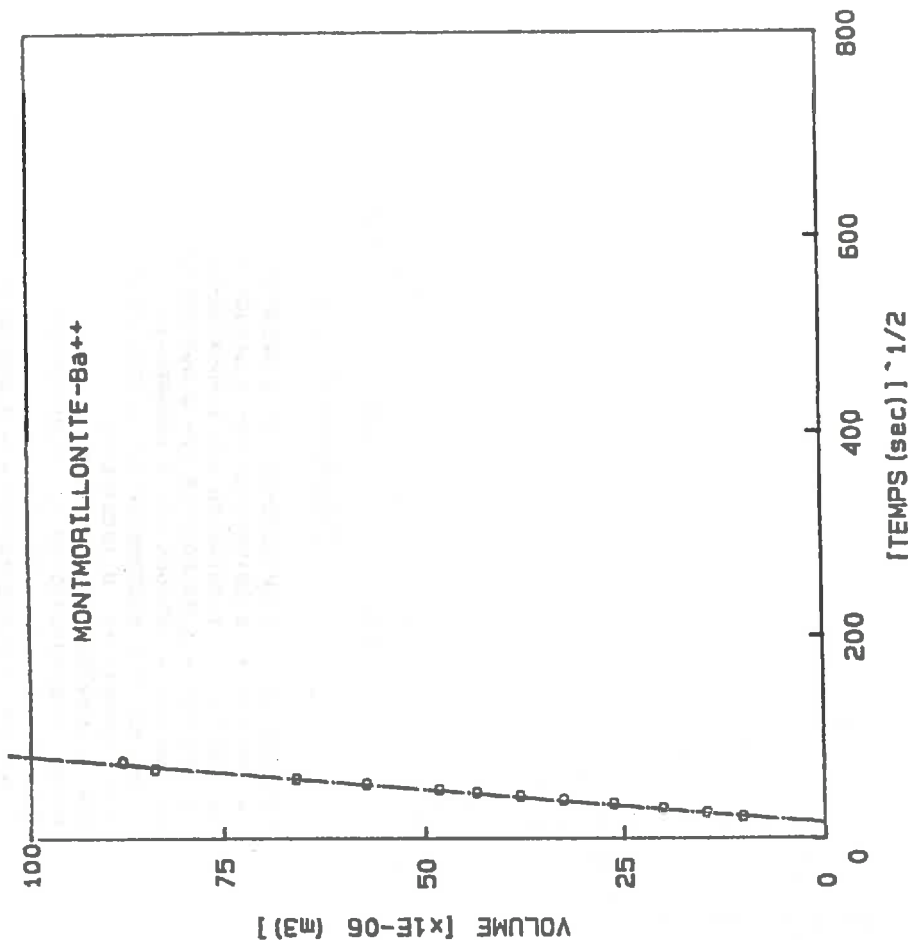
Vs1 (en m3) = 1.012985E-04 +/- 3.17768E-05
 Vs (en m3) = 9.660599E-05 +/- 1.366215E-10
 Va (en m3) = 1.0734E-05 +/- 1.518017E-11
 Vc (en m3) = 2.05492E-05 +/- 6.446177E-06
 Vf (en m3) = .000086 +/- 9.999999E-11
 Vr (en m3) = 1.0606E-05 +/- 1.941819E-11
 v = .202858 +/- 8.999415E-02
 Por = .5161269 +/- .1619063
 Penta = 5.015235E-07 +/- 3.805305E-08
 Coef de correl = .9998083
 K (en m2) = 1.018256E-19 +/- 5.873782E-20
 Rh (en m) = 2.175985E-08 +/- 7.144018E-10



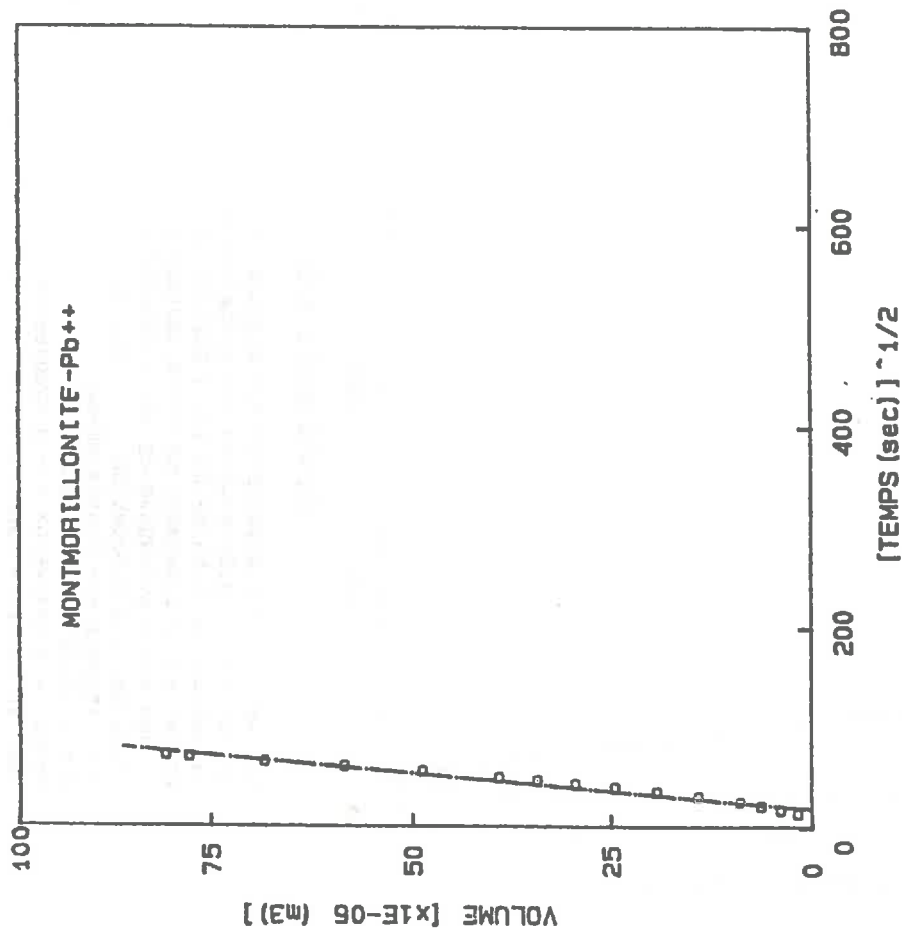
Va1 (en m3) = 1.031002E-04 +/- 3.2342E-05
 Va (en m3) = 9.507499E-05 +/- 1.358706E-10
 Va (en m3) = 1.0673E-05 +/- 1.509673E-11
 Vc (en m3) = 1.642403E-05 +/- 5.152133E-06
 Vf (en m3) = 8.618999E-05 +/- 9.889999E-11
 Vr (en m3) = 9.875002E-06 +/- 1.806293E-11
 v = .1593016 +/- 7.067119E-02
 Por = .6012531 +/- .3885099
 Pente = 9.53174E-07 +/- 8.772075E-08
 Coef de correl = .9951711
 K (en m2) = 2.738886E-18 +/- 1.830577E-19
 Rh (en m) = 3.306344E-09 +/- 1.059506E-09



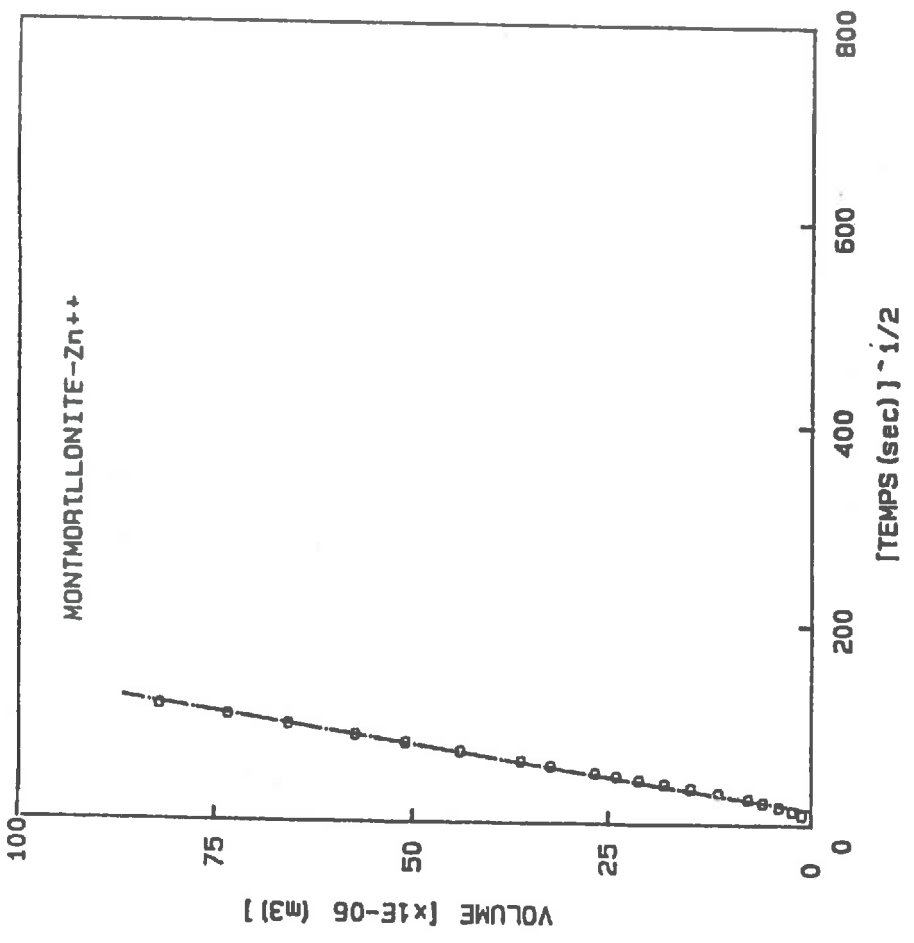
Va1 (en m3) = 1.061031E-04 +/- 3.3284E-05
 Va (en m3) = 9.281698E-05 +/- 1.31263E-10
 Va (en m3) = 1.0313E-05 +/- 1.458478E-11
 Vc (en m3) = 1.241206E-05 +/- 3.893598E-06
 Vf (en m3) = .000085 +/- 9.999999E-11
 Vr (en m3) = 7.816983E-06 +/- 1.438003E-11
 v = .1169811 +/- 8.189647E-02
 Por = .6297894 +/- .1979616
 Pente = 5.805147E-07 +/- 3.21044E-08
 Coef de correl = .9994795
 K (en m2) = 7.102151E-20 +/- 3.65369E-20
 Rh (en m) = 1.64514E-09 +/- 4.956263E-10



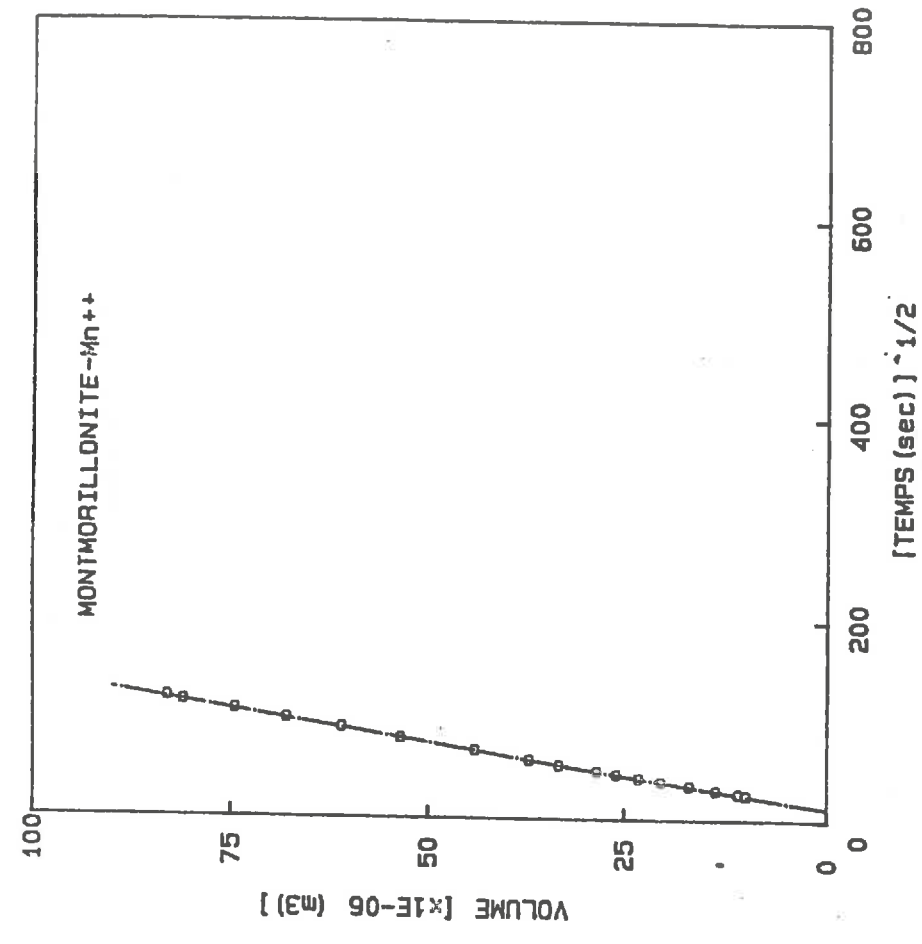
vs1 (en m3) = 1.03901E-04 +/- 3.25932E-05
 va (en m3) = 9.908099E-05 +/- 1.401217E-10
 vb (en m3) = 1.1008E-05 +/- 1.556907E-11
 vc (en m3) = 1.285853E-05 +/- 4.033693E-06
 vf (en m3) = .000088 +/- 9.999999E-11
 vr (en m3) = 1.108099E-05 +/- 2.010314E-11
 v = .1237575 +/- 5.490271E-02
 Por = .8617619 +/- .2703302
 Penta = 1.489146E-06 +/- 2.969667E-07
 Coef de corre1 = .9976008
 K (en m2) = 4.982409E-19 +/- 3.211249E-19
 Rh (en m) = 3.725046E-09 +/- 1.335063E-09



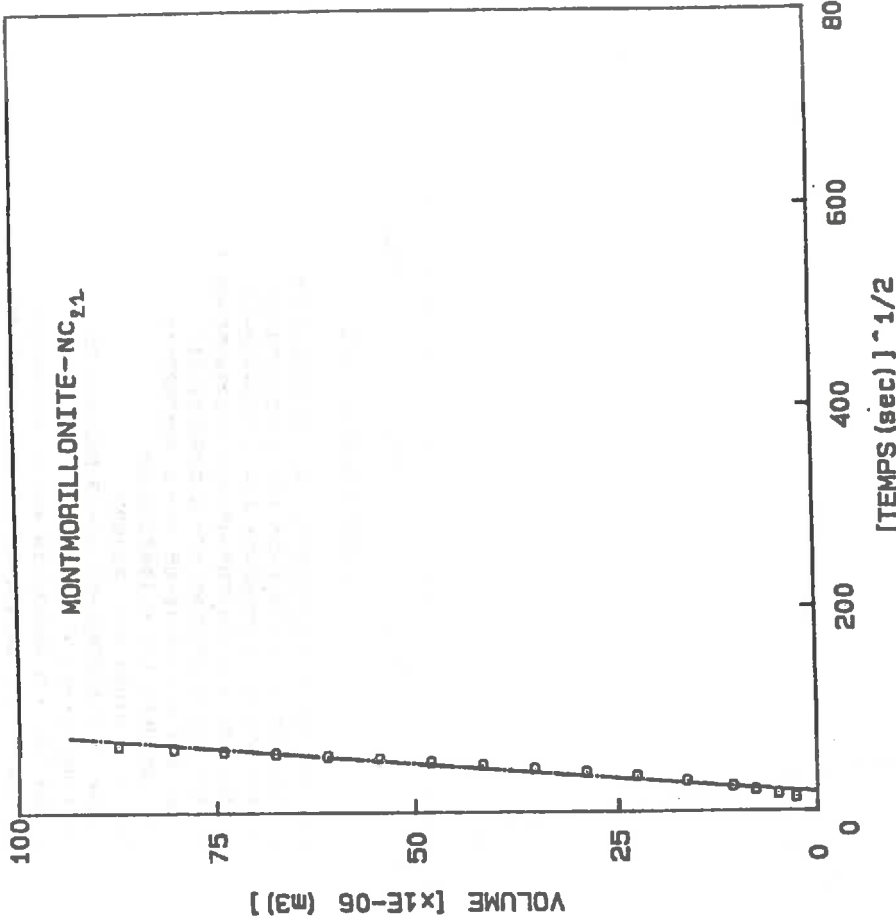
vs1 (en m3) = 1.006979E-04 +/- 3.15884E-05
 va (en m3) = 9.5345E-05 +/- 1.362924E-10
 vb (en m3) = 1.0705E-05 +/- 1.513916E-11
 vc (en m3) = 2.050545E-05 +/- 6.432452E-06
 vf (en m3) = 8.080001E-05 +/- 8.999999E-11
 vr (en m3) = 1.5545E-05 +/- 2.821348E-11
 v = .2036334 +/- 9.033814E-02
 Por = .7580909 +/- .2378081
 Penta = 1.428044E-06 +/- 2.305906E-07
 Coef de corre1 = .9854105
 K (en m2) = 8.29539E-19 +/- 5.341486E-19
 Rh (en m) = 5.124641E-09 +/- 1.835281E-09



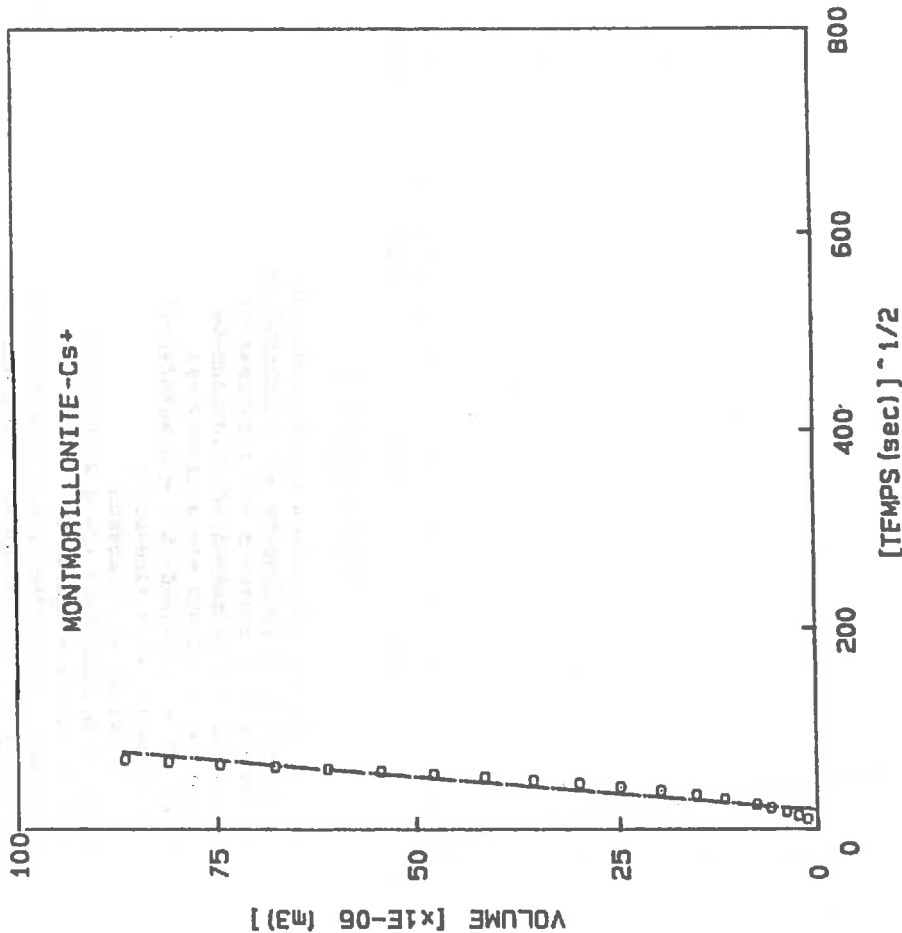
Vs1 (en m3) = 1.02699E-04 +/- 3.22164E-05
 Ve (en m3) = 9.798299E-05 +/- 1.385689E-10
 Va (en m3) = 1.0887E-05 +/- 1.539664E-11
 Vc (en m3) = 2.24853E-05 +/- 7.05352E-06
 Vf (en m3) = .000082 +/- 9.896999E-11
 Vr (en m3) = 1.598299E-05 +/- 2.984674E-11
 v = .2189419 +/- 9.712848E-02
 Por = .7108195 +/- .2229803
 Pente = 9.033279E-07 +/- 6.402811E-08
 Coef de corre1 = .9974779
 K (en m2) = 2.877723E-19 +/- 1.697663E-19
 Rh (en m) = 3.117098E-09 +/- 1.041345E-09



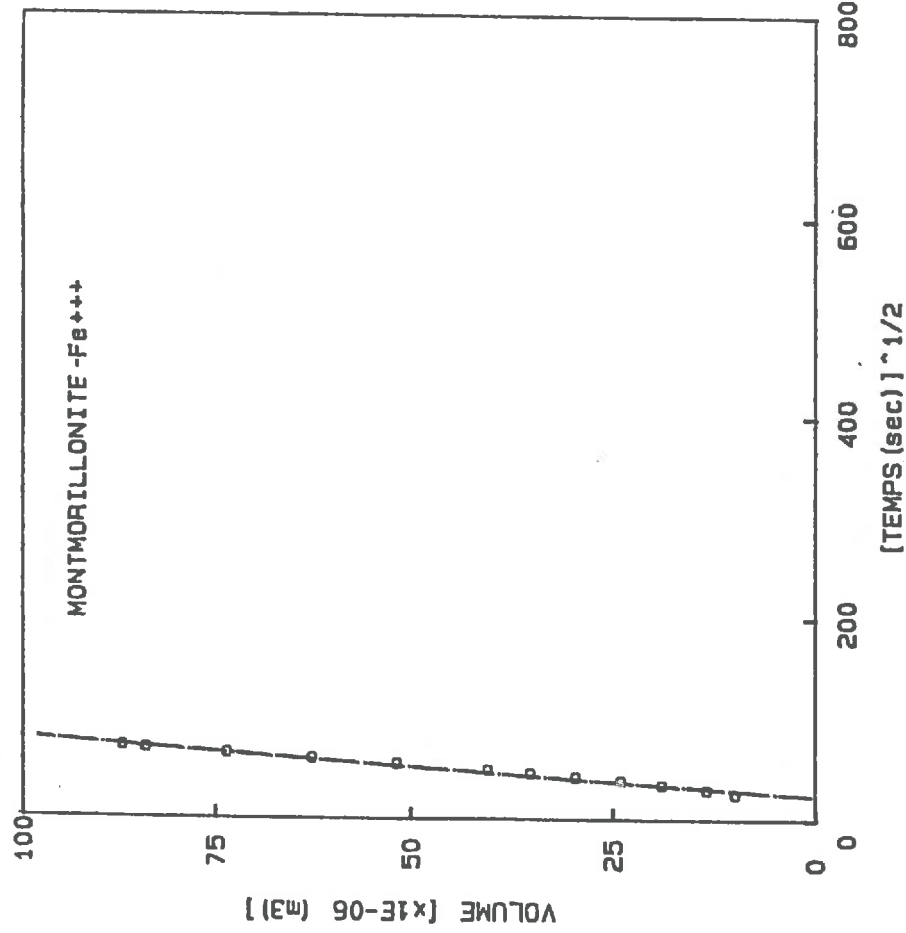
Vs1 (en m3) = 1.057028E-04 +/- 3.31584E-05
 Ve (en m3) = 9.7731E-05 +/- 1.382125E-10
 Va (en m3) = 1.0859E-05 +/- 1.535694E-11
 Vc (en m3) = 2.191779E-05 +/- 6.876495E-06
 Vf (en m3) = .000083 +/- 9.999999E-11
 Vr (en m3) = 1.4731E-05 +/- 2.736792E-11
 v = .2073531 +/- 9.198831E-02
 Por = .6721024 +/- .210835
 Pente = 7.649786E-07 +/- 3.902262E-08
 Coef de corre1 = .9995322
 K (en m2) = 2.43527E-19 +/- 1.38544E-19
 Rh (en m) = 2.94891E-09 +/- 9.578946E-10



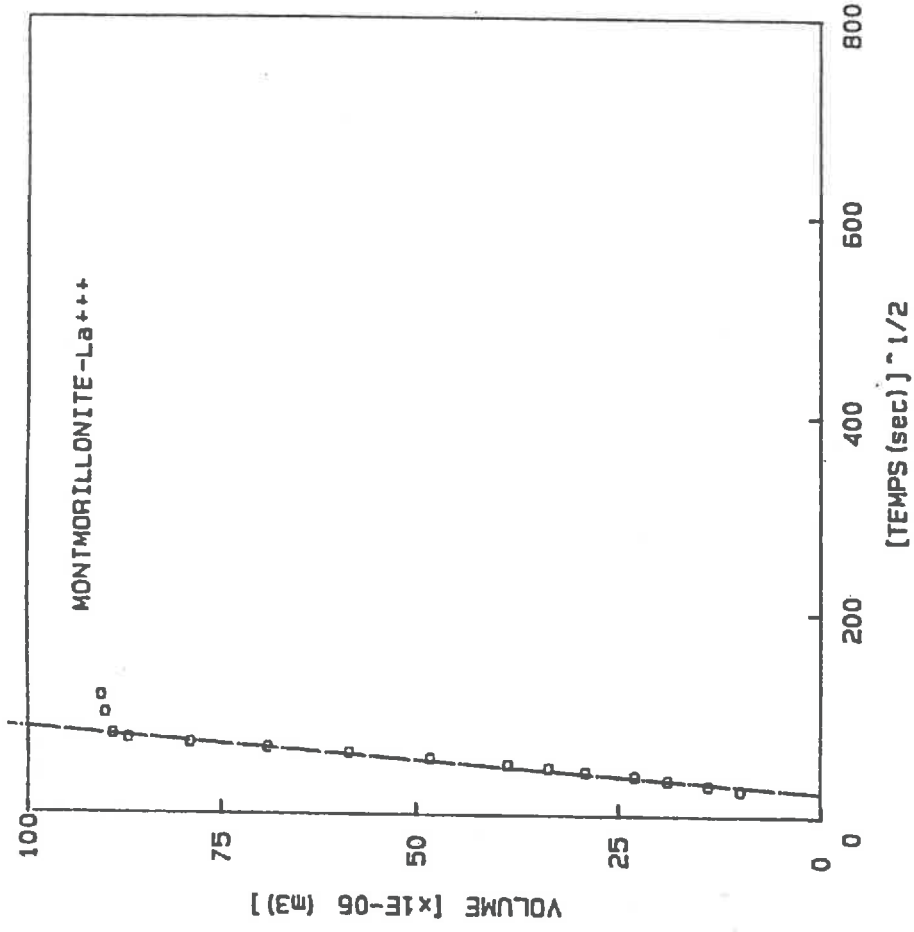
Va1 (en m3) = 1.069039E-04 +/- 3.35352E-05
 Va (en m3) = 9.752399E-05 +/- 1.379198E-10
 Va (en m3) = 1.08365E-05 +/- 1.532442E-11
 Vc (en m3) = 1.850825E-05 +/- 5.805944E-06
 V? (en m3) = 8.740001E-05 +/- 9.899999E-11
 Vr (en m3) = 1.012399E-05 +/- 1.841652E-11
 v = .1731299 +/- 7.880583E-02
 Por = .5469886 +/- .1715906
 Penta = 1.686487E-06 +/- 2.616757E-07
 Coef de corre1 = .9825359
 K (en m2) = 8.473677E-19 +/- 5.871778E-19
 Rh (en m) = 8.44721E-09 +/- 2.239316E-09



Va1 (en m3) = 9.989711E-05 +/- 3.13372E-05
 Va (en m3) = 9.668698E-05 +/- 1.36736E-10
 Va (en m3) = 1.0743E-05 +/- 1.519289E-11
 Vc (en m3) = 1.425726E-05 +/- 4.472428E-06
 V? (en m3) = .0000866 +/- 9.999998E-11
 Vr (en m3) = 1.008698E-05 +/- 1.841644E-11
 v = .1427195 +/- 5.331482E-02
 Por = .7074978 +/- .2219383
 Penta = 1.494674E-06 +/- 1.884675E-07
 Coef de corre1 = .9581726
 K (en m2) = 5.916581E-19 +/- 3.405968E-19
 Rh (en m) = 4.480005E-09 +/- 1.468516E-09



Vs1 (en m3) = 1.026998E-04 +/- 3.22164E-05
 Vc (en m3) = 9.765E-05 +/- 1.38098E-10
 Vb (en m3) = 1.085E-05 +/- 1.534422E-11
 Vd (en m3) = 1.524563E-05 +/- 4.782475E-06
 Vf (en m3) = .000087 +/- 9.999999E-11
 Vr (en m3) = 1.065E-05 +/- 1.940867E-11
 v = .148485 +/- 6.585539E-02
 Por = .6985607 +/- .2191348
 Penta = 1.778121E-06 +/- 3.401122E-07
 Coef de correl = .9916454
 K (en m2) = 8.768097E-19 +/- 5.667164E-19
 Rh (en m) = 5.488533E-09 +/- 1.971596E-09



Vs1 (en m3) = .0001029 +/- 3.22792E-05
 Vc (en m3) = 9.743399E-05 +/- 1.377925E-10
 Vb (en m3) = 1.0826E-05 +/- 1.531028E-11
 Vd (en m3) = 1.201168E-05 +/- 3.769E-06
 Vf (en m3) = .0000905 +/- 9.999999E-11
 Vr (en m3) = 6.933995E-06 +/- 1.244447E-11
 v = .1167315 +/- 5.178575E-02
 Por = .5772712 +/- .1810869
 Penta = 1.6511E-06 +/- 2.37553E-07
 Coef de correl = .9926374
 K (en m2) = 5.731393E-19 +/- 3.317614E-19
 Rh (en m) = 4.881416E-09 +/- 1.606926E-09

XIII - PROPRIETES RHEOLOGIQUES

XIII-1 - Introduction

L'objectif de ce chapitre n'est pas de présenter une étude systématique du comportement rhéologique des suspensions argileuses. Plus simplement, dans la continuité du chapitre précédent, nous nous bornerons à étudier l'évolution de deux paramètres rhéologiques simples - le seuil d'écoulement de Bingham et la viscosité plastique - en fonction du cation compensateur des montmorillonites. L'objectif est, comme précédemment, de voir dans quelle mesure cette évolution reflète l'évolution texturale observée dans la première partie (et vice versa).

Les suspensions et les pâtes d'argile appartiennent à la grande famille des *corps viscoélastiques*, dont les propriétés sont intermédiaires entre celles d'un solide de Hooke, purement élastique, et celles d'un liquide de Newton, purement visqueux. Nous ne considérerons pas ici les différents types de déformations en relation avec les contraintes qui les ont provoquées. Nous nous limiterons - puisque c'est dans ce cadre que les expériences ont été effectuées - au cisaillement simple. Dans ce type de déformation, l'équation rhéologique d'un solide élastique parfait est la loi de Hooke :

$$\epsilon(t) = J \cdot \tau(t) \quad (\text{XIII-1})$$

où ϵ est la déformation (sans dimension), τ la contrainte (force par unité de surface) dans la direction de la déformation, et J , grandeur scalaire, est la complaisance élastique. l'inverse de J est G , le module de rigidité. L'équation rhéologique du liquide visqueux parfait est l'équation de Newton:

$$\dot{\epsilon} = d\epsilon(t)/dt = \tau(t)/\mu \quad (\text{XIII-2})$$

où $\dot{\epsilon}$ est la vitesse ou taux de cisaillement et μ , grandeur scalaire, la viscosité newtonienne.

Les suspensions et pâtes s'écartent plus ou moins fortement du modèle newtonien, sur deux aspects au moins :

- la viscosité dynamique, η , défini par le rapport $\tau/\dot{\epsilon}$, n'est plus une constante. Elle peut soit diminuer lorsque $\dot{\epsilon}$ augmente (rhéofluidification), soit, plus rarement, augmenter (rhéoépaississement) (Figure XIII-1).
- le milieu présente des propriétés élastiques. En-deça d'une contrainte seuil, τ_0 , il répond de manière élastique, donc avec une déformation récupérable. la déformation ne devient permanente (le milieu s'écoule) qu'au-delà du seuil (Figure XIII-2). On parle de fluides plastiques.
- les propriétés dépendent du temps. La viscosité dynamique, η , évolue au

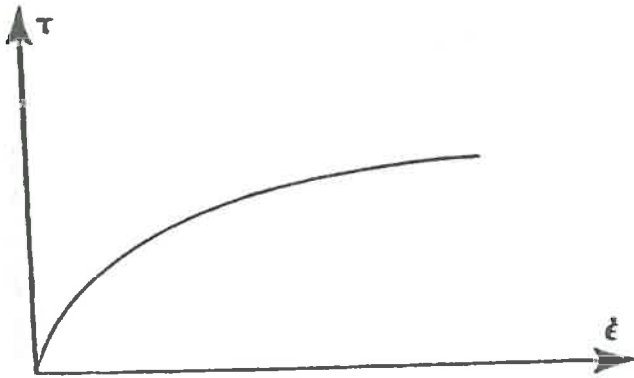


Figure XIII-1 :
Rhéogramme d'un corps fluidifiant

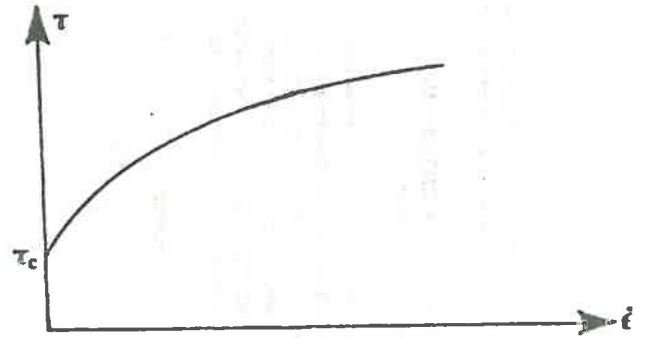


Figure XIII-2 :
Rhéogramme d'un corps de Casson

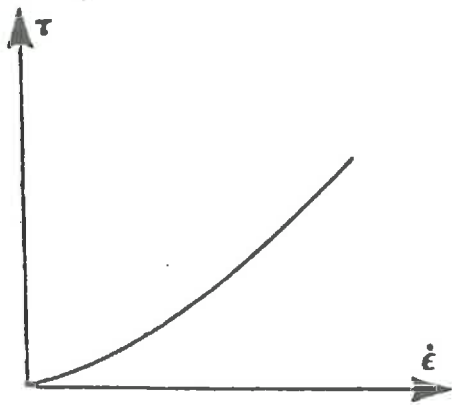


Figure XIII-3 :
Rhéogramme d'un corps épaississant.

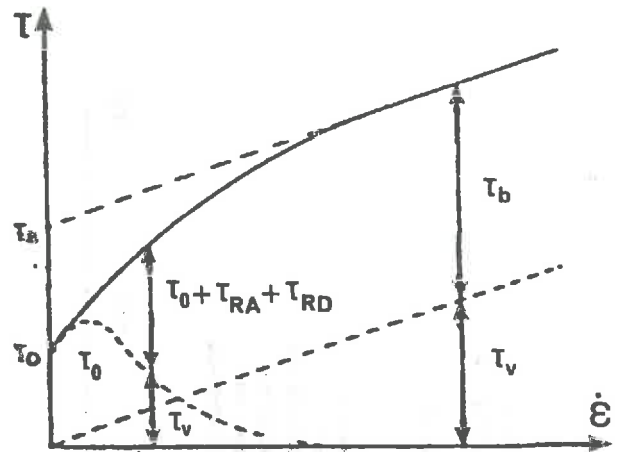


Figure XIII-4 :
Courbe d'écoulement d'un matériau à seuil, plastique, montrant les contributions à la contrainte totale.

cours du temps, à $\dot{\epsilon}$ constant. Si la contrainte, et donc η , diminuent, on parle de comportement thixotrope. Dans le cas inverse, on parle de comportement rhéopexe (Figure XIII-3).

Les suspensions argileuses dans l'eau sont généralement, en l'absence d'additifs spécifiques, des fluides à seuil, rhéofluidifiants et thixotropes. Une caractérisation complète de ce type de milieu nécessite la connaissance de l'équation rhéologique $\tau = f(\dot{\epsilon})$ en régime de déformation continue, ainsi que la connaissance de la réponse du milieu à une sollicitation périodique, en fonction de la fréquence (mode dynamique) et à une sollicitation unique (relaxation, fluage).

Pour une caractérisation moins poussée, on utilise généralement deux paramètres aisément accessibles expérimentalement :

- La viscosité plastique, η_{∞} , qui est la pente du rhéogramme $\tau = f(\dot{\epsilon})$ à taux de cisaillement élevé, dans le régime où la courbe redevient généralement linéaire (Figure XIII-4).

- Le seuil de Bingham, τ_B , obtenu par extrapolation, à $\dot{\epsilon} = 0$, du régime linéaire (Figure XIII-4). τ_B est plus facile à déterminer que le seuil véritable, τ_0 , car il ne nécessite pas de mesures délicates à faible taux de déformation, mais l'information obtenue est très différente.

Sur le plan physique, τ_0 est associée à l'existence d'un réseau solide au sein du milieu. τ_0 est la contrainte de rupture de ce réseau. Il faut cependant noter que l'existence d'un réseau ne nécessite pas obligatoirement un contact entre particules. La présence de forces à longue portée peut générer des puits de potentiels et bloquer un système de particules, sans contact.

A mesure que le taux de cisaillement augmente, le réseau se rompt en unités de plus en plus petites, et ceci entraîne la rhéofluidification. Néanmoins, à mesure que la taille des unités diminue, elles résistent de mieux en mieux aux forces hydrodynamiques et, finalement, se stabilisent à une taille donnée qui dépend de leur structure interne.

Pour comprendre la signification de τ_B , il est nécessaire de considérer l'énergie dissipée dans un tel milieu. l'énergie totale dissipée lors de l'écoulement est la somme de plusieurs composantes :

- La composante visqueuse, E_v , qui est dissipée par l'écoulement du milieu de dispersion autour des particules supposées sans interactions. Une analyse dont le principe est dû à Einstein permet de montrer que dans la limite des concentrations faibles

$$E_v = \tau_v \cdot \dot{\epsilon} = \eta_{\infty} \cdot \dot{\epsilon}^2 = \eta_0 \cdot \dot{\epsilon}^2 (1 + k\phi) \quad (\text{XIII-3})$$

τ_v est la contrainte visqueuse. η_0 est la viscosité du milieu de suspension pur. ϕ est la fraction volumique des particules, $k = 2,5$ pour des sphères dures, mais peut être extrêmement élevé dans le cas de particules anisotropes. Il est également important de noter que dans le cas où les particules sont des agrégats, le volume dont il faut tenir compte est leur volume apparent. Tout se passe comme si le liquide contenu dans

l'agrégat faisait partie de l'agrégat.

- E_R , l'énergie dissipée par la rotation des particules. Elle est généralement négligeable.

- E_{RA} , l'énergie de rupture des agrégats formés par la coalescence d'agrégats plus petits au cours de l'écoulement. A l'état stationnaire, la distribution de taille des agrégats est fixe, et toute coalescence qui libère de l'énergie, doit donc être compensée par une rupture. L'énergie nécessaire est E_{RA} , tandis que l'énergie libérée est irrécupérable.

- E_{RD} , l'énergie de rupture des doublets hydrodynamiques qui se forment lorsque 2 particules se croisent dans un cisaillement, et tournent l'une autour de l'autre. Comme lors de la formation d'agrégats par collision, une certaine quantité d'énergie est libérée sous forme de chaleur lors de la formation du doublet, et cette énergie doit être fournie par le champ de cisaillement lors de la séparation du doublet.

- E_0 , l'énergie de rupture du réseau formé par les particules, avant l'écoulement. $E_0 = \tau_0 V$, ou V est le volume du système.

A taux de cisaillement élevé, les contributions les plus importantes sont E_V et E_{RD} , de sorte que

$$E \simeq E_V + E_{RD} \tag{XIII-4}$$

ce qui permet de définir une contrainte "seuil" de Bingham, τ_B , telle que

$$E = \dot{\epsilon} (\tau_V + \tau_B) \tag{XIII-5}$$

Ceci est illustré dans la Figure XIII-4. τ_B a donc une signification fondamentalement différente de celle de τ_0 .

Comme l'énergie dissipée, E_{RD} , est proportionnelle au nombre de collisions par unité de volume et de temps,

$$E_{RD} \text{ et } \tau_B \sim \dot{\epsilon}^2 \tag{XIII-6}$$

XIII-2 - Méthode expérimentale et résultats

Les mesures ont été faites à l'aide d'un Rheometrics Fluid Spectrometer, modèle 8400. Nous avons utilisé la géométrie plan-plan. l'échantillon est placé entre deux plateaux. l'un d'eux est immobile, l'autre est mobile. Par l'intermédiaire de ce dernier, on applique à l'échantillon un couple de force à une vitesse angulaire ω_0 . Le plateau immobile sert de capteur de forces.

Toutes les mesures ont été faites entre 20 et 25°C. La distance entre plateaux a été fixée à 10^{-1} mm, et la contrainte a été mesurée en fonction de la vitesse de cisaillement dans la gamme de 10^{-2} à 5.10^2 s^{-1} .

Toutes les suspensions ont été préparées à un rapport pondéral argile/eau de 20%, et agitées une semaine avant la mesure.

Dans le seul cas de la montmorillonite potassique, nous avons fait varier la concentration en argile de 5 à 40%.

Pour chaque rhéogramme, τ_B et η_{∞} ont été déterminés à partir d'une

régression linéaire de la courbe entre $2 \cdot 10^2$ et $4 \cdot 10^2 \text{ s}^{-1}$.

Le Tableau XIII-1 résume l'ensemble des résultats à concentration constante. La Figure XIII-5 montre trois exemples typiques de rhéogrammes de montmorillonites, ainsi que ceux de l'illite, de la kaolinite et de l'attapulgite, à titre de comparaison. L'évolution de τ avec la concentration de montmorillonite potassique est représentée dans la Figure XIII-6. Comme on peut le voir, une relation quadratique extrêmement satisfaisante est observée entre τ_B et ϕ jusqu'à $\phi \approx 0,13$ environ. Ensuite, un second régime quadratique de pente supérieure semble s'amorcer.

0.999.0	2.1132	0.448.0	Montmorillonite-C2
0.999.0	2.138	0.426.0	Montmorillonite-C1
0.977.0	3.884	0.490.0	Montmorillonite-P2
0.988.0	10.778	0.624.0	Montmorillonite-M1
0.999.0	6.407	0.688.0	Montmorillonite-M2
0.999.0	4.388	0.630.0	Montmorillonite-Fe
0.999.0	3.343	0.603.0	Montmorillonite-Is
0.999.0	15.529	0.693.0	Montmorillonite-B10
0.908.0	3.827	0.384.0	Montmorillonite-Ca
0.998.0	146.826	12.007	Montmorillonite-L1
0.999.0	52.127	3.876	Montmorillonite-N
0.947.0	23.270	40.670	Montmorillonite-M3
0.998.0	6.188	0.619	Montmorillonite-M021
0.999.0	266.600	34.084	Montmorillonite-R1
0.999.0	4.474	0.117	Illite-M2
0.999.0	6.933	0.171	Illite-M1
0.973.0	743.480	18.774	Attapulgite
0.997.0	71.856	61.004	Opalinite

TABLEAU XIII-1

Propriétés rhéologiques des suspensions pour un rapport pondéral argile/eau = 0,20
Le coefficient de corrélation qui est tabulé est celui de la régression linéaire effectuée sur les rhéogrammes de 2×10^2 à 4×10^2 s⁻¹.

ECHANTILLONS	Seuil de Bingham (en Pa)	Viscosité Plastique (en mPa.s)	Coefficient de Corrélation
Montmorillonite-Ba	0.392	3.305	0.986
Montmorillonite-Mg	1.794	6.487	0.999
Montmorillonite-Co	1.094	4.561	0.509
Montmorillonite-Mn	0.760	22.942	0.986
Montmorillonite-Ca	0.446	5.1199	0.998
Montmorillonite-Cu	0.056	8.136	0.998
Montmorillonite-Pb	0.490	3.684	0.977
Montmorillonite-Ni	0.654	10.778	0.988
Montmorillonite-Zn	0.088	6.407	0.999
Montmorillonite-Fe	0.030	4.385	0.996
Montmorillonite-La	0.003	2.243	0.998
Montmorillonite-BiO	0.093	15.599	0.998
Montmorillonite-Cs	0.254	2.627	0.905
Montmorillonite-Li	12.007	146.526	0.998
Montmorillonite-K	2.516	35.157	0.999
Montmorillonite-Na	40.610	23.270	0.941
Montmorillonite-NC21	0.019	5.155	0.998
Montmorillonite-Ah	34.064	266.600	0.993
Illite-Na	0.117	4.414	0.999
Kaolinite	4,171	6.972	0.994
Attapulgate	197.70	743.490	0.973
Sepiolite	61.00e	71.526	0.997

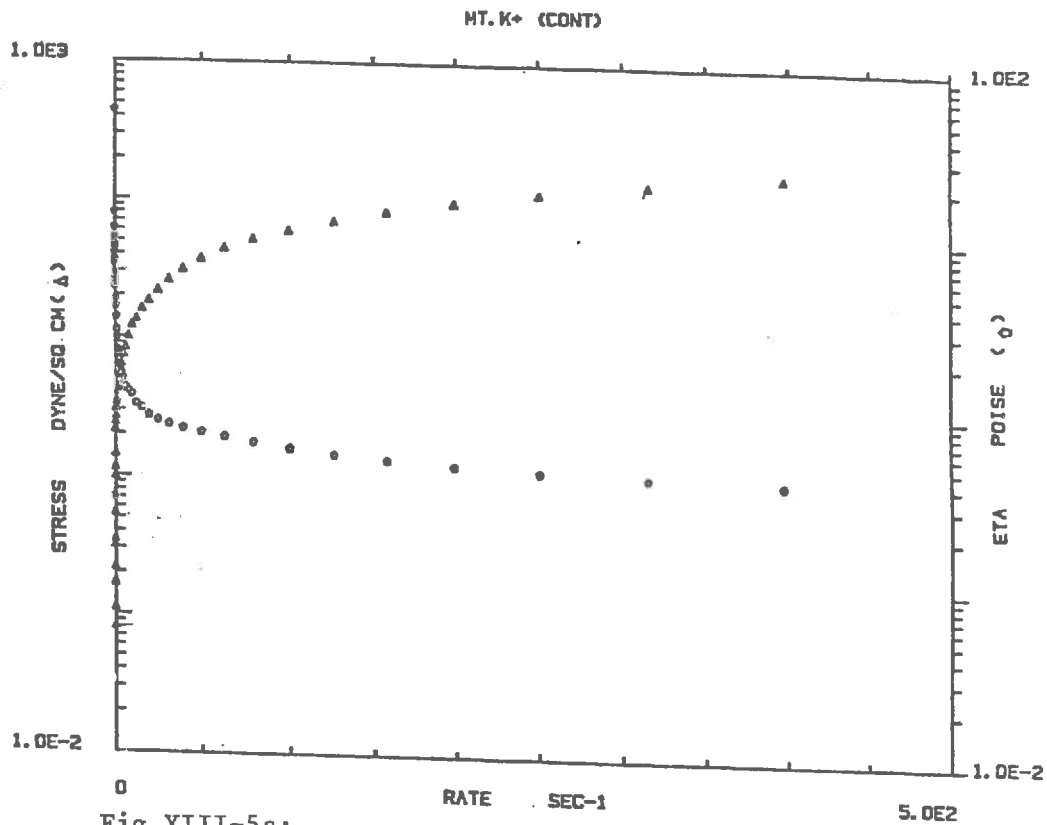


Fig XIII-5a:

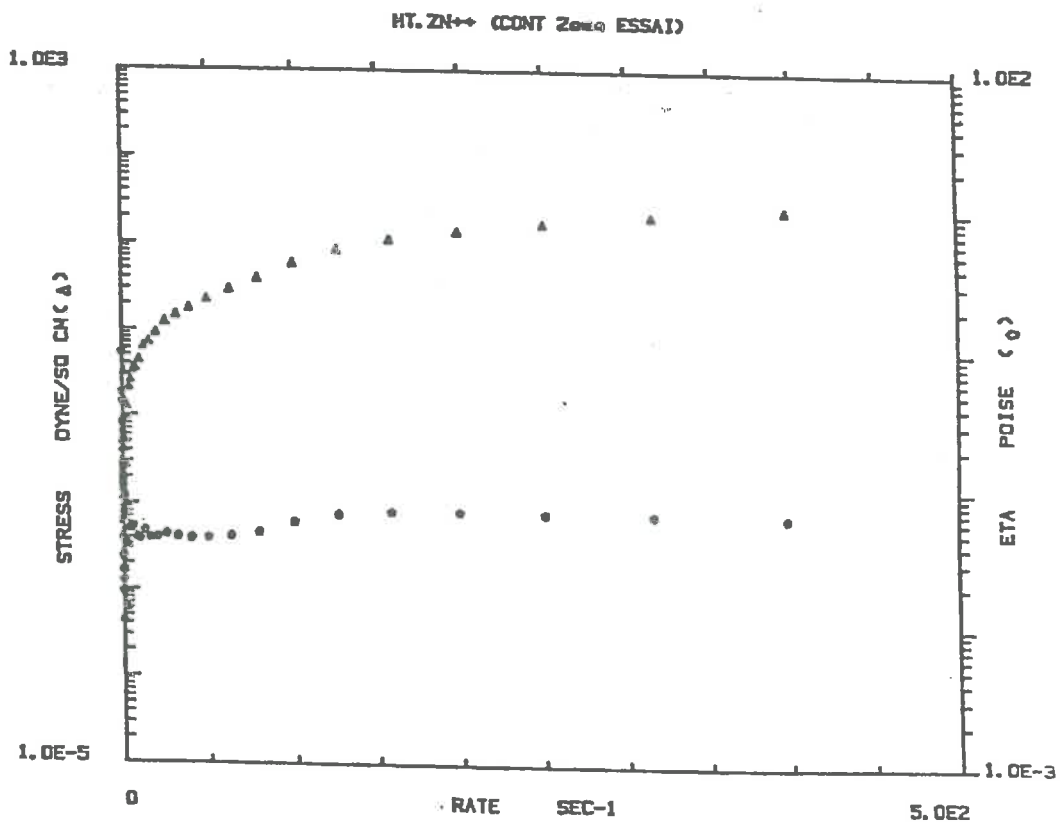


Fig XIII-5b :

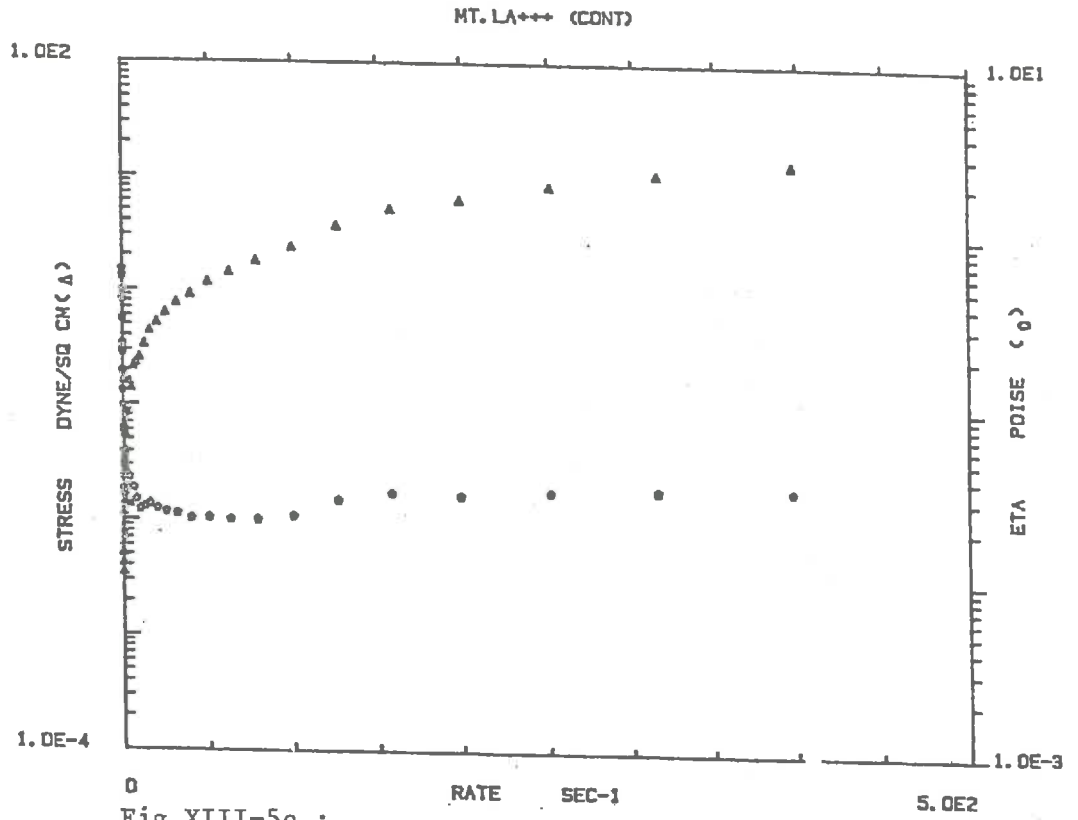


Fig XIII-5c :

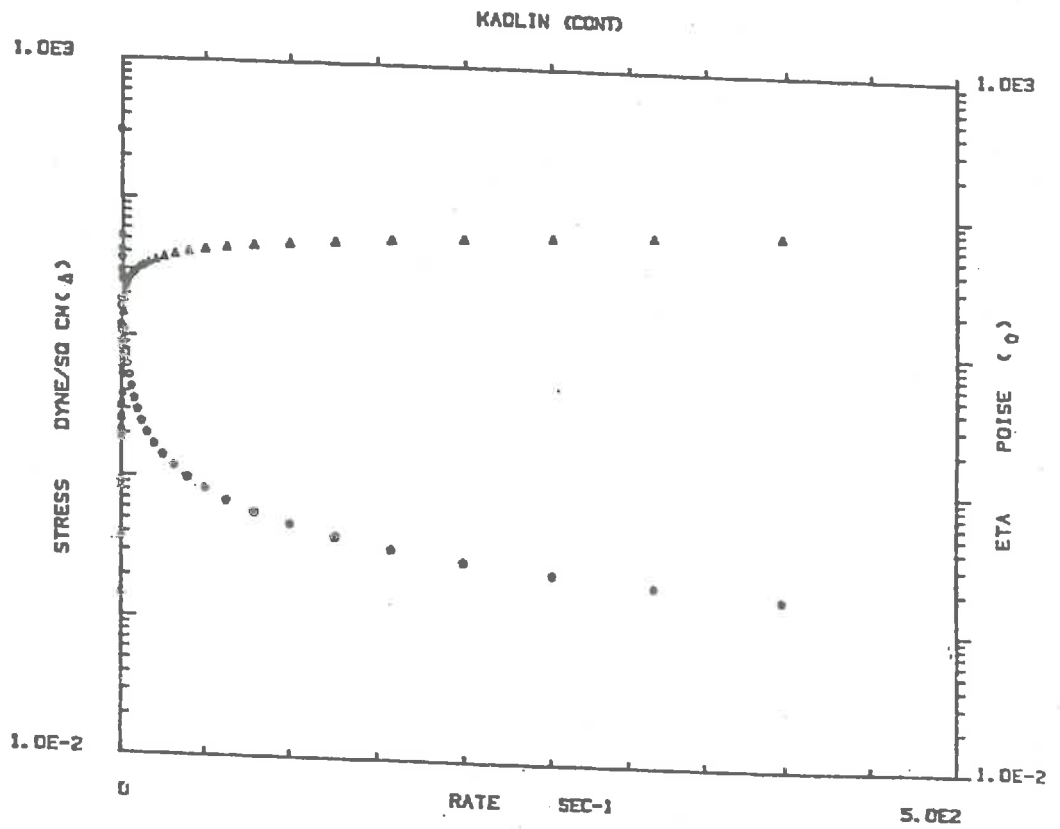


Fig XIII-5d :

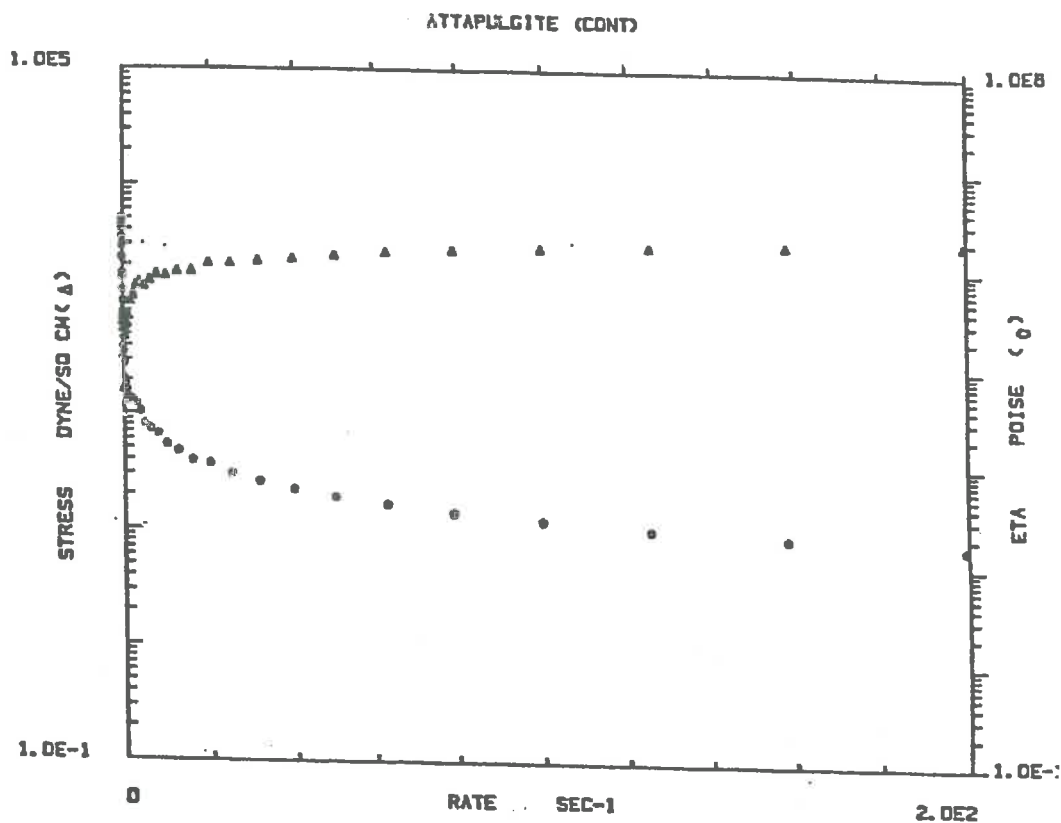


Fig XIII-5e :

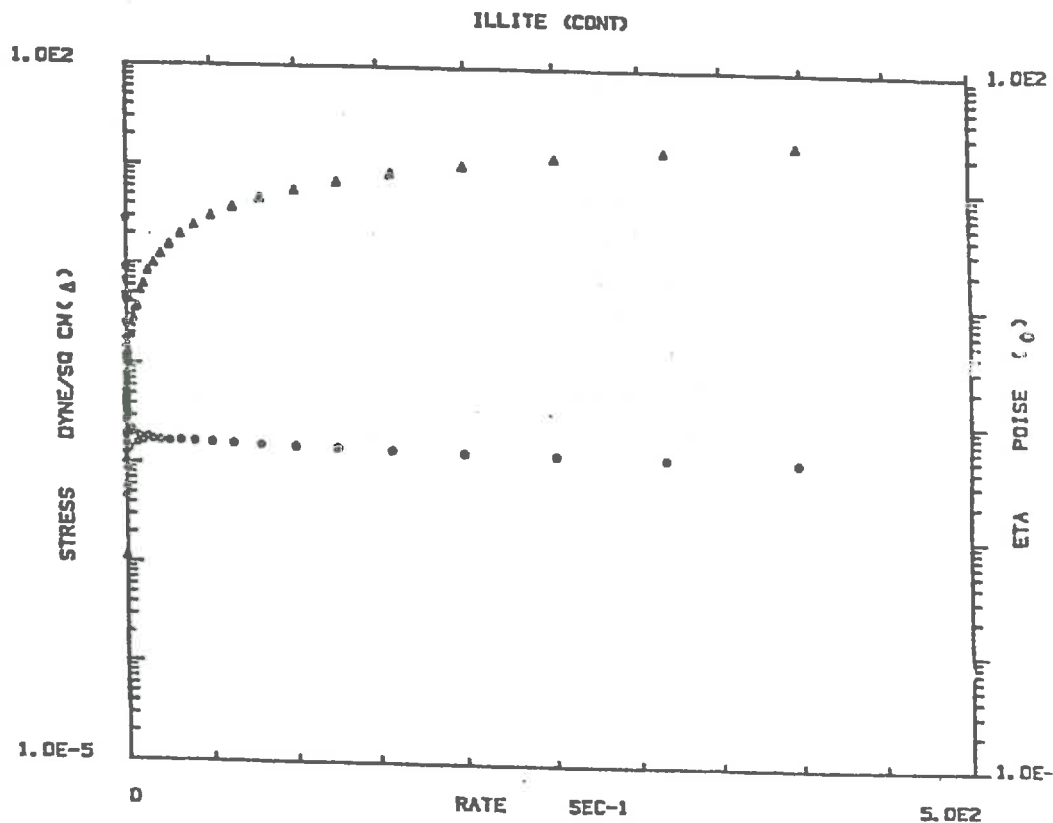


Fig XIII-5f :

XIII-3 - Discussion

Ce que la relation quadratique de la Figure XIII-6 montre, c'est qu'un milieu aussi complexe qu'une pâte de montmorillonite potassique contenant jusqu'à 40% en poids d'argile, se comporte à haut taux de cisaillement comme un ensemble de "particules" en interactions binaires. Ceci permet d'apprécier le degré de destruction du réseau auquel on peut arriver en cisillant une pâte de smectite.

Malgré cela, les variations extrêmement fortes de τ_B avec le cation compensateur, sur quatre ordres de grandeur (Tableau XIII-1), montrent que, pour une même concentration pondérale, la fraction volumique effective de ces "particules" varie énormément. Ceci n'est concevable que si ces "particules" ne sont pas des u.m.p. mais, suivant la nature du cation, des agrégats dont la porosité - et donc la géométrie interne - varie de deux ordres de grandeur.

Dans un système où les unités morphologiques élémentaires sont aussi anisotropes que les feuillets d'une montmorillonite, de telles variations sont possibles. Six feuillets de $1 \times 10^3 \times 10^3 \text{ nm}$ empilés n'occupent qu'un volume de $6 \times 10^6 \text{ nm}^3$. De plus, cette géométrie ne permet pas d'emprisonner du liquide. Le volume effectif de l'agrégat se limite donc au volume propre du solide. En revanche, six feuillets identiques, totalement délamérés, et disposés suivant les faces d'un cube emprisonnent un volume de 10^9 nm^3 , soit 150 fois plus, et ce volume se comportera comme s'il était solide.

La Figure XIII-7, dans laquelle τ_B a été porté en fonction de la dimension fractale de surface des agrégats secs, montre que τ_B décroît bien dans le sens attendu, depuis les argiles délamérées à faible dimension fractale, dont les agrégats "humides" retiennent des quantités importantes d'eau (Chapitre XII), jusqu'aux argiles à structure empilée, à dimension fractale élevée, dont les agrégats retiennent peu d'eau.

Une évolution du même type est observée pour la viscosité plastique, η_{∞} (Figure XIII-8) mais l'amplitude des variations est moins importante (deux ordres de grandeur). Ceci est en bon accord avec la relation XIII-3, qui prévoit une relation linéaire entre η_{∞} et \emptyset , alors que la relation était quadratique avec τ_B (Eq. XIII-6).

Enfin, notons pour terminer que les argiles fibreuses sont caractérisées par des valeurs extrêmement élevées de τ_B et η_{∞} , que l'on peut vraisemblablement attribuer à leur anisotropie.

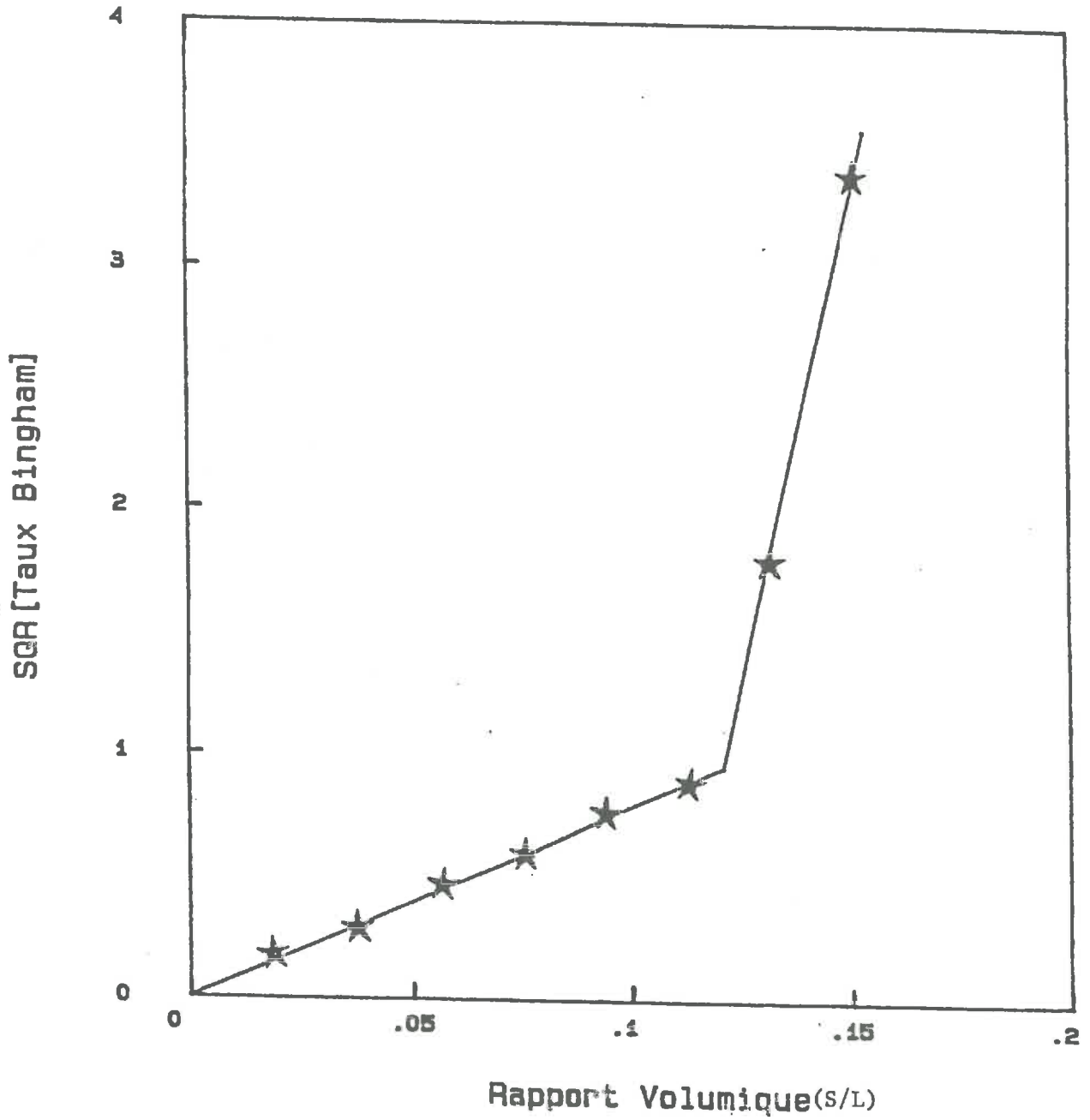


Fig XIII-6 : Racine Carrée du Seuil de Bingham en fonction du Rapport Volumique Argile/Eau dans les suspensions.

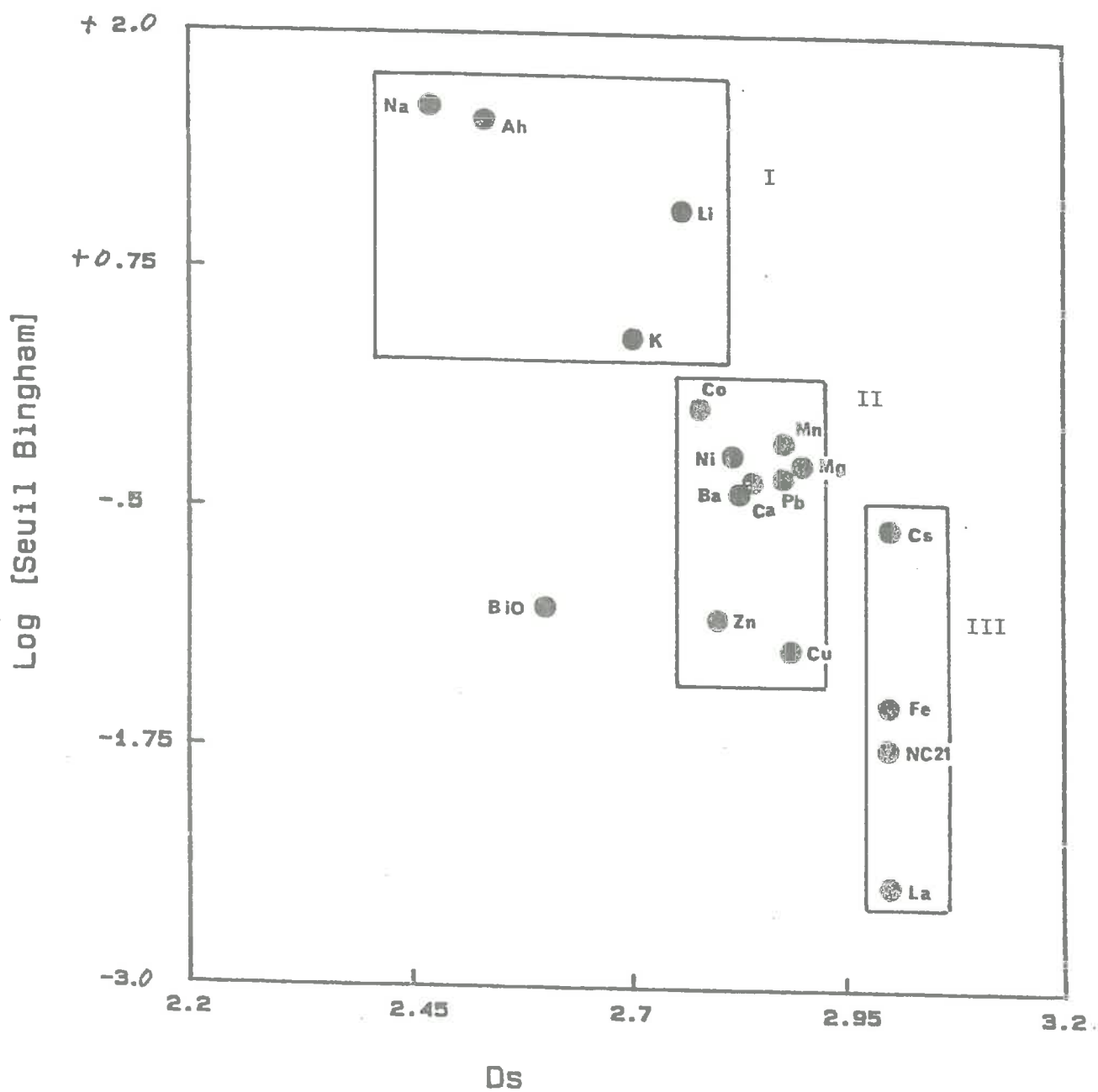


Fig XIII-7 : Logarithme du Seuil de Bingham en fonction de la Dimension Fractale de Surface.

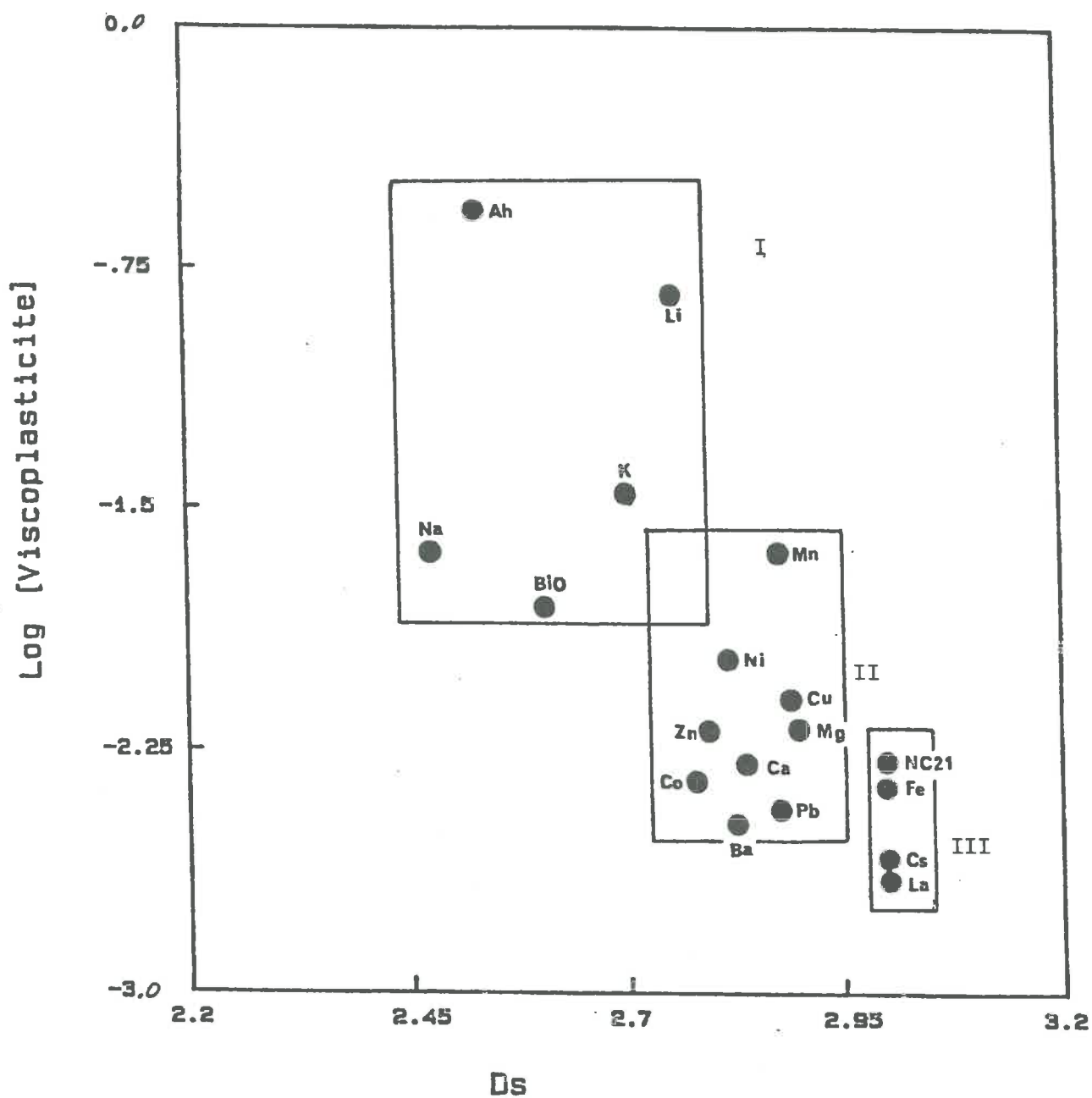


Fig XIII-8 : Logarithme de la Viscosité Plastique en fonction de la Dimension Fractale de Surface.

XIV - ETUDE, PAR RMN, DE L'ETAT DE DISPERSION

XIV-1 - Principe

Les travaux de FRIPIAT et coll. ont montré que, en ce qui concerne la relaxation longitudinale du proton, les molécules d'eau dans les suspensions aqueuses d'argile se distribuaient sur trois populations :

(a) - les molécules qui, se trouvant à une distance suffisamment grande de la surface des particules solides, relaxent à une vitesse identique à la vitesse de relaxation de l'eau pure (ou d'une solution aqueuse de composition identique au surnageant de la suspension).

(b) - les molécules qui se trouvent au voisinage d'une "paroi" et qui, par la contribution de certains mécanismes liés à la présence de la paroi (tels que la présence de paramagnétiques dans le solide), relaxent plus rapidement. La comparaison avec des mesures de microcalorimétrie a montré que l'épaisseur critique au-delà de laquelle les molécules ne sont plus perturbées est de 1 nm; soit trois couches de molécules, environ.

(c) - les molécules qui se trouvent dans ce qu'il est convenu d'appeler "l'espace interlamellaire", et qui se trouvent donc "coincées" entre deux parois très rapprochées et, pour une partie d'entr'elles au moins, en interaction directe avec les cations interfoliaires. Ces molécules relaxent très rapidement. Les molécules interlamellaires n'existent que dans les smectites et vermiculites, mais l'eau des canaux sépiolitiques possède vraisemblablement des caractéristiques très voisines.

Ces diverses populations sont schématiquement représentées dans la Figure XIV-1.

Dans une suspension diluée de montmorillonite ou d'hectorite, par exemple, il existe donc trois populations de molécules d'eau : "a", "b" et - si l'argile forme des tactoïdes - "c". Cette troisième population n'existe pas dans le cas de la kaolinite ou de l'illite.

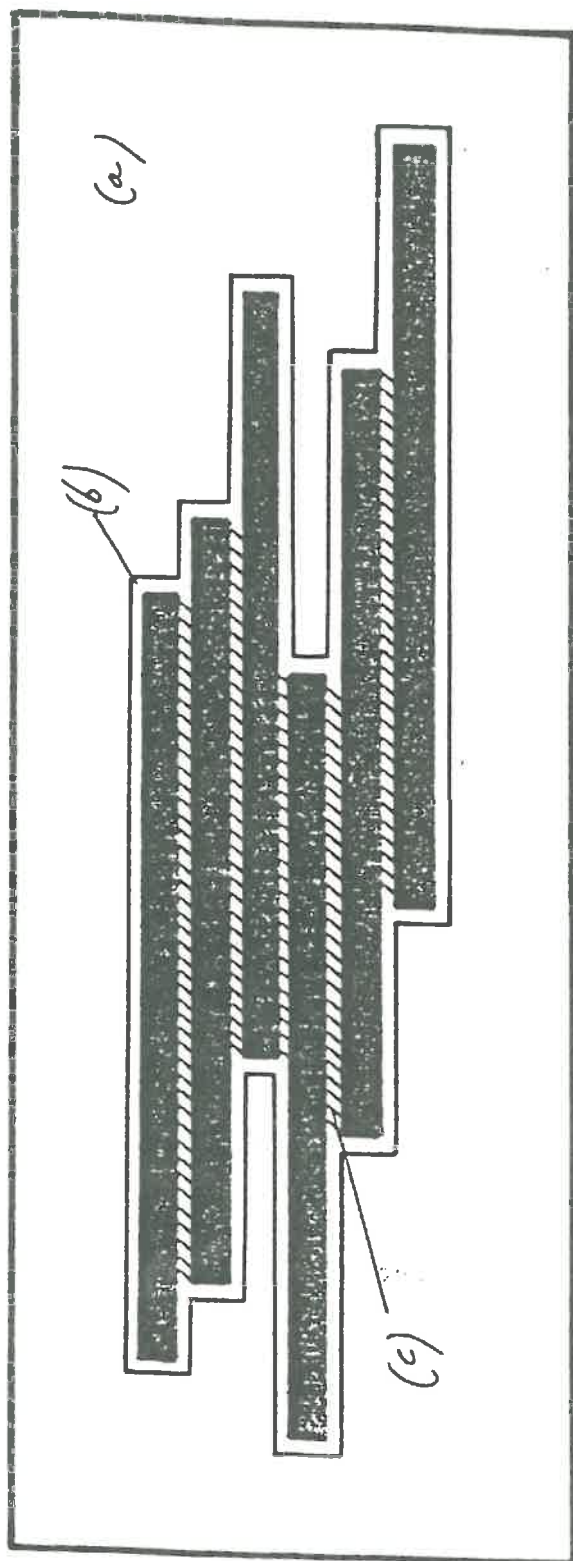
Un paramètre extrêmement important, pour la RMN et toute approche spectroscopique, est le temps de vie des molécules au sein d'une même population, ou, ce qui revient au même, la rapidité des échanges entre populations. Sur ce plan, la situation est relativement claire :

- l'eau interlamellaire, qui relaxe très rapidement, est en échange extrêmement lent avec l'eau "externe" (phases a + b).

- l'eau externe, proche de la surface des tactoïdes (phase b), est en échange rapide avec la phase liquide non perturbée (phase a).

Dans cette description, les adjectifs "lent" et "rapide" sont relatifs à la durée d'une mesure de temps de relaxation.

Cette situation conduit, sur le plan expérimental, à deux signaux distincts : un premier signal, associé à l'eau interlamellaire, et un second signal qui sera associé à la fois à la population "a" et à la population "b", sans que l'on puisse distinguer la contribution "a" de la contribution "b". Dans la mesure où la relaxation de "c" est nettement plus rapide que la relaxation a + b", il est même possible expérimentalement de



$$T_1^{-1} = a T_{1,a}^{-1} + b T_{1,b}^{-1}$$

Fig XIV-1 : Illustration des diverses populations de molécules d'eau sondées par RMN dans les suspensions de Smectites.

n'enregistrer que le signal "a + b". La vitesse de relaxation mesurée sera dans ce cas la simple moyenne, pondérée sur les fractions molaires, des vitesses de relaxation de la phase "a" et de la phase "b". Si l'on considère la relaxation longitudinale (relaxation spin-réseau), on a :

$$T_{1(a+b)}^{-1} = X_a T_{1a}^{-1} + X_b T_{1b}^{-1} \quad (\text{XIV-1})$$

où X_a et X_b sont les fractions molaires, telles que $X_a + X_b = 1$.

Cette expression fournit une méthode de mesure de la surface "externe", accessible à l'eau, des tactoïdes. En effet, le nombre de molécules en phase "b", N_b est directement proportionnel à cette surface, et dans ces conditions :

$$X_b = \frac{N_b}{N_{\text{total}}} = \frac{M_s \cdot S_o(\text{H}_2\text{O}) \cdot Z^*}{M_L} \quad (\text{XIV-2})$$

où N_{total} est le nombre total des molécules d'eau (et donc de protons) contenues dans les phases "a" et "b" ; M_s est la masse d'argile dans la suspension ; $S_o(\text{H}_2\text{O})$ est la surface non interlamellaire accessible rapidement aux molécules d'eau venant de la phase "a" ; Z^* est l'épaisseur critique (~ 1 nm) liée à l'existence de la phase "b" ; M_L est la masse du liquide de la suspension appartenant à "a" ou "b". L'expression XIV-2 admet implicitement que les volumes molaires soient identiques en "a" et en "b". En suspension diluée, $X_b \ll X_a$, et

$$T_{1(a+b)}^{-1} \simeq 1 + (M_s/M_L) \cdot S_o(\text{H}_2\text{O}) \cdot Z^* \cdot T_{1b}^{-1} \quad (\text{XIV-3})$$

Autrement dit, en suspension diluée, on peut s'attendre à une augmentation linéaire de la vitesse de relaxation (a+b) avec la teneur en solide de la suspension. La pente de cette droite sera proportionnelle à la surface "externe" développée par les agrégats d'u.m.p. au sein du milieu aqueux. La facteur de proportionnalité sera, à une constante près (Z^*), directement lié à T_{1b}^{-1} .

Si le milieu aqueux est de l'eau lourde (dans ce cas, la relaxation mesurée est celle du deutérium) T_{1b} est essentiellement contrôlé par les interactions dipolaires, peu sensibles à la composition chimique précise de l'argile. Ceci offre l'avantage de pouvoir comparer directement différentes familles d'argiles, ou même d'autres minéraux, comme les travaux de LETELLIER et al. sur les ciments l'ont montré. Par contre, si le milieu aqueux est H_2O (et la relaxation celle du proton-, c'est la présence et la distribution d'impuretés paramagnétiques au contact de la phase "b" qui contrôleront essentiellement T_{1b} . On comprend donc aisément que $T_{1b}^{-1}({}^1\text{H})$ soit nettement plus sensible à la composition chimique superficielle de l'argile que $T_{1b}^{-1}({}^2\text{H})$.

FRIPIAT et LETELLIER ont observé des relations linéaires $T_1^{-1} = f(\text{Sol/Liq})$ jusqu'à des rapports pondéraux de 20% avec l'hectorite-Na, et de 60% avec la kaolinite.

Avant de passer à notre étude des montmorillonites, précisons quelques

points sur cette méthode :

(i) Une relation $T_1^{-1} = f(\text{Sol/Liq})$ linéaire ne permet pas, en toute généralité, de déduire une taille d'agrégat, ni même un modèle d'agrégat. En effet, ce type de relation ne fait que traduire la constance d'une surface spécifique et, comme nous l'avons vu au Chapitre VI, ceci peut être obtenu dans deux types de situations très différentes l'une de l'autre : d'une part, un ensemble de particules disjointes ou faiblement connectées qui se multiplient, identiques à elles-mêmes, lorsque la concentration en solide augmente (Figure XIV-2) et, d'autre part, un agrégat fractal unique caractérisé par $D_s = D_m$, qui croît par apport de solide (Figure XIV-3). Qui plus est, toute combinaison de ces deux processus conduirait au même comportement.

Malgré cette restriction de principe, il faut bien reconnaître qu'il est extrêmement peu probable qu'en régime dilué, avant l'apparition d'un gel, les agrégats ne soient pas disjointes. On imagine mal un agrégat unique, flottant entre deux eaux et se nourrissant de toute matière nouvellement ajoutée ! En revanche, l'hypothèse d'agrégats multiples, qui sont le siège d'une certaine croissance fractale en même temps qu'ils se multiplient, ne peut être écartée.

Le calcul de la taille des agrégats à partir de leur surface spécifique n'est possible que si toute croissance est absente. Encore faut-il, dans ce cas, connaître leurs dimensions fractales et se donner un modèle. Le modèle classique du tactoïde formé de n feuillets empilés, dans lequel $n-1$ espaces interlamellaires sont en échange lent avec l'extérieur, n'est sans doute pas le meilleur. Mais là aussi, il faut reconnaître que même avec une délamination aussi élevée que 0,5, l'erreur sur n ne sera qu'un facteur 2, ce qui est somme toute acceptable pour ce type de mesure difficile (les mesures par diffusion de la lumière sont soumises à des incertitudes au moins aussi grandes).

(ii) La nature de la surface réellement mesurée par cette méthode est assez difficile à cerner, sauf dans le cas du tactoïde formé par empilement parfait de n feuillets séparés les uns des autres par une distance suffisamment faible pour que les molécules de cet espace soient dans le même état que les molécules de l'espace interlamellaire dans les argiles en poudre. La surface "b" est alors simplement l'enveloppe du tactoïde. Le cas des feuillets isolés, c'est-à-dire séparés les uns des autres par de très grandes distances, appartient à la même logique. La surface "b" se confond alors avec la surface totale des feuillets.

La situation est ambiguë dans les cas où les distances entre feuillets ne sont ni suffisamment grandes pour considérer les feuillets comme isolés, ni suffisamment courtes pour considérer qu'elles définissent un espace interlamellaire (du point de vue de la RMN). Ce type de situation, "a parois rapprochées mais non contiguës" n'a pas encore été étudié sur le plan théorique. On peut cependant imaginer une grande variété de situations intermédiaires entre les cas "a", "b" et "c" purs, par rapprochement de parois parallèles ou par formation de poches lenticulaires. L'existence de

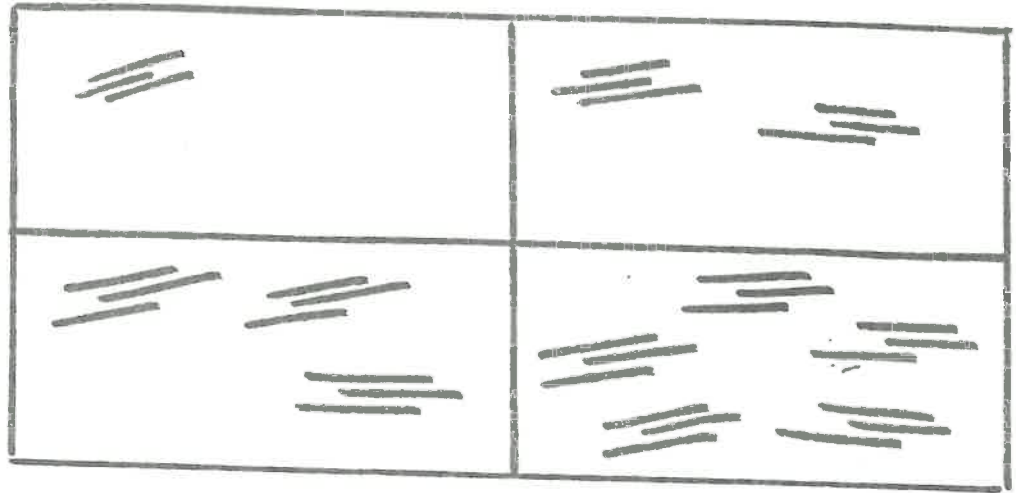


Fig XIV-2 : Illustration d'un processus de "multiplication" d'agrégats identiques au sein d'une suspension dont on augmente le contenu en solide. La surface spécifique reste constante.

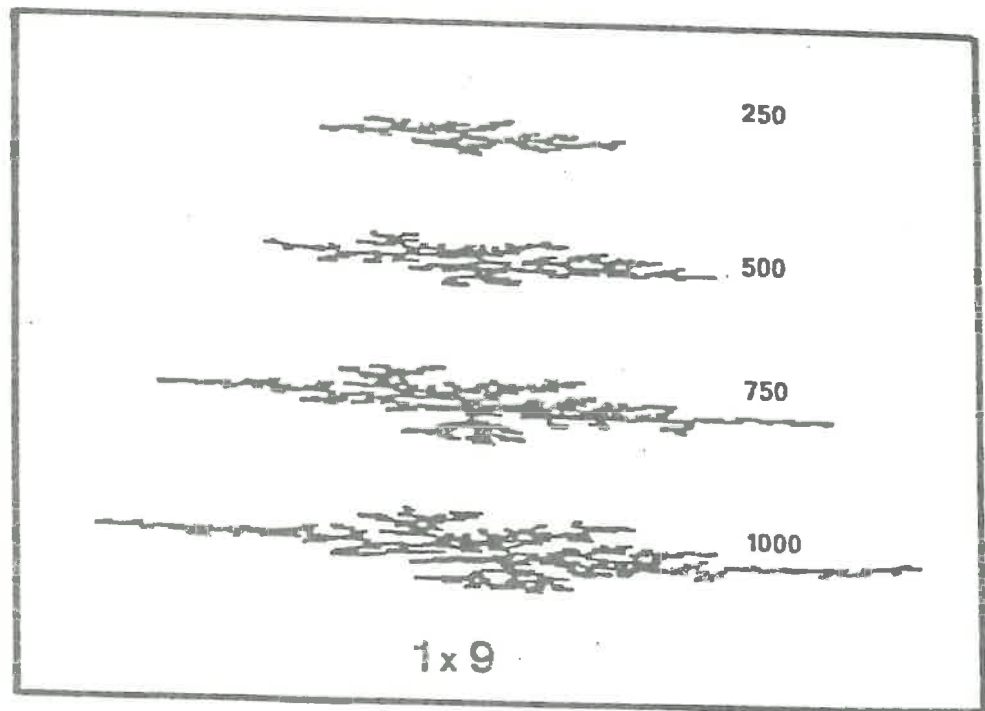


Fig XIV-3 : Croissance d'un agrégat unique de type DLA, obtenu par agrégation de particules de rapport d'anisotropie 9/1. Le nombre de particules dans chaque agrégat est indiqué. La "surface spécifique" (dans ce cas -ci, le "pèrimètre spécifique") de ce type d'agrégat est constant. (Simulation réalisée par J.F. ALCOVER).

telles situations intermédiaires aura sans doute des conséquences à la fois sur la relaxation et sur la rapidité des échanges.

XIV-2 Méthodes expérimentales

Les temps de relaxation spin-réseau, T_1 , du proton ont été mesurés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre BRUKER MSL, à une fréquence de 90 MHz.

XIV-3 - Résultats

Les Figures XIV-2 à 6 illustrent les comportements caractéristiques que nous avons observés. L'ensemble des courbes $T_1^{-1} = f(\text{Sol/Liq})$ sont rassemblées en fin de chapitre.

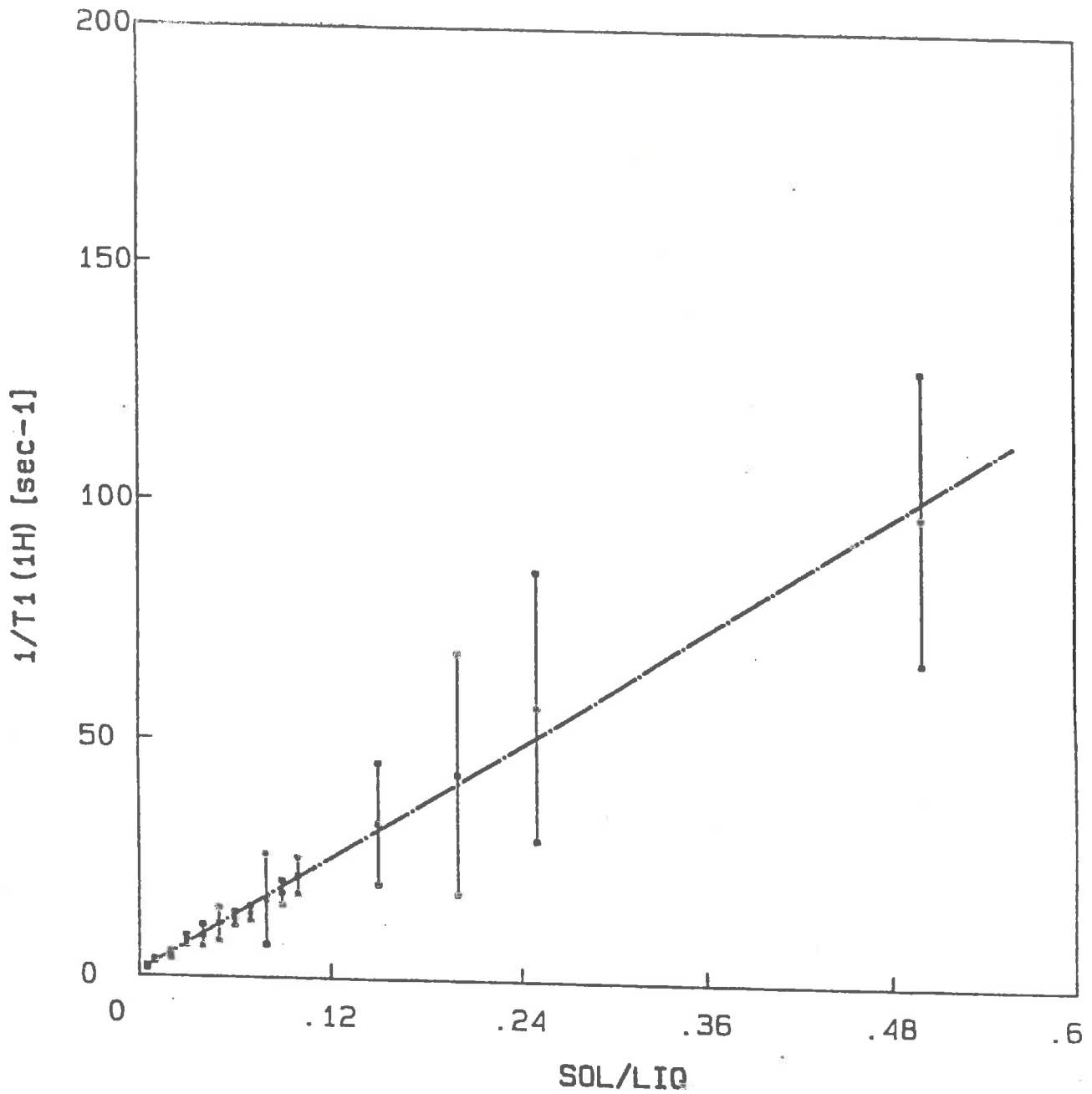
Les suspensions de montmorillonites -Li, -Na et -K (groupe I) sont caractérisées, pour chaque concentration, par un seul temps de relaxation (dans nos conditions de mesure) dont l'inverse, T_1^{-1} , suit une évolution linéaire avec Sol/Liq dans tout le domaine de concentration que nous avons exploré (Figure XIV-2).

Les montmorillonites du groupe II sont caractérisées par deux régimes. Jusqu'à une certaine concentration, proche de 10% pondéraux dans la plupart des cas, le comportement est identique au précédent. Au-delà, la vitesse de relaxation augmente plus rapidement, suivant un second régime linéaire ou suivant une courbe plus complexe (Figure XIV-3). Les montmorillonites du groupe III suivent la même évolution (Figure XIV-4).

Les argiles -BiO et - Acide humique suivent une évolution intermédiaire, avec un second régime peu marqué.

Deux cas sont atypiques :

- la montmorillonite -NC₂₄ (Figure XIV-5), caractérisée par une évolution insignifiante de T_1^{-1} . Ceci est sans aucun doute attribuable au caractère hydrophobe de la surface de cette argile, garnie de chaînes alkyle. LETELLIER a montré, à l'aide de mesures sur le talc, que la méthode de calcul de la surface "b" était inapplicable dans ce cas.
- la montmorillonite -Mn²⁺ (Figure XIV-6). Bien que l'allure générale de la courbe soit conforme au comportement des argiles du groupe II, les vitesses de relaxation sont supérieures de pratiquement un ordre de grandeur à celle de n'importe quel autre échantillon. Cette relaxation anormalement rapide est vraisemblablement liée au caractère paramagnétique du manganèse (II). Il est cependant intéressant de constater qu'un tel effet n'a pas été observé avec les autres ions paramagnétiques : Cu²⁺ et Fe³⁺. On peut penser que cette différence est liée à l'état et à la localisation des ions. Le manganèse, à la suite de phénomènes d'hydrolyse, pourrait être préférentiellement localisé sous forme d'oxyhydroxyde sur les surfaces externes des tactoïdes, alors que le cuivre, peu hydrolysable, serait sous forme d'ion hydraté dans l'espace interlamellaire. Le cas du fer - peu perturbateur - est étonnant, compte tenu de la facilité avec laquelle cet ion s'hydrolyse dans les suspensions argileuses.



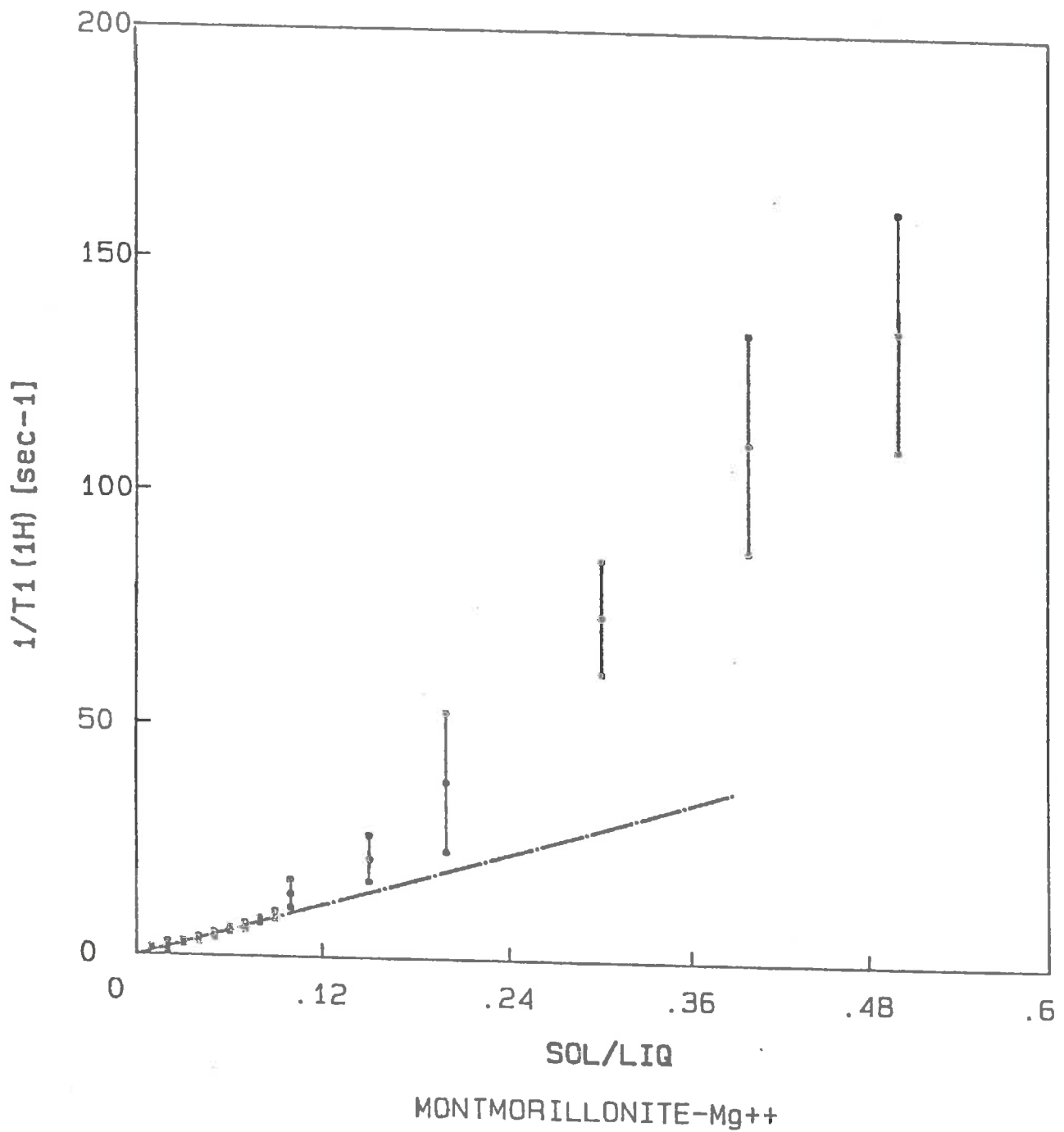
MONTMORILLONITE-Na+

Pente = 201.0228

Ord a l'origine = 1.133486

Coefficient de correlation = .9966883

Fig XIV-4 : Variation du temps de relaxation spin-reseau du proton en fonction de la concentration en solide en milieu protonique

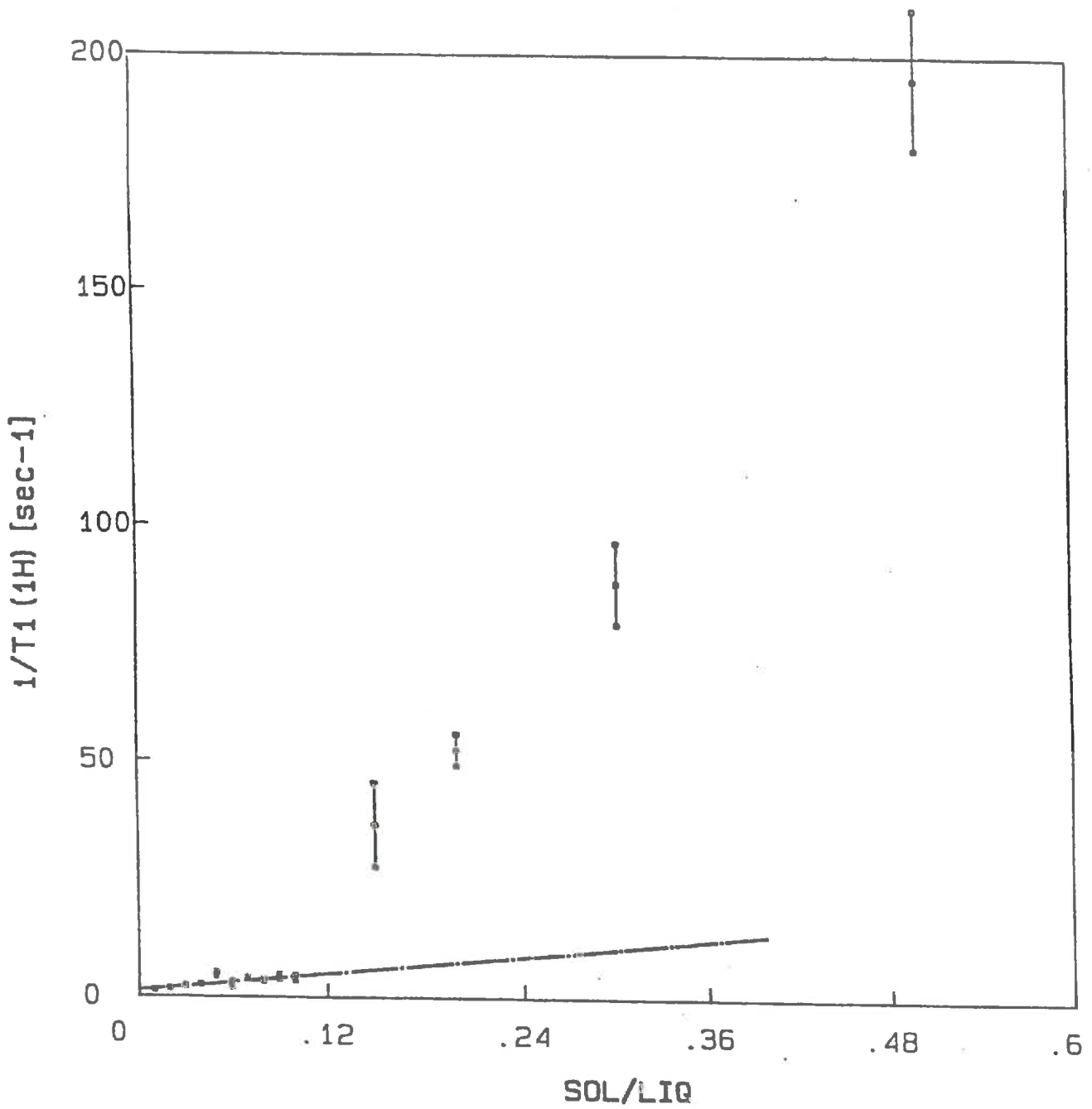


Pente = 94.83248

Ord a l'origine = 7.402236E-02

Coefficient de correlation = .9935645

Fig XIV-5 : Variation du temps de relaxation spin-reseau du proton en fonction de la concentration en solide en milieu protonique



MONTMORILLONITE-Fe+++

Pente = 30.67857

Ord a l'origine = 1.388845

Coefficient de correlation = .8187779

Fig XIV-6 : Variation du temps de relaxation spin-reseau du proton en fonction de la concentration en solide en milieu protonique

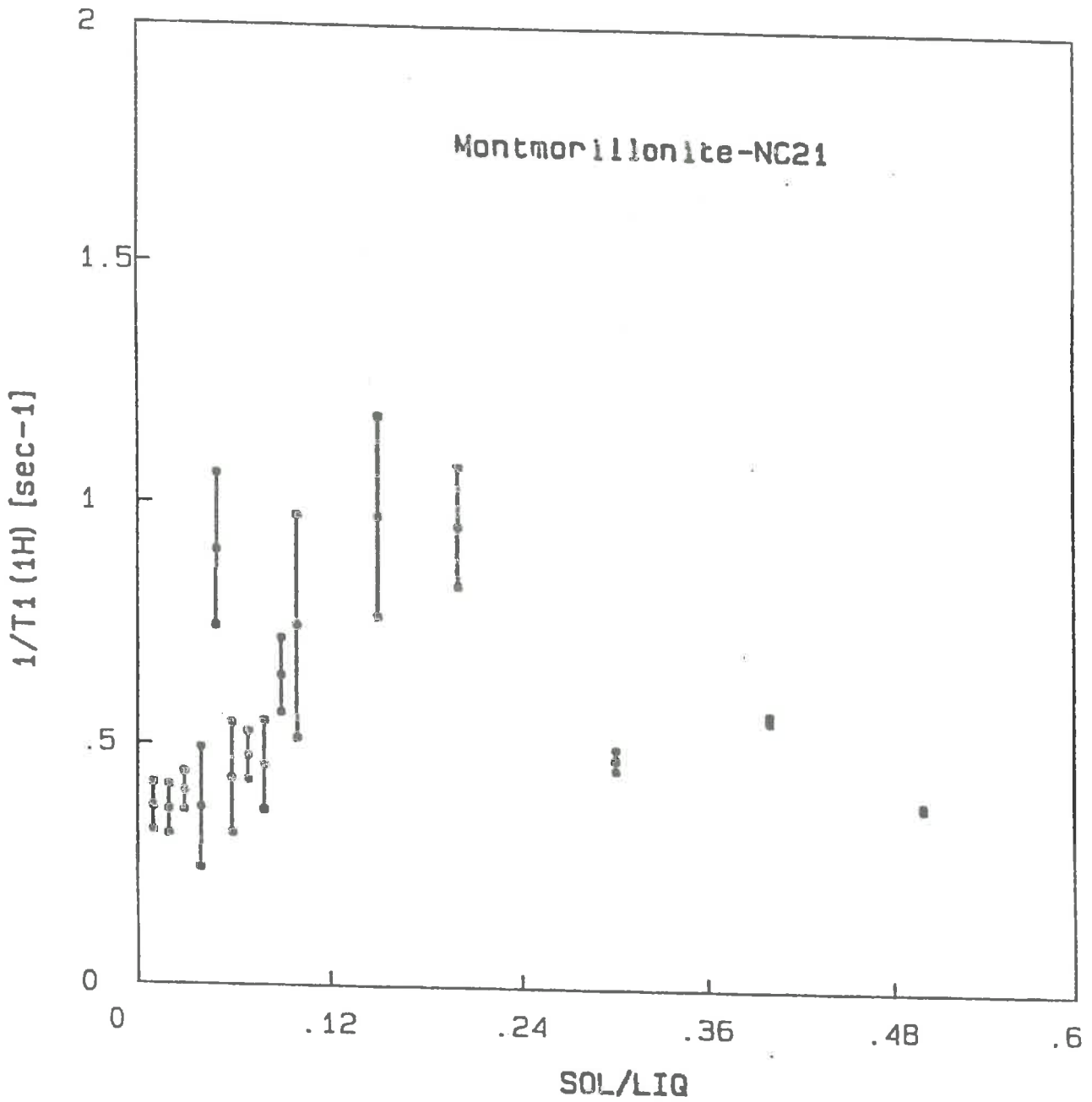
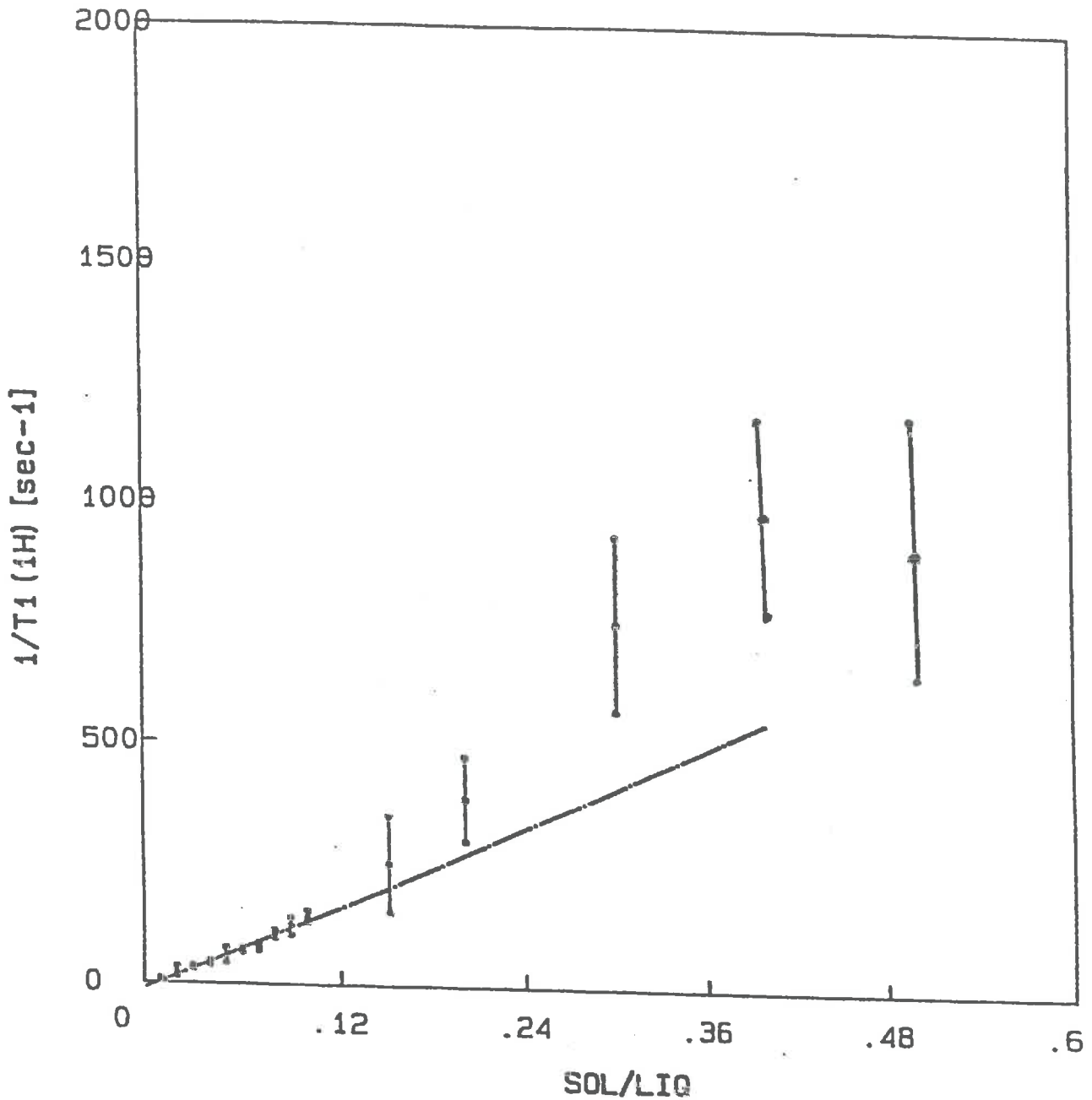


Fig XIV-7: Variation du temps de relaxation spin-reseau du proton en fonction de la concentration en solide en milieu protonique



Montmorillonite-Mn

Pente = 1416.44

Ord a l'origine = -9.960655

Coefficient de correlation = .9902862

Fig XIV-8 : Variation du temps de relaxation spin-rseau du proton en fonction de la concentration en solide en milieu protonique.

XIV-3 - Discussion

Considérons d'abord le premier régime, linéaire dans tous les cas. Les pentes sont rassemblées dans le Tableau XIV-1. Dans la mesure où les mécanismes de relaxation et la teneur en paramagnétiques "accessibles" sont identiques, ces pentes permettent de comparer les surfaces externes des agrégats présents au sein des suspensions. Nous éliminerons donc les montmorillonites -Mn et -NC₂₁ de nos comparaisons.

L'existence même d'un tel régime linéaire signifie - rappelons-le - que l'on se trouve dans un régime où la surface spécifique des agrégats est constante, soit par simple multiplication d'agrégats identiques, soit par multiplication d'agrégats faisant l'objet d'une croissance fractale, avec $D_s = D_m$. Le Tableau XIV-1 montre que ces surfaces varient de près de deux ordres de grandeur, depuis la montmorillonite -Li qui développe la surface "b" la plus élevée, jusqu'à la montmorillonite -Cs qui développe la surface la plus faible. Ces variations considérables traduisent donc, soit une augmentation du nombre de feuillets contigus par agrégat, soit une diminution du taux de délamination, soit les deux.

Il est intéressant de constater que - une fois de plus - la dimension fractale de surface poreuse accessible des agrégats secs (D_s) est un assez bon paramètre à corrélérer à une propriété du milieu mou. Comme le montre la Figure XIV-7, *les argiles qui développent en suspension diluée les surfaces "b" les plus faibles sont celles qui forment à l'état "sec" des grains formés d'agrégats à structure empilée, peu connectés entre eux, et à porosité inter-agrégats aisément accessible. Les argiles qui développent en suspension les surfaces "b" les plus élevées sont celles qui forment à l'état "sec" des grains à forte connectivité interne et à surface externe accessible fractale.*

En absence d'une fonction analytique qui décrive correctement le second régime - tantôt linéaire, tantôt non linéaire - il semble difficile de l'analyser ne fût-ce que semi-quantitativement. On peut cependant examiner un paramètre qui nous semble pertinent : la concentration à laquelle on passe du premier régime au second.

La précision sur cette valeur de concentration est peu élevée. Néanmoins, on distingue nettement une tendance générale (Tableau XIV-1) : les argiles du groupe I, qui donnent des grains à porosité accessible fractale, sont celles qui restent le plus longtemps dans un régime à surface "b" constante et élevée, et donc à taux d'empilement faible ou (et) à taux de délamination élevé. Celles qui s'écartent rapidement du premier régime linéaire sont celles qui ont des surfaces "b" faibles et qui donneront des grains à structure empilée.

A cet égard, il est instructif de donner une estimation de la quantité d'eau interlamellaire dans une suspension. Rappelons que dans nos conditions de mesure de T_1 , cette eau est "occultée". Dans une suspension à Sol/Liq = 0,50, elle peut représenter des volumes considérables, suivant le nombre de feuillets empilés et leur délamination. Pour des tactoïdes

TABLEAU XIV-1

Caractéristiques obtenues à partir des mesures de vitesse de relaxation spin-réseau du proton dans les suspensions de montmorillonite. La "pente 1" indique la valeur de la pente de la relation linéaire $T_1^{-1} = f(\text{Sol/Liq})$ en régime dilué. $(\text{Sol/Liq})^*$ est la valeur du rapport pondéral auquel les courbes s'écartent du régime linéaire dilué.

ECHANTILLONS	PENTE 1 (s-1)	(Sol/Liq)*
Montmorillonite-Na	201	>0.50
Montmorillonite-Li	262	>0.50
Montmorillonite-K	240	>0.50
Montmorillonite-BiO	235	0.16
Montmorillonite-Ah	253	0.18
Montmorillonite-Mg	95	0.09
Montmorillonite-Cu	158	0.14
Montmorillonite-Ca	237	0.17
Montmorillonite-Co	101	0.10
Montmorillonite-Ni	40	0.08
Montmorillonite-Zn	109	0.06
Montmorillonite-Ba	40	0.09
Montmorillonite-Pb	49	0.14
Montmorillonite-Fe	31	0.10
Montmorillonite-Cs	3.5	0.10
Montmorillonite-Mn	1416	—
Montmorillonite-NC21	—	—
Montmorillonite-La	5	0.10

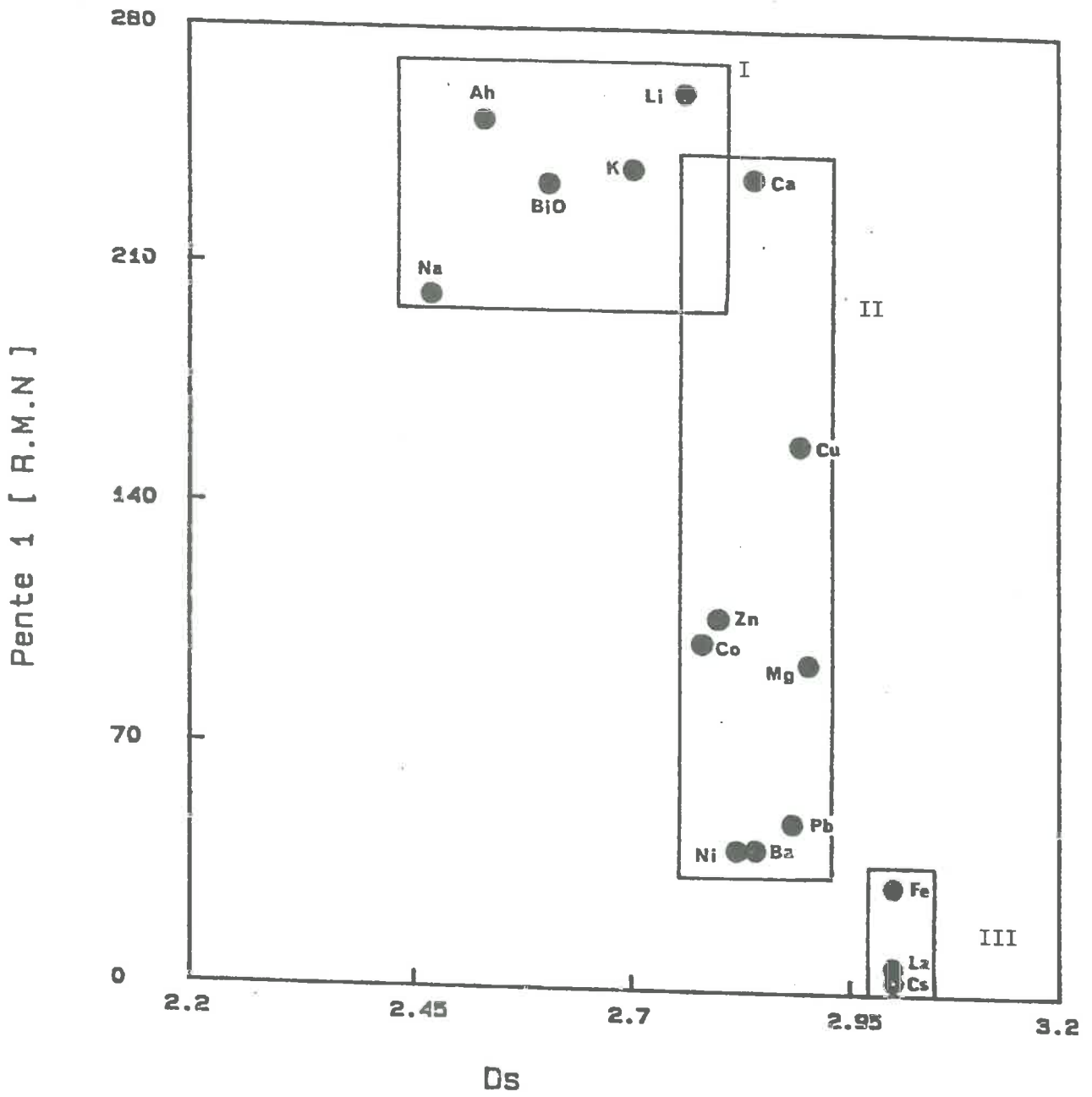
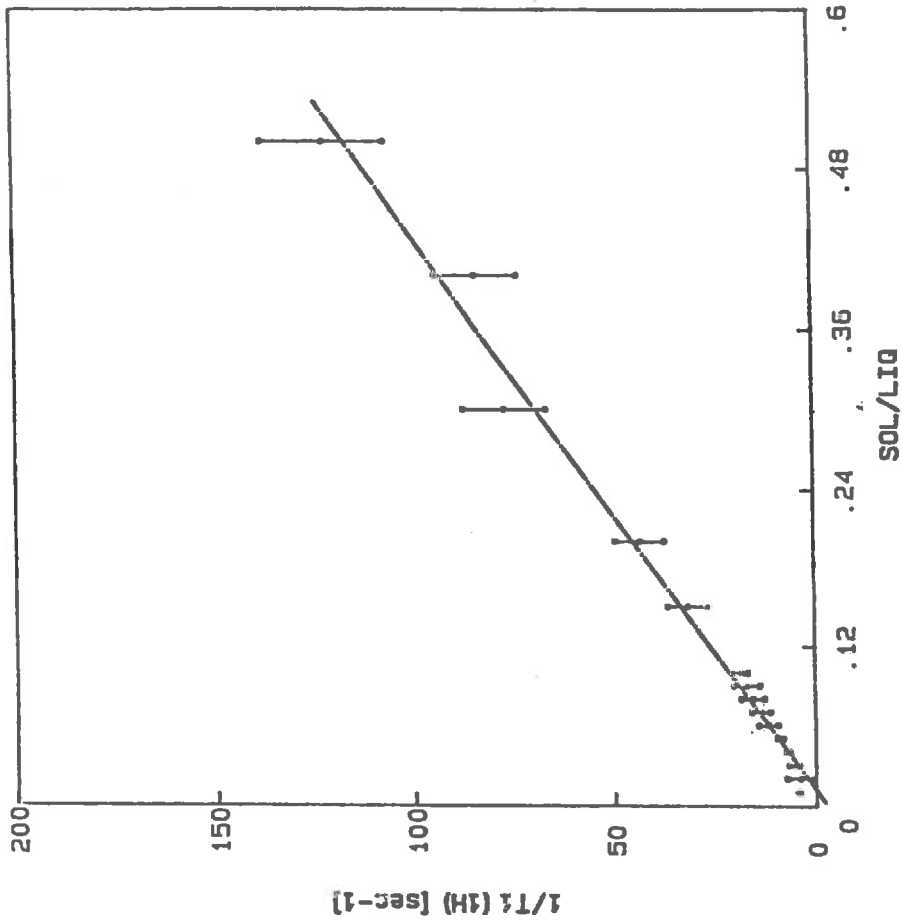


Fig XIV-9: Pente 1 R.M.N en fonction de la Dimension Fractale de Surface.

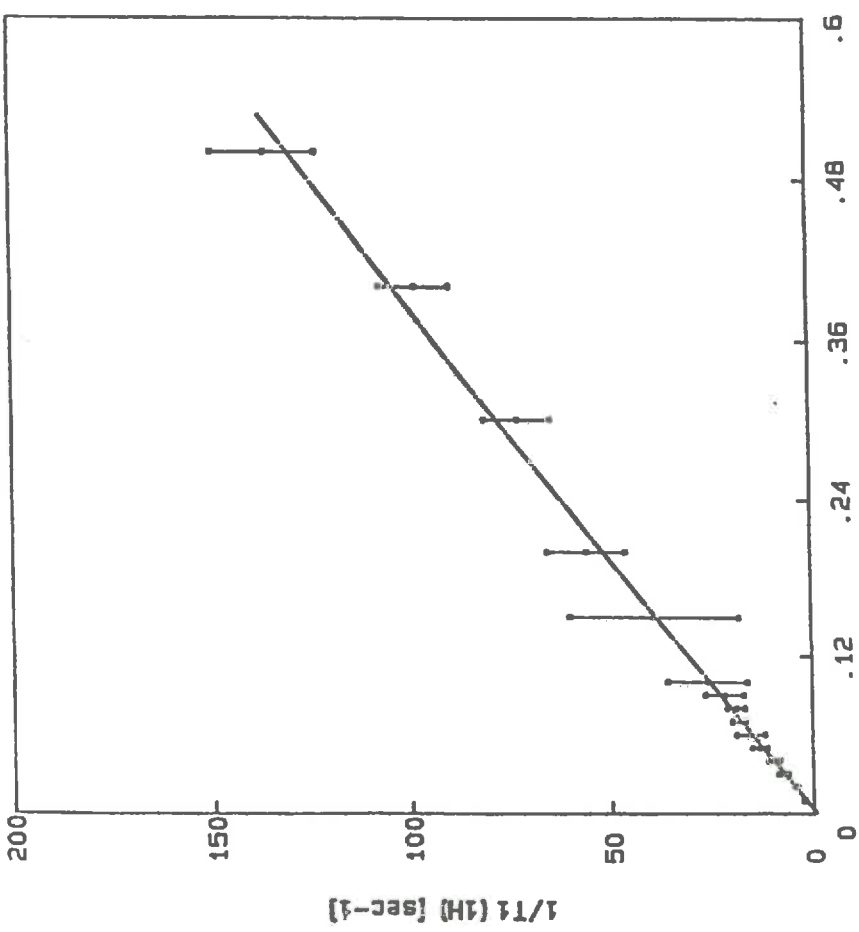
parfaitement empilés de dix feuillets espacés de 1 nm, l'eau interfoliaire représente 36% du volume liquide total, qui sont soustraits au "réservoir a". Il est clair que dans ces conditions, χ_b n'est plus $\ll \chi_a$ et les relations $T_1^{-1}(a+b) = f(\text{Sol/Liq})$ ne peuvent rester linéaires, même si les tactoïdes se multiplient identiques à eux-mêmes.



Montmorillonite-K

Pente = 239.5575 Ord a l'origine = -2.582025

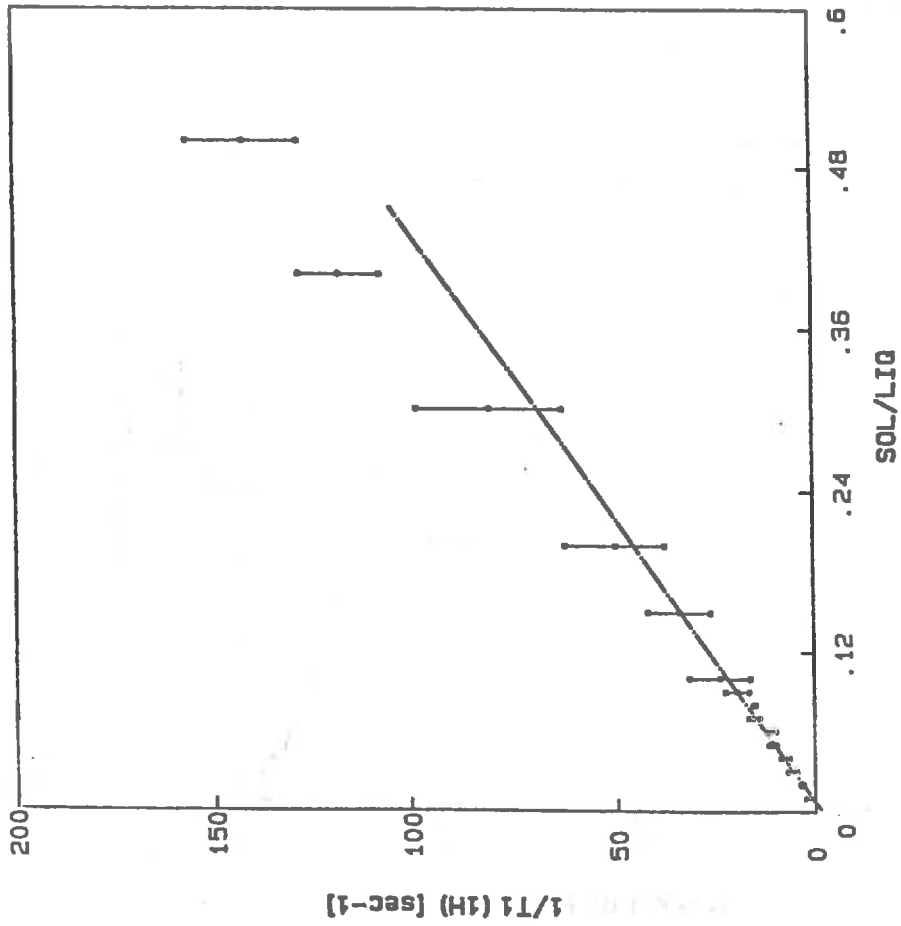
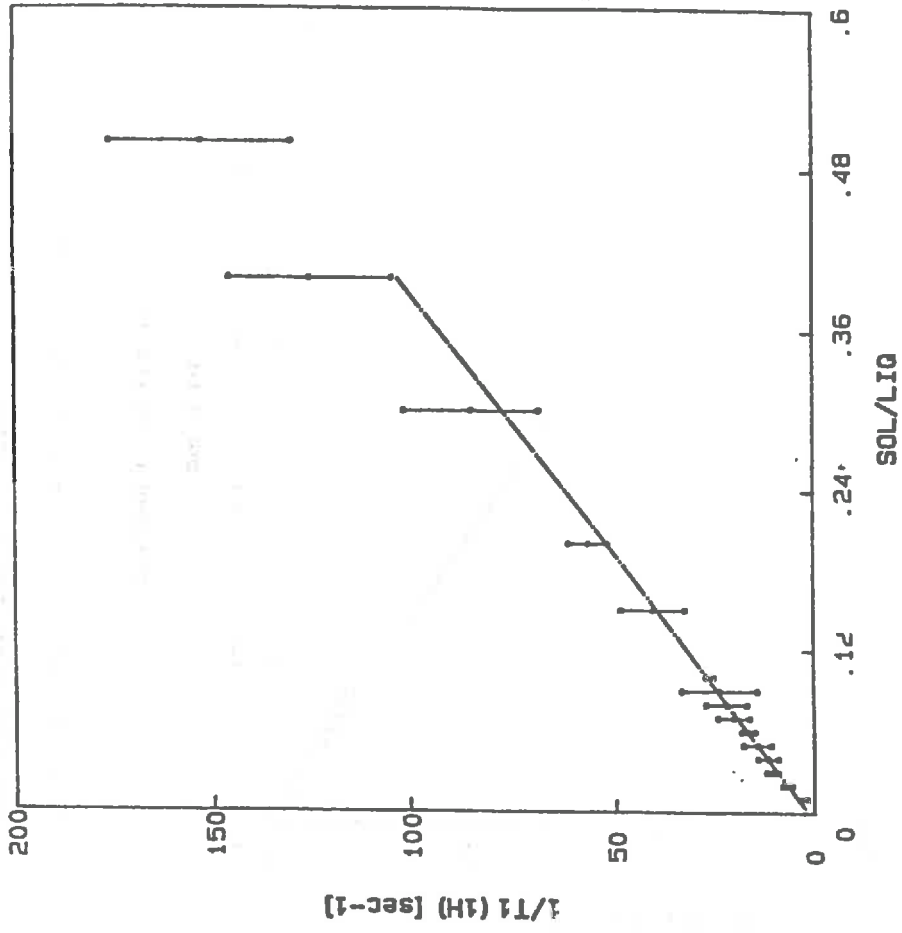
Coefficient de correlation = .9938731

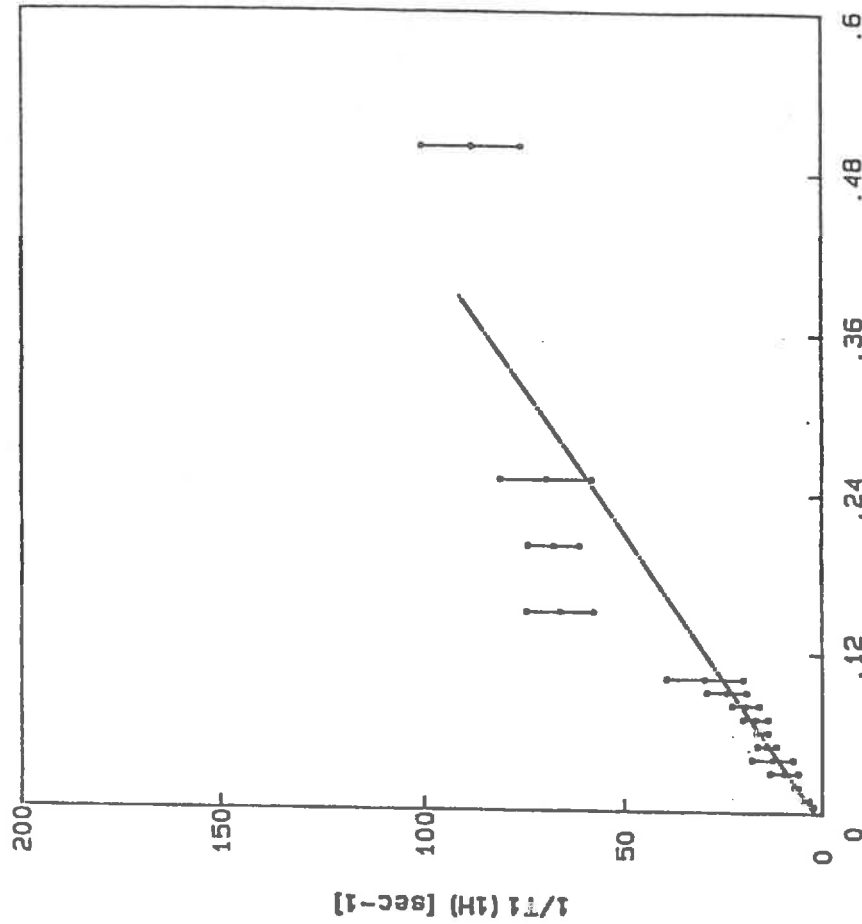
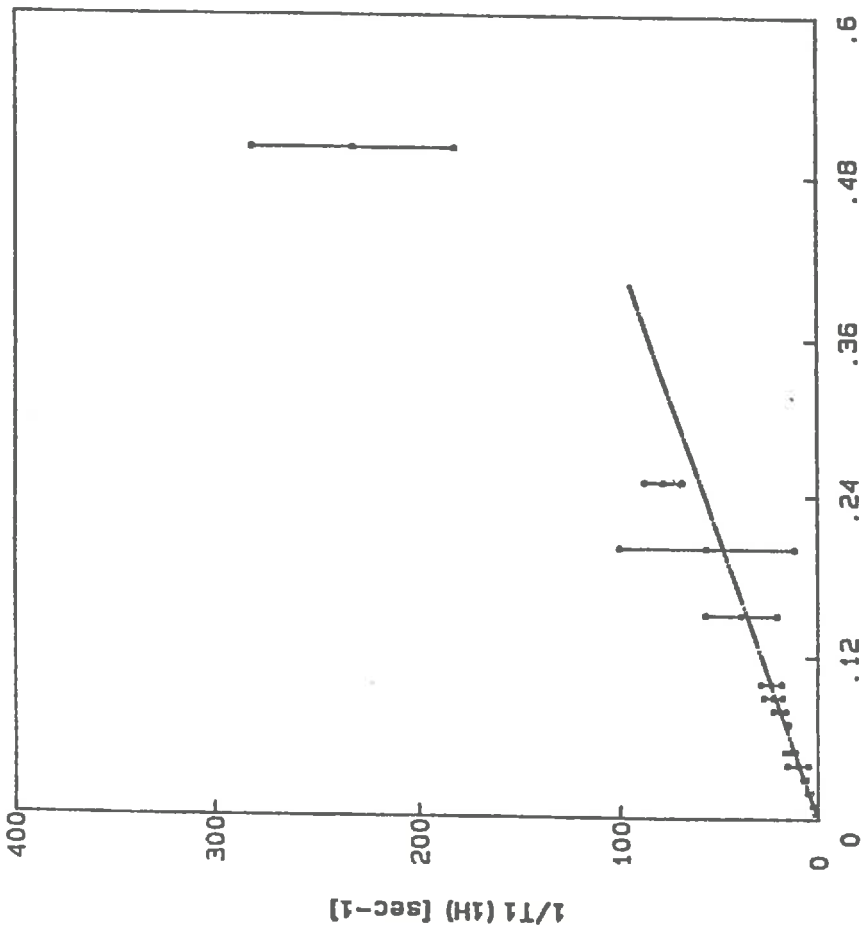


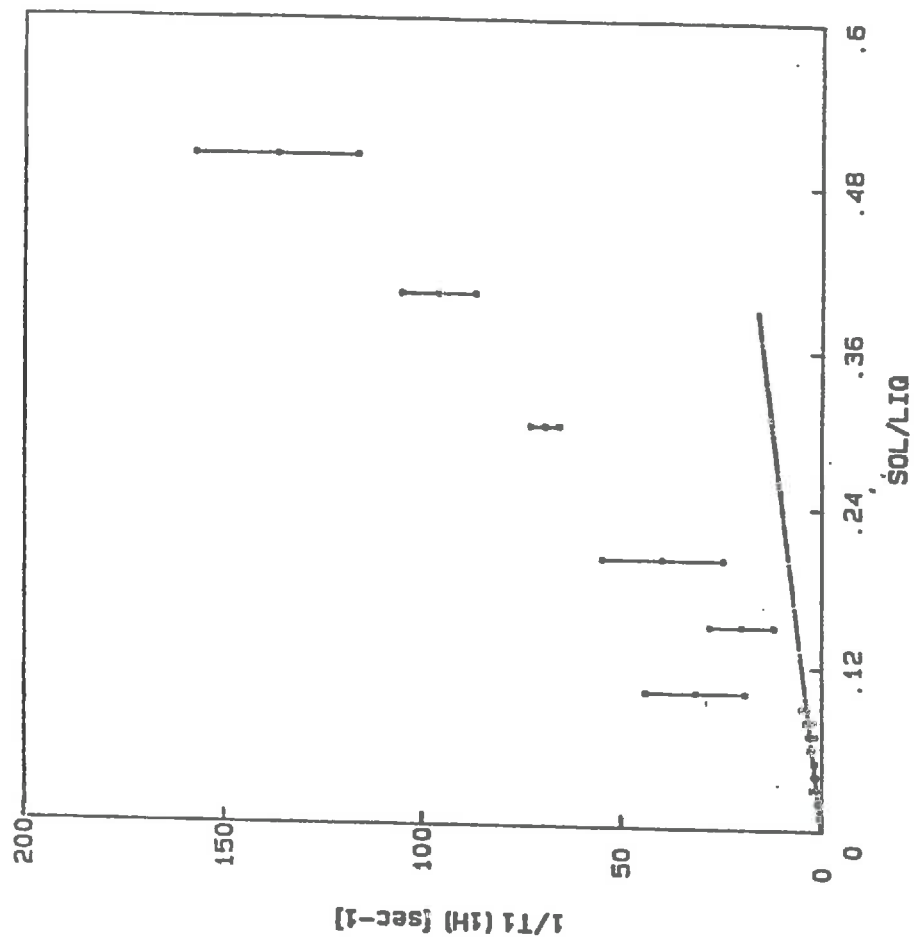
Montmorillonite-L1

Pente = 252.0932 Ord a l'origine = -.7169807

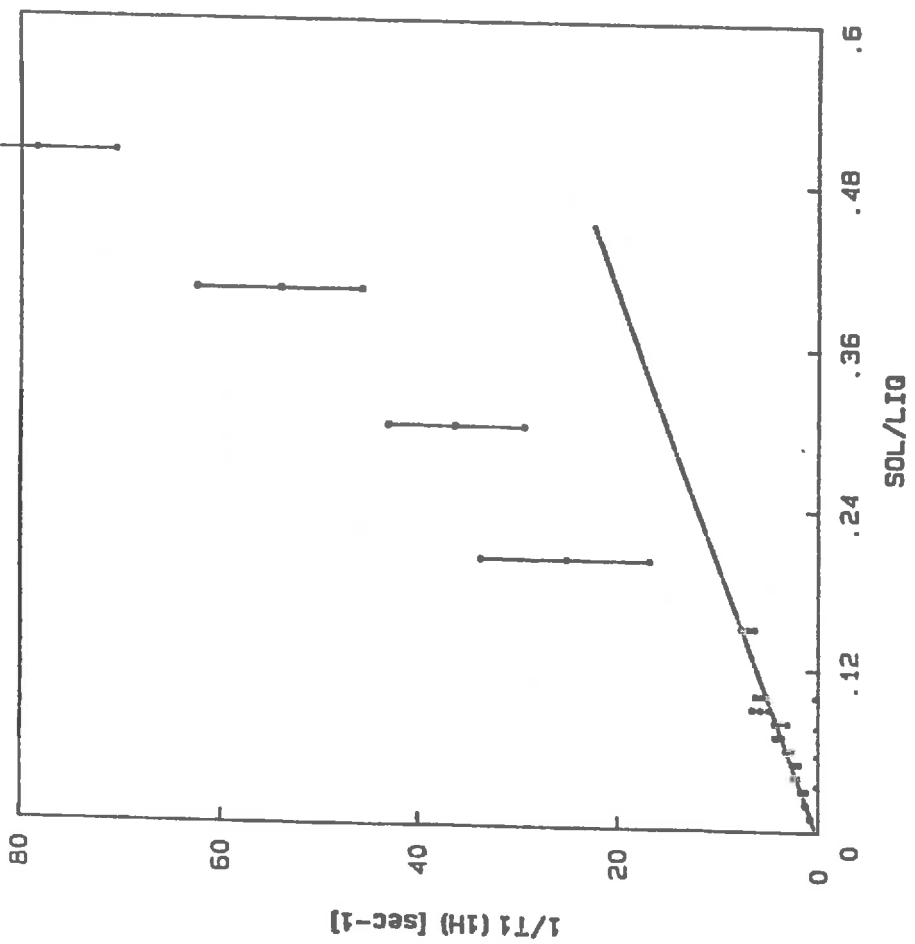
Coefficient de correlation = .9971876



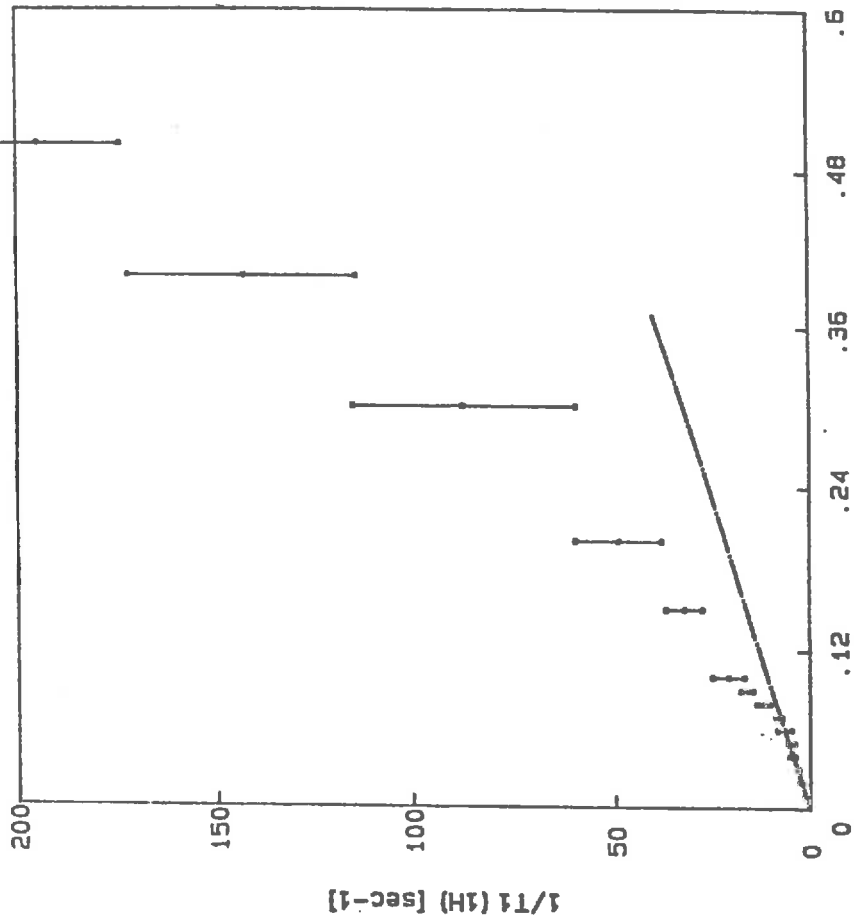
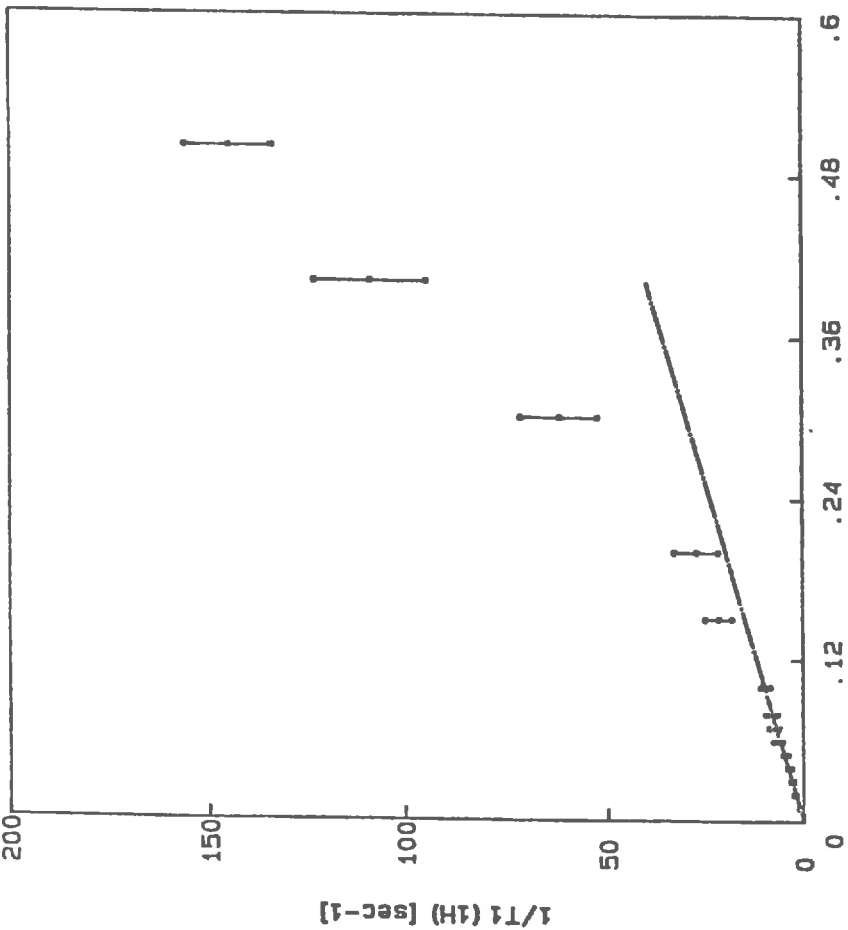


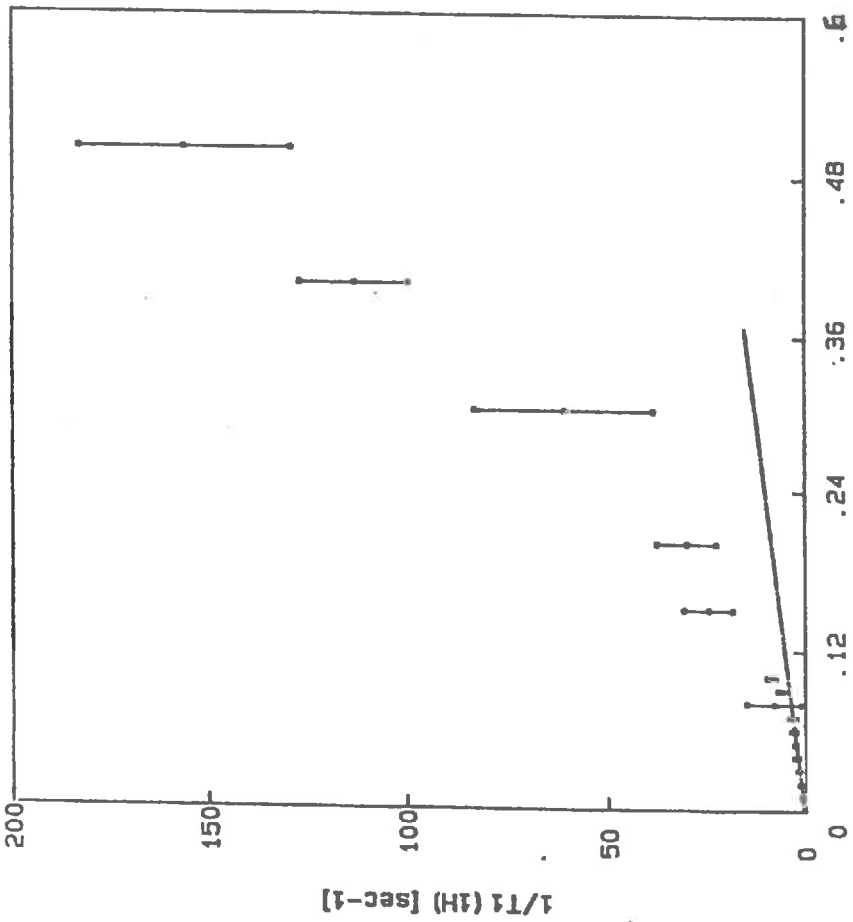
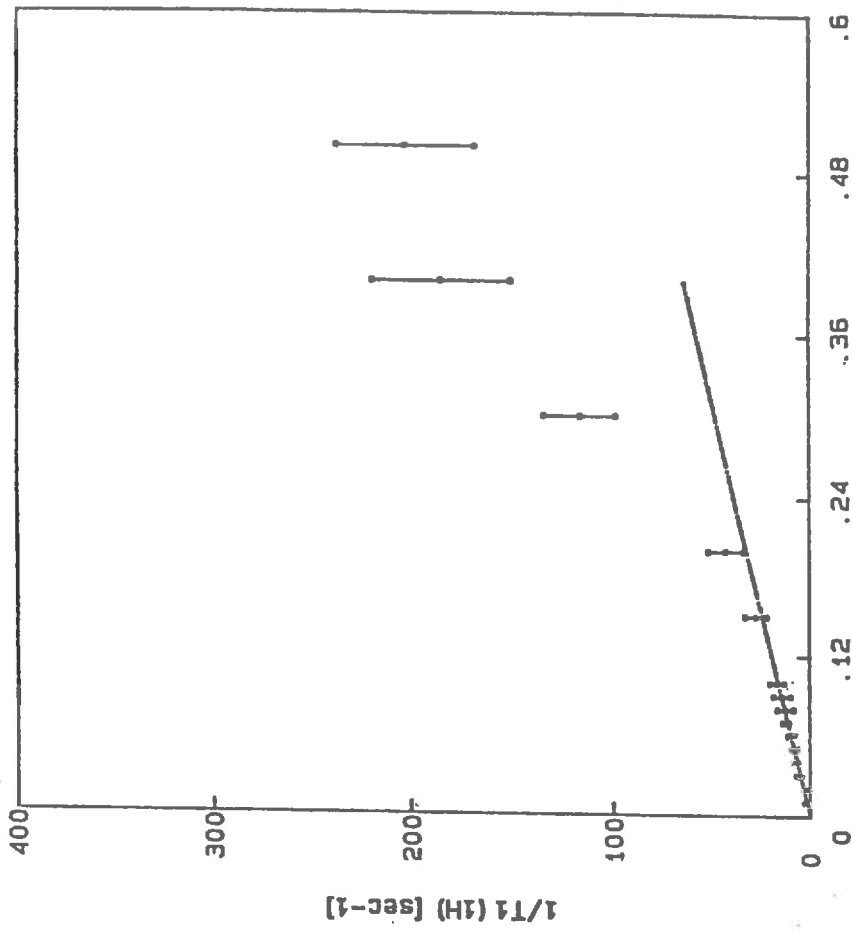


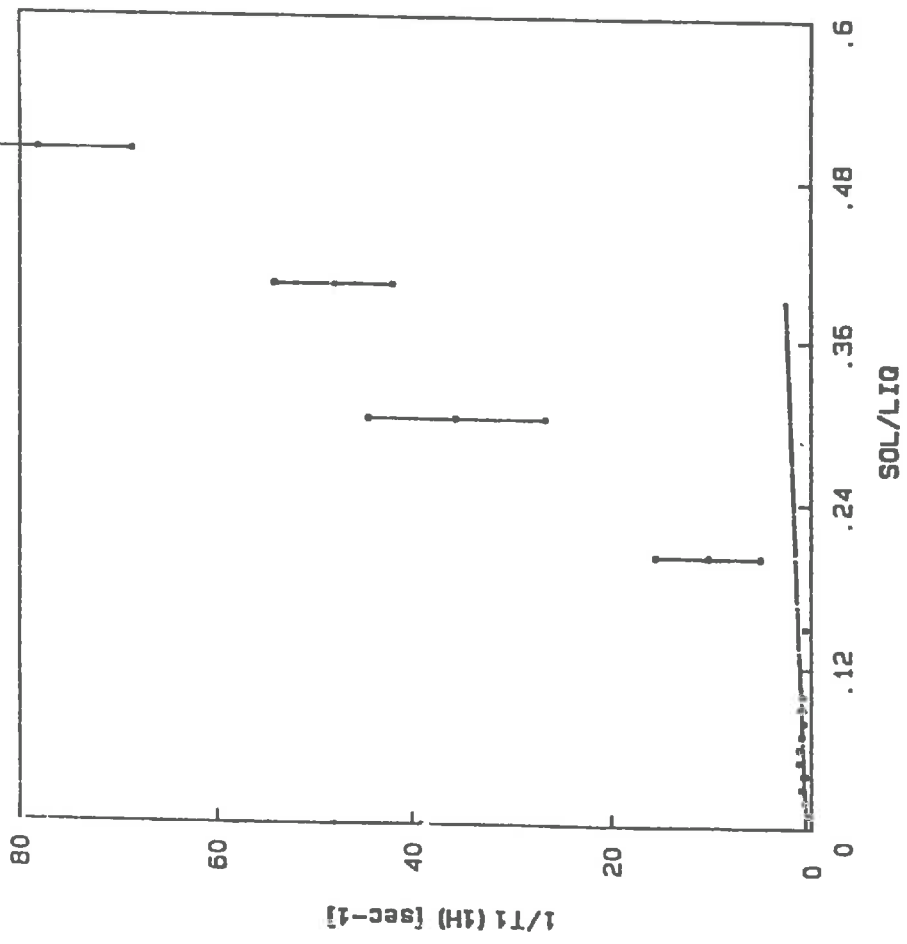
Pente = 40.62862 Ord a l'origine = .246484
Coefficient de correlation = .9584299



Pente = 49.10251 Ord a l'origine = .3003284
Coefficient de correlation = .9712104



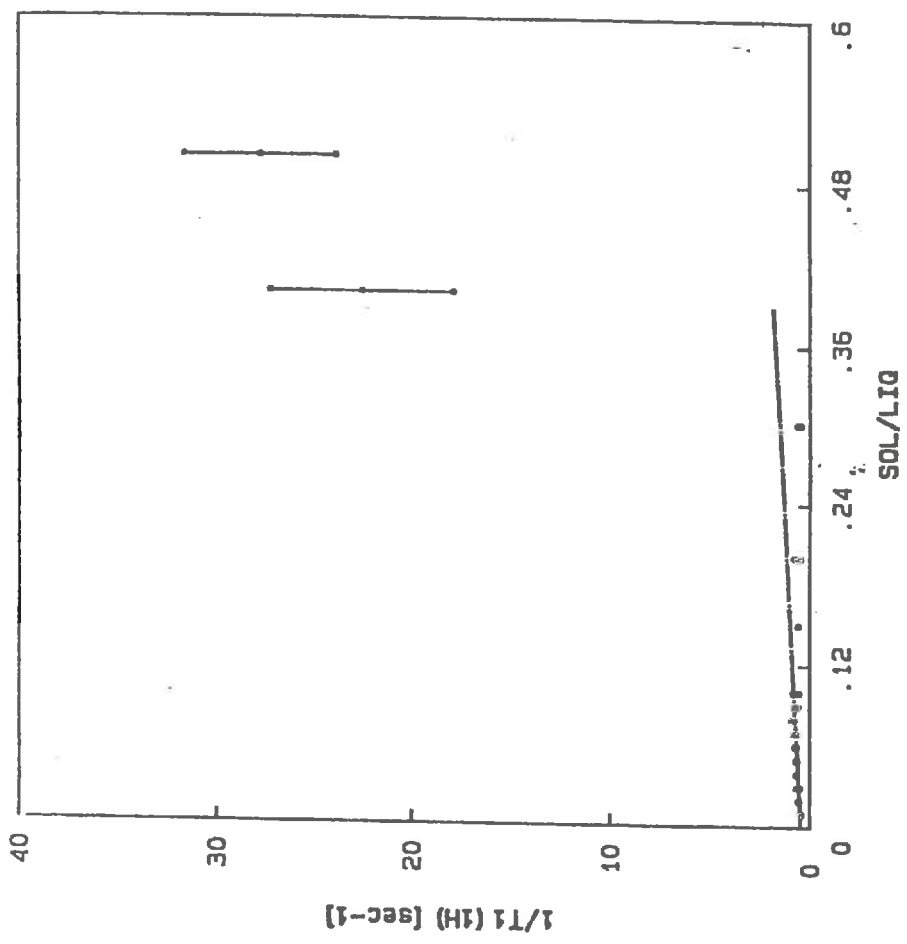




Pente = 5.069526

Ord a l'origine = .6192176

Coefficient de correlation = .54027



Pente = 3.525819

Ord a l'origine = .4821958

Coefficient de correlation = .8745012

XV - DISCUSSION GENERALE (2)

Le point essentiel qu'il convient de souligner dans le cadre de notre objectif (qui était, rappelons-le, de détecter les prémices de la texture des agrégats "secs", au sein des suspensions et pâtes) est le *parallélisme, approximatif mais indubitable, entre la dimension fractale de surface ou de porosité accessible des grains "secs" et les diverses propriétés que nous avons examinées, qui concernent toutes le milieu mou* : rayon hydraulique, perte en eau, fissuration de retrait, viscosité plastique, seuil plastique de Bingham, surface externe accessible à l'eau.

Parmi ces propriétés, seule la surface externe accessible à l'eau est une caractéristique microtexturale directe des agrégats (ou tactoïdes) présents dans les suspensions. Les autres ne font que refléter plus ou moins directement cette microtexture. Le rayon hydraulique est une taille de pore équivalente, qui intègre la taille réelle des pores et leur tortuosité. La perte en eau est liée à la porosité totale dans des pores dont la taille est supérieure à une taille critique donnée par l'équation de Laplace. Son complément, la rétention en eau, comporte deux composantes : la microporosité interlamellaire, et la porosité "extralamellaire". En ce qui concerne cette dernière, ce n'est pas tellement la taille des pores à laquelle on accède (si la loi de Laplace est vérifiée, cette taille est la même, quelle que soit l'argile, sous une contrainte donnée) que le nombre de pores. La viscosité plastique est reliée à une fraction volumique effective, qui intègre la tendance des agrégats solides à occuper l'espace et à "inclure" du liquide. Le seuil plastique est relié à la même propriété, mais nous renseigne également sur la manière dont les agrégats "effectifs" entrent en collision et interagissent. Enfin, la fissuration de retrait, qui est sans doute la propriété la plus complexe, intègre à la fois un seuil de rupture et une géométrie de propagation, reliée au degré d'orientation du système (sur ce plan, elle se rapproche de la perméabilité).

Il est clair que si les dimensions fractales sont des éléments importants dans la détermination des divers paramètres qui viennent d'être évoqués (taille de pore, nombre de pores, tortuosité ou degré d'anisotropie, volume effectif), ce ne sont pas des paramètres suffisants. Le calcul nécessite, à chaque fois, une ou même deux longueurs caractéristiques : une limite inférieure et une limite supérieure. Si la limite inférieure est sans doute l'unité morphologique primaire, à savoir le feuillet, la limite supérieure est plus difficile à estimer. Dans les systèmes dilués, dans lesquels on peut considérer que la matière est distribuée sous forme d'agrégats disjoints, la limite supérieure est simplement la taille moyenne des agrégats. Le problème se complique lorsque le système se concentre et qu'il apparaît une connectivité du réseau solide à plus grande échelle. On entre alors dans les problèmes de percolation et de distribution de taille d'amas au voisinage du seuil et au delà.

Un tel calcul dépasse le cadre de cette thèse. Nous nous bornerons à

constater que le parallélisme observé entre D_s et D_p et les divers paramètres suggère que la variation des longueurs caractéristiques ne modifie pas de fond en comble l'échelle des dimensions fractales. En fait, on peut même concevoir que la dimension caractéristique supérieure soit directement liée à la dimension fractale des agrégats.

Dans ce cadre, le taux de délamination est peut être un paramètre plus directement utilisable que la dimension fractale. Les travaux récents de FRIPIAT et SETTON sur les relations entre énergie de cohésion et délamination dans les pâtes de montmorillonite et de kaolinite tendent à le montrer.

Soulignons, pour terminer, que les corrélations entre D_s et D_p et les propriétés de suspensions impliquent des corrélations entre ces propriétés. La Figure XV-1 montre, par exemple, la corrélation entre la surface externe accessible à l'eau et la viscosité plastique. Le lien entre les deux propriétés apparaît évident, mais la relation n'est pas simple.

Dans le même ordre d'idée, il est intéressant de constater que ces corrélations peuvent conduire à des conclusions inattendues. Par exemple, la comparaison des surfaces accessibles à l'azote mesurées sur de gros grains (Chapitre VIII) avec la viscosité plastique (Chapitre XIII) montre que les montmorillonites les plus viscosifiantes sont celles qui auront les surfaces à l'azote *les plus faibles*, pour une taille de grain donnée. De telles relations, logiques dans le cadre d'une description fractale, peuvent paraître surprenantes si l'on sort de ce cadre.

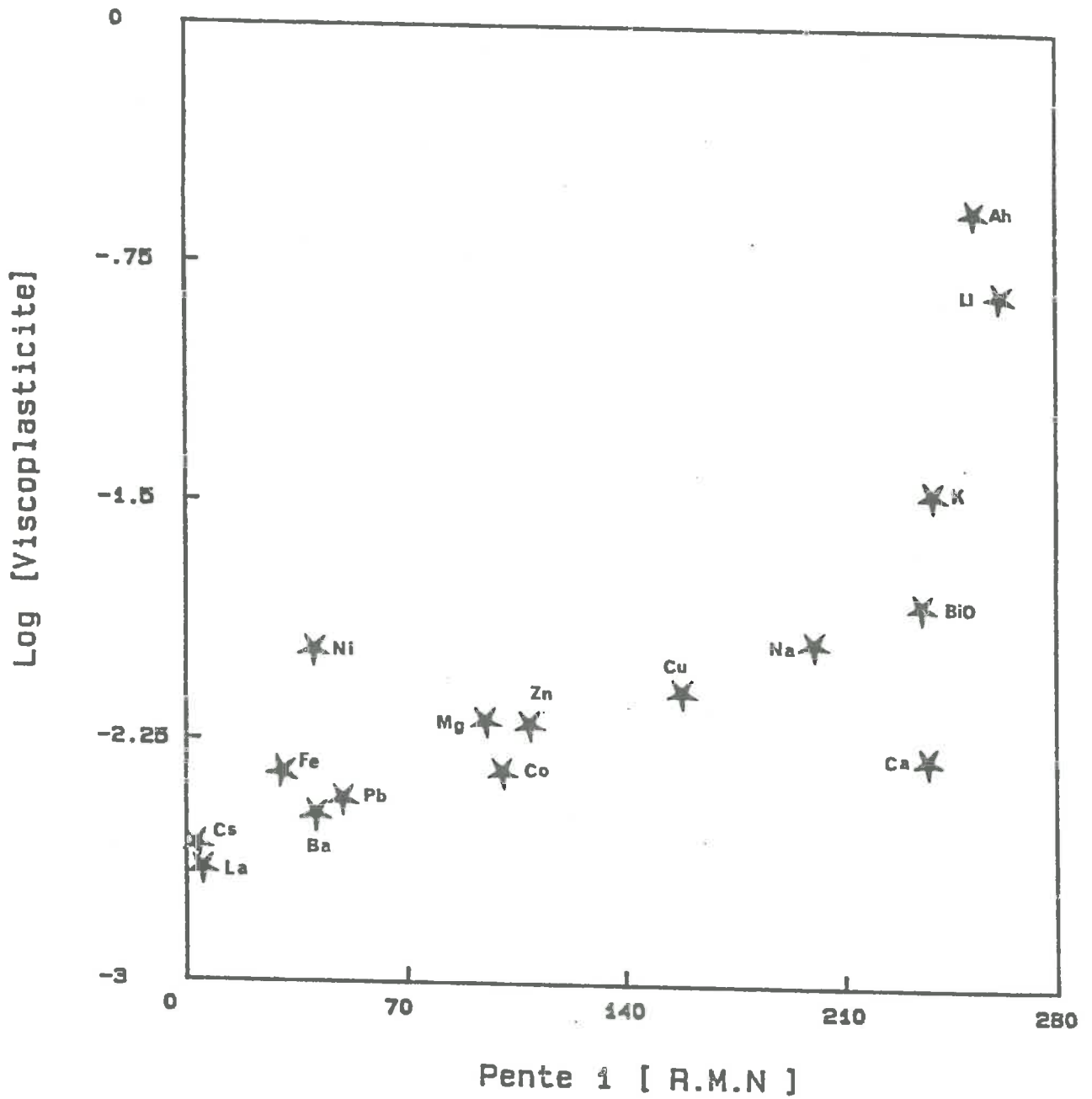


Fig XV-1 : Logarithme de la Viscosite Plastique en fonction de la Pente 1 .

XVI - CONCLUSION GENERALE

L'analyse fractale à laquelle nous nous sommes livrés sur des agrégats de montmorillonite nous a révélé l'aspect auto-similaire de la porosité et de la surface de ces agrégats. Ceci nous a conduit à une description de la (micro)texture de la plupart des montmorillonites échangées - et en tout cas des montmorillonites -Na, -K, -Mg et -Ca, qui sont les plus importantes dans les sols et sédiments - sur la base des concepts de délamination et de connectivité. Ceci s'oppose à une description classique basée sur la notion d'empilement, qui reste cependant valable pour certaines montmorillonites dans lesquelles les forces d'organisation à courte échelle sont fortes, comme les argiles -Fe, -La, -Cs et celles échangées par des ammonium quaternaires. Les montmorillonites -Al font probablement partie du même groupe et, compte tenu de leur importance agronomique, il serait intéressant de savoir si les montmorillonites -NH₄⁺ font partie de la même famille.

La description que nous avons proposée n'est pas totalement nouvelle. Elle est dans le droit fil des études de TESSIER, PONS et BEN RHAÏEM, mais apporte, nous semble-t-il, un cadre unificateur simplifié. La dimension fractale n'est pas un paramètre magique. C'est un nombre, et comme à tous les nombres, il serait illusoire de lui attribuer toutes les vertus et de considérer qu'il contient toute l'information (micro)texturale du système. Au delà sa valeur numérique, il a cependant le mérite, par le fait même qu'on puisse l'associer à un système, de nous dire que ce système possède une règle d'organisation interne qui se manifeste, identique à elle-même, sur de nombreuses échelles de longueur.

Les mesures - très partielles - que nous avons faites sur les suspensions aqueuses nous ont montré que les caractéristiques d'auto-similitude des agrégats "secs" ne font que refléter des différences qui existent déjà au niveau des tactoïdes. La chaîne est donc complète, depuis l'échelle la plus locale jusqu'à l'échelle macroscopique en passant par l'échelle colloïdale. il reste à la rendre quantitative. Non seulement pour notre satisfaction intellectuelle, mais également pour lui donner le pouvoir prédictif indispensable dans les applications. Celles-ci s'accomodent mal en effet de la dispersion importante qui accompagne la plupart des corrélations que nous avons mises en évidence.

Les progrès fondamentaux qui nous semblent nécessaires pour avancer plus avant concernent les échelles locales et semi-locales. il s'agit :

- de traduire, en termes de probabilité de collage liée à un taux de délamination précis, l'environnement local des cations.
- d'évaluer les propriétés élastiques des feuilletts, et des ensembles de feuilletts, en fonction du taux de délamination.

BIBLIOGRAPHIE.

- AVNIR.D and FARIN.D.(1983).Chemistry in noninteger dimensions between two and three.II.Fractal surfaces of adsorbents. J.Chem.Phys.,79(7),P.3566-3571.
- AVNIR.D,FARIN.D and PFEIFER.P.(1985).Surface geometric irregularity of particulate materials:The fractal approach. J.Coll.Interf.Sci.,103,P.112-123.
- AURIAN-BLAJENI.B and Al.(1987).Computer simulation of Dissolution-Precipitation process.J.Phy.Chem,91 N°3,P.600-605.
- AYLMORE.L.A.G and QUIRK.J.P.(1971).Domains and quasicrystalline regions in clays systems.Soil.Sc.Soc.Amer. Proc.,35,P.652-654.
- AYSCOUGH.P.B.().Electron spin resonance in chemistry. PhD,Departement of physical chemistry;University of Leeds;P.1-28.
- BEN HADJ AMARA.A.(1984).Caractéristiques structurales des smectites en fonction des relations d'ordre-desordre dans la distribution des charges electriques. Thèse Sci.,Université d'Orleans;P.1-12.
- BEN OHOUD.M,OBRECHT.F,GATINEAU.L,LEVITZ.P,VAN DAMME.H.(1988). Surface area,mass fractal dimension and apparent density of powders.J.Coll.Interf.Sci.(sous presse).
- BEN RAHIEM.H.(1983).Etude du comportement hydrique des montmorillonites calciques et sodiques par analyse des RX aux petits angles.Mise en evidence de la transition solide-hydraté -gel.Thèse Univ.Orleans,136p.
- BEN RHAJEM.H,TESSIER.D et PONS.CH.H.(1986).Comportement hydrique et evolution structurale et texturale des Montmorillonites au cours d'un cycle de dissication-humectation.I:cas des Montmorillonites-Ca. Clay Miner.,21, P.9-29.
- BEN RHAJEM.H,PONS.CH.H and TESSIER.D.(1987).Factors affecting the microstructure of smectites.Role of cation and history of applied stresses.The clay Minerals Society,Bloomington,Indiana P.292-297.
- BHAMBHANI.M.R and Al.(1972).Analysis of nitrogen adsorption isotherms on porous and non porous silicas by the BET and alpha.s methods.J.Coll.Interf.Sci,38,P.109-117.
- BLACKMORE.A.V and MILLER.R.D.(1961).Tactoid size and osmotic swelling in calcium montmorillonite.Soil.Sci.Soc,P.169-173.
- BROEKHOFF.J.C.P and LINSSEN.B.G.(1970).Studies on pore systems in adsorbents and catalysts. In physical and chemical aspects of adsorbents and catalysts.P2-62.

- BRUAND.A et TESSIER.D.(1987).Etude de l'organisation d'un materiau argileux en microscopie:Modifications intervenant lors de la deshydratation.Micromorphologie des sols.P.31-35.
- BRUNAUER and Al.(1937).J.Amerc.Chem.Soc, 60,P.309
- BRUNAUER and Al.(1940).J.Amerc.Chem.Soc, 62,P.1723.
- BRUNAUER.S,MIKHAIL.R.SH and BODOR.E.E.(1967).Pore structure analysis without a pore shape model. J.Coll.Interf.Sci, 24,P.541-563.
- CAILLERE.S,HENIN.S,RAUTUREAU.M(1982).Mineralogie des Argiles. Edité par 'Actualités Scientifiques et Agronomiques de l'INRA'.T 1&2
- CHAUSSIDON.J.(1970).Stretching frequencies of structural hydroyls of hectorite and k-depleted phlogopite as influenced by interlayer cation and hydratation.Clays and Clays Min.,18, P.139-149.
- CONWAY.P (1959).Effects of interparticle condensation on heats of adsorption and isotherms of powder samples. J.Coll.Interf.Sci, 63,P.1076-1079.
- CONWAY.P (1957).Computation of pore sizes from physical adsorption data.J.Phys.Chim, 57,P-149-152.
- COUARRAZE.G,GROSSIOD.J.L (1983).Initiation à la rheologie. Techniques & Documentations;Lavoisier (Paris).
- CRANSTON R.W and INKLEY.F.A. (1957).The determination of pore structures from nitrogen;adsorption isotherms . Adv.Catalyst. P.143-154.
- CUTTING.P.A,(1970).Vacuum microbalance technique.Plenum Press (New York), 7,P.71.
- De BOER J.H (1958).The structure and properties of porous materials.Eds D.H.Everett and F.S.Stone(Butterworths,LONDON).P 68-98.
- De BOER.J.H.,LINSEN.B.G. and OSINGA.J.(1965).J.Catalysis, 4, P.643.
- DROUIN J.M,CHOPIN.T,NORTIER.P,VAN DAMME.H (1988).Rheology and structure of peptized bohemite pastes.J.Coll.Interf.Sci.(sous presse).
- DUBININ.M.M and ASTAKHOV.V.A.(1971).Adv.Chem.Ser N°102,P.69.
- FIRTH A.B.(1976).Flow properties of coagulated colloidal suspensions. J.Coll.Interf.Sci.,P.257-265.
- FOREST.S.R and WITTEN.Jr.T.A.(1979).Letter to Editor: Long-range correlations in smoke particle aggregates.J.Phys A:Math. Gen,12(5),P.109-117.

-FRIPIAT et Coll (1982). Comportement microdynamique et thermodynamique de l'eau dans les suspensions argileuses. Symposium: Adsorption the gaz-solid and liquid-solid interface P.449-477.

-FRIPIAT.J.J, CHAUSSIDON.J, JELLI.A. (1971). Chimie-physique de surface: Applications aux oxydes et aux silicates. Edts Masson et Cie.

-FRIPIAT.J.J; SETTON.R. (1987). Cohesion energy in anisotropic particles aqueous slurries. J.App.Phys, 61(5), P.1811-1815

-FROUIN.L. (1987). Etude experimentale des interactions surfaces minerales-Bitume, cas particulier des argiles. Thèse de docteur-ingenieur à l'E.N.P.C (Paris).

-GREEN.J.M, MACKENZIE.K.J.D and SHARP.J.H. (1970). Clays and Clays Minerals, 18, P.339-346.

-GRIM.R.E. (1953). Clay mineralogy. Edited by International series in the earth Sci. P.27-87, 126-168.

-GOODWIN.J.W. (). Some uses of rheology in colloid sciences. In Colloidal Dispersions (Edited by GOODWIN.J.W.) P.165-195.

-GREGG.S.J, SING.K.S.W. (1982). Adsorption, surface and Porosity. Edited by Academic Press, Inc.

-HANNA.K.M, ODLER.I, BRUNAUER.S, HAGYMASSY.J and BODOR.E.E. (1973) Pore structure analysis by oxygen adsorption. I: t-curves and methods of analysis. J.Coll.Interf.Sci, P.27-37.

-HOLLABAUGH.C.M and CHESIICK.J.J. (1961). J.Phys.Chem, 65, P.309.

-HUNTER.R.J, FRAYNE.J. (1980). Flow behavior of coagulated colloidal sols. J.Coll.Interf.Sci, P.107-115.

-HUNTER.R.J and NICOL.S.K. (1968). The dependence of plastic flow behavior of clay suspension on surface properties. J.Coll. Interf.Sci, 28, P.251-259.

-JULLIEN.R, KOLB.M and BOTET.R. (1984). Diffusion limited aggregation with directed and anisotropic diffusion. J.Phys, 45, P.395-399.

-JULLIEN.R, BOTTET.R, KOLB.M. (1985). Les agrégats. La Recherche n°171.

-KRAEHENBEL.F and Al. (1987). Study of the water-Bentonite system by vapour Adsorption, immersion Calorimetry and X-rays techniques. I: micropore volumes and internal surface areas, following Dubinin's theory. J.Clay.Min, 22, P.1-9.

-KEHRES.A. (1983). Isothermes de deshydratation des argiles. Energies d'hydratation. Diagrammes de pores. Surfaces internes et externes. Thèse 3eme Cycle à l'U.P.S (Toulouse).

- KOLB.M, BOTET.R and JULLIEN.R.(1983).Scaling of kinetically growing clusters.Physical Review Letters,15(13),P.1123-1126.
- KOLB.M.(1987).Material Research Society,Fall Meetig,Boston, Extended abstracts.
- LETELLIER.M.(1988).Etude du comportement microdynamique de l'eau dans les suspensions et gels d'argiles par R.M.N.Méthode de détermination d'aires de surfaces et application à la prise des ciments.Thèse D'Université d'Orleans.
- LIETARD.O.(1977).Contribution à l'étude des propriétés physicochimiques,cristallographiques et morphologiques des Kaolins.Thèse d'Etat à l'INPL (Nancy).P.40-46;176-196.
- LIPPENS.B.C and De BOER.J.H (1965).Studies on pore systems in catalysts.V:The t-method.J.Catalysis,4,P.319-323.
- LIPPENS.B.C,LINSEN.B.G and De BOER.J.H.(1964).Studies on pore systems in catalysts.I:The adsorption of nitrogen,apparatus and calculation.J.Catalysis,3,P.3-37.
- MAMY.J.(1968).Recherches sur l'hydratation de la Montmorillonite:Propriétés diélectriques et structure du film d'eau. Thèse à l'Université de Paris.
- MANDELBROT.B.(1975).Les objets fractals,forme,hasard et dimension.Flammariion.
- MANDELBORT.B.(1982).The Fractal geometry of nature,Freeman, New york.
- MEAKIN.P.(1983).Diffusion controlled flocculation:The effects of attractive and repulsive interaction.J.Chem.Phys,79(5), P.2426-2429.
- MEAKIN.P.(1983).The void-sutherland and Eden models of cluster-cluster formation.J.Coll.Interf.Sci.,96(2),P.415-424.
- MEAKIN.P.(1984).Diffusion limited aggregation in three dimensions :Results from a new cluster-cluster aggregation model.J.Coll.Interf.Sci.,102,P.491-504.
- MEAKIN.P.(1984).Computer simulation of cluster-cluster aggregation using linear trajectoires.Results from three dimensional simulations and a comparaison with agregats formed using Brownian trajectoires.J.Coll.Interf.Sci,102, P.505-512.
- MERING.J.(1946).On the hydratation of Montmorillonite.Trans. Fard.Soc.,42B,P.205-219.
- MERING.J.(1949).Les reactions de la Montmorillonite.Bull.Soc. Chim de France,1er Trim,n°2234,P.189-194.

-MERING.J.(1951).Reactions de la Montmorillonite.Extraits du memorial des services chimiques.T36.

-MERING.J et OBERLIN.A.(1971).The smectites.In"electron - optical investigation of clays".Gard.J.A.Ed.,Miner.Soc.,London ,P.193-229.

-MESSAD-CHALLAL.D.(1986).Production photocatalytique de combustibles à partir d'eau,de dioxyde ou de monoxyde de carbone,en surface de minéraux Argileux.Thèse d'Etat à l'université d'Orleans.P.2-14.

-MISFUD.A,RAUTUREAU.M et FORNES.V.(1987).Etude de l'eau dans la Palyogorskite à l'aide des analyses thermiques.Clay.Min,13, P.367-374.

-MUSKAT.M.(1937).Flow of homogeneous fluids.PhD (Edited by IHRDC Publications).P.55-120.

-NORTON.F.H.(1974).Elements of ceramics.7:Particulate solids and water.Second Edition.

-PEZERAT.H et MERING.J.(1967).Recherche sur la position des cations échangeables et l'eau dans les Montmorillonites.C.R .Acad.Sci,Paris,256,P.529-532.

-PFEIFER.P and AVENIR.D.(1983).Chemistry in nonintrogen between two and three.I.Fractal theory of heterogeneous surfaces.J.Chem.Phys,79(7),P.3558-3565.

-PFEIFER.P,AVNIR.D and FARIN.D.(1983).Ideally irregular surfaces of dimension greater than two,in theory and practice. Surface Sci.,126,P.569-572.

-PLEE.D.(1984).Synthèse et caractérisation des composés d'insertion de smectites.Thèse Docteur-ingénieur à l'Université d'Orleans.P.4-14,59-60.

-PONS.CH et Coll.(1981).Utilisation du rayonnement synchroton en diffusion aux petits angles pour l'étude des Smectites. I:Etude du système eau-Montmorillonite-Na en fonction de la température.Clays Miner,16,P.23-42.

-PONS.CH et Coll.(1982).Utilisation du rayonnement synchroton en diffusion aux petits angles pour l'étude des smectites. II:Etude des différents systèmes Eau-Smectites en fonction de la température.Clays Miner.,17,P.327-338.

-RICHTER;R,SANDER.L.M and CHENG.Z.(1984).Computer simulations of soot aggregation.J.Coll.Interf.Sci.,100,P.203-209.

-SCHREUDER.F.W.A.M,VAN DIEMEN.A.J.G and STEIN.H.N.(1986). Viscoelastic proprieties of concentrated suspensions.J.Coll. Interf.Sci.P.53-43.

-STUL.M.S and VAN LEEMPOT.L.(1982).The texture of Montmorillonites as influenced by the exchangeable inorganic cation and the drying method.II:a comparative Porosity study. Surface Technologie,16,P.101-112.

-SHULL.C.G.(1948).The determination of size distribution from Gaz adsorption data.J.Amer.Chem,70,P.1405-1410.

-SUQUET.H.(1978).Propriétés de gonflement et structure de la saponite,comparaison avec la vermiculite.Thèse Sci.,Univ P et M Curie,Paris VI,281p.

-TESSIER.D.(1975).Recherches expérimentales sur l'organisation des particules dans les argiles.Thèse Ing.C.N.A.M.Paris,230p.

-TESSIER.D et QUIRK.J.P.(1979).Sur l'apport de la microscopie électronique dans la connaissance du gonflement des matériaux argileux.C.R.Acd.Sci,Paris,t-288,serie D,P.1375-1378.

-TESSIER.D.(1984).Etude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux.Hydratation,gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la rhémuctation.Thèse d'Etat à l'Université de Paris VII.

-TESSIER.D. and PEDRO.G.(1987).Mineralogical characterization of 2:1 clays in soils:Importance of the clay Texture.The clay Minerals Society,Bloomington,Indiana,P.78-84.

-TESSIER.D.(1987).Validité des techniques de deshydratation pour l'étude de la micro-organisation des sols.Apport des matériaux argileux purs.Micromorphologie des sols,P.23-29.

-VAN DAMME et Coll.(1986).Monolayer adsorption on fractal surfaces:A simple two-dimensional simulation.J.Chem.Phys,85,P.617-625.

-VAN DAMME et Coll.(1987).Contraintes structurales sur la réactivité dans les argiles et les solides très divisés.J.Chimie-physique,84(9),P.1075-1082.

-VAN DAMME et Coll (1988).On the determination of the fractal dimension of "Powders by Granulometric Analysis".J.Coll.Interf. Sci,122,P.1-8.

-VAN OLPHEN.H.(1963).An introduction to clay colloidal chemistry.Inter.Sci,New York.

-WITTEN.T.A and SANDER.L.M(1981).Diffusion-Limited Aggregation a kinetic critical phenomenon.Physical Review Letters ,47,P.1400-1403.

ANNEXES:

ADSORPTION PHYSIQUE ET CALCUL DE MICROPOROSITE

I-INTRODUCTION:

1-Historique:

De SAUSSURE (1814) et MITSCHRLICH (1843) (KEHRES, 1983) ont été les premiers à donner une explication du phénomène de sorption de gaz mettant en jeu la surface exposée et la taille des pores de l'adsorbant. Le terme "Adsorption" a été introduit par KAYSER en 1881 (GREGG et Al, 1982) pour co-noter la condensation des gaz sur les surfaces libres et pour le distinguer de l'absorption gazeuse où les molécules de gaz pénètrent le solide adsorbant. En 1909, FREUNDLICH proposa une formule empirique liant le volume adsorbé à la pression. Enfin, en 1918 LANGMUIR (D'après KEHRES, 1983) proposa la première théorie cohérente de l'adsorption des gaz sur les surfaces solides.

2-Isotherme d'Adsorption:

Quand un solide est exposé, dans un espace clos à un gaz, à une pression définie, il va adsorber ce gaz et le processus qui l'accompagne est une augmentation du poids de solide et une diminution de pression de gaz. Après un temps donné, la pression devient constante à la valeur de pression p . La quantité de gaz ainsi adsorbée peut-être calculée de la diminution de pression par application des lois des gaz ou déterminée directement de l'augmentation du poids de solide.

D'après la théorie de LANGMUIR, les forces existantes entre le solide et le gaz sont de type de VAN DER WALLS. La quantité de gaz adsorbé par un solide est proportionnelle à la masse m et dépend aussi de la température, de la pression de vapeur p et la nature du gaz et

du solide. Si n est la quantité de gaz adsorbée, on peut l'exprimer en moles/g de solide:

$$n=f(p, T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (\text{I-1})$$

Pour un gaz donné, adsorbé sur un solide particulier, maintenu à température fixe, l'équation (I-1) se simplifie à:

$$n=f(p) \quad (\text{I-2})$$

Si la température est au dessus de la température critique du gaz, la forme alternative serait:

$$n=f(p/p^*) \quad (\text{I-3})$$

p^* étant la tension de vapeur de gaz liquifié. La quantité de gaz peut être, bien sûr, exprimée d'autres manières, notamment par la masse de gaz (en mg) ou le volume de gaz (cm^3).

La majorité des isothermes qui résultent de l'adsorption physique peuvent être conventionnellement groupées en cinq classes qui ont été proposées par BRUNAUER (1940). Les caractéristiques essentielles de ces classes sont indiquées dans la figure 1.

a-L'isotherme du type I est caractéristique des matériaux microporeux. Les micropores ont des rayons de quelques diamètres moléculaires. L'énergie d'interaction du solide avec une molécule gazeuse est accentuée; il en résulte une déformation de l'isotherme spécialement aux faibles pressions relatives quand la pression d'adsorption augmente; ce qui se traduit par un remplissage des micropores tout au début de l'isotherme.

b-l'isotherme de type II est typique des solides non poreux.

c-L'isotherme de la classe III est caractéristique des corps non poreux ou macroporeux.

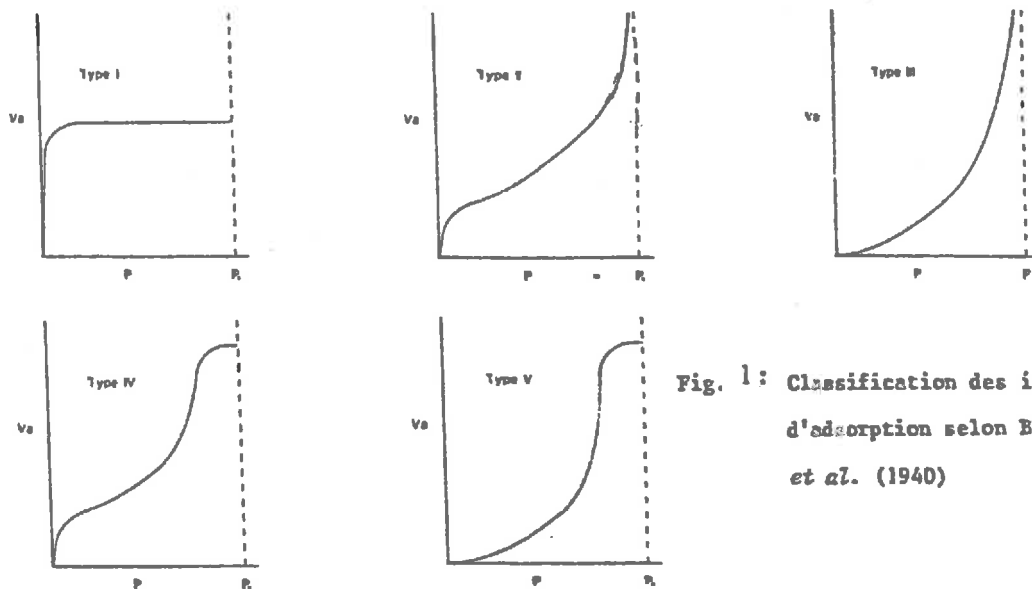


Fig. 1 : Classification des isothermes d'adsorption selon BRUNAUER et al. (1940)

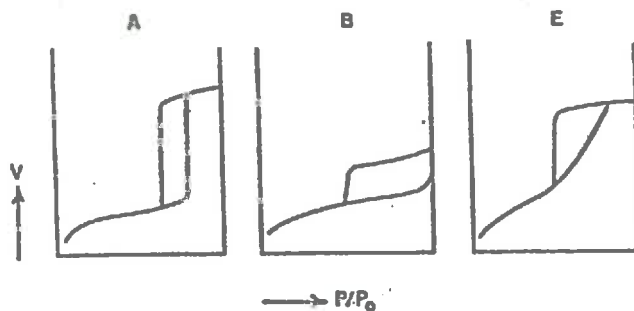


Fig 2 : Différents types de boucles d'hysteresis rencontrés dans l'isotherme de type IV.

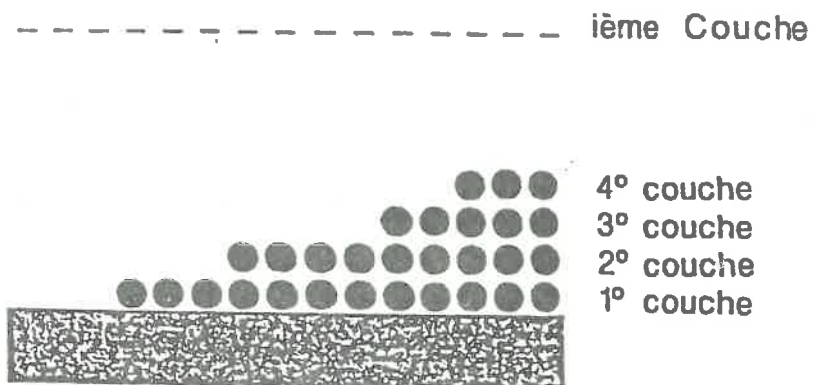


Fig. 7 - Couches d'adsorption d'après la théorie B.E.T.

d-L'isotherme du type IV est typique des matériaux mésoporeux. La branche d'adsorption est identique à celle du type II. Le trait caractéristique de cette isotherme est la boucle d'hystérésis. Sa forme exacte varie d'une adsorption à une autre. DE BOER (1958) avançait une classification des différentes boucles d'hystérésis (voir figure 2). L'expérience a montré que les types C et D ne se produisent presque jamais. Chaque type de boucle est associé à un modèle poreux. Le type A peut être relié à un modèle de pores cylindriques ouverts aux deux bouts (COHEN 1938 fig 3) ou à un modèle de pores tabulaires avec des parties larges et des parties étroites (DE BOER fig 4). Le type B est caractéristique de la structure des pores en bouteille d'encre avec des corps très larges et des cols très étroits (fig 5) ou la structure poreuse en forme de fente (fig 6). Le type E est intermédiaire des deux types précédents. Enfin deux phénomènes physiques régissent ce type d'adsorption: La condensation Capillaire lors de l'adsorption et l'évaporation lors de la désorption. (BROEKHOFF et Al, 1970; GREGG et Al, 1982).

e-L'isotherme de type V est caractéristique des solides mésoporeux ou microporeux.

II-THEORIE DE B.E.T:

1-INTRODUCTION:

D'une isotherme du type II, il est possible de déduire la valeur de la monocouche (la couche de gaz recouvrant la totalité de la surface du matériau), qui, à son tour, peut-être employée pour calculer la Surface Spécifique du matériau. La monocouche est reliée à la surface spécifique, pour 1 g de solide, par la simple relation:

$$A = n_m \cdot a_m \cdot N \quad \text{(II-1)}$$

Où n_m est le nombre de moles d'adsorbant par g d'adsorbant; a_m est l'aire moyenne occupée par une molécule d'adsorbant dans la monocouche et N est le nombre d'Avogadro. Si

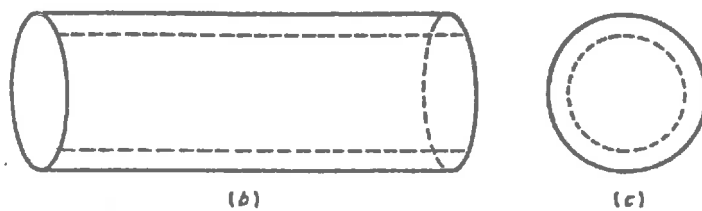


Fig 3: Pore cylindrique ouvert aux deux bouts

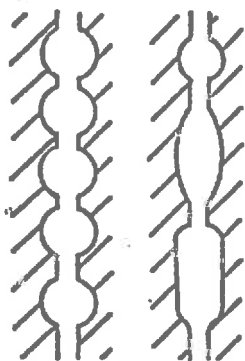


Fig 4: Pore tabulaire

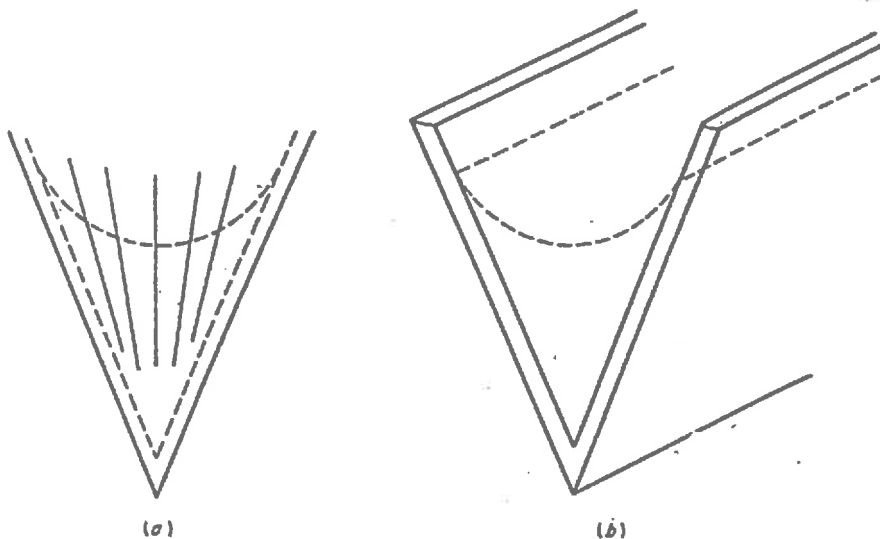


Fig 6: Pores en forme de Fente (formes variées)

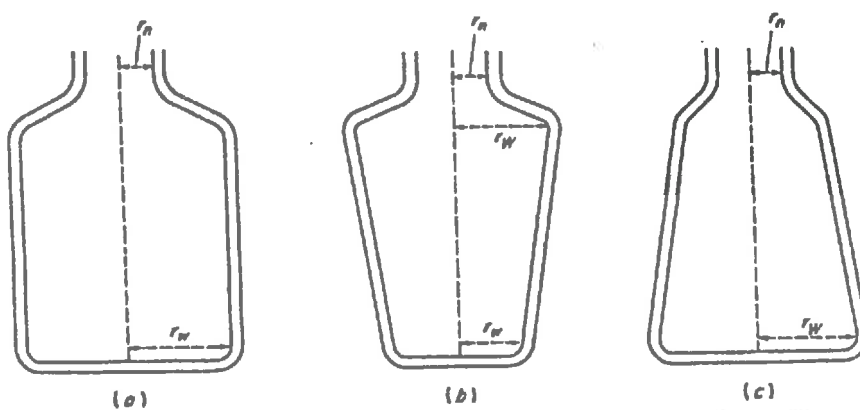


Fig 5: Pores en bouteille d'encre (différentes formes)

la monocouche est exprimée en volume gaz (V_m), et a_m en Å/par molécule, la relation (II-1) devient:

$$A = (V_m / 22414) \cdot a_m \cdot N \cdot 10^{-20} \quad (\text{II-2})$$

Pour obtenir la valeur de la monocouche de l'isotherme, il est nécessaire d'interpréter l'isotherme en termes quantitatifs. Un nombre de théories a été avancé pour ce propos. La mieux connue de celles-ci, et peut-être la plus utilisée, est celle de BRUNAUER, EMMETT et TELLER.

2-LE MODELE B.E.T:

Le traitement B.E.T est basé sur un modèle cinétique de processus d'adsorption avancé par LANGUIMIR, dans lequel la surface du solide a été considérée comme une série de sites d'adsorption. Un état d'équilibre dynamique était postulé dans lequel la vitesse, à laquelle les molécules arrivant de la phase gazeuse et se condensant sur les sites nus, est égale à la vitesse à laquelle les molécules s'évaporent des sites occupés.

Si la fraction des sites occupés est X_1 et la fraction des sites nus est X_0 ($X_1 + X_0 = 1$), alors la vitesse de condensation sur une aire unitaire de surface est $p \cdot a_1 \cdot k \cdot X_0$ où k est une constante donnée par la théorie cinétique des gaz et a_1 est le coefficient de condensation. L'évaporation d'une molécule adsorbée est essentiellement un processus activé dans lequel l'énergie d'activation peut-être exprimée par la chaleur d'adsorption q_1 . La vitesse d'évaporation est égale à $Z_m \cdot X_1 \cdot f_1 \cdot e^{-q_1/RT}$ où Z_m est le nombre de sites par unité de surface et f_1 est la fréquence d'oscillation de la molécule dans une direction normale à la surface. Ainsi, à l'équilibre:

$$a_1 \cdot k \cdot p \cdot X_0 = Z_m \cdot X_1 \cdot f_1 \cdot e^{-q_1/RT} \quad (\text{II-3})$$

Où

$$X_1 = (a_1 \cdot p \cdot k) / (a_1 \cdot k \cdot p + Z_m \cdot f_1 \cdot e^{-q_1/RT}) \quad (\text{II-4})$$

Si n est la quantité adsorbée sur un g d'adsorbant; alors $X_1 = n/n_m$, où n_m est la monocouche:

$$n/n_m = B.p/1+B.p \quad (II-5)$$

Où $B = (a_1.k/Zm.f_1).e^{-q_1/RT} \quad (II-6)$

L'équation (II-5) est l'équation de LANGUIMIR pour le cas où l'adsorption est confinée à une monocouche. En pratique, B est une constante empirique et ne peut être évaluée de l'équation (II-6). LANGUIMIR se rapportait à la possibilité que le mécanisme d'évaporation-condensation pouvait alors s'appliquer à la seconde et plusieurs couches moléculaires mais l'équation qu'il déduit de l'isotherme était complexe.

Par adoption du mécanisme de LANGUIMIR mais introduisant un nombre d'hypothèses simplifiées BRUNAUER EMMETT et TELLER (1938) ont étendu le mécanisme de LANGUIMIR à la deuxième couche nécessitant que la vitesse d'adsorption des molécules de la phase gazeuse sur les molécules déjà adsorbées en première couche, serait égale à la vitesse de l'évaporation de la seconde couche, c'est à dire:

$$a_2.k.p.X_1 = Zm.X_2.f_2.e^{-q_2/RT} \quad (II-7)$$

Et pour la i ème couche:

$$a_i.k.p.X_{i-1} = Zm.X_i.f_i.e^{-q_i/RT} \quad (II-8)$$

Le modèle implique qu'à n'importe quelle pression de vapeur de saturation, les fractions de surface couvertes avec 1, 2, ..., i molécules auront X_1, X_2, \dots, X_i sites; afin que l'épaisseur de la couche adsorbée ne sera pas entièrement constante. Sur l'aire de surface spécifique A , le nombre total de molécules adsorbées Z sera:

$$Z = A.Zm.(X_1 + 2.X_2 + \dots + i.X_i) \quad (II-9)$$

Ainsi que n , la quantité adsorbée en moles, sera donnée par:

$$n = (A \cdot Z_m / N) \cdot \sum (i \cdot X_i) \quad (\text{II-10})$$

En principe, chaque couche aura ses propres valeurs de a , q et f et en conséquence la sommation de l'équation (II-10) ne peut être effectuée à moins que des hypothèses simplifiées soient faites. BRUNAUER, EMMET et TELLER ont posé trois hypothèses (fig 7):

- Dans toutes les couches, sauf la première, la chaleur d'adsorption est égale à la chaleur molaire de condensation q_L .

- Dans toutes les couches, sauf dans la première, les conditions de condensation-évaporation sont identiques, ce qui implique:

$$f_2 = f_3 = \dots = f_i \quad \text{et} \quad a_2 = a_3 = \dots = a_i$$

- Quand $p = p^*$, le gaz se condense en un volume liquide sur la surface du solide.

Ceci n'est que le fil directeur de la théorie de B.E.T. Le détail de la démonstration de cette théorie ne fait pas l'objet de ce travail. On résume simplement les hypothèses admises et on donne la formule à laquelle aboutit cette théorie.

Les forces mises en jeu sont de type de VAN DER WALLS et il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées. Le nombre de couches adsorbées peut être infini et une i 'ème couche peut se former alors que les couches précédentes sont encore incomplètes. L'isotherme s'écrit sous la forme:

$$\frac{p}{V \cdot (p^* - p)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \quad (\text{II-11})$$

Où V est le volume de gaz adsorbé à p/p^* ; V_m est le volume de gaz nécessaire pour recouvrir la surface du solide d'une monocouche; p est la pression partielle; p^* est la tension de

vapeur de gaz liquifié. $C = e^{(q_1 - q_L)/RT}$ R=constante des gaz parfaits T=Temperature Absolue de l'expérience.

3-TRANSFORMEE LINEAIRE DE B.E.T:

Pour déduire la surface spécifique de l'équation (II-11), on porte $p/V \cdot (p^0 - p)$ en fonction de p/p^0 . Dans le cas théorique, on a une droite linéaire d'une pente $a = C - 1/V_m \cdot C$ et une ordonnée à l'origine $b = 1/V_m \cdot C$, mais dans le cas pratique, la courbe n'est linéaire que dans un intervalle de p/p^0 de ~ 0.05 à ~ 0.35 . On tire V_m et C et à partir de la relation (II-1), on aura la Surface Spécifique:

$$S_0 = V_m \cdot a_m \cdot N / 22414 \quad (\text{II-12})$$

Où a_m est l'aire occupée par une molécule d'adsorbant (dans le cas d'Azote, c'est $16,27 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$); $V_m/22414$ est le nombre de moles nécessaires pour recouvrir la surface de solide d'une monocouche; et N est le nombre d'Avogadro.

III-LE CONCEPT D'UNE ISOTHERME STANDARD:

Il est évident que n'importe quelle isotherme dépendra à la fois de la nature du gaz adsorbé et du solide adsorbant. Donc chaque système adsorbant-adsorbant aura une isotherme unique. Néanmoins pour un gaz donné, tel que l'azote, adsorbé sur une série d'échantillons identiques mais n'ayant pas la même surface spécifique, on s'aperçoit que leurs isothermes diffèrent faiblement et seraient même superposables par ajustement de l'échelle. D'où le concept d'avoir une isotherme standard dans le but de comparer d'autres isothermes avec celle-ci et les déviations remarquées dans la région des hautes pressions offrent des moyens de la détection des micropores ou mésopores ou l'absence de porosité.

1-LE T-PLOT:

SHULL (1948), montrait que pour un nombre de solides non poreux, les isothermes d'adsorption à l'azote ne présentent pas d'indication sur la condensation capillaire; le rapport entre le volume adsorbé V_a et le volume de la couche monomoléculaire V_m , tracé graphiquement en fonction de p/p^* , pouvait être représenté approximativement par une simple courbe. LIPPENS et DE BOER (1965) ont utilisé l'épaisseur statistique de la couche adsorbée t (en Å) plutôt que V_a/V_m en attribuant la même densité aux couches adsorbées. Dans ce cas là,

$$t \text{ (Å)} = (X/S) \cdot 10^4 = (M \cdot V_{sp} / 22414) \cdot (V_a/S) \cdot 10^4 \quad (\text{III-1})$$

Où X est le volume adsorbé en cm^3 , S est la surface spécifique en m^2/g , M est la masse moléculaire de l'adsorbant, V_{sp} est le volume spécifique de l'adsorbant en ml gaz STP/g d'adsorbant. Pour l'azote:

$$t = 15,47 \cdot (V_a/S) \quad (\text{III-2})$$

On suppose que l'arrangement des molécules d'azote dans le film est un entassement maximum afin que la valeur de 16.27 Å peut être prise comme surface occupée par une molécule d'azote. A partir de (II-12) et (III-2), on aura:

$$t = 3,54 \cdot (V_a/V_m) \quad (\text{III-3})$$

Le t -plot de DE BOER (1965) permet de comparer les isothermes obtenus à son isotherme de référence. Celle-ci a été obtenue par adsorption d'azote sur une silice supposée non poreuse. A chaque p/p^* correspond une t calculée à partir de la relation (III-3) [voir Tableau I]. Puis on porte t en fonction de p/p^* . Si cette isotherme est portée elle-même comme volume adsorbé en fonction de t , la courbe résultante est une droite passant par l'origine. Les différentes déviations, aux fortes pressions relatives, offrent chacune d'elle un moyen de

p/p_0	$t(\text{Å})$	p/p_0	$t(\text{Å})$	p/p_0	$t(\text{Å})$	p/p_0	$t(\text{Å})$
0.08	3.51	0.32	5.14	0.56	6.99	0.80	10.57
0.10	3.68	0.34	5.27	0.58	7.17	0.82	11.17
0.12	3.83	0.36	5.41	0.60	7.36	0.84	11.89
0.14	3.97	0.38	5.56	0.62	7.56	0.86	12.75
0.16	4.10	0.40	5.71	0.64	7.77	0.88	13.82
0.18	4.23	0.42	5.86	0.66	8.02	0.90	14.94
0.20	4.30	0.44	6.02	0.68	8.26		
0.22	4.49	0.46	6.18	0.70	8.57		
0.24	4.62	0.48	6.34	0.72	8.91		
0.26	4.75	0.50	6.50	0.74	9.27		
0.28	4.88	0.52	6.66	0.76	9.65		
0.30	5.01	0.54	6.82	0.78	10.07		

Tableau I : Valeurs standards pour l'adsorption d'Azote

à 77 °K sur une Silice non poreuse.

(Valeurs du t-plot de référence)

détéction de la présence ou non de différentes formes de pores. (voir fig 8) Selon DE BOER (d'après LIETARD, 1977) , six cas peuvent se produire. Aux faibles valeurs de "t" (donc p/p^0), l'isotherme est linéaire. Sa droite représentative a une pente proportionnelle à la surface spécifique de l'échantillon par la relation suivante:

$$S_t = 15,47 \cdot V_a / t \quad (\text{III-4})$$

Si b_t est la pente de la branche linéaire du t-plot; la relation (III-4) devient:

$$S_t = 15,47 \cdot b_t \quad (\text{III-5})$$

[Les valeurs obtenues par (III-5) sont généralement différentes de celles obtenues par B.E.T et ceci peut être expliquée par la différence des constantes "C" entre l'isotherme de référence ($C=88.5$) et les échantillons testés. En effet, les deux méthodes peuvent s'accorder quand on prend $C=130$ (Brunauer et Al, 1938)].

Cette droite représentative peut passer par l'origine et dans ce cas là, l'échantillon ne présente pas de microporosité (fig 8 S_1, S_2 et S_3) ou présenter une ordonnée à l'origine positive: le matériau présente alors une certaine microporosité dont le volume est donné par cette ordonnée à l'origine (isothermes A_1, A_2 et A_3).

Aux hautes pressions de "t", la courbe peut rester linéaire (isothermes S_1 et A_1), ce qui se traduit par l'absence de mésoporosité et macroporosité. La surface est librement accessible jusqu'aux hautes pressions. Si l'isotherme montre une certaine concavité tournée vers le haut (isothermes S_2 et A_2), ceci indiquera une certaine présence de méso et macroporosité sans réduction importante de la surface libre. Par contre, si la concavité est dirigée vers le bas, (isothermes A_3 et S_3) on notera la présence de mésopores et macropores (des pores en fente ou cavités larges) avec réduction très importante de la surface libre.

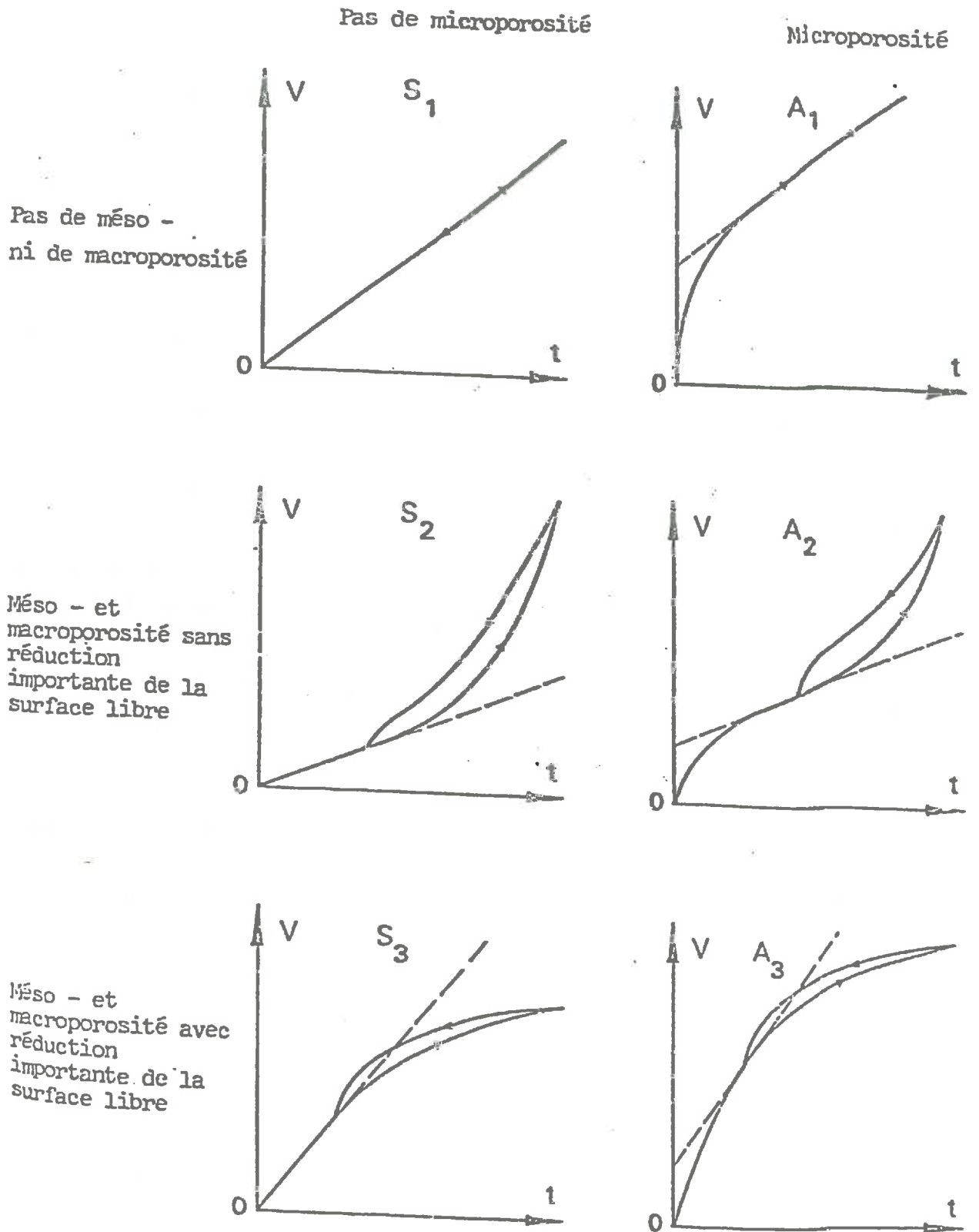


Fig 8:- Les six principaux cas d'isothermes expérimentaux d'adsorption selon De Boer.

2-APPLICATION DU T-PLOT:

En partant des valeurs de l'isotherme de référence de DE BOER; En portant "t" en fonction de p/p^0 ; nous avons pu déterminé une fonction approximative (sous forme de polynome) déterminé par le critérium des moindres carrés (voir annexe A). La fonction ainsi obtenue (voir fig 9) nous a servi à faire correspondre pour chaque valeur de volume adsorbé une "t" en y introduisant la valeur p/p^0 correspondante. Les courbes obtenues sont montrées dans la figure 10.

Les t-plots de l'Attapulgite , la Kaolinite, l'Illite et la Montmorillonite-Na ne présentent pas de microporosité mais une mèse et macroporosité sans réduction de la surface libre. Ceux de la Laponite, de l'Hectorite et la Sepiolite présentent une certaine microporosité mais aussi une mèse et une macroprosité bien devoloppées.

En resumé, le t-plot est un extraordinaire outil pour détecter la forme des pores, et leur importance dans les matériaux testés, qu'ng ils sont présents. En revanche, il n'a pas été possible d'étudier la microporisité par le t-plot pour toutes les Montmorillonites étudiées pour la simple raison que le t-plot montrait une inexistance de la microporosité dans nos échantillons, alors que d'autres méthodes (Nous avons essayé d'appliquer une autre méthode, appelée Q_s -Plot, qui consiste à porter le nombre de moles adsorbées sur le nombre de moles adsorbées à $p/p^0=0.4$ en fonction de p/p^0 ; les résultats étaient comparables à ceux de t-plot et pour plus de détails sur cette méthode , se rapporter à l'article de BHAMBHANI et Al, 1972) montraient le contraire même si cette microporosité est réduite.

IV-EVALUATION DE LA MICROPOROSITE PAR LA METHODE D.R:

DUBININ et RADUSHKEVITCH ont avancé une équation pour l'estimation du volume microporeux aux faibles et moyennes pressions de l'isotherme (d'après HOLLABAUGH et

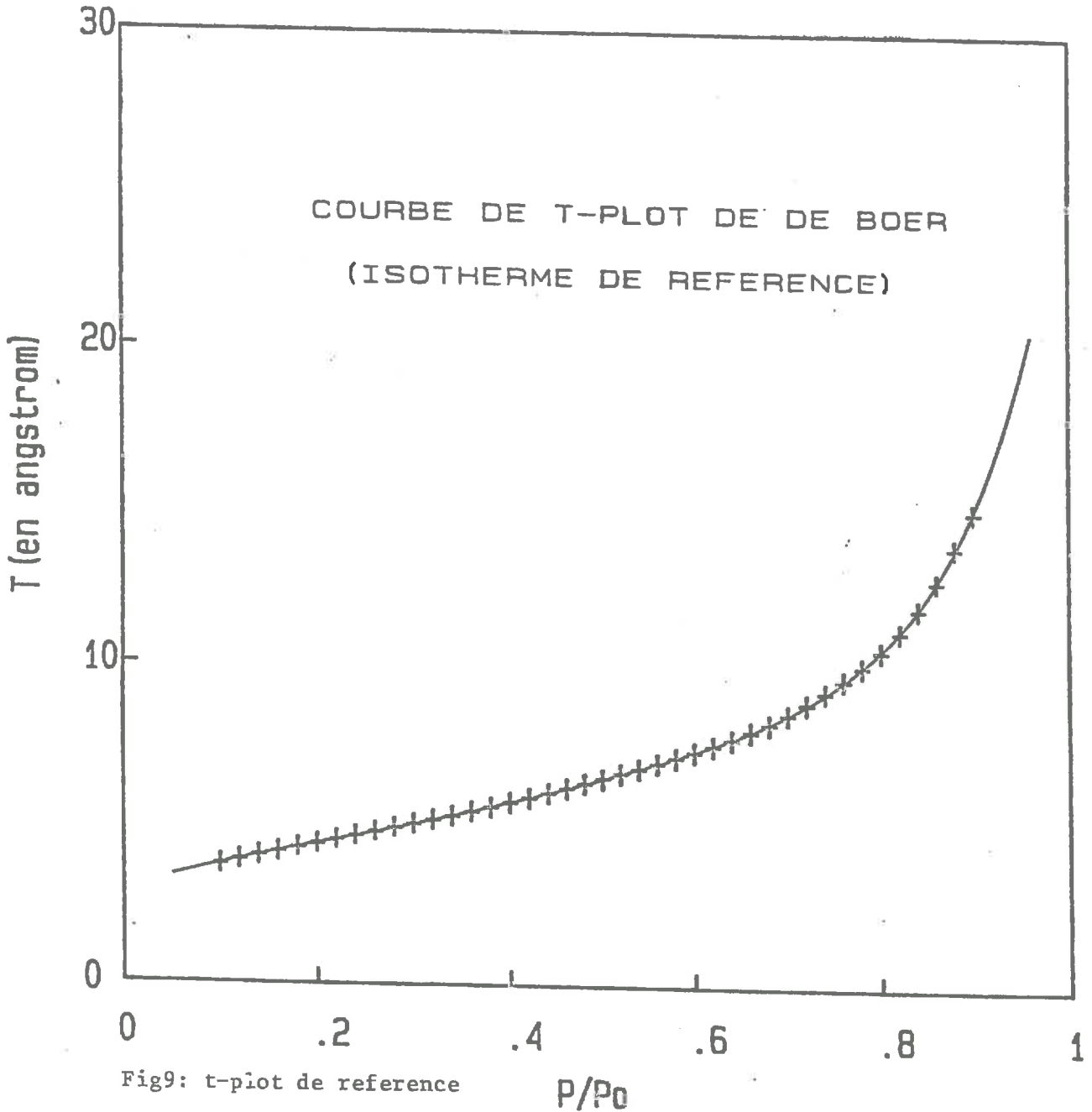


Fig9: t-plot de reference

--- : Fonction d'approximation determinee par le polynome:

$$A0.K^8+A1.K^7+A2.K^6+A3.K^5+A4.K^4+A5.K^3+A6.K^2+A7.K+A8$$

A0= 1319.035 A1= 570.8225 A2=-222.8627 A3= 13.77976

A4= 78.05058 A5= 17.34834 A6= 3.942305 A7= 7.957778

A8= 6.40779 K=P/Po-0.49

ERR QUADRATIQUE= 1.547468E-02

ERR QUAD MOYENNE = 3.684449E-04

+ : Valeurs empiriques (valeurs de De Boer)

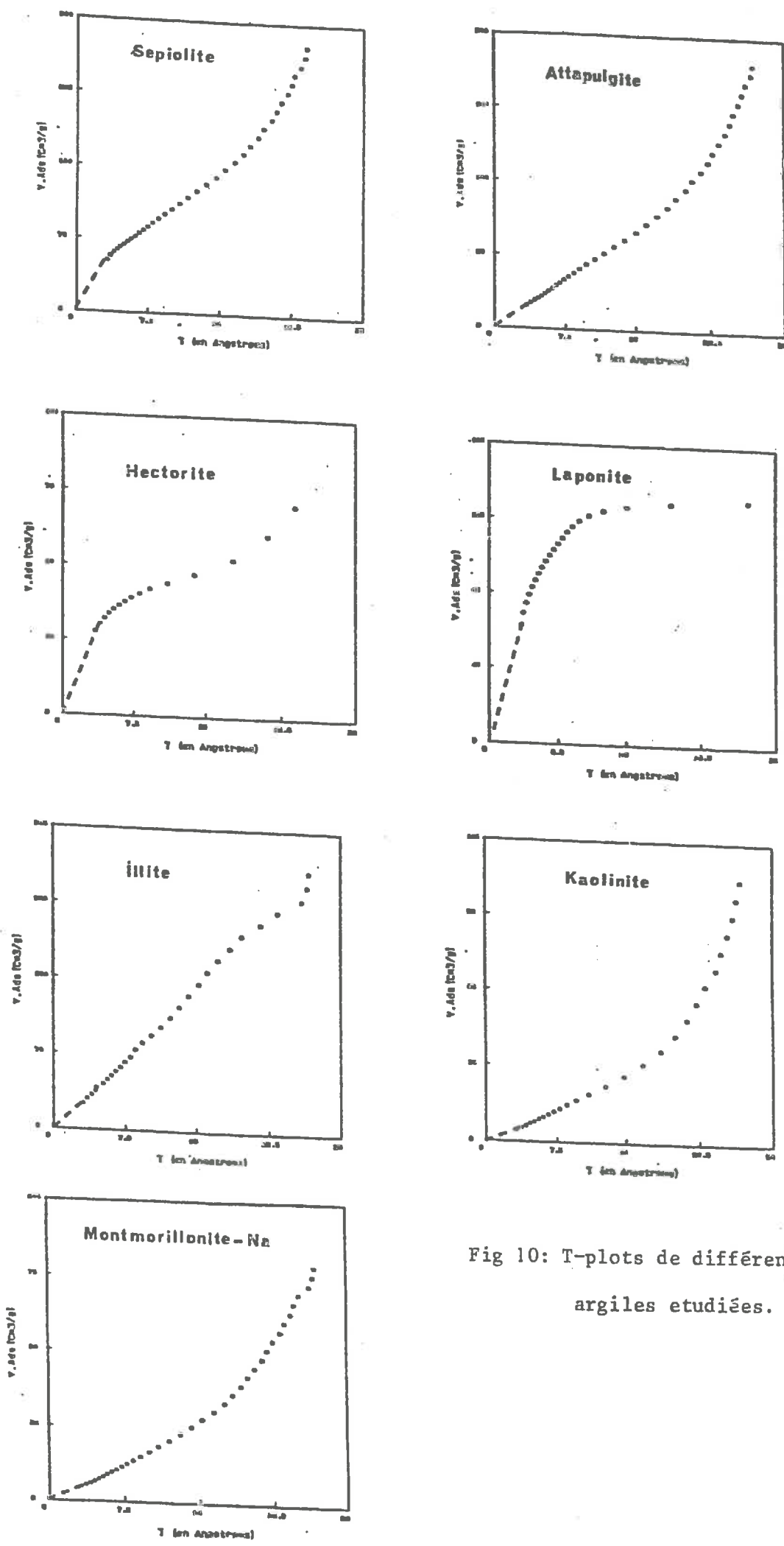


Fig 10: T-plots de différentes argiles étudiées.

Al,1961). Leur théorie consistait à utiliser la théorie de POLAYNI d'adsorption définie par l'équation suivante:

$$A=R.T.Ln(p^*/p) \quad (IV-1)$$

Où A représente, pour POLANYI, le potentiel d'adsorption mais DUBININ a préféré désigner A par le travail molaire différentiel d'adsorption, c'est à dire $A=-\Delta G$ (où G est l'énergie libre différentielle d'adsorption). Pour DUBININ le processus impliqué dans la microporosité est le remplissage d'un seul coup des micropores plutôt que l'adsorption couche par couche sur les parois de ces mêmes micropores. D'où un nouveau paramètre \mathbb{V} , appelé le degré de remplissage des micropores, définit par la relation suivante:

$$\mathbb{V}=V/V_0 \quad (IV-2)$$

Où V_0 représente le volume total microporeux et V est le volume à p/p^* quelconque. DUBININ a posé un postulat fondamental de sa théorie en reliant \mathbb{V} à A par la relation suivante:

$$\mathbb{V}=f(A/\beta) \quad (IV-3)$$

Où β représente un facteur d'échelle qui permet de superposer les courbes caractéristiques de \mathbb{V} en fonction de A pour différents adsorbants à une courbe standard pour un adsorbant particulier (DUBININ a choisi le Benzene). Donc, pour l'adsorbant standard $\beta=1$. Une autre hypothèse vient s'ajouter à la précédente, est que β est constante pour un adsorbant quelconque. Sur l'hypothèse que la taille des pores est Gaussienne, DUBININ et RADUSHKEVICH arrivaient à l'expression suivante: (d'après GREGG et Al,1982)

$$\mathbb{V}=\exp[-k.(A/\beta)^2] \quad (IV-4)$$

Où k est un autre paramètre caractéristique.

En combinant les équations (IV-1), (IV-2) et (IV-4), on obtient:

$$V=V_0 \cdot \exp[(-k/B^2) \cdot (R \cdot T \cdot \ln(p/p^*))^2] \quad (IV-5)$$

Sous une autre forme:

$$V/V_0 = \exp[-B \cdot (T/B)^2 \cdot \log_{10}^2(p^*/p)] \quad (IV-6)$$

Où $B=2,303 \cdot R^2/k$. Pour l'exploitation graphique de l'équation (IV-6), elle peut être transformée en:

$$\log_{10} V = \log_{10} V_0 - \Delta \log_{10}^2(p^*/p) \quad (IV-7)$$

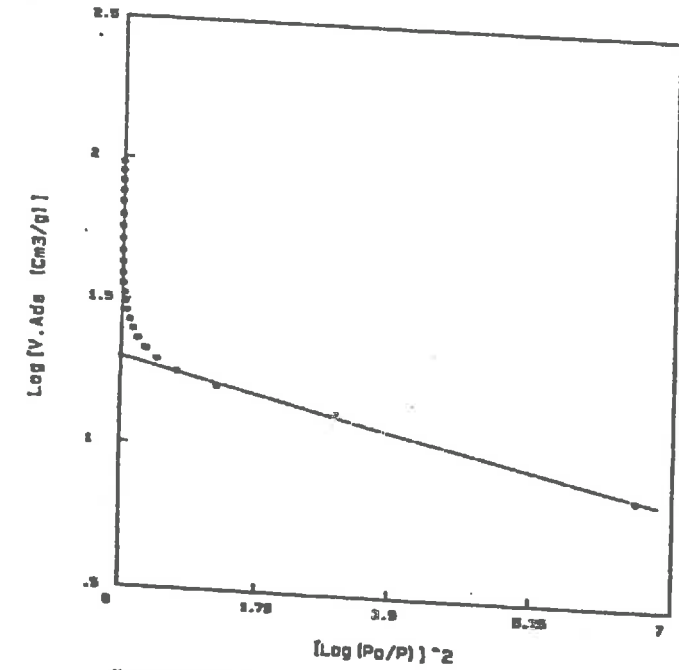
Avec $\Delta = B \cdot (T/B)^2$.

De l'équation (VI-7), le graphique est une ligne droite interceptant l'axe de y à une valeur V_0 correspondant au volume microporeux total (transformé en un volume liquide par l'intermédiaire de la densité de l'adsorptif liquide). Cette linéarité peut persister jusqu'à p/p^* proche de l'unité, ce qui peut être expliqué par le processus d'adsorption sur la surface externe et les quelques mésopores présents. Quelque fois, la linéarité n'existe pas et la courbe obtenue est, soit convexe, soit concave, et dans ce cas là, le volume microporeux est pris à la pression de saturation (KRAEHENBUEHL, 1987). Rarement, la courbe se sépare en deux lignes droites. Mais très souvent, la linéarité disparaît vite à partir des moyennes pressions, ce qui est expliqué en termes d'adsorption multicouche et condensation capillaire dans les mésopores; dans ce cas là, V_0 a besoin d'être corrigé car il ya aussi une adsorption dans les mésopores aux faibles pressions. En d'autres termes, la valeur de la microporosité est toujours surestimée par rapport à la vraie valeur de la microporosité. DUBININ et ASTAKHOV (1971) ont avancé une équation plus générale basée sur une distribution de WEIBUL plutôt qu'une Gaussienne:

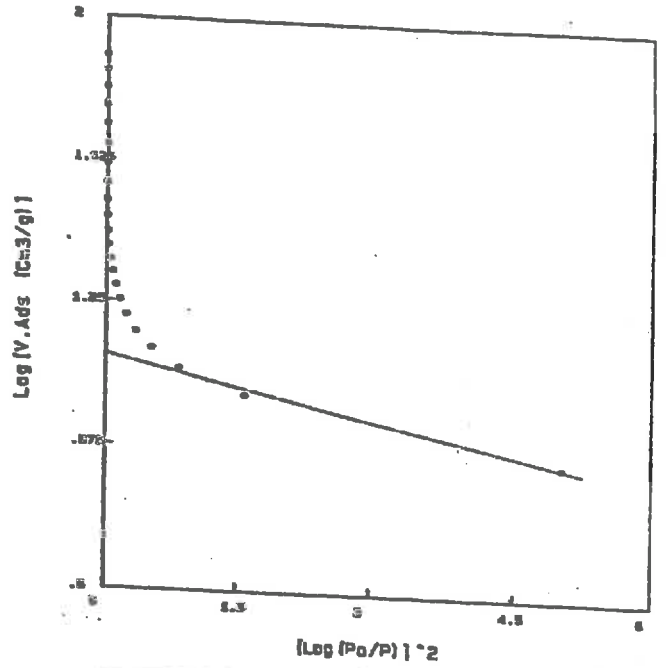
$$\log_{10} V = \log_{10} V_0 - \Delta' \log_{10}^m(p^*/p) \quad (VI-8)$$

Avec $\Delta' = (R.T/Q)^m \cdot 2,303^{m-1}$. où Q est une énergie libre caractéristique d'adsorption et m est un entier. L'équation (VI-7) est un cas spécial de (VI-8) avec $m=2$.

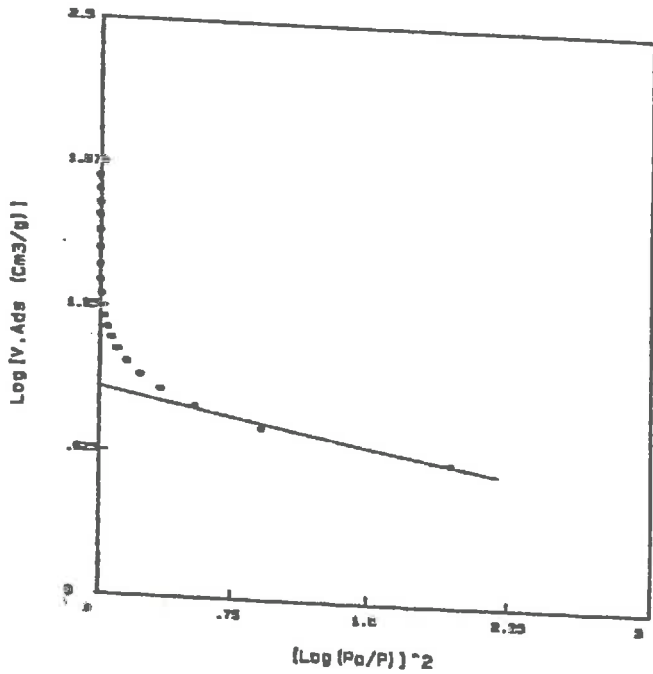
Pour l'application de la méthode D.R sur nos échantillons des différentes Montmorillonites, nous avons utilisé l'équation (VI-7), au lieu de calculer m dans l'équation (VI-8) et cela pour deux raisons: d'abord les calculs sont compliqués, puis le but de notre étude est de voir s'il y a une variation ou pas des valeurs obtenues par l'équation (VI-7) des différentes Montmorillonites et au sein même de chaque type de Montmorillonite en fonction du diamètre moyen de la fraction argileuse. (Un exemple est donné dans la figure 11 sur l'application de la méthode D.R)



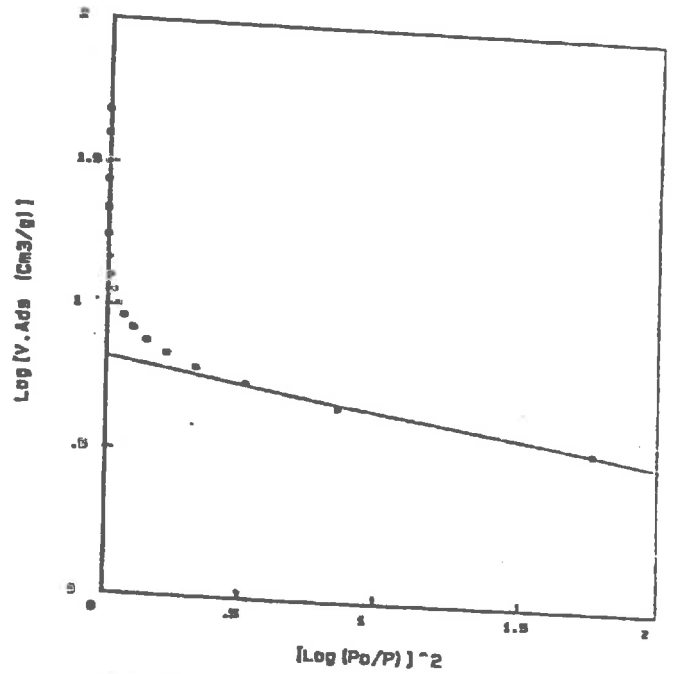
Montmorillonite-Co
 $D_m = 40$ microns
 Volume de Gazons = 19.22643
 Volume Microsieux = $3.023467E-02$
 Pente = $-.064444$
 Coefficient de Correl = $-.997803$



Montmorillonite-Co
 $D_m = 200$ microns
 Volume de Gazons = 12.91191
 Volume Microsieux = $1.397914E-02$
 Pente = $-.051722E-02$
 Coefficient de Correl = $-.9933431$



Montmorillonite-Co
 $D_m = 2500$ microns
 Volume de Gazons = 7.761707
 Volume Microsieux = $1.231383E-02$
 Pente = $-.0178133$
 Coefficient de Correl = $-.9973348$



Montmorillonite-Co
 $D_m = 4000$ microns
 Volume de Gazons = 5.8775
 Volume Microsieux = $1.028094E-02$
 Pente = $-.011137$
 Coefficient de Correl = $-.9947823$

Fig 11 : Exemples de plots D.R. de 4 fractions granulometriques de diametres moyens differents (Montmorillonite-Co)