

Université de Yaoundé I
The University of Yaoundé I



Faculté des sciences
Faculty of science

DEPARTEMENT DE CHIMIE INORGANIQUE
INORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT

Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée
Laboratory of Applied Inorganic Chemistry

**Liants phosphatés à base de talc : synthèse et
caractérisation**

THESE

Présentée et soutenue en vue de l'obtention du diplôme de Doctorat/PhD en Chimie

Spécialité : Chimie Inorganique

Option : Physico-Chimie des Matériaux Minéraux

Par

NGALLY SABOUANG Cyrill Joël

Matricule : 03V389

DEA de Chimie Inorganique

Soutenue Publiquement le 14 Septembre 2015 devant le Jury d'examen composé de :

Président : NGAMENI Emmanuel, *Professeur*, Université de Yaoundé I;

Rapporteur : NJOPWOUO Daniel, *Professeur*, Université de Yaoundé I;

Membres : LAMINSI Samuel, *Maître de Conférences*, Université de Yaoundé I;

DJOUFAC WOU MFO Emmanuel, *Maître de Conférences*, Université de Yaoundé I

NANSEU NJIKI Charles Peguy, *Maître de Conférences*, Université de Yaoundé I;

NGOUNE Jean, *Maître de Conférences*, Université de Dschang.

Année 2015

Dédicace

Je dédie ce travail

A La mémoire de mes parents:

Mon feu père SABOUANG NGUIAMBA Charles ;

Ma feuè mère YOM SALLA Antoinette ;

A Ma famille

Mon épouse: NGOUO NAVOUM Rose ;

Mes enfants: MASSILA NGALLY Elie Landry, YOM NGALLY
Antoinette Eunice, NGOUO NGALLY Brad Bernard, NGALLY NGALLY Joel
Johan.

Remerciements

Ce travail de recherches doctorales a été effectué dans le laboratoire de Chimie Inorganique Appliqué, Département de Chimie Inorganique de la Faculté des Sciences de l'Université de Yaoundé I. Un tel travail scientifique constitue un véritable «édifice cristallin» mis en œuvre par son auteur mais pour lequel l'apport externe est toujours nécessaire pour sa bonne réussite. C'est pourquoi, en ce moment où je termine, j'ai une pensée de reconnaissance pour toute personne qui m'a été utile à la réalisation de cet important travail.

Je profite de cette occasion pour exprimer ma profonde gratitude au Professeur NJOPWOUO Daniel pour l'opportunité et l'honneur qu'il m'a accordé en m'accueillant au sein de son unité de recherche. Je lui adresse également ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a constamment manifesté à l'égard de mes travaux de thèse et pour son précieux soutien.

Je remercie messieurs les professeurs NGAMENI Emmanuel, NANSEU Charles, NGOUNE Jean, LAMINSI Samuel et DJOUFAC W. Emmanuel pour avoir accepté de juger ce travail ;

Je suis très reconnaissant au Professeur Frédéric HATERT, Directeur du Laboratoire de Minéralogie de l'Université de Liège, Belgique, pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et facilité les analyses au cours d'un séjour de recherche.

J'exprime aussi toute ma reconnaissance à l'endroit du Docteur LIBOUM, pour l'intérêt qu'il a toujours accordé pour mes travaux depuis le DEA. Ses conseils avisés et ses connaissances m'ont permis d'avancer dans ces travaux.

J'exprime ici toute ma reconnaissance envers le Docteur MBEY Jean Aimé, pour son appui multiforme durant la réalisation de ce travail.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Fabien THOMAS, Directeur du Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux (LIEC) de l'Université de Lorraine (Nancy, France), pour l'intérêt porté à ce travail et pour avoir facilité des analyses durant la réalisation de ce travail ;

Je tiens à remercier le Professeur KETCHA MBADCAM Joseph pour les multiples conseils et encouragements.

Je remercie également les Professeurs ELIMBI Antoine, NENWA Justin, DJOUFAC WOUUMFO Emmanuel, LAMINSI Samuel, NANSEU Charles pour les multiples conseils.

J'adresse également mes sincères remerciements à tous les enseignants du Département de Chimie Inorganique, pour leurs conseils et encouragements.

Mes remerciements vont également à l'endroit de tous mes aînés du laboratoire, Dr FOTIO D., Dr NJOYA D., M. BANENZOUÉ C. pour leurs conseils et encouragements.

Mes sincères remerciements sont adressés aussi à mes camarades en particulier à MACHE Jacques Richard, BALO MADI Achille, KODO René, EPOSSI Zoila, SOBGWI Emmanuel, TITTI Luc pour leurs encouragements durant ces années.

Je tiens également à remercier tous mes cadets du laboratoire, à qui je souhaite tout le meilleur pour leur avenir dans la recherche.

Mes sincères remerciements vont également à la famille LOULE, pour toute sa disponibilité et son aide précieuse tout au long de mes études.

Je remercie la famille de Monsieur BOKALLI Georges, pour l'opportunité qu'elle m'a offerte pour effectuer ces travaux de recherche dans de bonnes conditions.

Je dis ma reconnaissance à mon ami TAMEKO MBASSO Eric, pour m'avoir accompagné tout le long de ma vie et pour ce travail spécial.

Je suis très reconnaissant envers mon amie NGONO TSALA Sidoine Larissa, pour m'avoir soutenu tout le long de mon travail.

Je témoigne ma gratitude à mes frères et sœurs: SABOUANG Brice, SABOUANG Collins, ANGUIAMBA Valérie, YOM Michael, NGUIAMBA Amédée, SABOUANG Edith, SALLA Adolphe et NDONGO Laurent.

Je dis ma reconnaissance à mes amis collègues du Lycée de Tsinga qui, tout au long de ces années, m'ont soutenu et encouragé, qu'ils trouvent ici l'accomplissement de leurs attentes.

Mes sincères remerciements vont à la famille NGOUO, en particulier à BOWORI Michèle André, MANZOUER Monique, NZANGA Cécile, SHIO Angeline, MPELLY Benjamin, LOUAGA Loge pour leurs encouragements durant ces années.

Que les paroissiens de l'église protestante africaine (EPA) trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Sommaire

Liste des Enseignants permanents de la faculté de sciences de l'Université de Yaoundé I	i
Dédicace	ix
Remerciements	x
Sommaire	xii
Liste des Abréviations	xiv
Listes des Tableaux	xv
Listes des figures	xvi
Résumé	xviii
Abstract	xx
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE	5
Introduction	5
I.1- liants phosphatés	5
I.1.1 – les ciments chimiques	5
I.1.2 – Types de ciments à liaison phosphate	6
I.1.3- Structure des cristaux observés dans les systèmes phosphomagnésiens	12
I.1.4 – Les acides phosphatés utilisés dans les liants phosphatés	13
I. 2 – Eau de Gâchage	13
I. 3 – Les Fillers	14
I.4– Les retardateurs de prise	15
I.5- Préparation des liants	15
I. 6- Caractérisation des liants	17
I.6.1 – Mesure des propriétés physiques et mécaniques	17
I.6.2 – Caractérisation minéralogique, chimique et morphologique.	19
I.6.3 - Durabilité d'un liant	21
I.7 - Le talc	22
I.7.1 – Structure du talc	22
I.7.2 - Propriétés physiques du talc	24
I.7.3 – Minéraux associés au talc	25
I.7.4 – Dissolution du talc dans différentes compositions	25
I.7.5 – Traitement thermique du talc	26
I.7.6 – Utilisation du talc	27
Conclusion	30
CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES	32
Introduction	32
II.1- Matériaux	32
II.1.1- Le talc	32
II.1.2- Le magnésium oxyde	34
II.1.3- Les phosphates	35
II.2- Méthodes expérimentales	35
II.2.1- Formulation pour ciments	35
II.2.2- Caractérisation des matériaux et liants obtenus	38
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION	45
III.1- Caractérisation physico-chimique et minéralogique du talc	45

III.1.1- Analyse minéralogique	45
III.1.2-Analyse chimique	47
III.1.3- Microscopie électronique à balayage	48
III.2-Evolution structurale du talc sous traitement thermique	49
III.2.1- Diffractométrie des rayons X	49
III.2.2- Spectroscopie Infrarouge	51
III.3- Aspect macroscopique des éprouvettes obtenues	51
III.4- Formulation cimentaire à base de talc brut	53
III.4.1- Diffractométrie des rayons X	53
III.4.2- Spectroscopie Infrarouge	54
III.4.3- Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)	55
III.4.4- Résistance à la compression	57
III.4.5- Retrait linéaire	58
III.5- Caractérisation des ciments à base de talc traité thermiquement	58
III.5.1- Ciments à base de potassium dihydrogénophosphate	59
III.5.2- Ciments à base du sodium dihydrogénophosphate dihydraté	71
Conclusion	81
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	83
BIBLIOGRAPHIE	86
ANNEXES	96

Liste des abréviations

- ASTM: American Society for Testing and Materials
- DRX: Diffractométrie des rayons X
- PDF: Powder Diffraction File
- ICDD: International Centre for Diffraction Data
- JCPDS: Joint Committee on Powder Diffraction Standards
- ATR: Attenuated Total Reflectance
- MEB: Microscopie Electronique à Balayage
- EDS: Energy Dispersive Spectroscopy
- FTIR: Fourier transform Infrared Spectroscopy
- ICP-AES: Inductive Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry

Listes des tableaux

N°	Titre	Page
I	liste des composés phosphatés utilisés dans les liants phosphatés	13
II	Compositions massiques des différentes formulations	36
III	Indexation des formulations avec ajout de 10% MgO	38
IV	Résultats du dépouillement de diffractogramme des rayons X de l'échantillon TO804	45
V	Analyse chimique des éléments majeurs	47
VI	Résultats d'analyse chimique des éléments traces	48

Listes des figures

N°	Titre	Page
1	Appareil de VICAT	18
2	Schématisation des niveaux de résolution par type de microscopie	21
3	Arbre de choix de technique de caractérisation des matériaux	21
4	Structure du feuillet du talc suivant la représentation de Jacques de Laparent	23
5	Structure du talc 1A (a) et 2M (b) projetée selon la direction b	24
6	Schéma illustratif du mécanisme de dissolution du talc	26
7	Carte géologique des gisements de talc de Ngoung, Lamal Pougue et Bibodi Lamal	33
8	Spectre Infrarouge du MgO	34
9	Diffractogramme des rayons X du MgO	35
10	Coulage des liants dans des moules cylindriques en PVC	37
11	Eprouvettes de pâtes à base de talc brut ou cuit et du NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	38
12	Spectromètre de diffraction de rayons X	40
13	Dispositif de mesure des résistances à la compression	43
14	Mesure du retrait linéaire d'une éprouvette cylindrique	44
15	Spectre DRX de l'échantillon de talc T0804	46
16	Spectre Infrarouge de l'échantillon de talc T0804	47
17	Micrographies MEB du Talc brut	49
18	Diffractogramme des rayons X des produits de calcination du talc	50
19	Spectres IR des produits de calcination du talc de 400 °C à 1000 °C	51
20	Aspect visuel macroscopique de quelques éprouvettes	52
21	Spectres DRX du talc (T0804); de la magnésie (MgO); du produit cimentaire à base de talc et/ou du MgO	54
22	Spectres infrarouge du talc (T0804); de la magnésie (MgO); du ciment à base de talc et/ou du MgO	55
23	Micrographies MEB des ciments obtenus avec ajout de MgO	56
24	Observation MEB-EDS des oxydes et phosphate dans les ciments obtenus	57
25	Résistance à la compression des ciments à 28jours en fonction du MgO ajouté	57
26	Retrait linéaire des ciments à base de talc et/ou du MgO en fonction de l'âge	58
27	Spectres DRX des ciments à base de talc cuits à diverses températures et de dihydrogenophosphate de potassium	60

28	Spectres DRX des ciments à base talc (brut et calciné à diverses températures) et dihydrogenophosphate de potassium avec ajout de 10 % MgO	61
29	Spectres IR des ciments à base de talc cuits à diverses températures et de dihydrogénophosphate de potassium	63
30	Spectres IR des ciments à base talc (brut et calciné à diverses températures) et dihydrogenophosphate de potassium avec ajout de 10 % MgO	64
31	Micrographie MEB du ciment à base de talc cuit à 1000 °C incorporant 10 % de MgO en présence de dihydrogenophosphate de potassium	65
32	Micrographie MEB couplée à l'analyse élémentaire EDS de l'échantillon de ciment à base de talc cuit à 1000 °C, 10 % de MgO et de dihydrogenophosphate de potassium	66
33	Cartographie élémentaire MEB-EDS	67
34	Bilan cartographie élémentaire par MEB-EDS	67
35	Résistance à la compression des liants obtenus à partir du talc brut ou cuit et le KH_2PO_4 avec ajout de 10% MgO	68
36	Retrait linéaire des liants obtenus à partir du talc brut ou cuit et le KH_2PO_4 avec ajout de 10% MgO	69
37	Temps de début de prise des liants obtenus à partir du talc brut ou cuit et le KH_2PO_4 avec ajout de 10% MgO	70
38	Spectres DRX des ciments à base talc (brut et calciné à diverses températures) et dihydrogenophosphate de potassium avec ajout de 10 % MgO	72
39	Ciment à base talc (brut et calciné à diverses températures) et dihydrogenophosphate de sodium avec ajout de 10 % MgO	73
40	Morphologie ciment à base de talc, 10% de MgO et hydrogenophosphate de sodium	74
41	Images SEM-EDS du produit à base de talc cuit à 1000°C, de dihydrogenophosphate de sodium et 10% de MgO	75
42	Cartographie élémentaire MEB-EDS des éléments Fe, Si, P, Mg et Na	76
43	Cartographie bilan des éléments Fe, Si, P, Mg et Na	76
44	Résistance des ciments obtenus à partir du talc brut ou cuit et le $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (série TA) ou KH_2PO_4 (série TB) avec ajout de 10% MgO	78
45	Retrait linéaire des liants obtenus à partir du talc brut ou cuit et le $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec ajout de 10% MgO	79
46	Temps de début de prise des liants obtenus à partir du talc brut ou cuit et le $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou KH_2PO_4 avec ajout de 10% MgO	80

Résumé

Cette étude porte sur la formulation de ciment à base de talc. Le défi majeur était de mobiliser le magnésium contenu dans le talc pour l'obtention de ciment. La caractérisation de l'échantillon de talc utilisé a été effectuée et montre que l'échantillon contient majoritairement du talc (>85 %) avec de la chlorite, de l'oxyde de fer et une amphibole comme minéraux associés majeurs. Pour améliorer la mobilisation du magnésium, des traitements thermiques du talc ont été effectués et l'évolution structurale a été suivie par diffraction de rayons X (DRX) et spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IRTF). Il apparaît ici que le talc évolue en enstatite à partir de 800 °C.

Au cours de la formulation des ciments, le talc brut a d'abord été utilisé avec ajout de 5 à 20 % de magnésie. L'utilisation de la diffraction de rayons X, de la spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier et de la microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDS) montre que le magnésium de la structure du talc réagit mais cette réaction est limitée. L'ajout de 10 % de magnésie apporte une amélioration significative des réponses mécaniques des produits.

Dans la suite, le talc cuit à diverses températures (500, 600, 700, 800, 900 et 1000 °C) a été utilisé et l'ajout de magnésie a été limité à 10 %. La mesure de la résistance à la compression et du retrait linéaire ainsi que la DRX, l'infrarouge et la MEB-EDS, montre une formation cimentaire accrue dans les formulations à base de talc cuit et ceci même pour les produits de cuisson dans lesquels l'enstatite ne se forme pas ($T < 800$ °C). Pour les produits cuits à 800, 900 et 1000 °C, la présence de l'enstatite formée s'est révélée être un facteur influençant la disponibilité du magnésium. Un maximum de mobilisation est obtenu pour la cuisson à 900°C. Au delà de cette température, une cristallisation meilleure de l'enstatite limite la disponibilité du magnésium. L'utilisation de deux phosphates différents (KH_2PO_4 et $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) a permis une comparaison qui indique que la structure de la struvite formée ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MgNaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) par réaction du magnésium avec le phosphate influence les réponses mécaniques des formulations. L'existence simultanée de struvite cristallisée et amorphe au sein du produit semble favorable à de meilleures résistances à la compression.

Ce travail montre qu'il est possible d'envisager le talc comme source de magnésium dans des formulations cimentaires type phosphomagnésien. Le traitement thermique préalable du talc est favorable à la mobilisation du magnésium.

Mots clés : Talc, enstatite, magnésie, phosphate, magnésium, struvite, ciment, résistance à la compression.

Abstract

This study reported the used of talc as source material in cement formulation. The challenge is to mobilize the magnesium from talc structure to obtained cementitious products. The characterization of the used talc indicate that this material content mainly talc (> 85%) associated to chlorite, iron oxide and trace of amphibole. To enhance the magnesium mobilization, thermal treatments of talc was carried out and the structural evolution was analyzed using powder X-ray diffraction (XRD) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR). It is shown that the conversion of talc into enstatite start at 800 °C.

During cements formulation, raw talc was firstly used in addition to 5 to 20 % added magnesia. The used of XRD, FTIR and scanning electron microscopy coupled to energy dispersive spectroscopy (SEM-EDS) indicates that the reaction of magnesium from talc occurred but remained limited. The addition of 10 % of magnesia brought a significant amelioration of the compressive strength of the products.

Fired talc samples as various temperatures (500, 600, 700, 800, 900 and 1000 °C) were then used in addition to 10 % magnesia. The compressive strength and the linear shrinkage in addition to XRD, FTIR and SEM-EDS revealed an increase in cimentitious phase formation with fired talc samples and even before the conversion of talc into enstatite ($T < 800$ °C). For talc fired at 800, 900 and 1000 °C, the enstatite structure seems to influence the magnesium mobilization. A maximum mobilization was observed for the firing temperature of 900 °C. For higher temperature, an increase crystallization of enstatite appears to be a limiting factor for magnesium mobilization. The used of different phosphates (KH_2PO_4 and $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) has permit a comparison that reveals that the structure of the formed struvite ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{MgNaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) from the reaction between magnesium and phosphate influence the mechanical response of the formulations. The coexistence of both crystallized and amorphous struvite within the product is favorable to better compressive strength.

The present study clearly establishes that talc can be used as magnesium source in the formulation of phosphomagnesia like cementitious products.

Keywords : Talc, enstatite, magnesia, phosphate, magnesium, struvite, cement, compressive strength.

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Le développement de nouveaux matériaux pour des applications diverses est un champ de recherche scientifique de grande importance. Dans ce contexte, il est aisé de perdre de vue l'importance de matériaux très communs pourtant vitaux dans divers domaines de la vie (Mc Laren and White, 2003). Les ciments font partie de ce type de matériaux communs que l'on pourrait être tenté de délaissier. Pourtant ces matériaux donc la chimie particulière comporte de nombreux défis restent très actuel. En effet, le ciment fait partie des objets ou des espaces communs et quotidiens de vie des Hommes. Les ciments sont utilisés pour élaborer des pâtes plastiques liantes, capables d'agglomérer en durcissant avec des substances diverses. L'industrie cimentaire compte parmi les secteurs les plus gourmands en énergie et générant ainsi des gaz à effet de serre. Par exemple la production du ciment Portland, couramment utilisé, s'accompagne d'émission de dioxyde de carbone (CO_2) gaz à effet de serre (Davidovits, 1991). La tendance actuelle dans cette industrie est de réduire au maximum la durée et la température de cuisson des produits. L'optimisation des compositions des matières premières naturelles et/ou synthétiques et celle des procédés nécessaires à la fabrication de produits aux caractéristiques d'usage satisfaisantes sont au cœur des préoccupations. De nombreuses pistes de recherches innovantes sont actuellement explorées dans les laboratoires pour la production des matériaux cimentaires à faible consommation d'énergie, à faible émission des gaz à effet de serre et pouvant résister aux milieux fortement agressifs et humides. Au rang de ces pistes, on peut citer la synthèse des ciments géopolymères (Tchakouté et al., 2012; 2013), et des ciments phosphomagnésiens (Soudée, 1999).

Les progrès dans la chimie des phosphates durant la dernière décennie ont permis le développement des liants phosphatés aux propriétés remarquables. L'usage des ciments à base de phosphates est motivé par la solidité des produits finis (Phuong, 2004). Les ciments phosphomagnésiens trouvent l'une de leurs applications principales dans la réfection rapide des routes, ponts, et pistes d'aéroport (Seehra et al., 1993 ; Sarkar, 1990). Ainsi, ils sont utilisés pour obturer des craquelures, des trous ou recouvrir des zones dégradées (Popovics et al, 1987 ; Yang et al, 2000). En effet, ces ciments, outre une bonne adhérence comparés aux ciments Portland, présentent des résistances à la flexion et à la compression importantes, les rendant particulièrement appropriés pour ce type d'application (Ding et al, 2005 ; 2006). Par ailleurs, ces ciments ont des temps de prise pouvant être aussi faibles que quelques dizaines

de minutes. Ainsi, les routes ou autres voies réparées, peuvent être ouvertes à nouveau au trafic seulement quelques heures après leur traitement.

On note par exemple que *Brookhaven National Laboratory* a développé des ciments aux magnésium ammonium phosphates et calcium aluminate phosphates comme ciments à prise rapide (Sugama et al, 1983 ; Sugama, 1991) et *Argonne National Laboratory* a développé un ciment au magnésium potassium phosphate (Wagh et al., 2001) qui a été utilisé pour palier aux besoins en matériaux pour la stabilisation et l'encapsulation des déchets radioactifs stockés à la *U.S. Department of Energy's complex*. A *Vrije Universiteit Brussel* des chercheurs ont développé des travaux sur les ciments phosphatés qu'ils désignent sous le terme « *Inorganic phosphate cement* ». L'amélioration de la qualité de ces ciments et la compréhension de leur mécanisme de prise font l'objet d'attraction scientifique (Soudée, 1999 ; Phuong ,2004). Tout ceci montre que ces types de liants présentent des intérêts évidents pour les constructions et la gestion des problèmes environnementaux et énergétiques.

Au Cameroun la valorisation des ressources locales est une mission majeure des universités et autres structures de recherche. En effet, du point de vue socioéconomique, si des possibilités réelles sont mises en exergue à travers les recherches diverses, l'implication des acteurs économiques dans l'exploitation des ressources locales du Cameroun, devrait pouvoir impulser le développement local dans les zones d'exploitation de ces ressources. Au sein de l'université de Yaoundé I, cette mission s'implémente au sein du Département de Chimie Inorganique dans divers domaines tels que la chimie du bois, la chimie environnementale, la valorisation des ressources minérales notamment argileuses, dans le développement de capteurs électrochimiques, des produits céramiques et des liants.

Dans le domaine de la valorisation des argiles en particulier, les travaux menés ont généralement porté sur l'utilisation des argiles kaoliniques, dont les occurrences au Cameroun sont assez importantes (Ekosse, 2010), dans le domaine de la céramique (Njopwouo et Wandji, 1985 ; Elimbi et al., 2003 ; Njoya et al., 2006 ; Pialy et al., 2008 ; Nkoumbou et al., 2009). Les résultats obtenus dans ce domaine, démontrent, si besoin était, de l'intérêt et de la qualité des travaux effectués (Diko et al., 2011 ; Djangang et al., 2010, 2011; Elimbi et al., 2004, 2011; Kamseu et al., 2009, 2011; Pialy et al., 2009). La kaolinite de Bomkoul ainsi que l'halloysite de Balengou ont fait l'objet de travaux visant leur utilisation comme charge minérale dans le renforcement du caoutchouc et comme catalyseur dans la polymérisation du styrène (Njopwouo et Wandji, 1982; Njopwouo, 1984 ; Njopwouo et al., 1988a, 1988b). Le domaine de la clarification des huiles végétales a également été considéré

et dans ce dernier la présence de smectite dans les terres utilisées pour la décoloration est d'un intérêt particulier, du fait des capacités d'adsorption des phyllites 2/1 (Djoufac et al. 2007, Nguetnkam et al., 2008). Le domaine des composites polymère-argile est également exploré. Ici, l'amidon de manioc et une kaolinite de Mayouom (Ouest Cameroun) ont été utilisés dans l'élaboration de films composites biodégradables (Mbey et al., 2012, 2013, 2014). La production des ciments géopolymères à base des kaolinites et d'autres sources d'alluminosilicate tel que les scories volcaniques, se présente à ce jour comme un nouvel axe d'intérêt et les résultats obtenus témoignent de la pertinence du travail effectué (Elimbi et al., 2011; Tchakouté et al., 2012; Tchakouté et al., 2013; Elimbi et al., 2014). Le talc, matériau très utilisé dans le domaine pharmaceutique ou encore comme charge dans les plastiques, ne fait à ce jour, au Cameroun, l'objet d'aucune étude associée à des applications cimentaires. Des ressources importantes de talc au Cameroun ont cependant été identifiées et ont fait l'objet d'étude minéralogique en pointant des usages potentiels (Nkoumbou et al., 2006, 2008). L'importance des gisements de talc autour de la localité de Boumnyebel (centre Cameroun) justifie une quête de valorisation.

L'élaboration des matériaux phosphomagnésiens utilise couramment comme matière première l'oxyde de magnésium dit « dead burned », c'est-à-dire calciné à plus de 1200°C (Soudée, 1999 ; Ding et al, 2012). La cinétique de la réaction mise en jeu dépend étroitement de la concentration en ions Mg^{2+} considéré comme source basique de la réaction acido-basique mise en jeu. Le talc contenant près de 30% de MgO peut-il constituer la source basique de notre réaction ? En d'autres termes les ciments phosphatés synthétisés à partir du talc peuvent-ils développer des propriétés mécaniques exploitables ? Dans l'affirmative, le talc pourrait être exploité comme matière première dans la synthèse de liants phosphomagnésiens apparentés.

L'objectif principal de cette thèse est de trouver une voie de valorisation du talc de Boumnyebel comme matière première dans la synthèse de liants. Pour y parvenir une caractérisation physico-chimique et minéralogique préalable du talc sera effectuée. Suivi d'une analyse de son évolution structurale sous traitement thermique dans le but de rendre plus disponible le magnésium de la structure du talc à la réaction avec le phosphate dans les formulations. En effet, le travail de Villiéras sur les talcs de Luzernac (France) met en évidence une mise en solution importante de magnésium sous forme de Mg^{2+} suite à des traitements thermiques (Villieras, 1993). Dans l'optique de mettre en évidence la mobilisation du magnésium de la structure de talc, l'utilisation d'une magnésie sera effectuée comme

traceur de l'évolution de propriétés associés à la mobilisation du magnésium au sein du talc. Dans l'hypothèse d'une mobilisation faible du magnésium provenant du talc, l'emploi de la magnésie à moindre dose que dans les phosphomagnésiens connus, conduira à une réduction des doses souvent utilisées de magnésie dans de telles préparations. Ce travail s'inscrit également dans une perspective de développement éco-compatible en relation avec les objectifs de préservation environnementale. En effet, le talc de part sa nature biocompatible devrait conduire à des formulations cimentaires dont l'impact environnemental pourrait être moindre que celui des ciments portland.

La présente thèse s'articule sur trois chapitres :

- Le premier chapitre est consacré à la revue de la littérature sur les ciments phosphatés, le talc, et les méthodes de caractérisation des matériaux inorganiques ;
- Le deuxième chapitre présente les matières premières et les méthodes expérimentales utilisées ;
- Le troisième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTERATURE

CHAPITRE I : REVUE DE LA LITTÉRATURE

Introduction

Dans ce chapitre, nous rapportons les données générales et bibliographiques nécessaires à la compréhension de la problématique des liants phosphatés et en particulier des phosphomagnésiens résultant de la réaction entre un phosphate et le magnésium généralement sous forme de MgO. Cette étude est un appui nécessaire à la mise en place des approches méthodologique et expérimentale qui conduiront à l'obtention et à l'exploitation des résultats.

I.1- Liants phosphatés

I.1.1 – Les ciments chimiques

Les premiers ciments chimiques proviennent de la recherche sur les matériaux dentaires, science qui date depuis l'antiquité. On s'intéressa rapidement à ces ciments pour couler du béton et certains matériaux mis à l'écart par l'industrie dentaire trouvèrent leur place dans le génie civil car le cahier de charges y est moins contraignant.

C'est en 1855 que l'on voit apparaître un matériau à base d'oxyde de zinc dans une solution de chlorure de zinc (Wilson, 1978) mais une des phases formées se révèle instable dans l'eau ce qui limite son utilisation (Bensted, 1989). S'en inspirant, Sorel met au point un liant hydraulique à base de magnésie et d'une solution de chlorure ou de sulfate de magnésium formant des sels d'oxychlorure ou d'oxysulfate de magnésium (Sugama, 1983). L'oxychlorure de magnésium est ce qu'on appelle le ciment Sorel. Il développe rapidement des résistances mais est instable dans le temps et peu résistant au gel-dégel et autres agents atmosphériques. L'oxysulfate de magnésium a les mêmes propriétés que le ciment Sorel mais est plus complexe et, en fonction des conditions, on peut observer jusqu'à sept phases hydratées différentes. L'oxychlorure d'aluminium a également été essayé mais reste peu utilisé car il dégage de l'acide chlorhydrique qui attaque les métaux. Il est malgré tout utilisé dans la métallurgie pour ses propriétés réfractaires jusqu'à 1500°C (Bensted, 1989).

En 1879 les composés phosphatés font leur apparition dans les ciments dentaires avec un mélange de silice, d'alumine et d'une solution d'acide phosphorique contenant des cations (Ca^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} et Al^{3+}) (Fletcher, 1879). Ce ciment restera le ciment inorganique le plus résistant pendant près d'un siècle. Comme pour l'oxychlorure, les chercheurs vont essayer avec les phosphates tous les cations ayant un faible rayon ionique et un fort potentiel ionique

car ils sont connus dans la science du verre comme ayant une forte capacité à former des réseaux cristallins. Ces cations sont le zinc, l'aluminium, le magnésium ou encore le béryllium (Wilson, 1978). Pour les applications dentaires, on s'intéressa également aux fluorures pour le côté thérapeutique du fluor.

On développa par la suite les aluminosilicates mais un manque de consistance pendant la prise et le durcissement, une faible adhésion et un fort retrait limitèrent leur application (Soudée, 1999). Les ionomères verres, qui sont des polymères ioniques à base de verres lessivables (CaO, SiO₂, Al₂O₃...) avec un acide polycarboxylique et une solution de 10% d'acide tartrique pour contrôler la prise, remplacèrent rapidement les aluminosilicates dans les applications dentaires grâce à une adhésion bien plus supérieure (Bensted, 1989). Les derniers matériaux dentaires sont les polymères photosensibles où la prise peut être déclenchée à volonté par application d'un rayonnement. Ces matériaux sont cependant inutilisables dans le génie civil à cause de leur coût. Les ciments à base de phosphate quand à eux, résultent d'une réaction acide-base généralement entre un oxyde métallique et un sel ou dérivé d'acide phosphorique. Le matériau durci est couramment appelé CBC (chemically bonded ceramics) et certaines propriétés jusque là onéreuses peuvent être obtenues à moindre coût grâce à ces nouveaux ciments. Les propriétés de certains matériaux phosphatés sont connues depuis près d'un siècle dans la formulation de ciments dentaires (Sarkar, 1990).

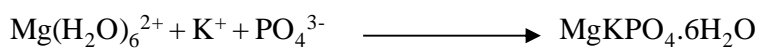
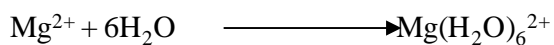
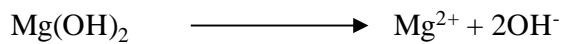
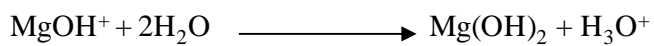
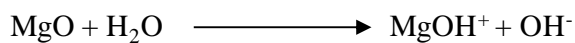
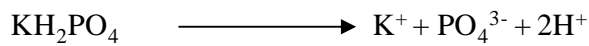
La plupart des oxydes basiques qui réagissent avec de l'acide phosphorique ou du phosphate acide à température ambiante forment une masse homogène qui éventuellement durcit avec le temps. Parmi les composés durcis, on répertorie les magnésium phosphates, les zinc phosphates, les calcium phosphates, ou encore les silicophosphates (Bensted, 1989). On observa aussi des béryllium phosphates, des cadmium phosphates, des plomb phosphates, des aluminium phosphates, ou des zirconium phosphates (Kingery, 1950).

I.1.2 – Types de ciments à liaison phosphate

I.1.2.1 – Les magnésium phosphates

La réparation des routes, des pistes d'aéroport, ou des sols industriels coûte très cher, en grande partie à cause de l'interruption de l'activité. Il est donc très important de pouvoir développer des bétons à prise rapide avec une apparition rapide des résistances. C'est dans ce but que les ciments phosphomagnésiens ont été développés afin de concurrencer les résines synthétiques actuellement utilisées.

Les magnésium phosphates ont été obtenus en ajoutant du phosphate au ciment Sorel pour qu'il résiste mieux à l'eau. Ces phosphates créent une couche d'hydrates insolubles pouvant même remplir les pores du ciment Sorel (Sugama, 1983). On réalisa vite qu'en faisant réagir le magnésium oxyde avec des phosphates solubles, on obtenait une matrice ayant une meilleure résistance à l'eau et au gel-dégel, ainsi qu'une meilleure stabilité. Par exemple, en faisant réagir la magnésie avec le potassium dihydrogénophosphate (KH_2PO_4), on obtient la struvite potassique ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) suivant le mécanisme ci-dessous :



(Soudée, 2002).

Le magnésium oxyde reste le seul composé basique utilisé dans les liants phosphomagnésiens. Son réseau cristallin, est identique à celui du chlorure de sodium (cubique faces centrées) et sa surface est considérée comme basique. Les sites basiques sont dus aux ions O^{2-} ayant un nombre de coordination inférieur à six. Les défauts de surface de la magnésie (marches, coins...) fournissent des ions O^{2-} de coordination 3,4 et 5 ce qui explique son caractère basique. En effet, plus le nombre de coordination est faible, plus le site est basique (Aramendia et al., 1996). Il existe aussi des sites d'adsorption acides sur les surfaces de magnésie qui sont des sites acides de Lewis dus à la coordination incomplète de certains ions métalliques et les sites acides de Bronsted dus à la présence de groupes hydroxyles. Cependant, sur les surfaces de magnésie la présence de sites acides est négligeable comparée aux sites basiques (Aramendia et al., 1996). Ainsi, les ions H^+ sont facilement adsorbés sur la surface grâce au caractère fortement ionique de MgO alors que les ions OH^- forment des liaisons faibles avec la surface (Goniakowski et al., 1993). La réactivité d'une surface de magnésie lors de la réaction avec des ions phosphates viendrait de sa capacité à passer en solution plus ou moins rapidement.

La réactivité de MgO peut être contrôlée par une calcination à des températures pouvant aller jusqu'à 1500°C où l'on obtient des magnésies dites «dead-burned» (Sarkar, 1990 ; Sugama et al., 1983). D'un point de vue microstructural, cette baisse de réactivité est due à une réorganisation de la surface de la magnésie. Ainsi, à 1100°C, on améliore la structure de MgO en créant des terrasses ordonnées. A 1200°C, on obtient une superstructure qui grâce à une migration de surface des molécules de MgO, cherche à limiter ces défauts. En augmentant la température jusqu'à 1350°C, l'amélioration de l'état de surface est moins évidente. Le système, quand on lui fournit l'énergie nécessaire, cherche à limiter sa surface spécifique pour minimiser son énergie libre. A partir de 1000°C, on observe même la ségrégation du calcium se trouvant en impuretés dans les grains et plus la température ou le temps de calcination sont élevés, plus ces sphères de ségrégation augmentent (Ahmed et al., 1996 ; Mc Cune et al., 1983). La magnésie contient souvent quelques impuretés en petites quantités comme Mg₂SiO₄, CaMgSiO₄, MgAl₂O₄ ou TiO₂ (Adelrazig et al., 1988).

Le premier ciment phosphomagnésien obtenu par le mélange d'un liquide phosphaté, d'une poudre de magnésie et d'un filler a été développé aux Etats Unis entre 1945 et 1947 pour faire des bétons projetés (Elvery, 1947). Ce n'est qu'au début des années 70, aux Etats Unis, que ce type de liant a été pour la première fois utilisé comme matériau de réparation rapide des bétons (Stierli et al., 1976 ; El Jazairi, 1982). En 1974 apparaît un composé contenant à la fois les sources et basique sous forme de poudre à laquelle il suffit d'ajouter l'eau avant utilisation, le SET45 dont la composition est la suivante :

- 40 - 66% de magnésie dead- burned
- 33 – 49 % de phosphate monoammoniacal
- 1 – 27% d'une solution de polyphosphate (Limes et al., 1975).

A cela on ajoute 55 -75% de filler et 26 – 37% d'eau par pourcentage au poids de liant. Le SET45 a une bonne ouvrabilité avec une prise rapide, une forte résistance à la compression, une exothermie raisonnable et ne provoque pas l'oxydation des matériaux ferreux mais au contraire, les protège avec l'apparition de phosphates ferreux. Les ciments phosphomagnésiens ont également été utilisés en Angleterre au début des années 80 sous la forme FEBSET45. Ce produit est constitué de magnésie, d'un mélange de phosphates et de granulats fins sélectionnés (El Jazairi, 1982). Le FEBSET45 prend au bout de 15 à 20 minutes à température ambiante et sa résistance en compression est de 20MPa en 1 heure et peut atteindre 60 à 70 MPa. Ce matériau ne subit pas de retrait pendant la prise ce qui permet une bonne adhérence avec le béton qui doit être réparé et le coefficient d'expansion thermique est

proche de celui des bétons ordinaires ce qui évite les tensions à l'interface lors des changements de température. En 5 – 6 ans 30 à 40000m² de réparations ont été menés avec succès en Angleterre avec, à chaque fois, une interruption de trafic de moins d'une heure ([El Jazairi, 1987](#)).

Il faut dire que les ciments phosphomagnésiens ont un vaste champ d'application et tout particulièrement dans les réparations rapides de béton. En effet, leur prise rapide, leur développement de résistance accéléré, leur faible perméabilité, leur excellente liaison avec presque n'importe quelle surface pour peu qu'elle soit propre et sèche et leur coût modéré pour de telles performances les ont rendus très intéressants pour les travaux sur revêtement bétonné où une interruption minimale de trafic ou de l'activité est primordiale. Le principal atout des ciments phosphomagnésien est leur coût, ils sont jusqu'à 60% moins chers que les ciments à base de résine synthétiques ([Seehra et al., 1991 ; 1993](#)).

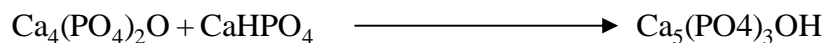
D'autres applications ont été développées comme la stabilisation des déchets en les emprisonnant dans une matrice à base de liant phosphomagnésien ([Wagh et al., 1993](#)). Ils permettent également d'introduire dans les composites ciments – fibres (CCF) des fibres habituellement détruites dans le milieu alcalin des ciments ordinaires ([Zurz et al., 1991 ; Ambroise et al., 1995](#)). Les liants phosphomagnésiens ont servi à l'élaboration de coulis anti – acide ([Boute et al., 1994](#)) et, dans la fabrication de panneaux de parement, on a cherché à remplacer le ciment blanc afin d'accélérer la prise et ainsi, réduire le temps de rotation des moules ([Ambroise et al., 1995 ; Boute et al., 1994](#)). Avec leur bon comportement aux températures élevées grâce à l'apparition d'une céramique très résistante, ce type de liant a également été étudié pour fournir des moules pour la calcination des alliages Cobalt – Chrome dans l'industrie dentaire ([Jones, 1967 ; Allan et al., 1996](#)).

Les travaux de Soudée ([1999](#)) sur le mécanisme de prise et de durabilité des liants phosphomagnésiens viendront redonner à ces derniers la place qu'ils méritent parmi les matériaux de réparation à prise rapide.

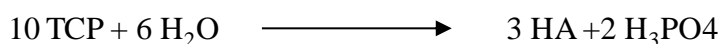
[Orange et al., \(2001\)](#) propose un liant hydraulique phosphomagnésien dans le but d'obtenir un matériau qui conserve ses propriétés mécaniques après exposition aux hautes températures. Ce liant comprend au moins un composé du magnésium et un mélange de composés du phosphore ; le mélange de composés du phosphore comprenant au moins deux composés choisis parmi un phosphate d'aluminium, un phosphate de potassium et un phosphate d'ammonium. Ce liant est donc venu résoudre le problème de scellement de conduits de cheminées ou les panneaux anti feu.

I.1.2.2 -Les calcium phosphates

Les ciments au calcium de phosphate (CCP) ont été découverts par BROWN et CHOW dans les années 1980. Ce type de ciment peut être préparé en mélangeant un sel de calcium de phosphate avec de l'eau ou avec une solution aqueuse pour former une pâte qui réagit à température ambiante donnant naissance à un précipité, qui s'établit par accroissement des cristaux. Ce ciment consiste en deux composantes : une basique et une acide, qui réagit quand on mélange avec de l'eau produisant un ou plusieurs produits avec un intermédiaire acide. Jusqu'ici plusieurs compositions ont été proposées néanmoins malgré le grand nombre de formulation, le CCP ne peut avoir que trois différents produits finis : apatite (HA), brushite (DCPD), le calcium de phosphate amorphe (ACE) (Dos Santos et al., 2002). La formation de HA dans un tel mélange, donnée par l'équation suivante, ne produit pas de produits secondaires acides ou basiques (Chow et al. 2001 ; Jain et al, 2000).



Le deuxième type principal de ciment de phosphate de calcium ; le phosphate tricalcique (TCP) qui est aussi connu autant comme matériaux bio que HA pouvant réagir avec l'eau en dessous de 100°C. Les réactions sont exprimées comme suit en fonction du pH :



Les ciments au phosphate de calcium ne durcissent pas à travers une réaction de polymérisation et seule une petite quantité de chaleur est dégagée. Le volume de sel reste presque constant pendant la réaction de déposition. Ce sont des matériaux fragiles. Leur force de tension est 5 à 20 fois moindre que la force de compression. La plupart de ces ciments ont une force de compression qui varie entre 10 et 100 MPa (Fukase et al., 1990 ; Chow et al., 2000).

I.1.2.3 Ciments au zinc de phosphate

Le ciment au zinc de phosphate est l'un des matériaux dentaires le plus utilisé et le plus vieux. Il est fabriqué en mélangeant une solution d'acide phosphorique (37%) avec la poudre d'oxyde de zinc. La poudre d'oxyde de zinc, dissout partiellement dans l'acide phosphorique crée le zinc de phosphate qui lorsque séchée est très dure, une matrice lie les

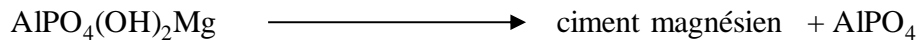
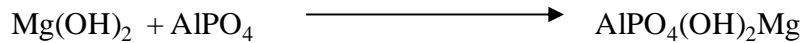
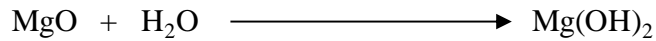
particules d'oxyde de zinc n'ayant pas réagi. Lors de l'utilisation de ce matériau, le processus doit se faire doucement sinon il va se solidifier très rapidement et le travail doit être gardé à sec jusqu'à ce que le ciment s'établisse sinon il va se dissoudre dans la salive ou dans l'eau (McCune et Ku, 1983).

La réaction d'établissement et la structure résultante du ciment au zinc de phosphate sont largement basées sur la formation de l'hopeite ($Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4 H_2O$) et /ou du zinc de phosphate hydraté ($Zn_2P_2O_7 \cdot 3 H_2O$). En utilisant l'acide orthophosphorique liquide pour la formation du ciment, l'établissement et la solidification du ciment s'effectuent en 10 minutes après le mélange complet et une très grande résistance précoce de 69 MPa est développée en 24 heures. La réaction est extrêmement exothermique et rapide lorsque la poudre d'oxyde de zinc présente des propriétés amphotériques (Park et al., 1998).

Les ciments au zinc de phosphate présentent un long record d'acceptabilité clinique, une grande force de compression, un film mince d'épaisseur acceptable. Mais ils leur manquent une habilité de coller chimiquement aux dents et un effet anticancérique. Les ciments au zinc de phosphate sont utilisés comme matériaux dentaires pour réparer les dents. Ils étaient également utilisés jusqu'à récemment comme une base pour les remplissages d'amalgame.

I.1.2.4 Ciments à l'aluminium phosphate

Les ciments à l'aluminium phosphate ne sont pas aussi typiques que les autres ciments. Ils sont généralement connus comme fillers ou composants des ciments phosphomagnésiens appliqués au béton d'industrie. L'aluminium phosphate $Al(H_2PO_4)_3$ peut réagir comme une phase acide pour remplacer l'acide phosphorique H_3PO_4 . La vitesse d'établissement dépend la température ambiante ; plus la température est élevée plus la vitesse de réaction est grande. A basse température, l'alumine utilisée n'a pratiquement pas réagit avec l'acide ortho phosphorique ceci dû au type d'alumine (calciné, $>99\% \alpha Al_2O_3$) et au rapport Al_2O_3/ P_2O_5 utilisé. A température élevée l'aluminium phosphate est formé et agit comme un agent de liaison programmeur – thermique. Si la silice est utilisée au début du mélange aux températures autour de $1150^\circ C$, les constituants de la pâte de ciment sont convertis en cordiérite ($2MgO \cdot 2 Al_2O_3 \cdot 5H_2O$) et mullite ($3 Al_2O_3 \cdot 2 SiO_2$) (Hipedinger, 2002). L'aluminium phosphate peut être un filler pour les ciments à l'oxychlorure. Il participe comme suit :



L'aluminium phosphate bien qu'étant un filler inerte, retarde l'établissement du ciment à l'oxychlorure et faire accroître la compacité du ciment à l'eau. De ce fait il peut être considéré comme un bon additif pour le ciment magnésien de haute température (Chandrawat, 2000). Il est utilisé comme additif réfractaire car il présente une grande tension et une haute stabilité thermique.

I.1.2.5 -Ciments au silicium phosphate

Ils ne sont pas typiques aux autres ciments phosphatés. Comme l'aluminium phosphate, le silicium phosphate est habituellement un composant d'un système de ciment phosphaté (phosphate de magnésium, phosphate de calcium). Par exemple, dans une pâte de ciment basé sur l'alumine calciné, la silice fumée, la magnésie et l'acide orthophosphorique (Hipedinger, 2002) destinée à obtenir un matériau se convertie en cordiérite et mullite par chauffage à haute température. Un autre ciment phosphaté contenant de la silice est celui utilisé pour la synthèse de l'hydroxyapatite – silice matériau composé appliqué en biomatériaux (Villacampa et al., 2000). Xie et al. ont développé un type de ciment composé de zinc- calcium- silicate phosphate destiné au secteur dentaire afin de formuler les ciments ne contenant pas l'aluminium présentant une résistance mécanique accrue (Xie et al., 2003).

I.1.3- Structure des cristaux observés dans les systèmes phosphomagnésiens

Tous les auteurs sont d'accord pour affirmer que le principal produit de la réaction entre l'oxyde de magnésium et du dihydrogénophosphate est une struvite. Le terme struvite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) s'emploie communément pour le produit de réaction avec le dihydrogénophosphate de d'ammonium. L'utilisation du potassium dihydrogénophosphate ou de sodium conduit respectivement à des struvites dites struvite-K ($\text{MgKPO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou struvite-Na ($\text{MgNaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). L'utilisation du sodium dihydrogenophosphate dihydraté conduit aussi à des phases secondaires $\text{Na}_4\text{Mg}(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et $\text{MgNa}_3\text{H}(\text{PO}_4)_2$ (Soudée, 1999).

Divers travaux utilisant l'ammonium dihydrogénophosphate montrent également la formation de schertelite ($\text{Mg}(\text{NH}_4)_2(\text{HPO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) et de dittmarite ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) comme phases secondaires pouvant devenir majoritaires dans certaines conditions (Seehra, 1993 ; Abdelrazig et al., 1984). La schertelite qui apparaît la première semble être une phase

intermédiaire de la struvite. La dittmarite apparaît dans les systèmes sans filler où la réaction est fortement exothermique ou avec très peu d'eau (Abdelrazig et al., 1984).

I.1.4 – Les acides phosphatés utilisés dans les liants phosphatés.

Le tableau I énumère les différentes sources acides utilisées avec les oxydes basiques pour l'obtention de liants phosphatés. Chacun de ces composés réagit différemment en fonction de sa composition et de son acidité. Ainsi, Zurz et al. (1991) affirment par exemple qu'un mélange de magnésie avec du phosphate monoammoniacal ou de l'acide phosphorique réagit trop vite pour obtenir des résistances et ils préfèrent utiliser comme source acide du phosphate diammoniacal, du phosphate de sodium ou du polyphosphate de sodium.

Le composé phosphate le plus utilisé reste le monoammoniacal phosphate même si l'orthophosphate d'aluminium et le polyphosphate de sodium tendent à se développer car ils permettent d'éliminer le problème du dégagement d'ammoniac lié aux composés contenant des groupements ammonium.

Tableau I : Liste des composés phosphatés utilisés dans les liants phosphatés.

NOM	FORMULE CHIMIQUE	ABREVIATION
Acide phosphorique	H_3PO_4	/
Ammonium Phosphate	$NH_4H_2PO_4$	MAP ou ADP
Diammonium Phosphate	$(NH_4)_2HPO_4$	DAP
Ammonium Polyphosphate	$(NH_4)_3HP_2O_7$	APP
Aluminium Orthophosphate	$Al(H_2PO_4)_3$	AOP
Sodium Phosphate	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	/
Sodium Polyphosphate	$(NaPO_3)_n$	/
Potassium Phosphate	KH_2PO_4	/

I. 2 – Eau de Gâchage

Associée au ciment, l'eau remplit deux fonctions : d'une part elle sert à l'hydratation du ciment et d'autre part elle permet la fluidification de la pâte. Dès que l'eau entre en contact avec le grain de ciment anhydre, elle réagit pour se combiner peu à peu avec ce grain et conduire, au cours de la réaction d'hydratation, au ciment hydraté. A un moment donné, une partie de l'eau de gâchée avec le ciment anhydre a donc été consommée par la réaction d'hydratation. On emploie le terme eau liée pour désigner cette eau ; l'expression eau libre désigne l'eau non encore consommée.

La quantité d'eau de gâchage influence fortement les performances des liants phosphatés en général et en particulier les liants phosphomagnésiens. Il faut mettre

suffisamment d'eau pour que l'hydratation soit complète mais pas trop pour éviter une forte porosité qui affecterait les résistances mécaniques (Chow et al., 2001). Le taux d'eau de gâchage influence également les produits de l'hydratation.

I. 3 – Les Fillers

Les fillers sont des constituants secondaires des ciments, c'est-à-dire qu'ils ne peuvent jamais excéder 5 % en masse dans la composition du ciment. Ce sont des matières minérales, naturelles ou artificielles qui agissent par leur granulométrie sur les propriétés physiques des liants (maniabilité, pouvoir de rétention d'eau). Les fillers sont utilisés pour des raisons telles que :

- Le coût moindre ;
- L'amélioration de l'imperméabilité, la durabilité et la réfractivité des ciments.

Les fillers comme le quartz ou la cristobalite semblent jouer peu de rôle dans la chimie de ces matériaux et sont considérés comme inertes (Abdelrazig et al., 1988 ; Abbona et al., 1986 ; Abdelrazig et al., 1984). Leur influence semble se limiter à une dilution des réactifs (Abdelrazig et al., 1988) et à la quantité d'eau introduite pour le mouillage.

On peut également mentionner le sable, le mica, le kaolin, la bentonite, le metakaolin, la dolomie brute, la vermiculite, la magnétite, la cordiérite, les cendres volantes, en général les cendres silicoalumineuses, le ZrO_2 . Il peut s'agir de produits de synthèse. Ce peut être des composés cristallisés ou amorphes obtenus par exemple par balayage et tamisage à la taille désirée. De préférence, on utilise des éléments minéraux stables dans le domaine de température considéré (Orange et al., 2001). Pour produire du béton de colmatage, on peut ajouter des granulats adéquats (El Jazairi, 1982) mais l'utilisation de matériaux calcaires est à éviter car ils subissent l'agression acide des phosphates et le calcaire peut se transformer en chaux avec un dégagement de dioxyde de carbone (Boute et al., 1994). On pourra peut être les utiliser dans les systèmes où le composé phosphate est un acide faible.

Dans le SET 45 par exemple, des cendres volantes sont partiellement substituées au sable ce qui semble améliorer les résistances mécaniques (Popovics et al., 1987) sans doute grâce à une meilleure répartition granulométrique (Boute et al., 1994 ; Popovics et al., 1987). Les cendres volantes semblent également réagir avec le phosphate d'aluminium acide pour former un matériau durci (Tomic, 1988).

I.4– Les retardateurs de prise

Les retardateurs de prise agissent comme leur nom l'indique, sur la vitesse de la réaction d'hydratation. Ceux utilisés dans les ciments à base de phosphates sont donnés ci – après :

- Le decaoxotriphosphate de disodium ($\text{Na}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$), plus communément appelé STPP , permet , en plus de retarder la prise , d'améliorer l'ouvrabilité du mortier (Seehra et al., 1993) et les résistances mécaniques du matériau durci. Il permet d'obtenir un matériau plus dense car on observe une diminution de la porosité. le pyrophosphate de sodium et l'hexametaphosphate de sodium appartiennent à la même famille ;
- Le decahydrate heptaoxotetraborate de disodium ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), plus couramment appelé borax, est un retardateur de prise couramment utilisé et qui semble également améliorer des résistances finales. Si l'on veut préserver des résistances correctes à 4 heures, il est recommandé de ne pas en mettre plus de 15 % (Seehra et al., 1991), l'amélioration des résistances est accompagnée d'une diminution de la surface spécifique due à une porosité plus faible (Zurz et al., 1991). Cependant, cette amélioration n'intervient plus lorsque la température extérieure devient froide (Martin et al., 1999). Popovics et al. (1987) ont, observé que la présence de borax donne des cristaux plus petits englués dans une phase pauvrement cristallisé. L'acide borique peut être également utilisé ;
- L'acide tartrique et les composés à base de tartrate sont très souvent utilisés dans les ciments dentaires afin d'élargir le temps de prise et améliorer l'ouvrabilité. Ces composés ont un rôle d'agent complexant (Wilson, 1978) ;
- Les ions fluorures aident à l'extraction des cations de poudres et évitent leur liaison prématurée avec les chaînes de polyanions (Wilson, 1978). Cela peut expliquer leur influence sur le temps de prise dans certains systèmes.

I.5- Préparation des liants

La préparation des ciments se fait suivant des procédures qui dépendent des divers types de ciments. Nous rapportons ici les éléments majeurs de synthèse des ciments portland, des géopolymères, et des ciments phosphatés.

La préparation des ciments portland dépend des matières premières (Dreux et Festa, 1998; Dupain et al., 2000) et le processus suit quatre étapes. D'abord l'exploitation en carrière

des matières premières (notamment les argiles et les schistes sources de carbonate, silice, alumine et oxyde de fer). Cette étape est suivie de la préparation du cru. A cet étape, le matériau est finement broyé et la composition de l'argile et de la roche calcaire est établit à fin de déterminer les proportions utiles à une formulation efficace et la dose d'adjuvant si nécessaires. La troisième étape est la cuisson (ou clinkering). Les matières premières sont cuites à haute température (1400-1500 °C) pour conduire à la formation de silicate tricalcique ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), de silicate dicalcique ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$), d'aluminate tricalcique ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) et d'alumino-ferrite tétracalcique ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$). Le broyage du clinker obtenu, constitue l'étape finale conduisant au ciment. Le gypse ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est ajouté à cette étape à des doses de 3 à 5 % pour réguler la prise du ciment (Dupain et al., 2000).

Les géopolymères sont préparés généralement par voie sol-gel. Ce procédé repose sur la condensation et l'hydroxylation de précurseurs moléculaires par gélification d'une solution conduisant à un réseau tridimensionnel d'oxyde par traitement thermique (Phalipon, 1987). Le traitement thermique du gel pour l'obtention de produits solidifiés ne nécessite pas toujours de hautes température d'ou la possibilité de mise en œuvre à l'ambient des processus sol-gels. Le processus de formation des géopolymères est résumé selon les réactions suivantes: la dissolution/hydrolyse; le transport, l'orientation ou encore la condensation des ions précurseurs en monomères (la diffusion, la polymérisation, la formation du gel) et la polymérisation/polycondensation des monomères en structure polymérique. La cinétique de chaque étape dépend du type d'aluminosilicate, du type de solution alcaline, de la concentration en silicate, en alcali et de la quantité d'eau utilisée lors de la préparation de la liqueur liante (Davidovits, 1994; Xu et van Deventer, 2000; Xu, 2002).

Les ciments à base de phosphate résultent d'une réaction acide-base généralement entre un oxyde métallique et un sel ou dérivé d'acide phosphorique. Dans le cas des ciments phosphomagnésiens, le procédé de préparation consiste à mélanger des éléments comprenant constituant à base de phosphore (acide ou sel de phosphate) et un constituant à base de magnésium (généralement de la magnésie) pour obtenir la phase liante. Lorsque le phosphate utilisé est un sel, l'ajout d'eau à une étape ultérieure permet d'obtenir le gel (Soudée, 1999). Le durcissement provient d'une réaction chimique entre la magnésie basique et la solution acide contenant des phosphates où l'on peut ajouter divers composants (fillers ou retardateurs de prises).

La préparation des ciments est conditionnée par la nature des réactifs initiaux qui conditionnent la réactivité. Les propriétés texturales des précurseurs (surface spécifique, taille

granulométrique) sont des paramètres qui vont avoir une influence sur la cinétique des réactions au sein de la matrice cimentaire. L'eau de gâche (voir I.1.4) par sa dose et sa température contribue à influencer sur l'évolution des mortiers et donc leur propriétés mécaniques (compression, flexion ou retrait) et chimiques (durabilité notamment).

I. 6- Caractérisation des liants

I.6.1 – Mesure des propriétés physiques et mécaniques

I.6.1.1 – Le temps de prise

La prise est la propriété qu'ont les liants hydrauliques de passer d'une consistance fluide à une consistance solide quand ils sont associés à de l'eau.

Le temps de début de prise correspond à l'instant où il se produit une augmentation de viscosité, ou raidissement de la pâte, ce qui se mesure au moyen de l'aiguille normalisée, appareil de VICAT (figure 1) (Dupain et al., 2000 ; Cheng et al., 2003). Il correspond au temps écoulé depuis le gâchage de la pâte jusqu'au moment où l'aiguille s'arrête à une distance $d = 1,13$ mm du fond de l'anneau de 40 mm de hauteur remplie de pâte pure de ciment. La fin de prise correspond au moment où l'aiguille ne s'enfonce plus dans l'anneau, c'est-à-dire une transformation régulière et progressive de la pâte de ciment en un bloc rigide (Cheng et al., 2003). Le temps de prise est directement lié à la cinétique de la réaction. Dans le cas de la réaction entre phosphate et magnésium, le temps de prise dépend uniquement du passage en solution des ions Mg^{2+} car les composés phosphates passent rapidement en solution. La calcination préalable de la magnésie ou une modification de sa surface spécifique permet donc de modifier le temps de prise (Sharp and Winbow, 1991). Les essais sont généralement menés à la température ambiante du laboratoire.

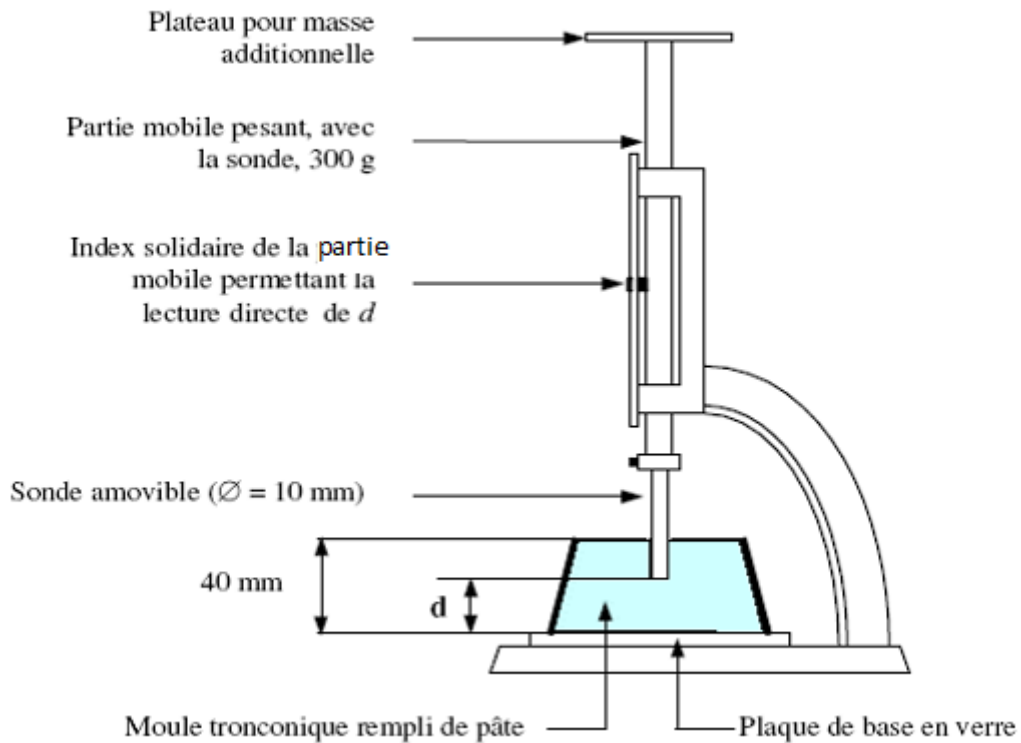


Figure 1: Appareil de VICAT.

I.6.1.2 - Retrait d'hydratation (R_L)

Le retrait est la diminution des dimensions du matériau par rapport aux dimensions initiales. Il s'explique par la présence de forces de tractions (capillaires) qui se développent par formation de ménisques lorsque l'eau contenue dans les capillaires est évacuée (Kouassi, 2011). Le retrait linéaire s'obtient en suivant l'évolution de la taille des éprouvettes en fonction du nombre de jours. C'est un paramètre de contrôle qualité dans le domaine du génie civil. Pour le retrait d'hydratation, les mesures sont effectuées à l'aide d'un pied à coulisse sur les éprouvettes cylindriques conservées dans l'atmosphère ambiante du laboratoire.

En désignant par L_0 la longueur de l'éprouvette au démoulage et L celle à la date déterminée, le retrait linéaire est donné par la relation :

$$R_L = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

I.6.1.3 - Résistance à la compression (δ)

La caractéristique essentielle du béton, du mortier ou de la pâte durcie est la résistance mécanique à la compression à un âge donné. La résistance du béton ou du mortier dépend

d'un grand nombre de paramètres : le dosage des matériaux utilisés, le degré et la condition de réalisation.

La résistance à la compression est mesurée au cours de l'écrasement des éprouvettes de pâtes durcies, âgées d'un certain nombre de jours (généralement 28 jours), dans l'atmosphère ambiante du laboratoire.

La résistance à la compression (δ), est le quotient de la charge maximale supportée par l'éprouvette (diamètre 2,9 cm ; hauteur 5,8 cm) au cours de l'essai par la section initiale de cette éprouvette.

En désignant par **d** le diamètre de l'éprouvette et par **F** la charge maximale qu'elle supporte jusqu'à la rupture, δ est calculée d'après la relation :

$$\delta = \frac{4 \cdot 10^3 F}{\pi d^2}$$

Avec

F : en KN;

d : en mm;

δ : en MN / m² ou Mpa.

I.6.1.4 – Mesure de la densité

La mesure de la densité peut se faire à l'aide d'un pycnomètre. Elle permet d'avoir une idée sur la consistance et la stabilité d'un liant. Sa détermination permet d'évaluer la porosité de ce dernier via la méthode faisant intervenir l'eau (Dupain et al., 2000).

I.6.2 – Caractérisation minéralogique, chimique et morphologique.

L'analyse physicochimique et minéralogique se fait par le biais des diverses méthodes donc le choix est guidé par les objectifs à atteindre et la nature du matériau. Dans le cas des liants, les techniques courantes sont: les techniques de diffraction de rayons X (organisation cristalline); les spectroscopies infrarouge et/ou Raman (vibration des liaisons moléculaires); la spectroscopie Mössbauer (les états d'oxydation du fer sont la clé ici); la spectrométrie photoélectronique (XPS) (identification des liaisons), la résonance magnétique nucléaire (RMN) (environnement chimique des atomes dans les constituants du matériau); la spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS/EDX) (analyse élémentaire qualitative ou quantitative), analyse thermiques (ATG, DSC) (suivi de l'évolution des transformations de phases au sein du matériau) et les microscopies optique ou électronique (à balayage ou à transmission) (imagerie, détermination de structure, chimie).

La diffraction de rayons X vise une caractérisation structurale des matériaux. On distingue ici la diffraction sur monocristal pour la résolution des structures, la diffraction sur poudre, plus couramment utilisé, pour la mise en évidence du caractère cristallin ou amorphe; et à de niveau plus fin, on a la diffraction au petit angle (SAXS) ou la diffraction des neutrons aux petits angles (SANS). Dans le cadre de cette thèse, la diffraction de rayons X sur poudre sera utilisé. Le principe de la diffraction de rayons X (DRX) est décrit plus loin (§II.2.2.2).

L'infrarouge permet la mise en évidence d'éléments structuraux au travers de la vibration des liaisons. La spectroscopie Raman est un complément de l'infrarouge notamment pour l'identification des liaisons qui n'absorbent pas dans le domaine du moyen infrarouge ($400-6000\text{ cm}^{-1}$). L'infrarouge est couramment utilisé en complément de la diffraction des rayons X dans l'analyse minéralogique. Le principe de la méthode est décrit au chapitre II (Voir II.2.2.3).

Les microscopies électroniques sont à ce jour des outils versatiles de grand intérêt dans la caractérisation des matériaux. En effet, outre l'imagerie qui permet une étude morphologique et/ou topologique à des échelles très petites (figure 2), le couplage à la spectroscopie de dispersion d'énergie permet une analyse chimique qualitative qui permet d'identifier les phases du matériau. La possibilité de faire des sélections précises de zones est parfois utile pour des diffractions localisées permettant de résoudre la structure (on parle ici de *Selected Areas diffraction* (SAED)). Le détail du principe de la microscopie électronique est fait au chapitre II (II.2.2.4).

L'arbre de choix de la figure 3, donne quelques éléments guides pour le choix des techniques pour la caractérisation morphologique, chimique et minéralogique des matériaux.

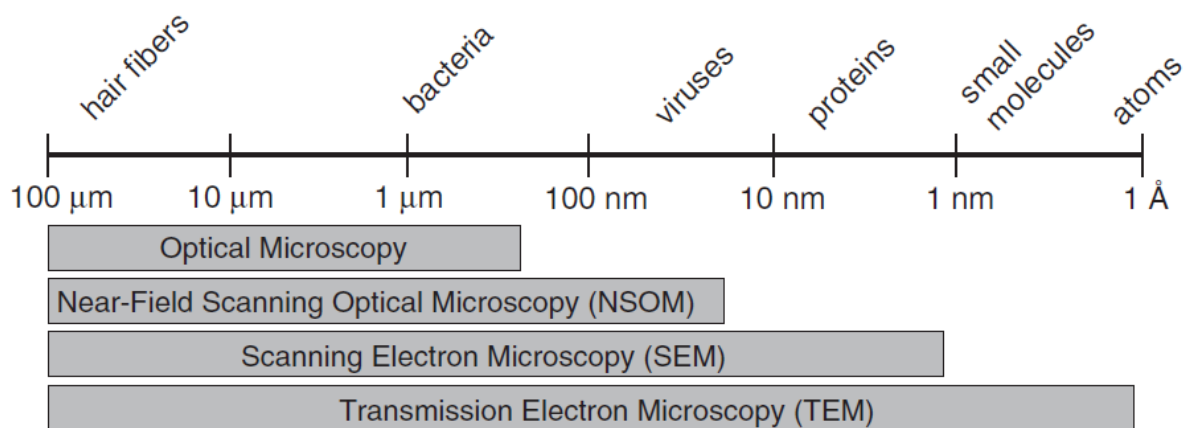


Figure 2: Schématisation des niveaux de résolution par type de microscopie (Fahlman, 2007).

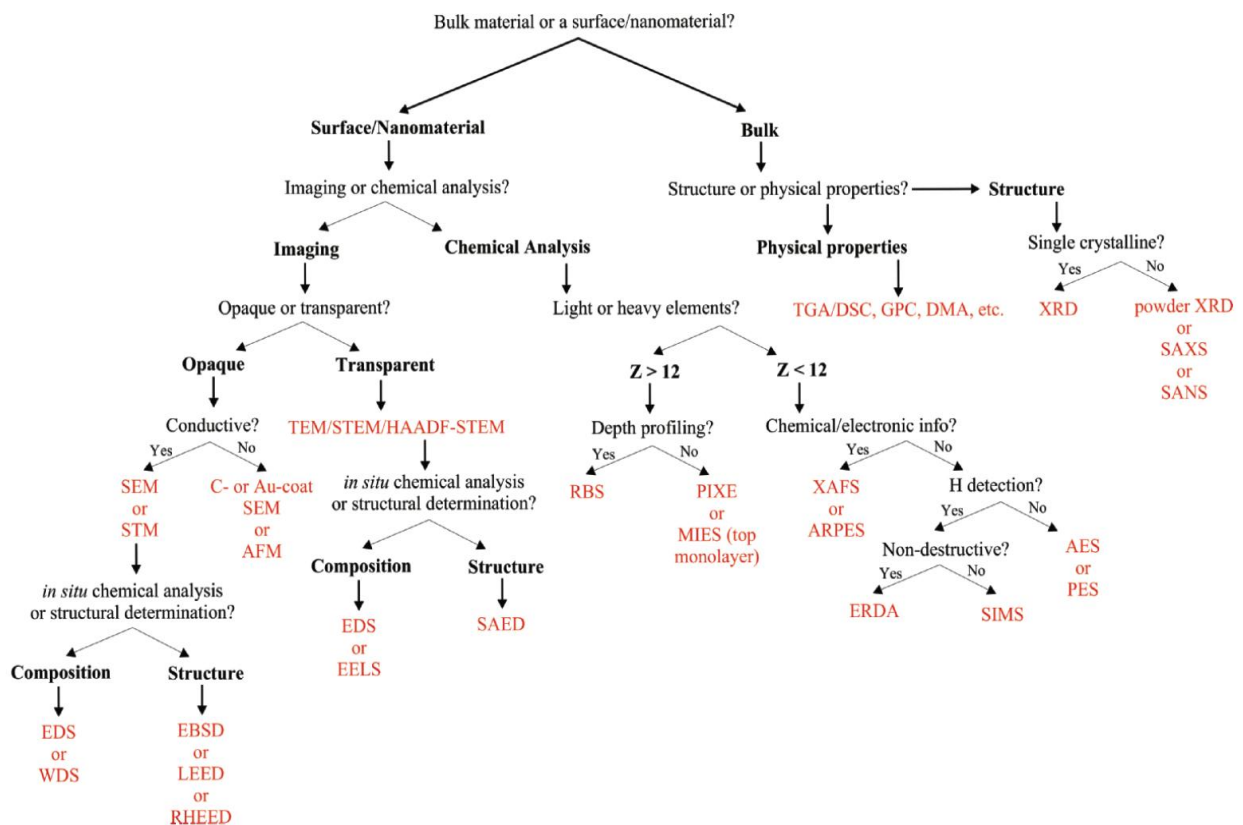


Figure 3: Arbre de choix de techniques de caractérisation des matériaux (Felhman, 2007)

I.6.3 - Durabilité d'un liant

Les travaux de réparation rapides sont l'une des principales applications des liants phosphatés. Il peut s'agir des infrastructures routières ou plus encore, des sols industriels où l'arrêt de l'activité correspond à un manque à gagner. Selon le secteur d'activité, les sols industriels subissent diverses agressions de leur environnement et une étude de la durabilité des liants dans différents milieux est importante. On évalue l'évolution des éprouvettes

fabriquées à base de ces liants, dans des bains ceci en mesurant le poids, la porosité, le diamètre et la résistance à la compression après un certain temps de séjour dans diverses solutions. Par exemple, Soudée a étudié la durabilité des liants phosphomagnésiens d'une part dans des milieux de pH inférieur à 4 avec l'acide nitrique, lactique et acétique et d'autre part dans des bains de soude et de sulfate d'ammonium, d'eau déminéralisée, de solution de chlorure de sodium et de sulfate de magnésium (Soudée, 1999).

I.7 - Le talc

Le talc est un silicate en feuillet de magnésium hydraté. Dans les gisements, le talc apparaît dans les zones tectoniques soulignées soit par des accidents cassants, soit par des décollements ou des écaillages (Gatel et al., 2003). Le talc est un silicate de magnésium hydraté dont le clivage basal lui permet de se présenter sous forme d'agrégats massifs. Une importante propriété du talc est qu'il peut remplacer d'autres minéraux, en formant ainsi des pseudomorphes car il adopte la forme du minéral qu'il remplace. Le talc se présente habituellement sous forme de minces couches. Toutefois, on le trouve parfois sous forme de masse de grain grossier et fin, à l'état massif et granuleux, on le nomme stéatite. Les critères de choix du talc restent sa morphologie, sa couleur, sa granulométrie et sa composition chimique.

I.7.1 – Structure du talc

Le talc appartient à la classe des minéraux phylliteux à 4 plans anioniques et au groupe des micas ; les feuillets du talc sont neutres, ses cavités tétraédriques sont occupées par les cations Si^{4+} et ses cavités octaédriques sont occupées par les cations Mg^{2+} ; c'est un minéral trioctaédrique. La représentation donnée par Jacques de Laparent (figure 4) est utilisée pour décrire la demi-maille du feuillet contenant une molécule du talc.

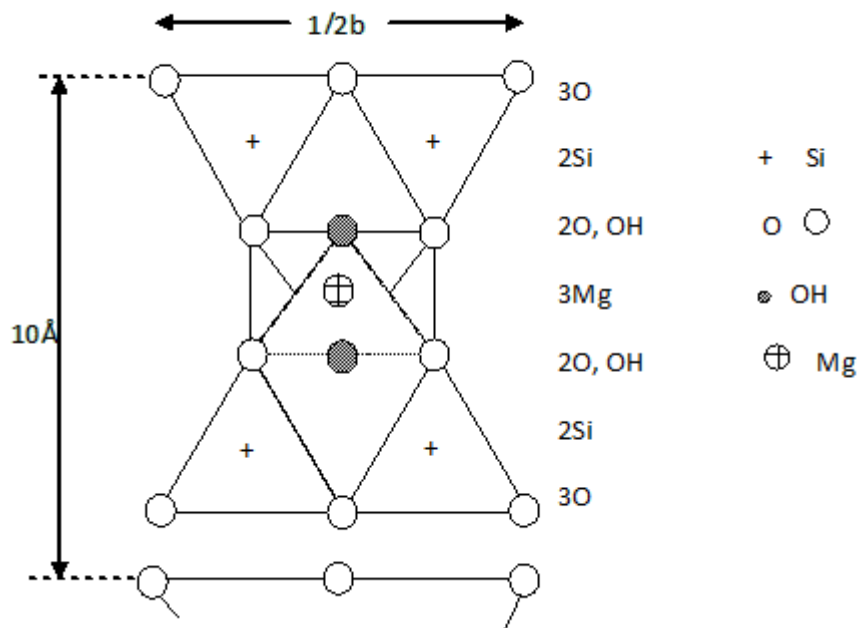


Figure 4 : Structure du feuillet du talc suivant la représentation de Jacques de Laparent ($\frac{1}{2}$ maille)

La formule chimique (déduite du contenu de la demi maille) est : $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$. Il existe deux polytypes du talc, le talc 1A et le talc 2M.

Le talc 1A cristallise dans le système triclinique. Il a été décrit dans le groupe d'espace non conventionnel $C1$, mais sa symétrie est $P1$ (Rayner et Brown, 1973; Hendricks, 1938). Ses paramètres dans cette maille sont $a = 5,290 \text{ \AA}$, $b = 9,173 \text{ \AA}$, $c = 9,460 \text{ \AA}$, $\alpha = 90,46^\circ$, $\beta = 98,68^\circ$ et $\gamma = 90,09^\circ$, conduisant à un volume de maille V de $453,77 \text{ \AA}^3$ et une masse volumique calculée de $2,77 \text{ g/cm}^3$.

Le talc 2M cristallise dans le système monoclinique, de groupe d'espace $C2/c$, avec $Z=4$ unités formulaires par maille (Gruner, 1934; Hendricks, 1938). Ses paramètres de maille sont $a = 5,26 \text{ \AA}$, $b = 9,10 \text{ \AA}$, $c = 18,81 \text{ \AA}$ et $\beta = 100,08^\circ$, conduisant à un volume de maille V de $886,46 \text{ \AA}^3$ et une masse volumique calculée de $2,84 \text{ g/cm}^3$.

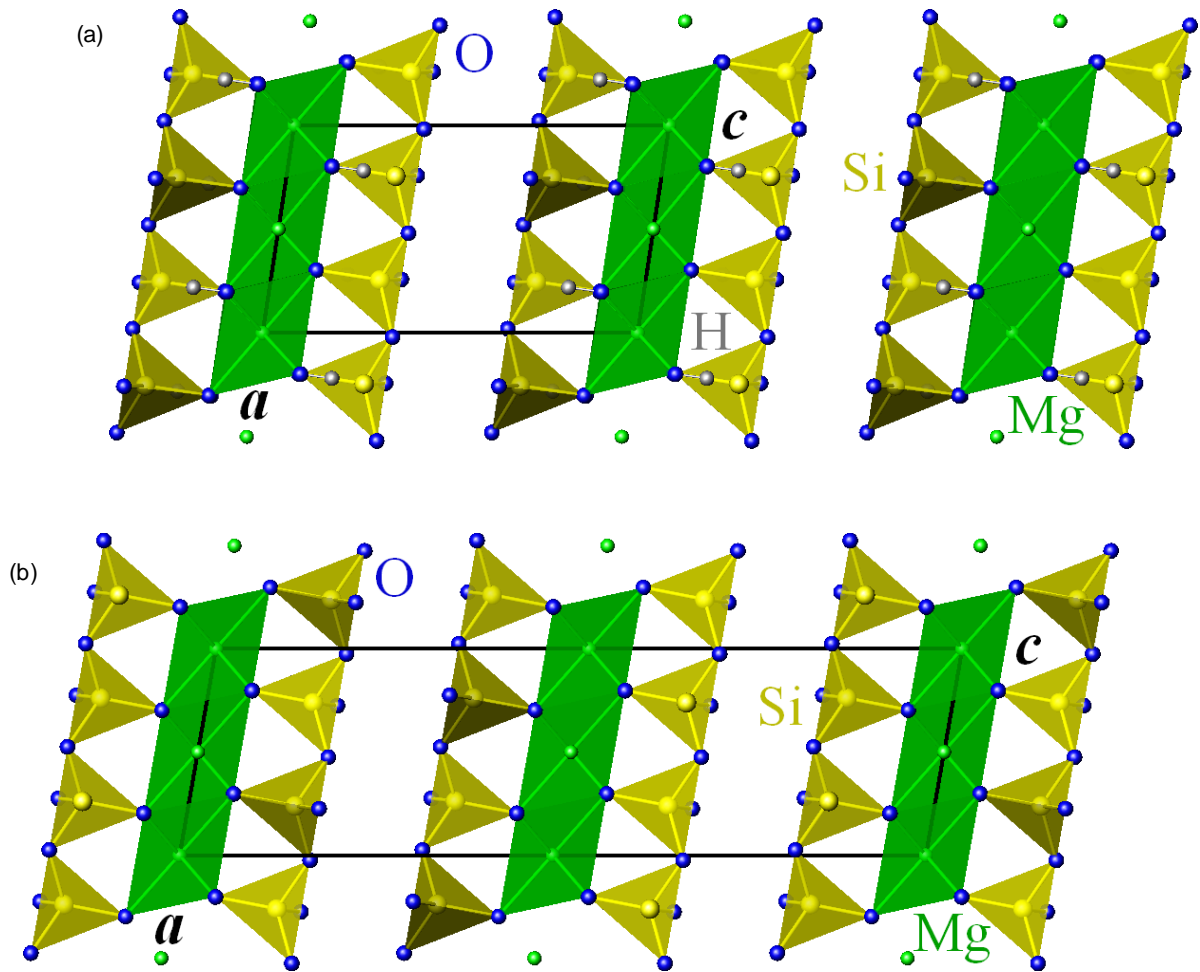


Figure 5 : Structure du talc (a) 1A et (b) 2M projetée selon la direction b. Vert : Mg, jaune : Si, bleu : O, gris : H. Les deux mailles sont représentées dans la direction c.

I.7.2 - Propriétés physiques du talc

Il est doux au toucher, peu flexible, fluorescent et pas élastique.

- Dureté Mohs : 1
- Densité : 2,7 à 2,8
- Clivage : très parfait
- Cassure : irrégulière, esquilleuse, flexible
- Couleur : incolore, blanc, verdâtre, rougeâtre, jaunâtre
- Trait : blanc
- Eclat : nacré, gras
- Transparence : transparent à opaque
- Système cristallin : monoclinique

- Gisement : les principaux gisements de talc sont issues de transformations hydrothermales de roches riches en magnésium et aufer et par un faible métamorphisme thermal de roches calcaires ou dolomitiques siliceuses (Zazenski et al., 1995).

Le talc se rencontre sous des formes très variées : en cristaux aplatis ; en pyramides pseudo – trigonales centimétriques, en fibres, en masses crypto – cristallines compactes pures ou en mélanges. Le plus souvent il s’agit de petites cristallites associées en agrégats compacts (Gatel, 2003).

I.7.3 – Minéraux associés au talc

Le talc caractérise les roches métamorphiques qui tirent leur origine de la roche dolomitique et de la péridotite. Le talc est rarement rencontré à l’état pur car il peut contenir des substitutions en site octaédrique de Mg par le Fe (II) et/ou le Fe(III), Mn, Al et des substitutions en site tétraédrique de Si par le Al, Fe (III) (Martin et al., 1999 ; Ferrage et al., 2003; Brigatti et al., 2006). On peut trouver associés au talc les minéraux tels que la magnésie, la calcite, l’olivine, la biotite, les minéraux appartenant aux groupes des spinelles, les amorphes des pyroxènes et des serpentines ; la chlorite est très souvent associée au talc (Gatel et al., 2003). Le talc est souvent associé à la goethite, la chlorite et aux matières organiques.

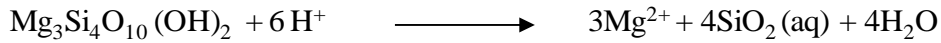
I.7.4 – Dissolution du talc dans différentes compositions

L’étude de la dissolution du talc est motivée pour deux raisons :

- Le talc est une source importante de cations divalents pouvant transformer le carbone dioxyde en carbonate ;
- Le talc cristallise bien du fait de sa composition conçue autour de T – O – T où le magnésium occupe les sites octaédriques et le silicium les sites tétraédriques.

La vitesse de dissolution du talc est fonction de la composition de la solution et de la température. Lin et Cemency (1981) ont évalué la dissolution du talc dans de l’eau à 25°C, pH = 5 et à 1 Atm de pression partielle de CO₂ dans un réacteur fermé. Ils ont observé que le Mg des sites octaédriques était relâché rapidement contrairement au Si des sites tétraédriques et ont donc suggéré que la dissolution du talc repose sur la destruction des sites tétraédriques contenant le Si. Observation confirmée plus tard par Oelkers et al., (2000).

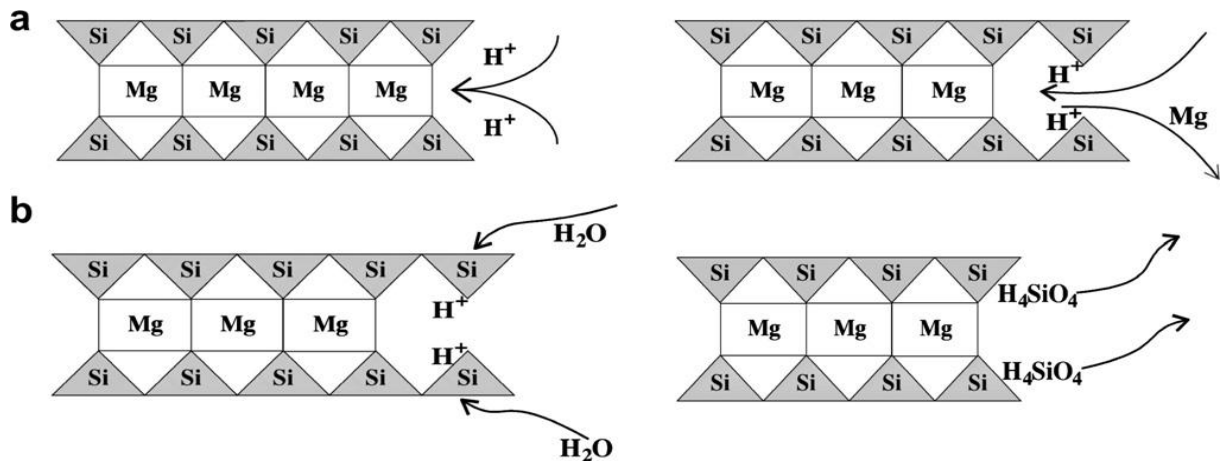
Jurinsky et Rimstedt (2001) ont également étudié la dissolution du talc à 37° dans un réacteur à pH compris entre 2 et 8. Ils constatent qu’il n’y a pas de dépendance du pH sur la dissolution du talc. La dissolution du talc peut être décrite par l’équation suivante :



Le $\text{SiO}_2(\text{aq})$ représente le H_4SiO_4 en phase aqueuse. La constante d'équilibre de la réaction est :

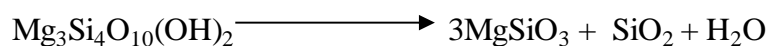
$$K_{\text{talc}} = a_{\text{Mg}^{2+}}^3 \cdot a_{\text{SiO}_2}^4 \cdot a_{\text{H}^+}^{-6}$$

Luce et al., (1972) ont observé que le Mg libéré provenait d'un remplacement d'un Mg^{2+} par deux H^+ ; Observation relayée par Saldi et al., (2007) et qui conclu que la dissolution du talc est similaire à celle de l'enstatite (figure 4).



I.7.5 – Traitement thermique du talc

Le traitement thermique du talc a fait l'objet de nombreuses études. Les premières modifications semblent se produire entre 500 et 750°C, conduisant, entre autres, à quelques modifications des paramètres de mailles (Mackenzie, 1957 ; De Souza Santos et al., 1988). Il est possible que ces phénomènes soient liés à l'expulsion, entre autres, de l'azote (Michot et al., 1990). La déshydroxylation du talc débute vers 800°C et se termine entre 950 et 1050°C. la cinétique de déshydroxylation est du premier ordre (Ward et al., 1975) ce qui indique que la diffusion des molécules d'eau à travers le solide n'est pas gênée à ces hautes températures. Les produits ultimes de recristallisation sont l'enstatite et la cristobalite. L'équation de la réaction est la suivante :



Le mécanisme de déshydroxylation du talc est hétérogène et la silice est d'abord sous la forme amorphe. Le fer II contenu dans le talc est oxydé en fer III, favorisant la formation de l'hématite ou magnétite, d'où la couleur rouille du produit obtenu (Villieras, 1993). La déshydroxylation et la recristallisation du talc suite au traitement thermique lui font perdre

ses propriétés élastiques initiales : les particules deviennent cassantes et des fissures apparaissent. Les travaux de Villiéras, (1993) ont montré que après calcination du talc, la dissolution du produit obtenu conduit à une concentration maximale en ions Mg^{2+} pour le produit de cuisson à $T = 900^{\circ}$; la concentration en Mg^{2+} atteinte dans cette étude est de 2,44mg/l et le pH équivalent est de l'ordre de 8,4.

I.7.6 – Utilisation du talc

Les propriétés particulières du talc (grande douceur au toucher, effet lubrificateur, hydrophobie, lipophilie, grandes faces des lamelles) ont permis de l'utiliser dans de nombreux secteurs de l'industrie. Les grands domaines d'applications sont les plastiques, les peintures, la papeterie, les cosmétiques, l'alimentation, les traitements de surface (Gatel et al., 2003, Gros, 1992, Etcheverry, 2006, Dumont, 2007).

I.7.6.1 – Talc en papeterie

Le talc est utilisé principalement en raison de trois propriétés : forme lamellaire, affinité avec la cellulose, lipophilie. Dans le gisement de Luzenac (France), près de la moitié du talc produit sert à charger le papier pour lui donner les qualités indispensables pour l'impression et l'écriture, pour qu'il ne se déforme pas lors des variations d'humidité (Gatel et al., 2003). L'utilisation du talc permet d'empêcher les résines naturelles du bois, libérées lors de la fabrication de la pâte ou du papier, de s'agglomérer sous forme de masses poisseuses qui bouchent alors les canalisations et occasionnent des défauts dans le papier (Gros, 1992). Les talcs sont utilisés dans les papiers couchés et non couchés dans la rotogravure car ils améliorent l'imprimabilité et réduisent les frottements de surface (Gatel et al., 2003). En outre, ils améliorent le matage et réduisent l'abrasivité aux encres des papiers offset. Utilisés comme agents de contrôle des poix, les talcs "nettoient" les chaînes de fabrication du papier en adsorbant sur leurs surfaces lamellaires les particules résineuses collantes présentes dans la pâte à papier. Ils évitent ainsi qu'elles ne s'agglutinent et se déposent sur les feutres et les calandres. Contrairement aux agents chimiques de contrôle des poix qui polluent les eaux de fabrication, le talc part avec la pâte, ce qui facilite un fonctionnement en circuit fermé dans la papeterie. Le talc améliore la qualité et la productivité des papiers spéciaux comme les papiers colorés et les étiquettes (Etcheverry, 2006 ; Dumont, 2007).

I.7.6.2 - Talc dans les peintures

Dans le domaine vaste des peintures, trois propriétés expliquent l'emploi du talc : la lipophilie, la forme lamellaire, l'inertie chimique (Gatel et al., 2003 ; Etcheverry, 2006). Ajouté dans la proportion 1 à 5 %, il permet de modifier les propriétés d'écoulement et de

faciliter l'application, d'améliorer la résistance aux intempéries et à la corrosion, de renforcer le pouvoir couvrant en aidant à la dispersion des pigments et d'obtenir avec les qualités fines des effets satinés ou mats (Gros, 1992). Les talcs améliorent la qualité des peintures. Ils agissent dans les peintures décoratives intérieures et extérieures comme extenders pour améliorer le pouvoir couvrant et l'efficacité du dioxyde de titane. Les lamelles du talc facilitent l'application des peintures. Ils en améliorent la résistance aux craquelures et à la coulure, ainsi que le pouvoir matant. Dans les primaires anti-corrosions, les talcs sont utilisés pour améliorer la résistance à la corrosion et l'adhérence des peintures (Dumont, 2007). Ils sont également très utiles dans les encres, les enduits de jointoiement, les mastics et les colles.

I.7.6.3 – Talc en agriculture et alimentation

Les propriétés caractéristiques du minéral exploitées sont : forme lamellaire, lipophilie, onctuosité et pouvoir lubrifiant. Le talc est un agent anti-collant efficace, un agent dispersant et un lubrifiant pour les filières, il permet ainsi aux sites de production d'aliments pour animaux et d'engrais de fonctionner plus efficacement (Gatel et al., 2003). C'est un support inerte idéal dans les prémices et les produits chimiques destinés à l'agriculture. Le talc est également utilisé comme agent anti-collant de surface dans un grand nombre de produits alimentaires courants comme le chewing-gum, les bonbons, les salaisons, et pour le polissage du riz. Le talc augmente également le rendement de la production et améliore la clarté de l'huile d'olive.

I.7.6.4 – Talc dans les polymères

Les talcs procurent de nombreux avantages au polypropylène, par exemple une rigidité accrue et une meilleure stabilité dimensionnelle dans les pièces automobiles (pièces sous le capot, tableaux de bord, intérieurs de pare-chocs et garnitures extérieures), les applications domestiques et les appareils électroménagers (Gatel et al., 2003). Des technologies de pointe en matière de broyage sont nécessaires pour obtenir les talcs les plus fins sans diminuer le pouvoir renforçant de leur structure lamellaire. Les talcs sont également utilisés comme anti-bloquants pour le polyéthylène à basse densité linéaire (PEBDL) et comme agent de nucléation dans des polymères semi cristallins. Dans les emballages alimentaires en polypropylène, le talc est une charge renforçante très efficace (Dumont, 2007).

I.7.6.5 – Talc dans les céramiques

Dans les céramiques, le cristal de talc est détruit par la cuisson et peut donner divers produits. Il peut se transformer en proto – enstatite, silicate de magnésium anhydre, dans les faïences auxquelles il confère une forte dilatation thermique, ce qui supprime la rupture de l'émail appelée treissallage (taux d'incorporation 45 – 56 %) ; il peut subir la même

transformation dans certaines porcelaines électrotechniques dites de « stéatite » solides et isolantes (taux d'incorporation 80 à 90 %) (Gatel et al., 2003 ; Etcheverry , 2006). Il peut encore se combiner à haute température avec l'argile et former un composé à faible dilatation. La cordiérite ainsi obtenue permet de réaliser des pièces réfractaires résistant aux brusques variations de température (support de cuisson, résistances électriques). Il peut aussi renforcer l'action fondante des feldspaths dans les grès et abaisser leur température de cuisson : carreaux de grès (1 à 3 % de talc), sanitaire (1 à 4 % de talc).

I.7.6.6 – Talc en cosmétique et pharmacie

Le secteur auquel le talc doit sa célébrité l'utilise en raison de son pouvoir adsorbant, de son onctuosité et de son inertie (Gros, 1992). Dans les pays anglo-saxons, outre la présentation habituelle en extrait concentré ou en eau de toilette diluée, on utilise les parfums sur support poudre dont la rémanence est bien plus longue. Le talc se prête particulièrement bien à cet usage car il a une excellente rétention d'odeur et une onctuosité particulièrement agréable. Le talc entre également dans la fabrication des poudres pour bébés, des laits de toilette, car réduit l'excès d'humidité dans les plis de la peau du bébé ; il possède également des propriétés asséptisantes et anti-inflammatoires (Gatel et al., 2003). En pharmacie, le talc est un excipient courant ; en raison de son inertie il n'altère pas les matières actives et ne peut pas perturber les fonctions biologiques. Il ne provoque pas d'usure des moules de fabrication au moment du pressage des comprimés.

I.7.6.7- Talc dans le traitement des eaux usées

Du talc spécifique peut améliorer les performances des stations d'épuration biologique des eaux usées. Les particules de talc lestent les floccs de bactéries et accélèrent leur sédimentation (Gros, 1992). L'ajout de talc donne une meilleure qualité aux eaux de rejet et évite la perte de bactéries. Le talc permet d'améliorer la capacité des installations sans avoir recours à des transformations onéreuses. Contrairement à de nombreux produits chimiques utilisés pour le traitement des eaux usées, tels que le chlore ou les sels d'aluminium, le talc est un additif minéral naturel respectueux de l'environnement (Etcheverry, 2006 ; Dumont, 2007). Et grâce à son inertie, il préserve la valeur fertilisante des boues.

I.7.6.8- Talc dans la formulation cimentaire

Les formulations cimentaire dans lesquels le talc est utilisé sont rares dans la littérature. Le travail de Bansal et al., (1997) rapporte des formulations cimentaires à base de polycarboxylate dans lesquels de talc est utilisé comme adjuvant du fait des son inertie chimique. En effet, les ciments étudiés ici sont destinés à l'élaboration de prothèses dentaires et l'inertie chimique du talc est mise à contribution pour assurer la durabilité des prothèses au

contact des agents chimiques associés à l'alimentation. Pour améliorer la prise des formulations, le talc est ajouté en association avec l'oxyde de zinc préalablement désactivé par traitement thermique à 1000 °C pendant 30 h. Dans une étude récente, [Puch et al. \(2013\)](#) utilise le talc dans la formulation de ciments destinés au scellage de trous dans les roches des sites de stockage éventuel des déchets nucléaires ultimes. Ils utilisent le talc comme super plastifiant en remplacement des plastifiants organiques dans ces formulations. En effet, les plastifiants organiques dans les ciments au contact de déchet nucléaires, posent des problèmes de dégradation associés aux conditions de pH et le risque de génération de colloïdes pouvant faciliter le transfert des radionucléides dans la biosphère.

Conclusion

Au sortir de ce chapitre, il apparaît clairement que le développement des ciments reste une tâche d'intérêt dans la recherche scientifique. La chimie des ciments présente de nombreux défis au plan des mécanismes de formations, de la réactivité ou des interactions à l'interface et/ou à l'interphase entre les constituants et/ou les phases formés.

Les ciments phosphatés par leur propriétés suscitent des perspectives de développement et de croissances qui justifie l'attention qui leurs est portée dans les milieux de recherche. L'utilisation de la magnésie comme source de magnésium dans la formulation des ciments dit phosphomagnésiens laisse supposer que des composés incorporant le magnésium peuvent être utilisés dans l'élaboration des ciments phosphomagnésiens sous réserve que le magnésium de la structure de ces composés puisse être mobilisé de façon conséquente dans la solution liante.

Le talc est un silicate magnésien en feuillet peu utilisé dans le domaine des ciments. Cependant la quantité de magnésium dans le talc en fait un candidat potentiel comme source alternative de magnésium dans l'élaboration des ciments phosphomagnésiens. Outre la disponibilité de ressources talqueuse au Cameroun qui justifie les quêtes pour sa valorisation, l'absence des utilisations de talc comme matière première dans les ciments, fait du présent projet un défi majeur. Les possibilités de mobilisation du magnésium dans le talc, transparaissent dans les travaux de [Villiéras \(1993\)](#) sur le traitement thermique du talc qui mettent en évidence une plus grande mobilisation du magnésium du talc cuit en solution. Cette mobilisation constitue un indice de valorisation possible du talc comme source de magnésium.

L'analyse des approches d'élaboration des ciments et des techniques de caractérisation des matériaux cimentaires a permis de définir un protocole expérimentale et de choisir des techniques de caractérisation qui sont décrites dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

CHAPITRE II : MATERIAUX ET METHODES EXPERIMENTALES

Introduction

Ce chapitre présente les matières premières, les phosphates utilisés au cours de cette étude ainsi que les méthodes utilisées pour l'élaboration des liants. Au cours de ces recherches, différentes techniques d'analyses ont été utilisées ; certaines d'entre elles ont été réalisées pratiquement systématiquement sur tous les produits comme la DRX (Diffractométrie des rayons X), l'IRTF (Infrarouge à Transformée de Fourier), la MEB (Microscopie Electronique à Balayage), et les mesures des propriétés mécaniques. Aucune de ces techniques n'est suffisante à elle seule pour donner une caractérisation complète, mais la combinaison de ces diverses méthodes complémentaires fournit des résultats précieux (Hawthorne, 1983).

II.1- Matériaux

II.1.1- Le talc

II.1.1.1- Le talc brut

Un échantillon de talc dénommé T0804 faisant l'objet de notre étude, provient de la localité de Boumnyébèl, localité située à 93 km à l'ouest de Yaoundé, région du centre (Cameroun). Elle comprend les villages Lamal Pougue, Ngoung et Bibodi Lamal (figure 7) (Nkoumbou et al., 2006) ; ses coordonnées géographiques sont comprises entre 3°45' et 3°75' latitude Nord, 10°50' et 11° longitude Est (Yakeu, 1999). Les caractéristiques physiques de cet échantillon sont : Texture lamellaire, aspect gris verdâtre, compact, et assez dur. La coloration brune serait due à la présence du fer dans le matériau, tandis que la coloration verdâtre serait due à la présence de chlorite (Gatel et al, 2003).

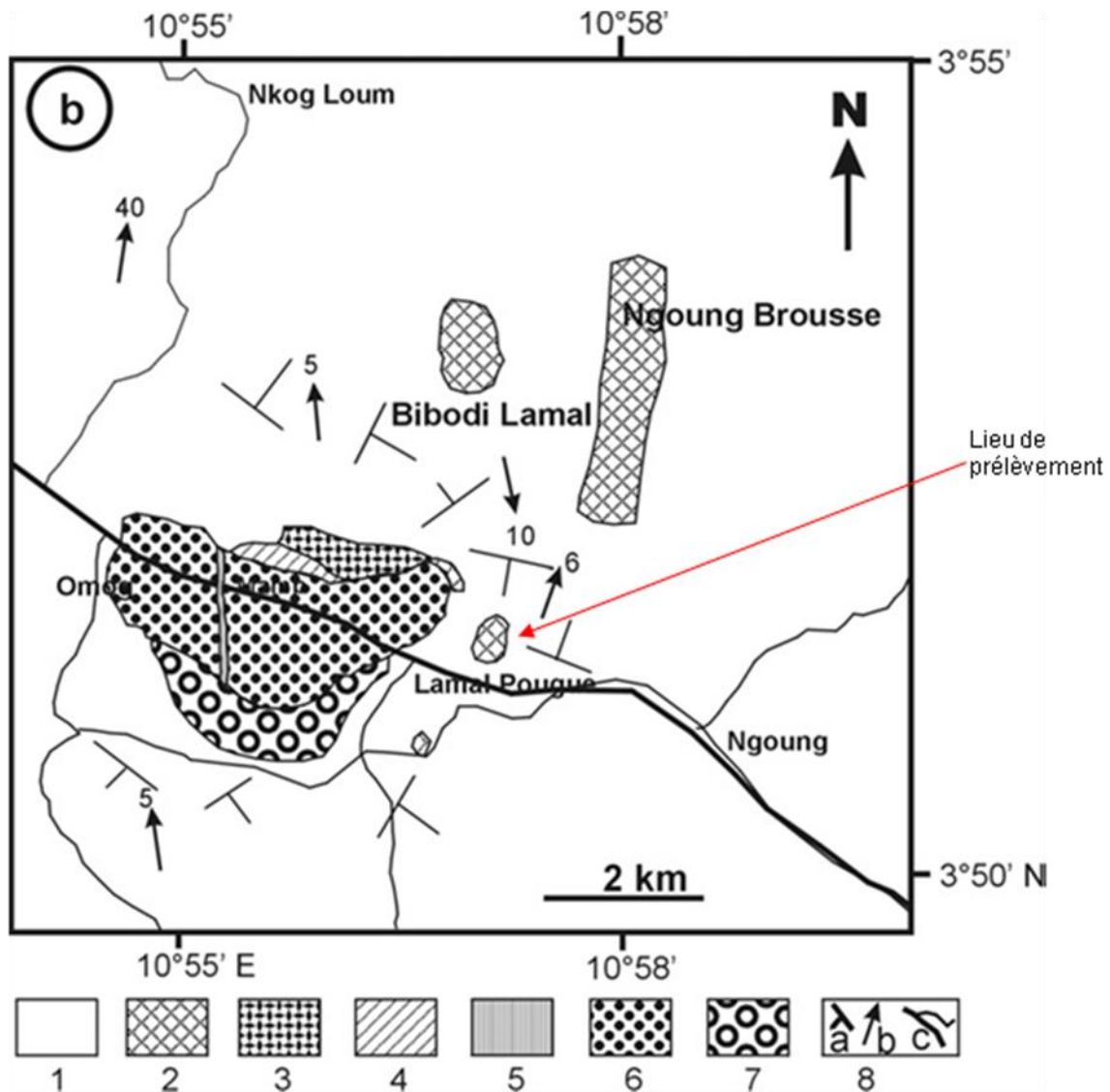


Figure 7: Carte géologique des gisements de talc de Ngoung, Lamal Pougue and Bibodi Lamal (Nkoumbou et al., 2006).

1. Micaschistes. 2. Talcschistes. 3. Pyroxénite à amphibole. 4. Quartzites. 5. Hornblendite à plagioclase. 6. Métasyéno-gabbros de Mamb. 7. Gneiss,

II.1.1.2- Le talc calciné

La calcination du talc se fait en quatre étapes :

- Pesée du talc et enfournement ;
- Montée en température contrôlée par paliers ;
- Maintien de la température au palier choisi ;
- Refroidissement jusqu'à la température ambiante et défournement.

Les matériaux sont cuits dans un four à moufle Carbolite, type CWF 11/5 ou *Nabertherm*, Mod. LH 60/14 avec une rampe de montée en température de 5°C/min. Au palier choisi la cuisson est maintenue pendant 2h. Après défournement, les produits de cuisson indexés T400, T500, T600, T700, T800, T900 et T1000 pour les températures

respectives de 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 °C ont été ensuite analysés par IR et DRX au Laboratoire de Minéralogie de l'université de Liège (Belgique).

II.1-2- Le magnésium oxyde

La magnésie (MgO) est un produit Rhône-Poulenc et se présente sous la forme d'une poudre blanche de granulométrie inférieure à 80 μm . C'est une magnésie provenant de la calcination de la magnésite (MgCO_3), elle n'est pas « dead burned » c'est à dire qu'elle a été calciné à une température inférieure à 1400°C. Le spectre infrarouge (figure 8) vérifie cela car le pic autour 627cm^{-1} semble correspondre à une calcination entre 1000 et 1200°C (Soudée, 1999). On note, malgré tout, la présence de traces de carbonates caractérisées par les bandes entre 1400 et 1700 cm^{-1} sur le spectre IR, mais aussi des impuretés de silicates qui se traduisent sur le spectre IR par les bandes à 847 et 1076 cm^{-1} (forstérite Mg_2SiO_4 , albite $\text{Na}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_8$ et quartz SiO_2). Le diffractogramme des rayons x (figure 9) confirment que la magnésite a été dans sa presque totalité transformée en magnésie. Ce diffractogramme met également en évidence la présence d'oxyde de titane.

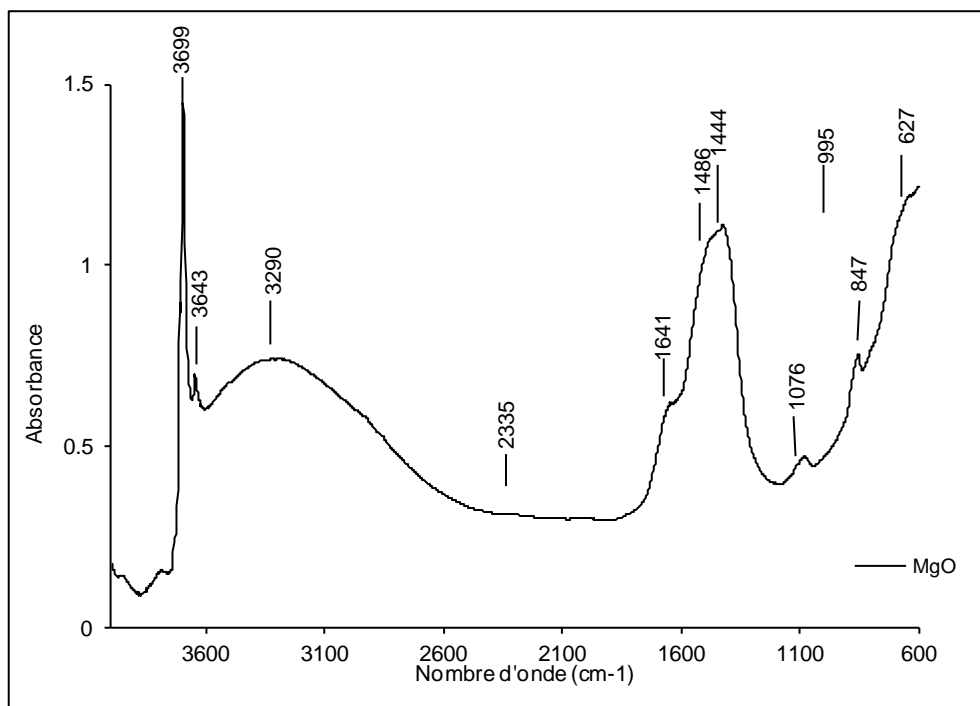


Figure 8: Spectre Infrarouge du MgO

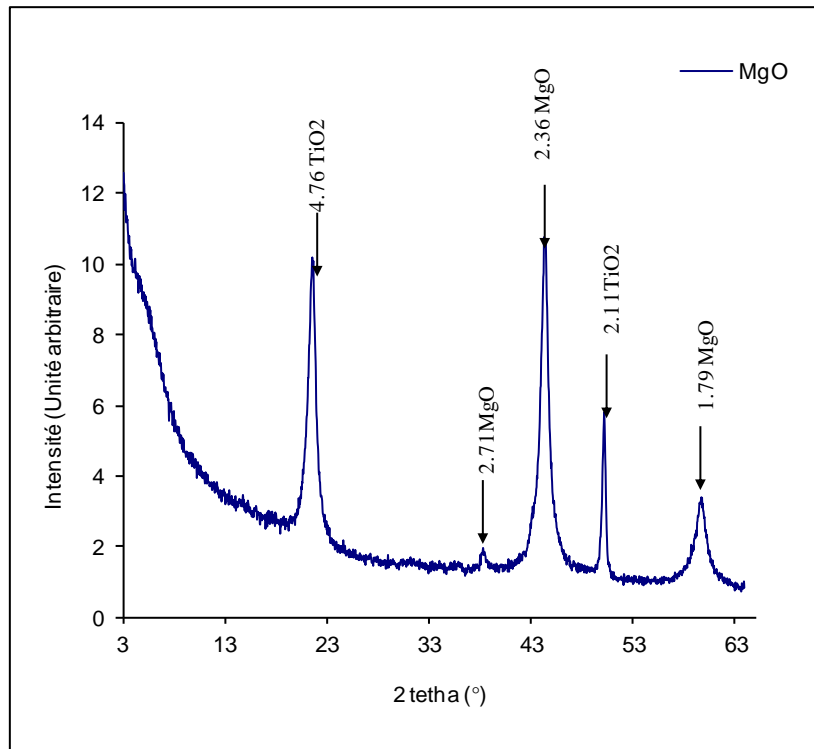


Figure 9: Diffractogramme des rayons X du MgO

II.1.3- Les phosphates

Trois phosphates sont utilisés pour ce travail :

- Le sodium polyphosphate de formule $(\text{NaPO}_3)_n$ qui est un produit chimique sous forme de grains fins blancs produit par RIEDEL DE HAEN AG contenant 69% de P_2O_5 ;
- Le potassium dihydrogénophosphate KH_2PO_4 , sous forme de grains fins blancs produit par ALFA AESAR. Son point de fusion est $252,6\text{ °C}$;
- Le sodium dihydrogénophosphate dihydraté $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sous forme de grains fins blancs produit par ALFA AESAR. Ses caractéristiques sont : point de fusion 60 °C , solubilité 850 g/l à 20 °C .

II.2- Méthodes expérimentales

II.2.1- Formulation pour ciments

Le procédé de préparation d'un ciment phosphaté, consiste en ce que l'on mélange des éléments constitutifs comprenant un premier constituant à base de phosphore et un second constituant à base de magnésium, appelés phase liante, avec de l'eau .

II.2.1.1- Ciment à base de talc et/ou de magnésium oxyde calciné et de sodium polyphosphate

Les essais ont été effectués sur les matériaux bruts (talc broyé manuellement et tamisé à 80 μm). L'élaboration de la pâte de ciment consiste à mélanger la solution de sodium polyphosphate à 40% (acide), la poudre de talc (base) brut et/ou le MgO calciné à des proportions variées. L'ensemble est mélangé pendant cinq minutes dans un malaxeur de marque M&O (modèle N50 – G, France). La pâte visqueuse obtenue est utilisée pour la détermination du temps de début de prise ou pour le façonnage des éprouvettes d'expérimentation. Pour façonner les éprouvettes de ciment, la pâte est coulée dans des moules cylindriques (diamètre 30 mm ; hauteur 60 mm) en PVC (figure 10) puis l'ensemble est vibré pendant 10 minutes à l'aide d'un vibreur électrique M&O, type 202, N° 106 (France) afin d'expulser l'air emprisonné par les particules de matériau lors du malaxage. Le démoulage est effectué 24 heures après le coulage pour les liants auxquels on a ajouté un peu de MgO et 10 jours pour les liants sans ajout de MgO. Les éprouvettes obtenues séjournent ensuite dans l'atmosphère ambiante (24 – 26°C) pendant 28 jours. Les éprouvettes obtenues sont utilisées pour les mesures mécaniques, les analyses de DRX, IRTF et la microscopie électronique à balayage (MEB/EDX). Le tableau II ci-dessous, présente les différentes formulations effectuées :

Tableau II: Compositions massiques des différentes formulations

Type de pate	solide		liquide
	Masse de talc (g)	Masse MgO calciné (g)	Sodium Polyphosphate à 40% (g)
Cita00	50	0	50
Cita01	47,5	2,5	50
Cita02	45	5,0	50
Cita03	42,5	7,5	50
Cita04	40	10	50



Figure 10: Coulage des liants dans des moules cylindriques en PVC

II.2.1.2- Ciment à base de talc traité thermiquement et/ou le magnésium oxyde calciné et le potassium dihydrogenophosphate ou le sodium dihydrogenophosphate dihydraté

L'élaboration de la pâte de ciment consiste à mélanger le phosphate, la poudre de talc (base) brut et/ou le MgO calciné à des proportions variées et de l'eau. L'ensemble est mélangé pendant cinq minutes dans un malaxeur de marque M&O (modèle N50 – G, France). La pâte visqueuse obtenue est utilisée pour la détermination du temps de début de prise ou pour le façonnage des éprouvettes pour analyse. Pour cela, la pâte est coulée dans des moules cylindriques (diamètre 30 mm ; hauteur 60 mm) en PVC puis vibré pendant 10 minutes à l'aide d'un vibreur électrique M&O, type 202, N° 106 (France) afin d'expulser l'air emprisonné par les particules de matériau lors du malaxage. La suite du procédé est similaire à celui évoqué précédemment (voir § II.2.1.1). Les éprouvettes obtenues sont utilisées pour les mesures mécaniques, les analyses de DRX, IRTF et la microscopie électronique à balayage (MEB/EDX). En fonction de l'objectif deux séries de formulation sont élaborées :

- Formulation de ciments sans ajout de MgO à température ambiante

L'élaboration de ces pâtes de ciments consiste à mélanger la poudre de potassium dihydrogénophosphate avec de la poudre de talc brut ou cuit à diverses températures selon les rapports massiques phosphate / talc à 0,40 et eau / solide à 0,20. Les éprouvettes de pâte de ciment obtenues sont dénommées TB000, TB500, TB700, TB800, TB900 et TB1000 respectivement pour talc brut et talc cuit à 500, 700, 800, 900 et 1000°C.

- Formulation de ciments avec ajout de 10% MgO à température ambiante

Les rapports massiques sont à 0,40 pour phosphate/matière sèche et 0,40 pour eau / solide. L'indexation des différentes formulations en fonction de la température de traitement du talc est récapitulée dans le tableau III.

Tableau III : Indexation des formulations à base de talc cuit avec ajout de 10% MgO

Température de cuisson (°C)	(brut)	400	500	600	700	800	900	1000
Type de phosphate								
NaH ₂ PO ₄ .2H ₂ O	TA001	TA401	TA501	TA601	TA701	TA801	TA901	TA1001
KH ₂ PO ₄	TB001	TB401	TB501	TB601	TB701	TB801	TB901	TB1001

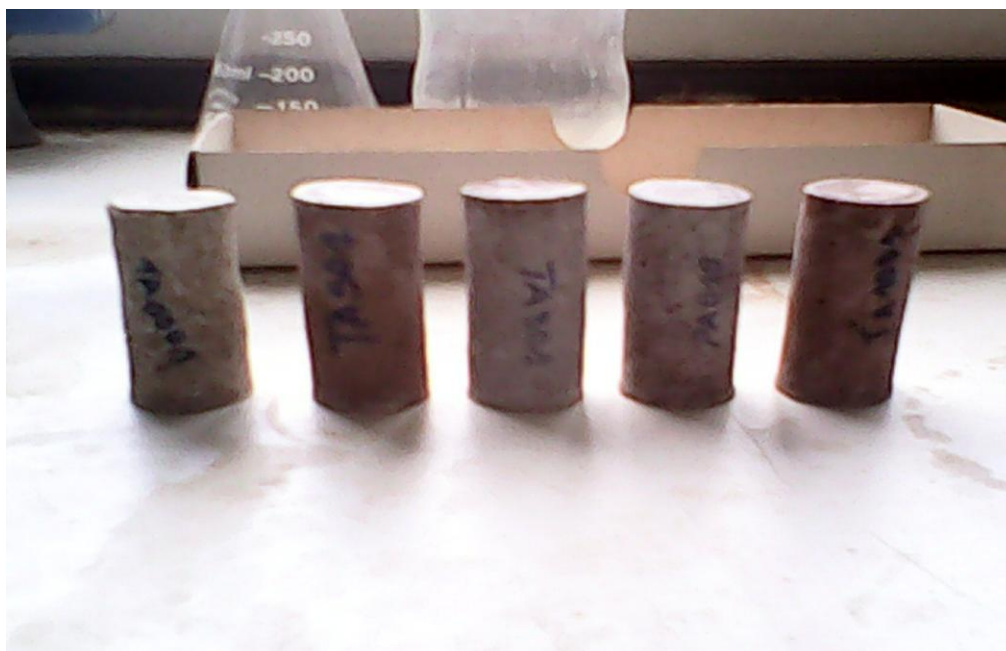


Figure 11: Eprouvettes de pâtes à base de talc brut ou cuit à diverses températures et du NaH₂PO₄.2H₂O avec ajout de 10% MgO à température ambiante

II.2.2- Caractérisation des matériaux et liants obtenus

Les méthodes d'analyses retenues pour cette étude sont :

- L'analyse chimique ;
- La diffractométrie des rayons X ;
- La spectrométrie infrarouge ;
- La microscopie électronique à balayage (MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS) ;
- La résistance à la compression ;
- La mesure du retrait linéaire ;
- La mesure du temps de prise.

II.2.2.1- Analyse chimique

L'intérêt de cette analyse est de déterminer qualitativement et quantitativement les différentes espèces chimiques se trouvant dans le matériau. Les analyses chimiques de l'échantillon de talc TO804 ont été effectuées au SARM (Service d'Analyse des Roches et Minéraux) de Nancy (France) par Spectroscopie d'émission sur un quantomètre Jobin Yvon 70-P équipé d'un plasma ICP-AES (Inductive Coupled Plasma- Atomic Emission Spectrometry) pour l'analyse des éléments majeurs et sur un Perkin Elmer Elan 5000 équipé d'un plasma ICP-MS pour les éléments traces. Les quantités mesurées sont exprimées en pourcentage d'oxyde pour les éléments majeurs et en ppm pour les traces par rapport à la masse de l'échantillon à 110 °C.

II.2.2.2- Diffractométrie des rayons X

La technique de diffraction des rayons X a pour but de déterminer l'état de cristallisation des matériaux et identifier les différentes phases solides cristallisées.

L'échantillon de talc TO804 a été caractérisé au Laboratoire Environnement et Minéralurgie (LEM) à Nancy (France) par DRX sur poudre, sur un diffractomètre Bruker D8 opérant avec la raie $K\alpha$ du Co (1,789 Å). Pour les liants, la caractérisation est faite au Laboratoire de Minéralogie de l'université de Liège (Belgique) et l'appareillage utilisé est un diffractomètre de type Panalytical PW 3710 (figure 12) muni d'une anticathode au Fer ($FeK\alpha = 1.9373 \text{ \AA}$). La tension de l'anode est de 40KV et l'intensité du courant est de 30 mA. Le faisceau émis traverse un filtre de Ni, placé à 1 mm du tube de rayons X, qui permet d'absorber la plupart du rayonnement $K\beta$. Après l'irradiation de l'échantillon, l'ensemble des raies diffractées est recueilli par un détecteur à scintillation, placé derrière une fente de réception de 0,2mm. Les diagrammes X ont été obtenus par enregistrement avec un pas de $0,025^\circ$ et 5 secondes de temps de comptage par pas, au minimum. Pour réaliser l'analyse, les échantillons sont broyés en poudre très fine ($d < 40 \mu\text{m}$). Durant l'analyse l'échantillon est mis en rotation. Le temps d'analyse pour chaque échantillon est d'une heure. Le porte échantillon utilisé est en PVC. L'identification des phases cristallines présentent dans les matériaux est faite par comparaison avec les standards PDF (Powder Diffraction Files) du ICDD (International Centre for Diffraction Data), utilisant le logiciel WebPDF-4+2012.



Figure 12 : Spectromètre de diffraction de rayons X (laboratoire de minéralogie, Université de Liège) (Photo Ngally).

II.2.2.3- Spectrométrie infrarouge

La spectroscopie IR repose sur l'absorption d'un rayonnement IR par le matériau analysé. Les longueurs d'onde (ou fréquences) absorbées coïncident avec les fréquences des vibrations propres aux paires d'atomes.

La plupart des groupes moléculaires absorbent dans le moyen Infra Rouge qui couvre le domaine de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Le nombre de modes normaux de vibration est déterminé par la théorie des groupes mais pour être actif en infrarouge, le mode de vibration doit être accompagné d'une variation du dipôle permanent de la liaison. Les différentes vibrations se répartissent en vibration d'élongation (vibration de longueur) et vibration de déformation (vibration d'angle). Les vibrations moléculaires sont sensibles aux forces interatomiques, ainsi la position des bandes d'absorption dépend de la différence d'électronégativité entre les atomes et de leur masse.

Les mesures d'absorption infrarouge ont été réalisées avec un spectromètre à transformée de Fourier Nicolet Nexus, équipés avec une séparatrice en KBr et un détecteur DTGS. La source de rayonnement infrarouge est un filament de SiC, de type Global. Les échantillons ont été préparés par pastillage dans une matrice de KBr, selon la méthode habituelle (Robert et al., 1989). Une masse de 2 mg de poudre préalablement broyée dans un mortier en agate est mélangée avec 148 mg de KBr. Le mélange échantillon-KBr, a été séché 24 heures à 110°C , puis pressé sous 10t/cm^2 avant la mesure. Cette plaque est ensuite introduite dans le spectromètre et les mesures sont alors obtenues en quelques minutes. L'acquisition des spectres a été réalisée sous le logiciel OMNIC 3.1a. Pour chaque spectre, 32 balayages ont été réalisés et additionnés, avec une résolution nominale de 1cm^{-1} . Le domaine

spectral étudié s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Pour minimiser la perturbation des spectres par la présence d'humidité et de gaz carbonique atmosphérique, les acquisitions ont été réalisées sous un balayage d'air sec. Toutefois, une correction du bruit de fond a dû être réalisée toutes les 30 minutes, afin d'améliorer le rapport signal/bruit, perturbé par des traces H_2O et de CO_2 résiduelles. Ces mesures sont réalisées dans le laboratoire de Minéralogie de l'Université Liège (Belgique).

II.2.2.4- Microscopie électronique à balayage(MEB) et spectrométrie à dispersion d'énergie (EDS)

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) permet d'étudier la morphologie et la topologie de la surface, par observation à l'échelle nanométrique ou centimétrique.

Le fonctionnement de la Microscopie Electronique à Balayage est basé sur l'interaction matière-électron. La microscopie électronique utilise un faisceau de particules (les électrons) qui en interagissant avec l'objet observer permet «d'illuminer» un échantillon. Dans un microscope électronique à balayage, un canon à électrons permet d'émettre un faisceau électronique qui est projeté comme sonde électronique sur l'objet à analyser. L'interaction entre la sonde et l'échantillon génère des électrons secondaires de basse énergie qui sont accéléré vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal. A chaque point d'impact va correspondre un signal électrique dont l'intensité dépend de la nature de l'échantillon au point d'impact (cette nature détermine le rendement en électrons secondaires) et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Deux types d'électrons sont émis : les électrons secondaires, qui sont porteurs d'information superficielles car, seul ceux produit dans des zones très superficielles ressortent de l'échantillon; les électrons rétrodiffusés sont porteurs d'informations de zones relativement plus profondes (jusqu'à 200 nm de profondeur).

Le microscope électronique à balayage est souvent couplé à un spectromètre de dispersion d'énergie des rayons X (détecteur EDS) permettant une analyse chimique élémentaire. Le faisceau électronique traversant l'échantillon provoque l'ionisation des atomes et ces derniers émettent des rayons X lors de leur désexcitation. L'énergie du rayonnement émis est caractéristique de chaque atome de l'échantillon que rencontre le faisceau d'électrons, ce qui permet de faire une analyse élémentaire. Le contraste obtenu dans un microscope à balayage peut être lié à la topographie de la surface de l'échantillon, à sa nature chimique, ou à l'orientation cristallographique différente de zone du matériau observé, ou au mélange de ces divers effets (Newbury, 1986; Fahlman, 2007; Goldstein et al., 2003).

Les analyses qualitatives, quantitatives et les examens morphologiques sont faits à la cellule d'Appui technologique en microscopie de l'université de Liège (Belgique). Deux appareils sont utilisés :

- Pour l'imagerie MEB, un appareil de type JEOL JSM- 840A qui utilise un logiciel Orion 6.60.6 ;
- Pour le couplage MEB-EDS, un appareil de type XL 30 de FEI Company, muni d'un détecteur Bruker 129 eV, et utilisant un programme d'analyse Bruker Quantax 800 qui est un système d'analyse aux rayons X.

Quatre échantillons dénommés TA901, TB901, TA1001, et TB1001 sont choisis.

Les éprouvettes de ciments utilisées sont de diamètre 20 mm et d'épaisseur 10 mm et sont coupées en deux suivant un plan perpendiculaire à la surface de base :

- L'une, après être collée sur une lame de verre (support) avec pont en argent (permet d'établir un bon contact électrique entre l'échantillon et le porte-objet), est métallisée par une fine couche conductrice en platine dans un évaporateur à plasma de type Balzers SCD 030 et utilisée pour le MEB ;
- L'autre partie est soit polymérisée dans la résine, après quelques jours et sciée (TCM5), soit polie directement sur du papier abrasif commercial au Al_2O_3 produit par ESCIL (France), puis montée sur la lame de verre avec pont en argent (permet d'établir un bon contact électrique entre l'échantillon et le porte-objet), et enfin métallisée au carbone dans un évaporateur sous vide de type Balzers MED 010 et utilisée pour l'ESEM- FEG/EDX.

II.2.2.5- Le temps de prise

Le temps de début de prise se mesure au moyen de l'aiguille normalisée, Appareil de VICAT, selon la norme EN 196-3. C'est le temps écoulé entre le gâchage de la pâte de ciment et le moment où l'aiguille s'arrête à une distance $d = 1,13$ mm du fond de l'anneau de 40 mm de hauteur remplie de pâte pure de ciment. Une fois la pâte préparée, elle est coulée dans un moule tronconique ; toutes les minutes, l'aiguille initialement placée à la surface du liant, est lâchée ; le temps de début de prise correspond au moment où l'aiguille s'arrête à une distance $d = 1,13$ mm du fond.

II.2.2.6- La résistance à la compression

La résistance à la compression est mesurée (Figure 13) par écrasement de l'éprouvette cylindrique (30 x 60 mm) de pâte durcie à 28 jours d'âge dans le laboratoire. La résistance à la compression est le quotient de la charge maximale supportée par l'éprouvette au cours de

l'essai par sa section initiale. Pour chaque formulation, la résistance obtenue est la moyenne des essais effectués sur trois éprouvettes.

L'essai consiste à placer l'éprouvette sur le plateau d'une presse électro-hydraulique M & O, type 11.50, N° 21 (France). Pour la suite, elle est soumise à une charge continue et progressive à la vitesse moyenne de 3 mm/min jusqu'à l'écrasement. Les surfaces des échantillons sont préalablement polies à plat pour éviter les charges non uniformes. La figure 13 illustre le montage d'une éprouvette dans le dispositif d'essai utilisé.

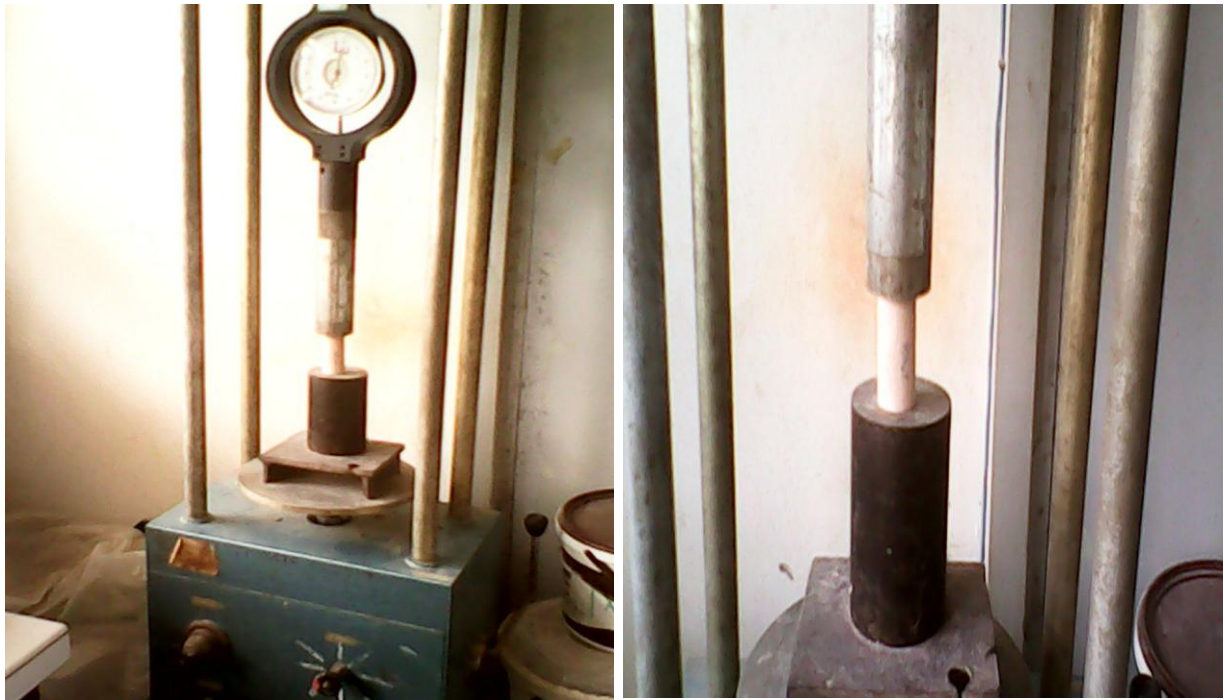


Figure 13: Illustration du montage d'une éprouvette en vue de la mesure de la résistance à la compression (Laboratoire de Chimie Inorganique Appliquée, Université de Yaoundé I) (photo Ngally).

En désignant par **d** le diamètre (mesuré avec le pied à coulisse) de l'éprouvette cylindrique et par **F** la charge maximale qu'elle supporte jusqu'à la rupture, la résistance à la compression est calculée en utilisant la relation ci-dessous (cf §I.6.1.3):

$$\delta = \frac{4 \cdot 10^3 F}{\pi d^2}$$

Avec: F: en KN; d : en m; δ : en MPa.

II.2.2.7- Le retrait linéaire

Les mesures des longueurs d'éprouvette L_0 au démoulage et des longueurs d'éprouvette L à un temps donné sont effectuées à l'aide d'un pied à coulisse sur les éprouvettes cylindriques conservé à la température du laboratoire (24 ± 3 °C). La photo de la figure 14 illustre la mesure des longueurs des éprouvettes. Les mesures sont effectuées pour chaque éprouvette après, 1 jour, 7 jours, 14 jours, 21 jours et 28 jours.



Figure 14 : Illustration de la mesure des longueurs d'éprouvettes pour le calcul du retrait linéaire. (Photo Ngally)

Pour l'évaluation du retrait linéaire, la relation de calcul (déjà donnée au §I.6.1.2; Chapitre I) est rappelée ci-dessous.

$$R_L = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

Avec: L_0 la longueur de l'éprouvette au démoulage

L la longueur de l'éprouvette à un temps donné

R_L le retrait linéaire, est exprimé en pourcentage (%).

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSION

III.1- Caractérisation physico-chimique et minéralogique du talc

III.1.1- Analyse minéralogique

III.1.1.1- Diffractométrie des rayons X

Le diffractogramme de l'échantillon de talc utilisé est présenté à la figure 15. L'identification des minéraux contenus dans le matériau est faite à l'aide de fiches A.S.T.M par comparaison des distances réticulaires $d(\text{Å})$ avec les valeurs données dans les fiches. Le pic de base caractéristique du talc est clairement observé à 9,38 Å. La chlorite est identifiée à travers son pic de base à 14,41 Å; des traces d'amphibole, notamment l'anthophyllite, sont relevés par le pic de diffraction à 8,27 Å. L'intensité du pic de base associé au talc montre que celui-ci est le minéral prépondérant dans l'échantillon. La chlorite et l'anthophyllite sont des minéraux associés. L'identification des différents minéraux est confirmée par des distances correspondantes à d'autres ordres de réflexions consignées dans le tableau IV de même que l'indication des fiches A.S.T.M correspondantes à chaque minéral.

Tableau IV : Résultats du dépouillement de diffractogramme des rayons X de l'échantillon TO804

Minéraux	Formules simplifiées	d_{hkl}	N° fiche A.S.T.M
Talc	$\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Mg}_3(\text{OH})_2$	9,32 ; 4,69 ; 4,57 ; 3,11 ; 2,48 ; 2,34 ; 2,11 ; 1,87	13 - 558
Chlorite	$(\text{Fe},\text{Mg},\text{Al})_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	14,39 ; 7,28 ; 3,58 ; 2,84	12 - 185
Anthophyllite	$(\text{Mg}, \text{Fe})_7\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$	8,27 ; 3,23 ; 3,05 ; 2,74	9-455

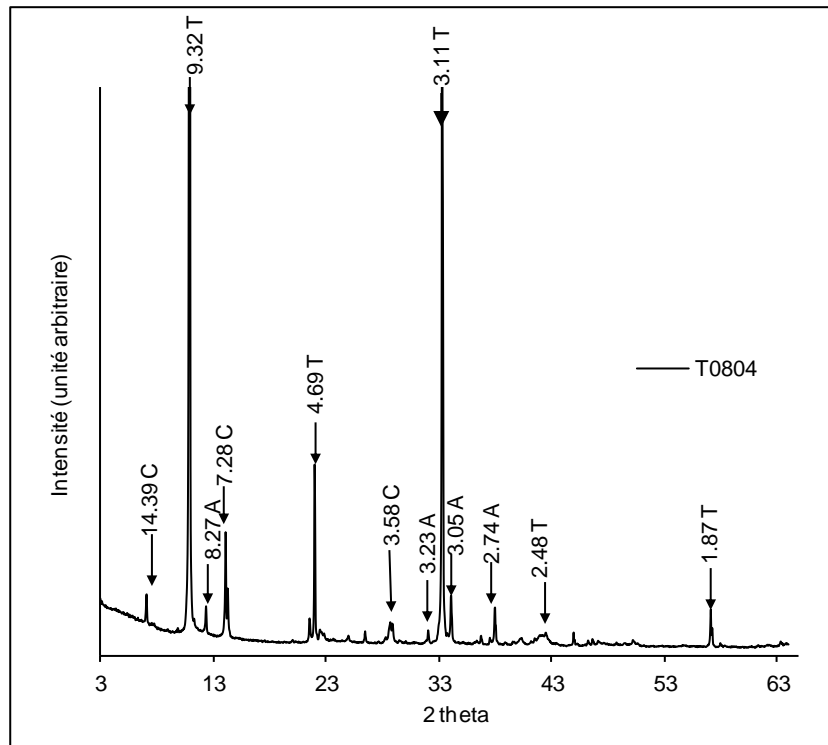


Figure 15 : Spectre DRX de l'échantillon de talc TO804
T : Talc ; C : Chlorite ; A : Amphibole

III.1.1.2- Spectroscopie infrarouge

Le spectre infrarouge de l'échantillon de talc est donné à la figure 16. Les bandes caractéristiques des éléments de structure identifiés sont les suivantes:

- La bande à 3676 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de valence d'un OH qu'entoure trois Mg ($\text{Mg}_3 - \text{OH}$) ; à 3660 cm^{-1} la bande correspondante est associée à un OH qu'entourent deux Mg et un Fe ($\text{Mg}_2\text{Fe-OH}$) tandis qu'à 3548 cm^{-1} la bande est associée à un OH entouré par 1 Mg et 2Fe ($\text{MgFe}_2\text{-OH}$). La bande de vibration de déformation des OH s'observe à 667 cm^{-1} .
- Entre 1700 et 1600 cm^{-1} on a les bandes de déformation de l'eau d'hydratation ; Les vibrations de valence de cette eau s'observent à 3548 cm^{-1} et à 3396 cm^{-1} .
- A 1050 cm^{-1} la bande observée est attribuable aux vibrations de valence du groupe Si - O - Si ; à 779 cm^{-1} s'observe la bande de combinaison de la liaison Si-O (Castillo et al., 2011; de Donato et al., 2004; Russell et al., 1970, Famer, 1958)
- Des traces de Calcite sont mises en évidence grâce à la bande de vibration du groupe de carbonate à 2922 cm^{-1} , 2518 cm^{-1} et 1444 cm^{-1} (Huang et Kerr, 1960)

Les bandes de vibrations observées dans le spectre infra rouge complète les observations déjà faite en diffraction de rayons X et confirme une dominance du talc auquel sont associés de la chlorite, de l'amphibole et des traces de calcite.

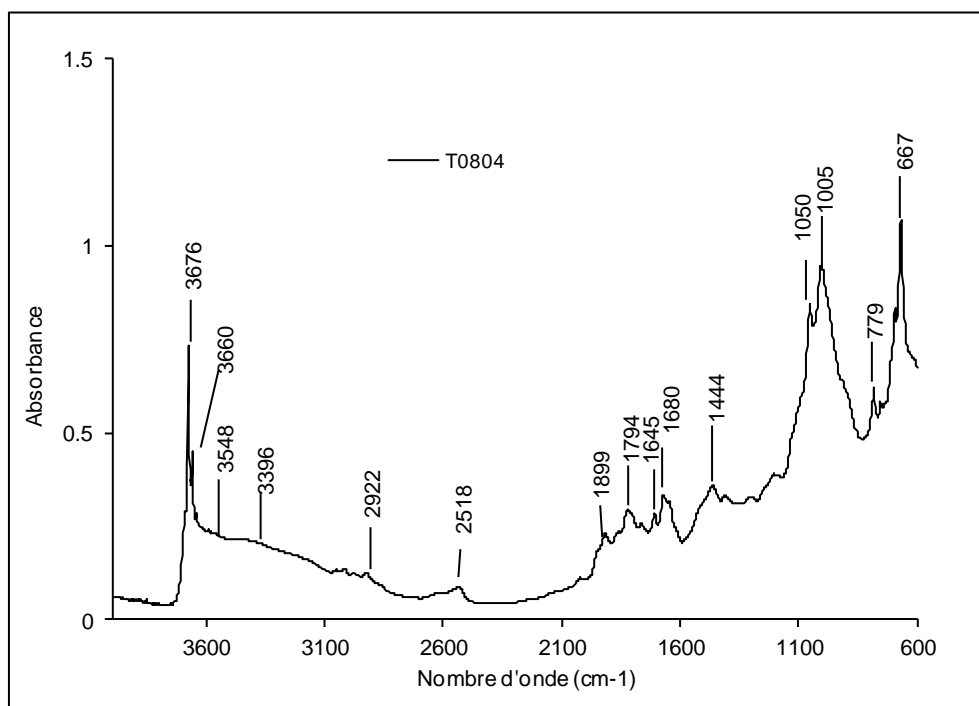


Figure 16 : Spectre Infrarouge de l'échantillon de talc T0804

III.1.2-Analyse chimique

Les éléments majeurs exprimés sous forme d'oxydes les plus stables sont regroupés dans le tableau V

Tableau V: Analyse chimique des éléments majeurs

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	PF	Total
T0804	51,71	0,61	6,30	0,09	32,08	0,18	< L.D.	< L.D.	0,01	< L.D.	8,01	98,99

PF: pertes au feu; L.D: limite de détection

Les résultats d'analyse chimique montrent la présence d'éléments caractéristiques du talc (Mg, Si). Pour à la formule théorique du talc (Si₄O₁₀ Mg₃ (OH)₂) les teneurs théoriques correspondantes pour le MgO et le SiO₂ sont respectivement 31,9% et 63,4%. Par comparaison aux valeurs expérimentales obtenues pour notre échantillon à savoir, MgO (32,08 %) et en SiO₂ (51,71 %), on en déduit que notre échantillon renferme essentiellement du talc. La teneur en fer est associée aux traces d'anthophyllite et aux oxy/hydroxydes de fer dont la présence justifie la coloration brune du matériau.

La perte au feu (PF) de 8,01% est relativement élevée et se justifie par la présence de traces de calcite.

L'analyse des éléments traces montre que le chrome et le nickel sont les plus abondants, suivis du cobalt et du zinc. Les autres éléments sont en teneurs peu représentatives (inférieures à 50 ppm).

Tableau VI : Résultats d'analyse chimique des éléments traces

Teneur en éléments trace (ppm)									
As	Ba	Be	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu
4,477	16,14	< L.D	1,211	0,131	1,317	96,33	1740	0,196	27,74
Dy	Er	Eu	Ga	Gd	Ge	Hf	Ho	In	La
0,078	0,041	0,017	1,394	0,084	1,68	0,048	0,015	< L.D.	0,53
Lu	Mo	Nb	Nd	Ni	Pb	Pr	Rb	Sb	Sm
0,007	0,412	0,228	0,447	1697	1,687	0,116	0,779	0,448	0,08
Sn	Sr	Ta	Tb	Th	Tm	U	V	W	Y
< L.D.	< L.D.	0,019	0,012	0,081	0,01	0,04	12,8	0,24	0,498
Yb	Zn	Zr							
0,04	72	2,211							

III.1.3- Microscopie électronique à balayage

L'aspect général de la morphologie du talc est illustré par la figure 17 cette figure montre une morphologie lamellaire et aplaties et une disposition en couche. On note une population hétérogène, composée de différentes proportions de particules petites et larges pouvant aller de 5 à 400µm. La forme lamellaire observée ici est caractéristique du talc et responsable de son caractère lubrifiant.

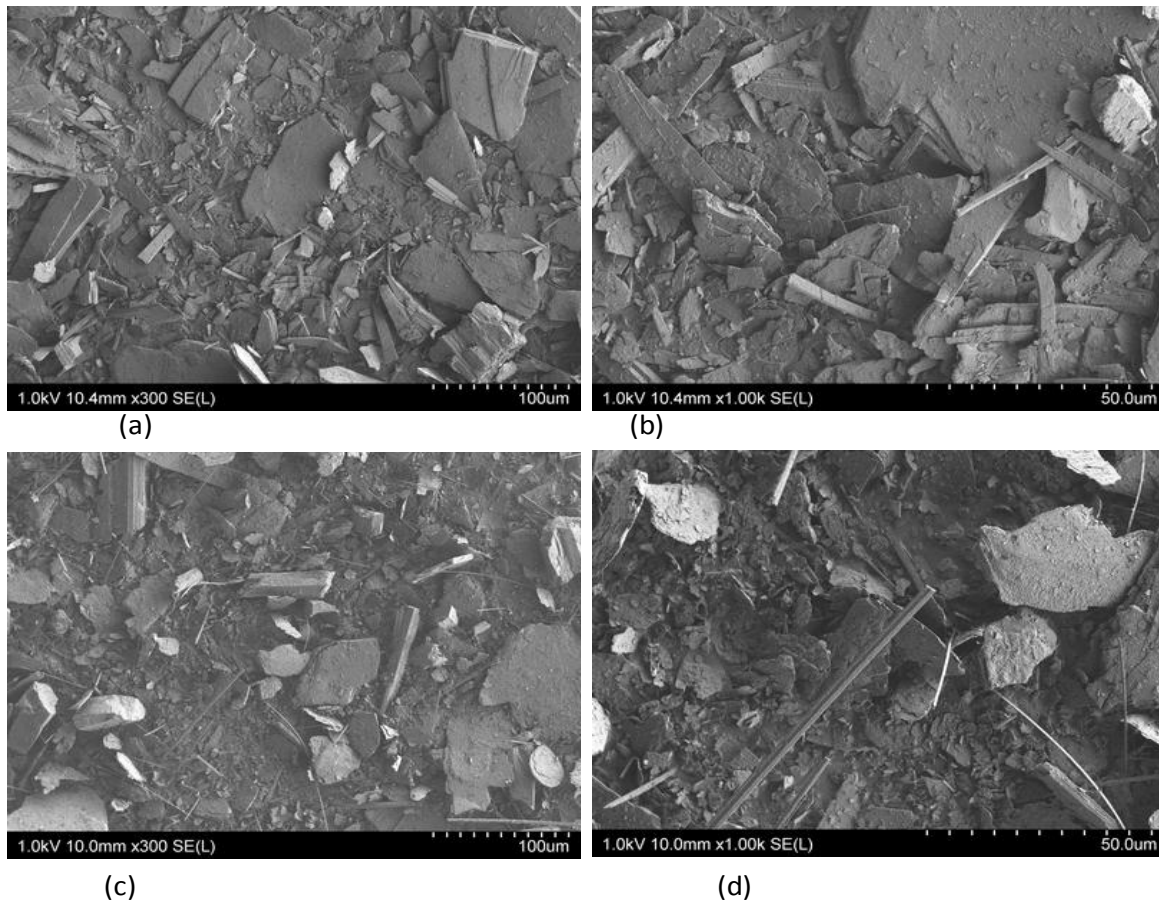


Figure 17: Micrographies MEB du Talc brut

III.2-Evolution structurale du talc sous traitement thermique

III.2.1- Diffractométrie des rayons X

Les figures 18 présentent l'évolution des diffractogrammes du talc calciné à diverses températures. On note que de 700 à 800 °C, le talc ne subit pas de transformation significative. A 800 °C, on note cependant une diminution de l'intensité du pic de base ($d_{001} = 9.3\text{\AA}$) associé à un début de déhydroxylation. En effet, la déhydroxylation du talc se situe entre 800 et 850 (Villieras, 1991). Ceci se confirme avec le spectre du produit traité à 900 °C dans lequel le pic de base caractéristique du talc est très faiblement observable. Mais, des pics caractéristiques de l'enstatite (2,85 ; 3,11 ; 2,48Å) peuvent être observées. Le pic à 2,85 Å augmente fortement en relation avec la décomposition du talc, mais reste large et mal individualisée. A 1000°C, les raies à 2,85Å et à 3,11Å de l'enstatite commencent à s'individualiser mais reste caractéristiques d'une phase mal cristallisée. Ces diffractogrammes (figure 18) montrent que lors de la calcination à 900 et 1000°C, la quasi-totalité du talc est convertie en enstatite. Ceci est en accord avec les travaux de Villieras (1991), dans lesquels il est montré que la conversion en enstatite du talc est maximale entre 1000°C et 1100 °C. La

phase siliceuse n'est absolument pas détectable à ce stade, car le silicium résiduel est exprimé sous forme de silice amorphe qui cristallise en cristobalite au delà de 1200°C

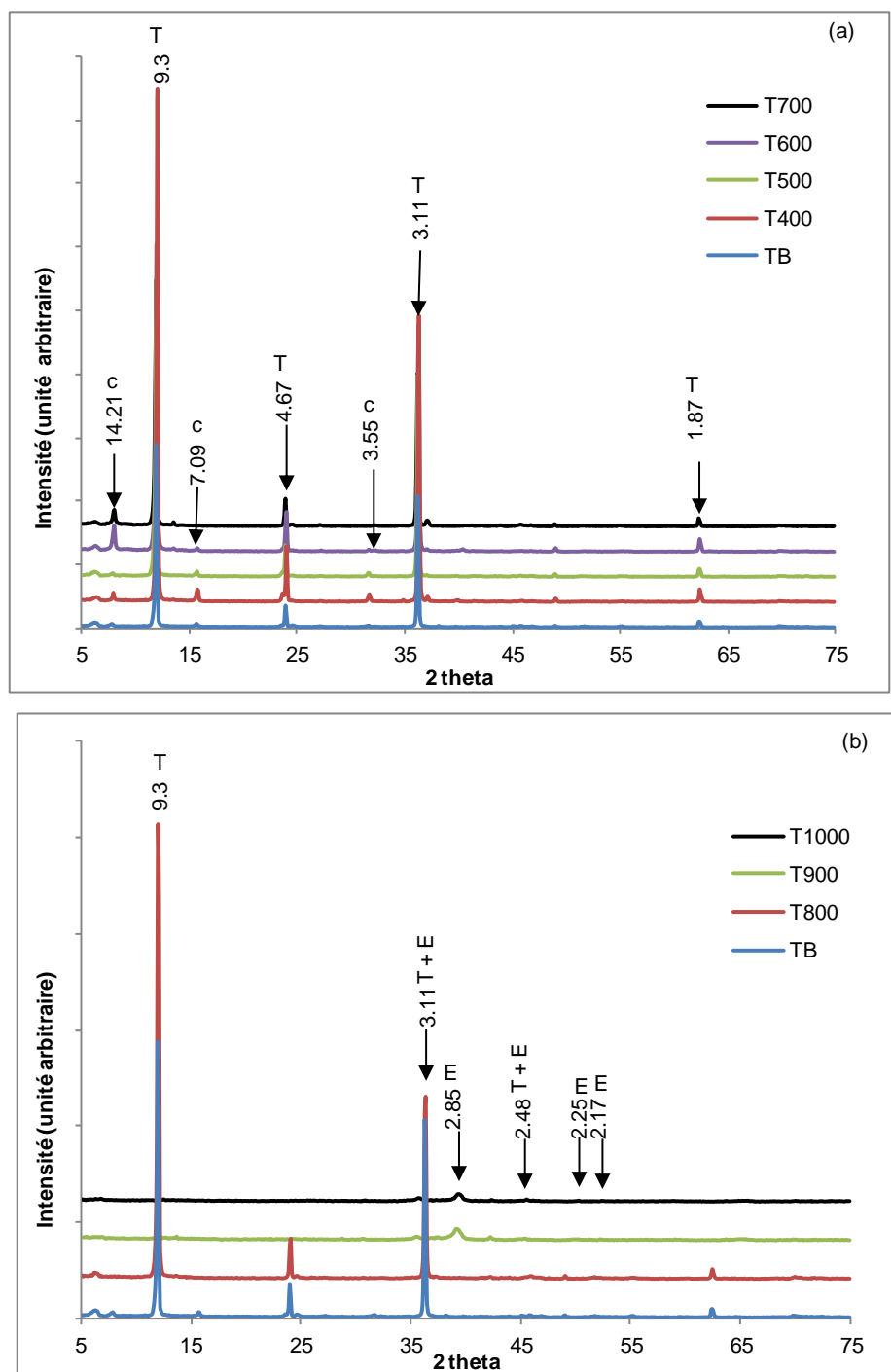


Figure 18: Diffractogramme des rayons X des produits de calcination du talc de 400°C à 700°C (a) et de 800°C à 1000 °C (b)
C : chlorite ; E : enstatite ; T : talc

III.2.2- Spectroscopie Infrarouge

L'ensemble des spectres obtenus du talc brut et des produits de calcination du talc de 400 °C à 1000°C avec un incrément de 100 °C, sont présentés à la figure 19. Les premières modifications significatives du spectre par rapport au talc brut s'observent au-delà de 800°C. On note une disparition des bandes de vibrations de valence de l'eau (3478 cm⁻¹, 3414 cm⁻¹ et 3235 cm⁻¹) et une diminution d'intensité des bandes de valence des OH dans l'environnement 2Mg 1Fe (3660 cm⁻¹); la bande à 3678 cm⁻¹ qui reste intense est celle des OH dans un environnement 3Mg. La bande de libration OH à 669 cm⁻¹ subit une forte baisse d'intensité associée à la déshydroxylation du matériau.

A 900 °C et 1000 °C les vibrations des OH disparaissent et laissent place aux vibrations de valence des liaisons Si-O-Si (1050 et 1016 cm⁻¹) et Si-O (938 cm⁻¹, 852 cm⁻¹). Ces bandes mettent en évidence la transformation du talc en enstatite (Villieras, 1993). La disparition des bandes caractéristique des OH indique une conversion total du talc en enstatite.

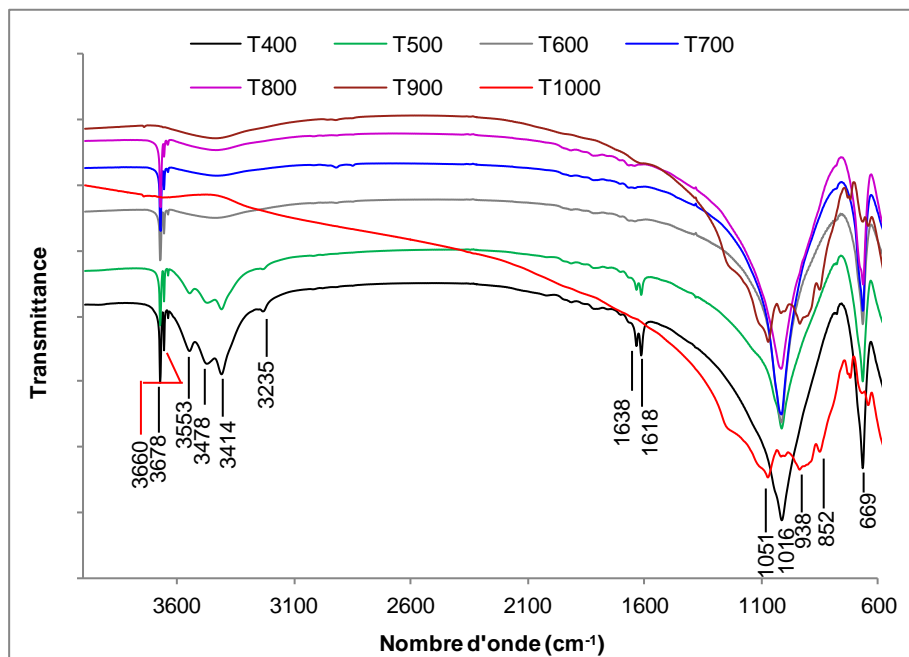


Figure 19: Spectres IR des produits de calcination du talc de 400 °C à 1000 °C

III.3- Aspect macroscopique des éprouvettes obtenues

La figure 20 montre l'aspect visuel de quelques éprouvettes réalisées par coulage. Pour les différentes formulations, une évolution d'apparence est nettement perceptible. L'emploi de phosphate sodique ou potassique conduit à une variation de teinte. Cette variation est probablement due à la nature et à la structure de la phase cimentaire formée. Pour les

échantillons à base de talc brut, la formation de phase cimentaire semble limitée car les éprouvettes sont parfois irrégulières sur le plan de la forme. En outre, le fait que le durcissement est amorcé après quelques jours et que le démoulage n'est possible qu'après au moins une durée 10 jours d'âge, conforte l'idée d'une formation cimentaire faible. Celle-ci se traduit également par une efflorescence sur l'éprouvette qui s'observe tant sur les produits à base de talc brut, en absence de MgO ajouté, que sur les produits à base de talc cuit sans ajout de MgO (figure 20a et 20b). Cette efflorescence est associée à l'excès de phosphate n'ayant pas réagi. Ce dernier diffuse par les pores de la pâte vers l'extérieur du produit et traduit l'existence de pores au sein de ces échantillons. Pour l'échantillon à base de talc brut et 10 % de MgO (figure 20 c), ainsi que sur les préparations de talc cuit incorporant du MgO (figure 20d et 20e) aucune efflorescence n'est observée et ceci même après stockage à la température ambiante du laboratoire pendant trois jours. Cette absence d'efflorescence laisse penser que soit, les mélanges sont optimisés ou que les produits sont peu poreux ce qui rend difficile la migration capillaire d'excès de sel vers la surface des éprouvettes.

Lorsqu'on ajoute l'oxyde de magnésium calciné, les éprouvettes présentent une meilleure forme cylindrique qui traduit une formation cimentaire accrue. Les mélanges de départ se prêtent avec aisance au coulage et la pâte s'organise dans le moule de façon à garantir une régularité dans la formation de l'éprouvette. On observe à la surface de tous les échantillons des trous associés à l'arrache de grains à la surface lors du démoulage. Certains de ces trous proviennent de la formation de bulles gazeuses dues au caractère exothermique de la réaction entre le phosphate et le magnésium (Soudée, 1999).

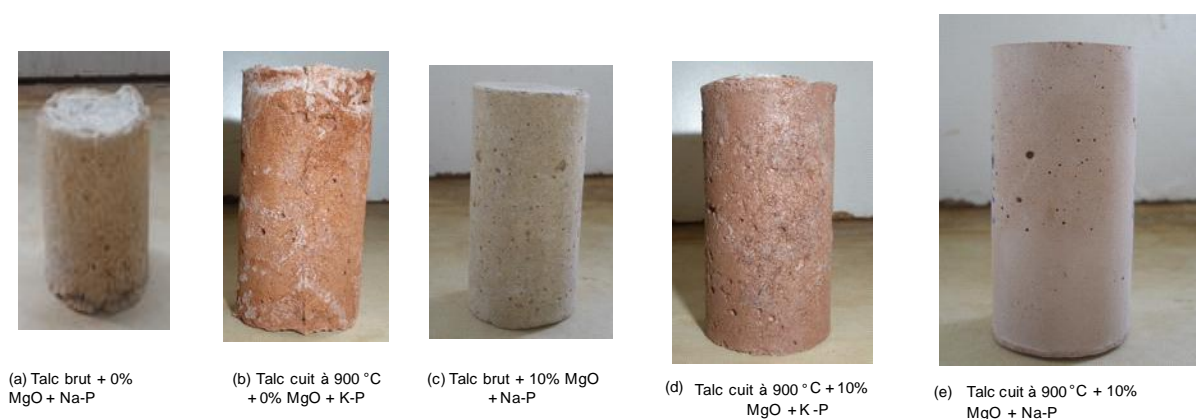


Figure 20 : Aspect visuel macroscopique de quelques éprouvettes. (Source: photo Ngally).
Na-P: dihydrogénophosphate de sodium; K-P: dihydrogénophosphate de potassium

III.4- Formulation cimentaire à base de talc brut

Dans cette section, nous présentons les résultats des formulations incorporant du sodium polyphosphate et du MgO ajouté en remplacement d'une proportion massique du talc dans le but de mettre en évidence l'apport d'une mobilisation conséquente du MgO du talc pour obtenir de formulations cimentaires aux performances acceptables. La dose de MgO est variée de 5 à 20 % et des mesures de retraits et de résistance à la compression sont effectuées. La diffractométrie de rayons X, l'analyse infrarouge et l'analyse par microscopie électronique couplé à la spectroscopie à dispersion d'énergie (MEB-EDS) sont utilisés pour étudier les produits obtenus.

III.4.1- Diffractométrie des rayons X

La figure 21 présente les diffractogrammes des ciments à base de talc brut et de la magnésie. La formulation CITA0 qui n'incorpore pas de MgO, sert de référence et l'ajout de MgO jusqu'à une teneur de 20 % en masse est effectué dans le but d'améliorer la réponse mécanique. Les résultats des tests de compression (Voir §III.4.4) indiquent une formation cimentaire accrue aux doses de 15 et 20 % de MgO correspondant aux formulations CITA₃ et CITA₄ qui ont été soumis à la diffraction des rayons X en même temps que la référence CITA₀. Ce choix est guidé par le fait que la formation cimentaire qui se développe est la même dans la série et pour une observation d'éventuelles évolutions structurales, les formulations avec un développement cimentaire conséquent sont les plus indiqués. . Cette figure montre qu'aucune nouvelle phase cristalline n'est observable. Cette observation est en accord avec les travaux de Zurz et al. (1991) qui stipule que lors de la réaction entre le magnésium oxyde et le sodium polyphosphate aucune phase cristalline ne se forme.

On observe néanmoins le talc n'ayant pas réagi caractérisé par les pics à 9,31 Å et 3.12 Å. La disparition des pics caractéristiques de la magnésie dans les ciments CITA₃ et CITA₄ montre que toute la magnésie introduite a totalement réagi.

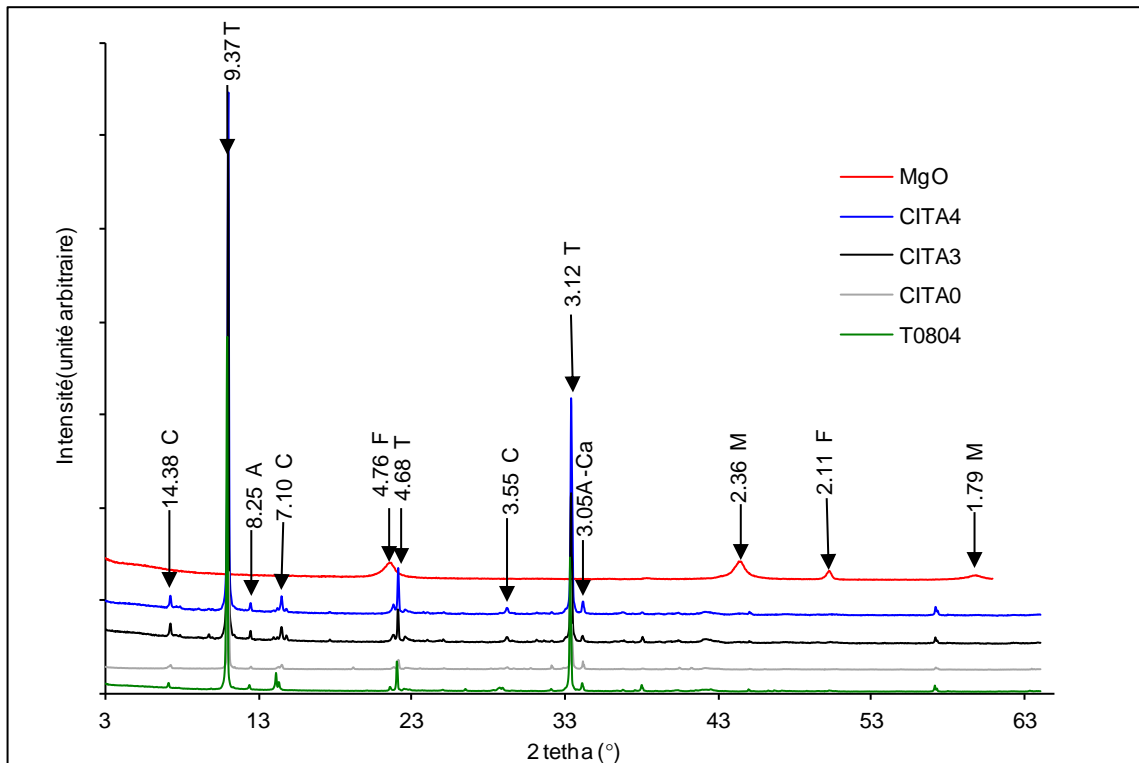


Figure 21: Diffractogrammes du talc (T0804); de la magnésie (MgO); du produit cimentaire à base de talc (CITA0), du produit avec 15 % MgO (CITA3) et du ciment avec 20 % MgO (CITA4) (T = talc; C = Chlorite; A: amphibole; Ca: calcite; F = Forsterite; M = Magnésie)

III.4.2- Spectroscopie Infrarouge

La Figure 22(a) présente les spectres IR des matériaux étudiés dans l'intervalle $600 - 4000 \text{ cm}^{-1}$. Un zoom dans le domaine des OH, entre $3640 \text{ et } 3800 \text{ cm}^{-1}$, est reporté sur la Figure 22(b). On observe : une bande caractéristique de H_2O à 3280 cm^{-1} (élongation symétrique des molécules d'eau liées par des ponts H) et 1649 cm^{-1} (déformation des molécules d'eau liées par des ponts H), une bande OH entre $3700 \text{ et } 3400 \text{ cm}^{-1}$ caractéristique du OH lié au magnésium (Mg-OH). La bande à 3676 cm^{-1} correspond au OH lié à 3 magnésiums ($\text{Mg}_3\text{-OH}$) et est caractéristique du talc. Le changement d'intensité des bandes indique bien que le magnésium du talc réagit. La bande à 667 cm^{-1} ne change pas. Elle correspond à la bande de libration OH du talc et cela indique que le magnésium du Mg-OH interagit avec le phosphate ajouté. La bande à 3699 cm^{-1} est caractéristique du magnésium de la magnésie ajoutée, et la variation de son intensité comparée à celle du spectre de la magnésie pure montre que celle-ci a véritablement réagi. Deux nouvelles bandes à 1129 cm^{-1} et 918 cm^{-1} sont observables dans les spectres IRTF de CITA₃ et CITA₄. La bande à 1129 cm^{-1} est assignée à l'élongation antisymétrique de P-O dans le PO_4^{3-} et celle à 918 cm^{-1} est caractéristique de l'élongation antisymétrique du groupe P-O-P (Essehli et al., 2010). La

présence de ces bandes caractéristiques des phosphates indique bien leur présence dans la matrice des produits obtenus. L'interaction du magnésium et du phosphate est donc responsable de la formation de la phase cimentaire, mais il est à noter que le magnésium oxyde ajouté est plus réactif que celui de la structure du talc.

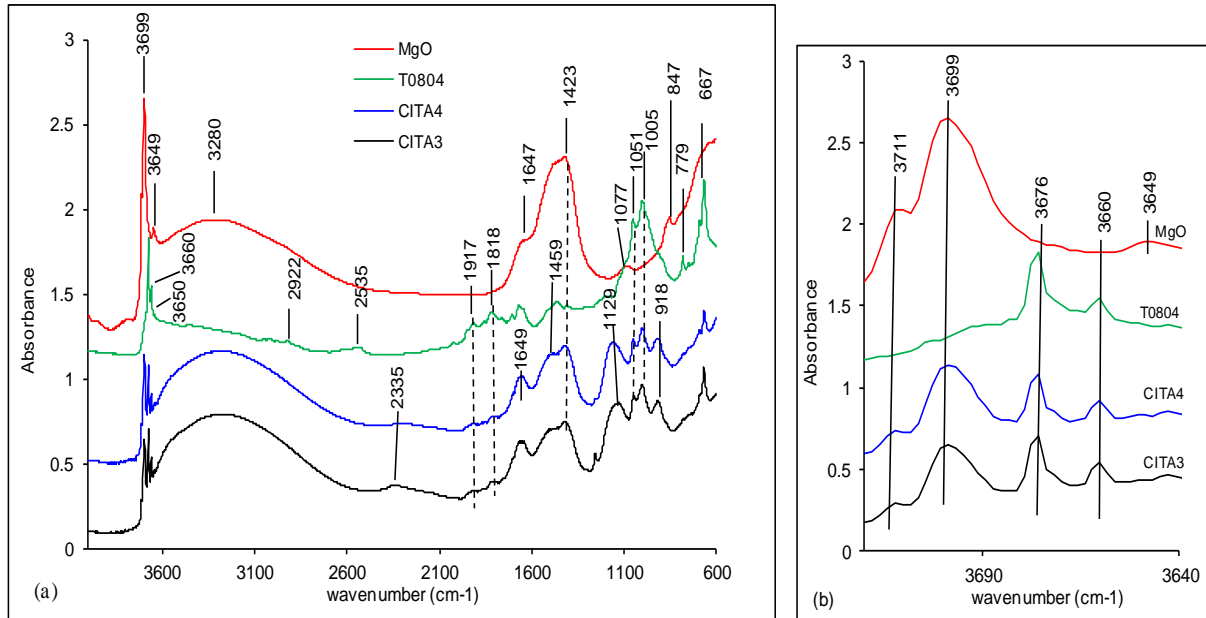


Figure 22: Spectres infrarouge du talc (T0804); de la magnésie (MgO); du ciment avec 15 % MgO (CITA3) et du ciment avec 20 % MgO (CITA4). (a) le spectre global et (b) zoom de la région de O-H ($3640 - 4000\text{cm}^{-1}$).

III.4.3- Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)

La figure 23 Présente la morphologie des ciments CITA3 et CITA4. Les matériaux obtenus présentent un aspect homogène constitué des particules aplaties caractéristique du talc n'ayant pas réagit. Ce dernier est bien mis en évidence sur les images des figures 23a et 23b. On observe aussi une phase compacte issue de la réaction entre le magnésium et le phosphate. Cette phase qui constitue la phase cimentaire est observable sur la figure 23c et la mauvaise définition de forme indique une nature amorphe qui justifie l'absence de pics caractéristique d'une nouvelle phase en diffraction de rayons X. La présence de pores dans les structures (figure 23d et 23e) respectivement CITA₃ et CITA₄) est responsable des performances mécaniques moyennes et un retrait relativement élevé. Ces pores sont favorables à une diffusion capillaire responsable du retrait linéaire.

L'analyse EDS (figure 24) met en évidence les oxydes de fer, chrome et nickel n'ayant pas réagit. Ces éléments sont caractéristiques des minéraux associés au talc (amphiboles, chlorite substitué par le fer probablement, l'oxyde de fer). La présence de soufre est associée au MgO ajouté dont le spectre infrarouge montre des traces de sulfate à travers la bande à 1423 cm^{-1} associé aux vibrations de valence des sulfates et la bande à 847 cm^{-1} associée aux

vibrations de valence S–O. La performance du ciment pourrait être améliorée par une formation accrue de la phase cimentaire qui permettrait de mieux emprisonner le talc restant dans la matrice cimentaire conduisant à une réduction importante des pores.

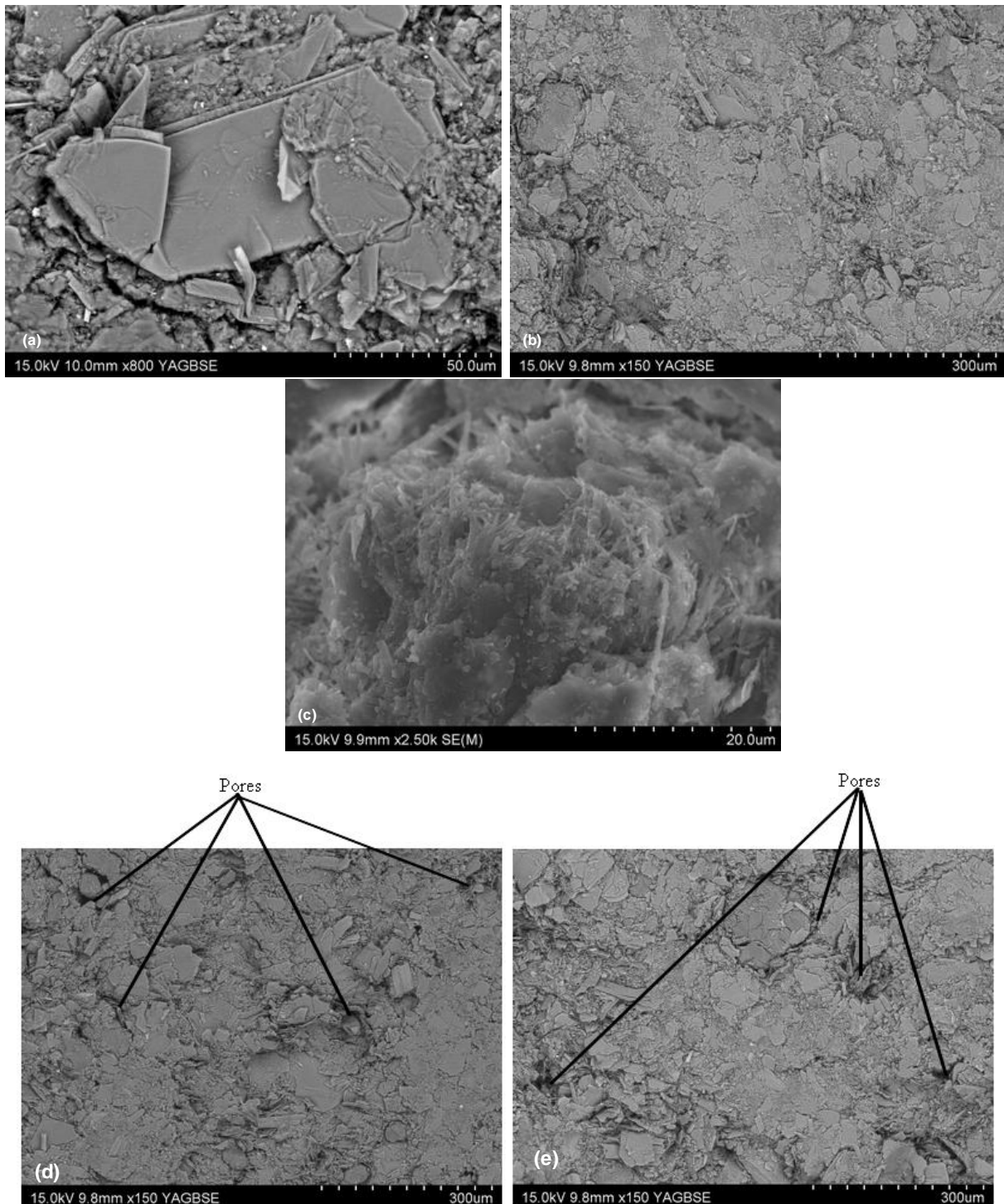


Figure 23: Micrographies MEB des ciments obtenus avec 15 % MgO (CITA₃) (d) et 20 % MgO (CITA₄)(e).

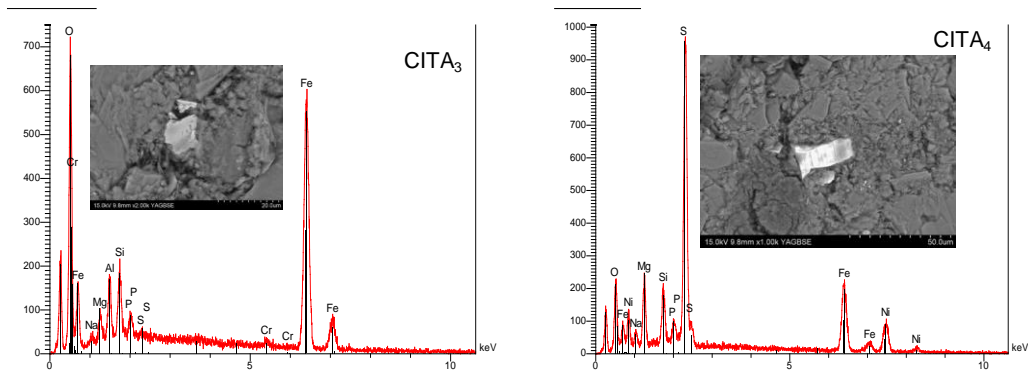


Figure 24: Observation MEB-EDS des oxydes et phosphate dans les ciments obtenus.

III.4.4- Résistance à la compression

La résistance à la compression des ciments âgés de 28 jours est présentée à la figure 25. Les valeurs varient de 3,35MPa (ciment à base de talc sans ajout de MgO) et 4,50MPa (ciment à base de talc avec un ajout de 20% de MgO). On constate que l'augmentation de la magnésie calcinée accroît la résistance à la compression. Cette croissance est liée à l'évolution de la formation de la phase cimentaire et celle-ci dépend étroitement de la disponibilité du MgO. La mobilisation du magnésium oxyde du talc est donc une clé pour l'obtention de meilleures réponses mécaniques. Il apparaît que le talc est une matière première d'intérêt pour la formulation des ciments phosphatés sous réserve d'une mobilisation conséquente du MgO structural du talc.

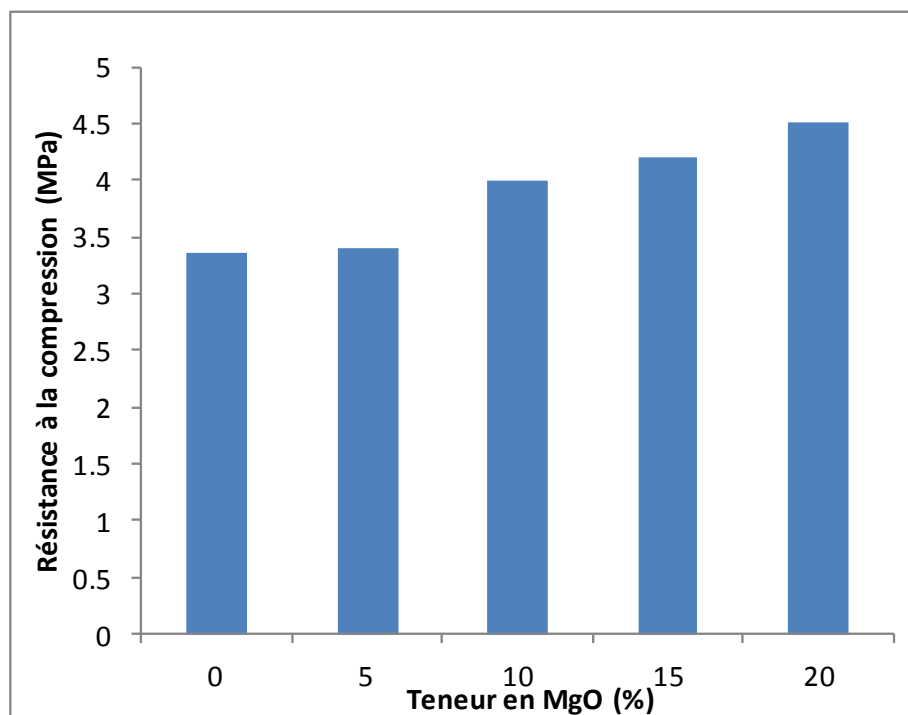


Figure 25: Résistance à la compression des ciments à 28 jours en fonction du MgO ajouté.

III.4.5- Retrait linéaire

La figure 26 présente le retrait linéaire des éprouvettes de ciments aux 7^{ème}, 14^{ème}, 21^{ème} et 28^{ème} jours à la température ambiante du laboratoire (24 ± 3 °C). Il ressort que le retrait linéaire décroît avec l'augmentation du MgO contenu dans le mélange. Ce dernier est fonction de la tension capillaire observée dans la pâte lors de sa synthèse (Lura et al., 2003). Cependant le retrait élevé montre une insuffisance de formation de phase cimentaire et sous entend que la mobilisation du MgO utile pour la formation de celle-ci est faible pour le talc brut. La figure 23 (MEB) montre que la formation de la phase cimentaire est plus importante pour le ciment CITA₄ (20% de MgO ajouté). La disponibilité du MgO dans le talc devra être augmentée pour améliorer la formation de la phase cimentaire et par conséquent les propriétés mécaniques des ciments.

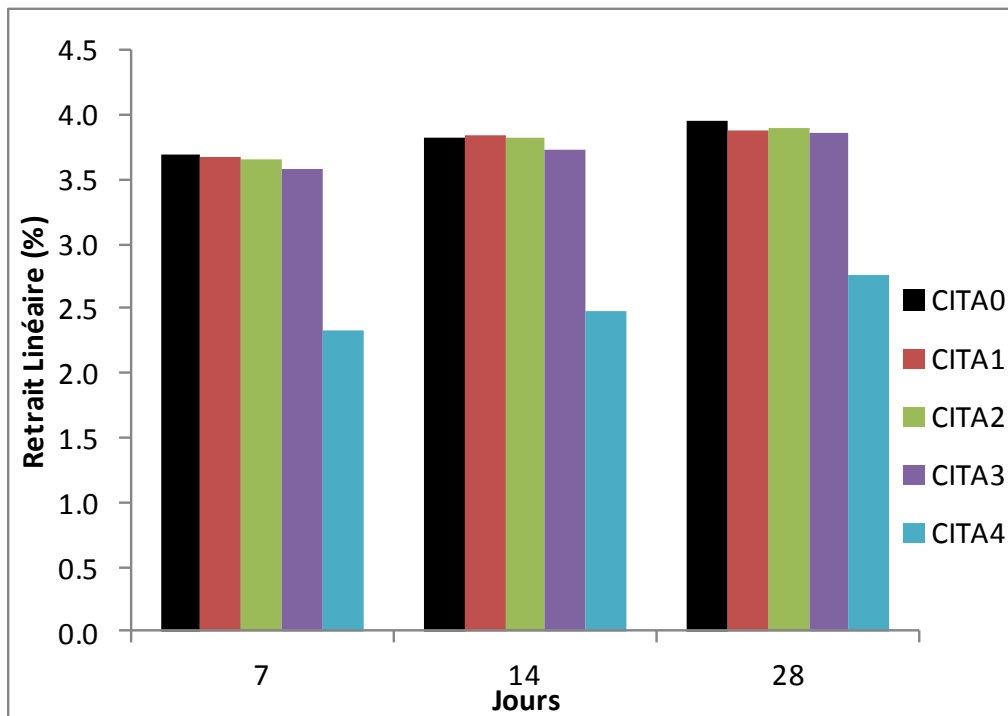


Figure 26: Retrait linéaire des ciments à base de talc et/ou du MgO en fonction de l'âge

III.5- Caractérisation des ciments à base de talc traité thermiquement

Les tests de la section précédente ont permis de mettre en évidence la nécessité d'une mobilisation accrue du MgO du talc pour de meilleures performances. Ainsi un traitement thermique du talc pouvant conduire à une formation d'oxyde dans laquelle le magnésium est plus disponible est effectué ici. Le traitement thermique du talc a permis de montrer que la température minimale montrant une évolution structurale du talc est de 800 °C. Cependant, le

talc cuit à des températures plus basses est également utilisé dans le but d'apprécier l'apport du traitement thermique dans la mobilisation du magnésium dans le talc avec toute évolution de structure. L'ajout de MgO dans la section précédente montre un effet significatif dès 10 % de MgO. Ce dosage de MgO sera utilisé ici pour compenser la mobilisation du Magnésium dans les produits de cuisson du talc.

III.5.1- Ciments à base de potassium dihydrogénophosphate

III.5.1.1- Diffractométrie des rayons X

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons de ciment de talc brut et de potassium dihydrogénophosphate sont présentés à la figure 27. Ces diffractogrammes permettent d'observer la diminution d'intensité et/ou la disparition ou encore l'apparition de certains pics. Pour les spectres sans ajout de MgO, nous n'observons que le talc ou l'enstatite n'ayant pas réagit. Le léger dôme entre 35 et 40° observé pourrait signifier la présence d'une nouvelle phase amorphe. Le talc restant est identifié grâce aux pics à 9,26 Å, 4,70 Å et 3,11 Å (figure 27a) et ceci notamment dans le produit à base de talc à 800 °C. Les pics à 3,70 Å, 3,15 Å et 2,9 Å sont caractéristiques de l'enstatite ($MgSiO_3$) (figure 27b), produit de déhydroxylation du talc (cf § III-2-1). La formation de struvite-K ($MgKPO_4 \cdot 6H_2O$) se traduit par les pics de diffraction à 3,70 Å, 3,00 Å, 2,68 Å et 2,63 Å (Figure 27b). Cette phase, qui traduit la réaction entre le potassium dihydrogénophosphate et le MgO (Soudée, 1999), constitue la phase cimentaire. Les pics relativement larges de cette phase indiquent que la struvite formée est mal cristallisée. La forme cristallisée coexiste avec une forme amorphe qui se traduit par un léger dôme entre 35 ° et 45 ° en unité deux thêta.

La présence d'enstatite dans les produits indique que le MgO dans cette structure reste peu réactive. Le reste d'enstatite et de talc joue le rôle de filler dans le produit cimentaire final.

Comme dans le cas du talc brut, le MgO a été ajouté pour améliorer les performances mécaniques (voir § III-4-4). 10 % de MgO ont été ajoutés en substitution du talc. Les diffractogrammes obtenus sont présentés à la figure 28. La struvite-K est observée dans l'ensemble des préparations (figure 28a et 28b). Sa formation est fortement marquée dans les systèmes à base de talc cuit à 900 et 1000 °C (figure 28b). En effet, les tests précédents montrent à ces températures, une meilleure formation de struvite-K (phase cimentaire) et l'accroissement après ajout de MgO est, de toute évidence, lié à la réactivité de MgO ajouté qui vient augmenter le taux de phase cimentaire et donc améliorer la réponse mécanique des produits (voir § III-4-4). On note dans ces diffractogrammes que pour les températures de 400

°C à 700 °C, la formation de struvite est beaucoup plus marquée que dans le cas du talc brut. Cette formation accrue est illustré à la figure 28c où la comparaison entre le ciment à base de talc brut et le ciment à base de talc cuit à 400 °C, montre clairement que les pics de struvite (4,24 Å, 3,56 Å, 2,9 Å et 2,71 Å) sont mieux différenciés dans le produit à base de talc cuit. Ceci suggère que l'élimination de l'eau d'hydratation favorise la réactivité du MgO aussi bien ajouté que potentiellement issu du talc.

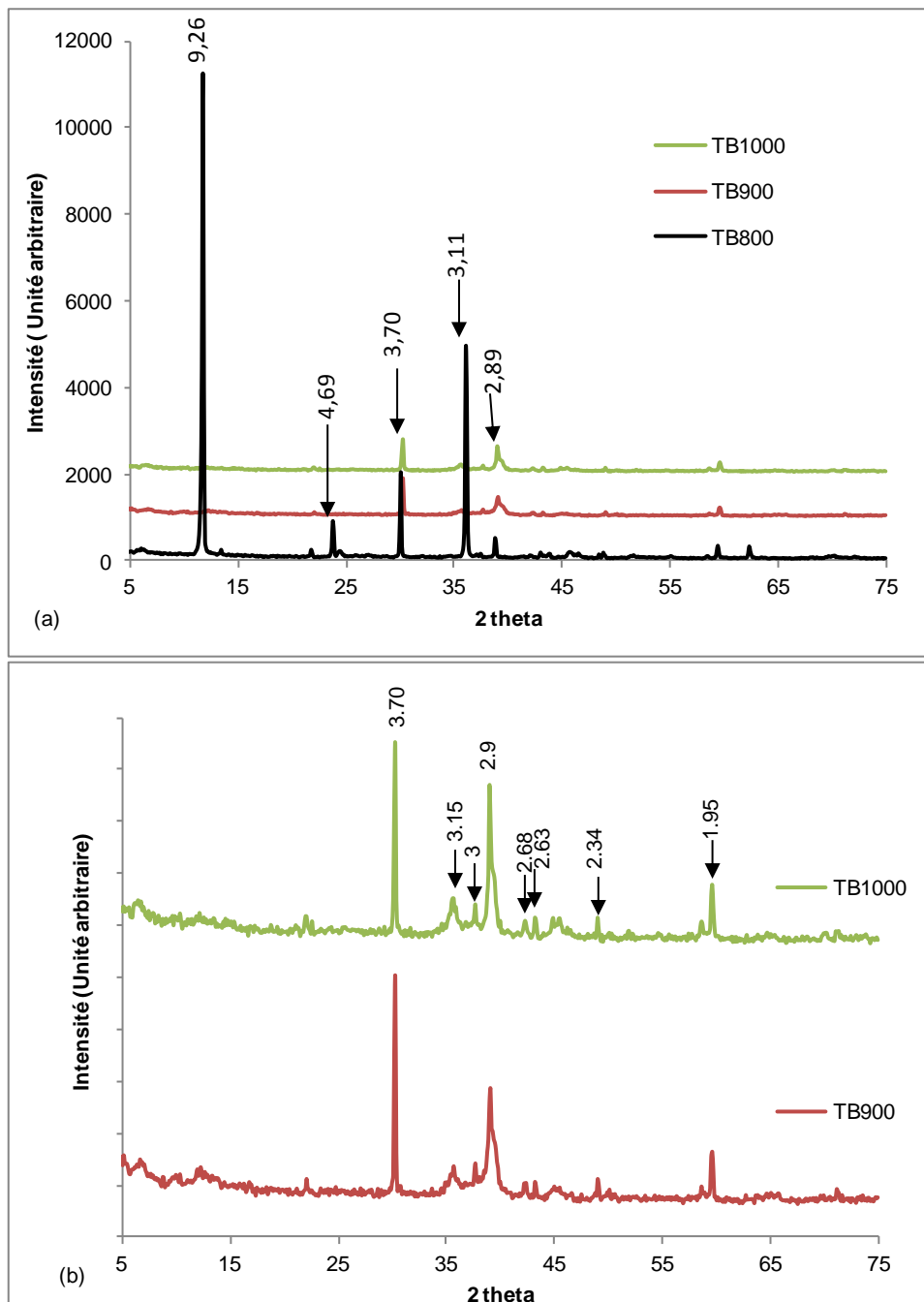


Figure 27: Spectres DRX des ciments à base de talc cuits à diverses températures et de dihydrogenophosphate de potassium.
 TB800 à TB1000: ciments à base de talc cuit à 800, 900 et 1000 °C

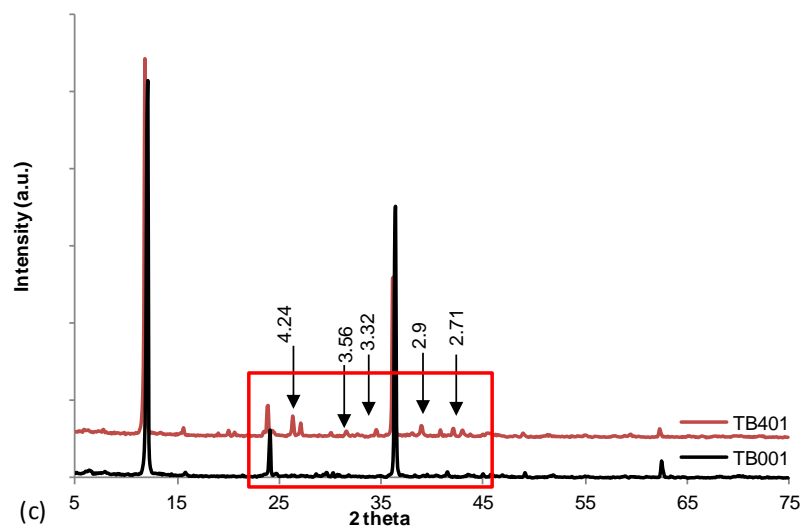
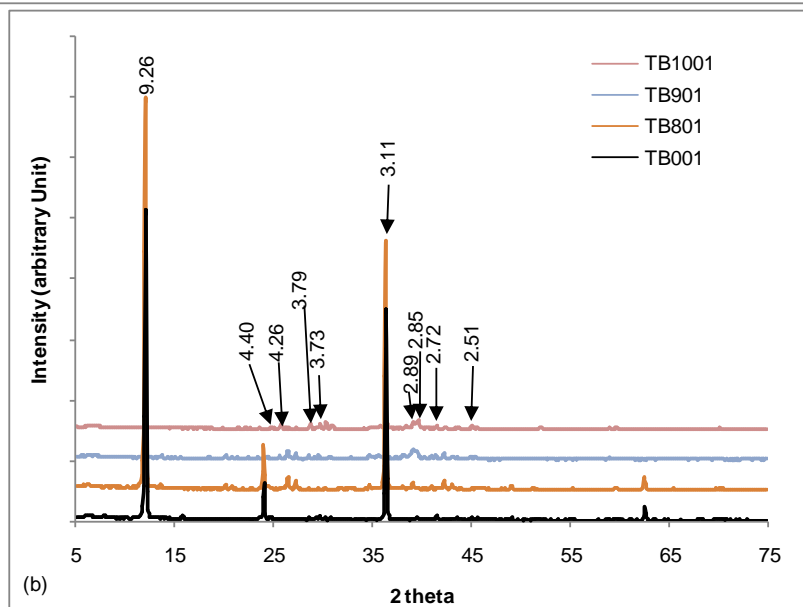
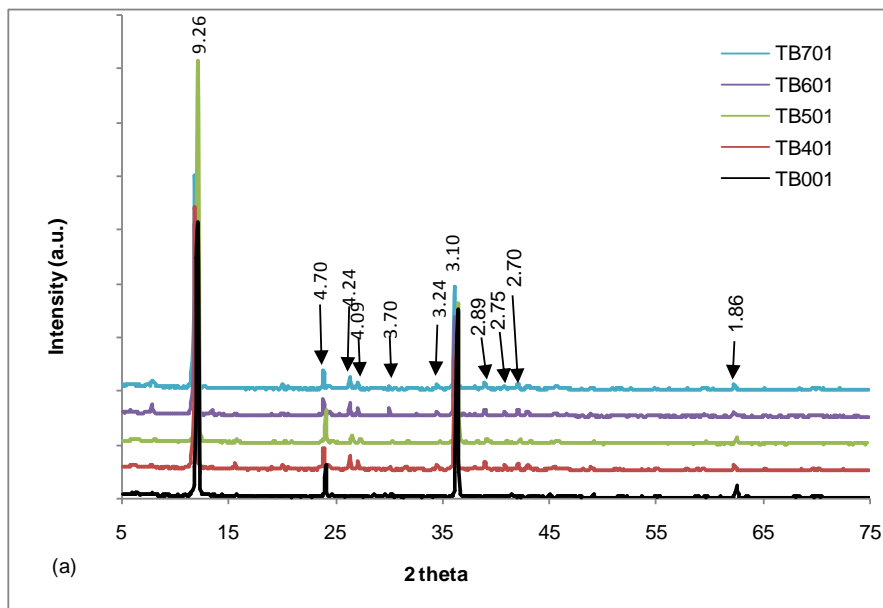


Figure 28: Spectres DRX des ciments à base talc (brut et calciné à diverses températures) et dihydrogenophosphate de potassium avec ajout de 10 % MgO
 TB001: Talc brut; TB401 à TB1001: Talc calciné à 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 °C

III.5.1.2- Spectroscopie Infrarouge

Les Figures 29 et 30 présentent les spectres FTIR des ciments à base de talc (brut et calciné à diverses températures) et de dihydrogénophosphate de potassium dans l'intervalle 4000-600 cm^{-1} .

Pour les diffractogrammes sans ajout de MgO (figure 29), on observe : une bande caractéristique de H_2O à 3235 cm^{-1} (élongation symétrique des molécules d'eau liées par des ponts H) et 1638 cm^{-1} (déformation des molécules d'eau liées par des ponts H), une bande OH entre 3700 et 3400 cm^{-1} caractéristique du OH lié au magnésium (Mg-OH). La bande à 3678 cm^{-1} correspond au OH lié à 3 magnésiums ($\text{Mg}_3\text{-OH}$) et est caractéristique du talc. Le changement d'intensité des bandes indique bien que le magnésium du talc réagit. La bande à $669-670 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond à la bande de libration OH du talc baisse d'intensité et cela indique que le magnésium du Mg-OH interagit avec le phosphate ajouté. La bande de vibration caractéristique des élongations asymétriques de Si-O à 1017 cm^{-1} s'élargit du fait de la superposition des vibrations d'élongation P-O due au phosphate. A partir de la température de calcination de 800°C , les bandes $1034 - 1078 \text{ cm}^{-1}$ et 938 cm^{-1} sont observables dans les spectres IRTF. Les bandes à $1034 - 1078 \text{ cm}^{-1}$ sont assignées à l'élongation antisymétrique de P-O dans le PO_4^{3-} et celle à 938 cm^{-1} est caractéristique de l'élongation antisymétrique du groupe P-O-P (Essehli et al., 2010). La présence de ces bandes caractéristiques des phosphates indique bien leur présence dans la matrice des produits obtenus.

Lorsqu'on ajoute 10% de MgO au milieu réactionnel (figure 30), il n'y a pas de changement significatif. Les pics sont les mêmes avec quelques augmentations d'intensité de certains pics. Cette augmentation est due à l'interaction du magnésium et du phosphate responsable de la formation de la phase cimentaire.

Par comparaison aux produits obtenus avec le talc brut (Voir § III-4), on note une augmentation de formation cimentaire associée à une réactivité augmentée du talc après traitement thermique. Ainsi, la calcination préalable du talc joue un rôle important dans la réaction et un traitement à une température de 800°C conduit à une réactivité significative permettant l'obtention des produits aux performances appréciables.

Les observations morphologique et qualitative par MEB-EDS sont effectuées dans la suite pour apporter un plus aux conclusions de diffraction de rayons X et d'infrarouge.

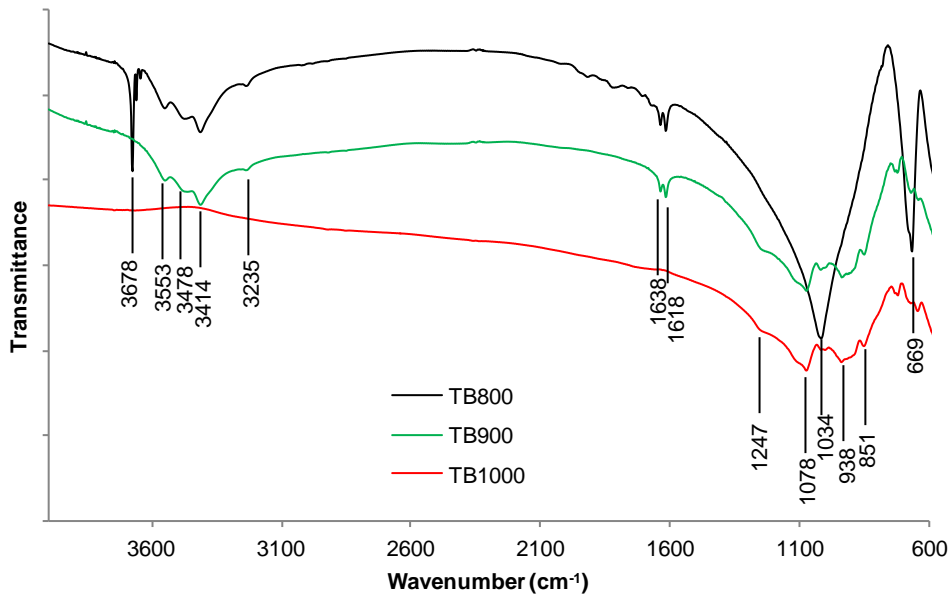
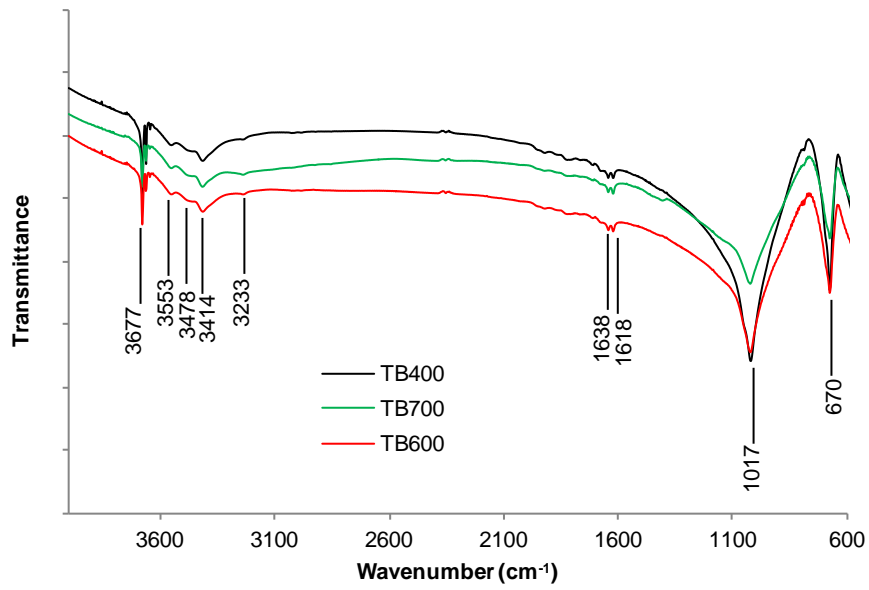


Figure 29: Spectres IR des ciments à base de talc cuits à diverses températures et de potassium dihydrogénophosphate.

TB400 à TB1000: ciments de talc cuit à 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 °C

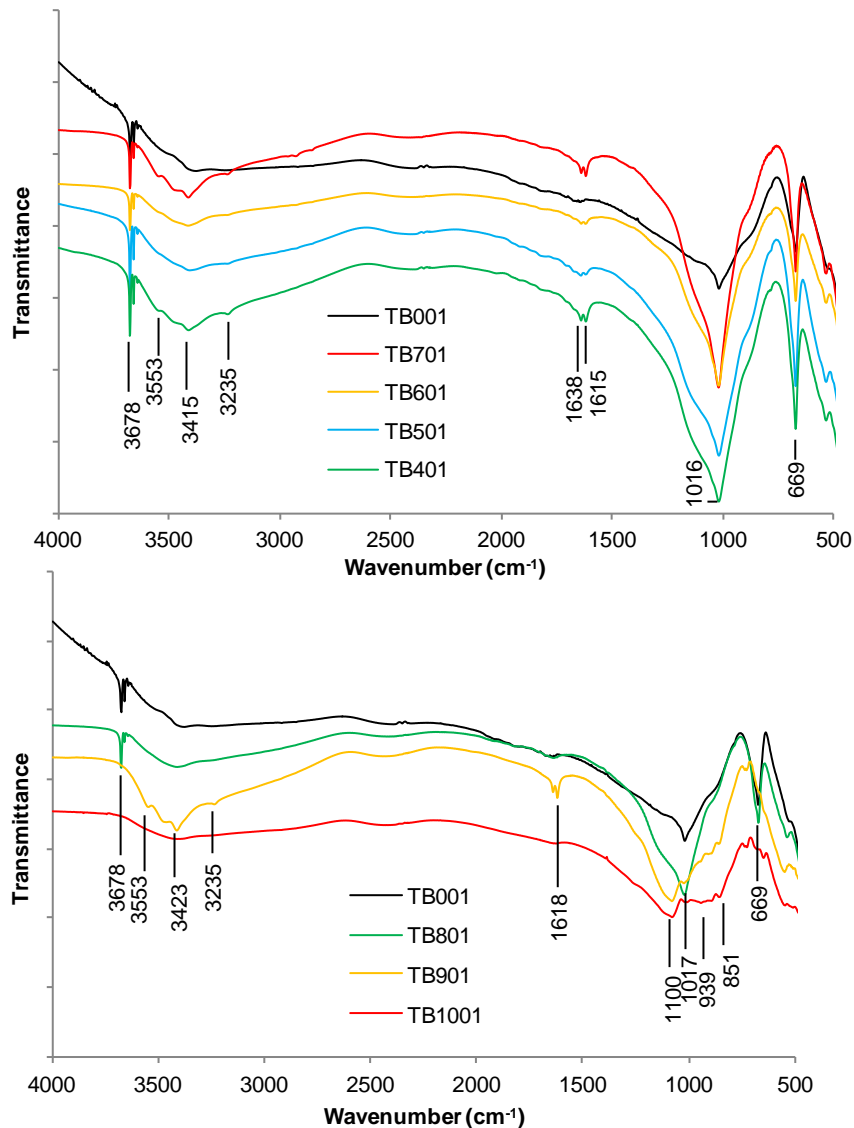


Figure 30: Spectres IR des ciments à base talc (brut et calciné à diverses températures) et de potassium dihydrogenophosphate avec ajout de 10 % MgO.
 TB001: Talc brut; TB401 à TB1001: Talc calciné à 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 °C

III.5.1.3- Microscopie électronique à balayage (MEB/EDS)

L'aspect général des morphologies des ciments à base de dihydrogénophosphate de potassium est illustré par la figure 31. Le contraste obtenu dans la microscopie à balayage est lié à la topographie de la surface de l'échantillon, à sa nature chimique, ou à l'orientation cristallographique différente de zone du cristal du ciment observé.

On note sur les figures 31a et 31b une structure homogène et la présence des trous, due à l'arrachement des grains de minéraux (enstatite restant) emprisonné dans la matrice cimentaire lors de la préparation des échantillons. Certains trous sont attribués à une porosité due à l'organisation des grains au sein du ciment. En électrons rétrodiffusés (figure 31c), on

observe clairement deux familles de cristaux. Les plus larges sont associés à l'enstatite restant et les petits aux cristaux de struvite-K formée (phase cimentaire).

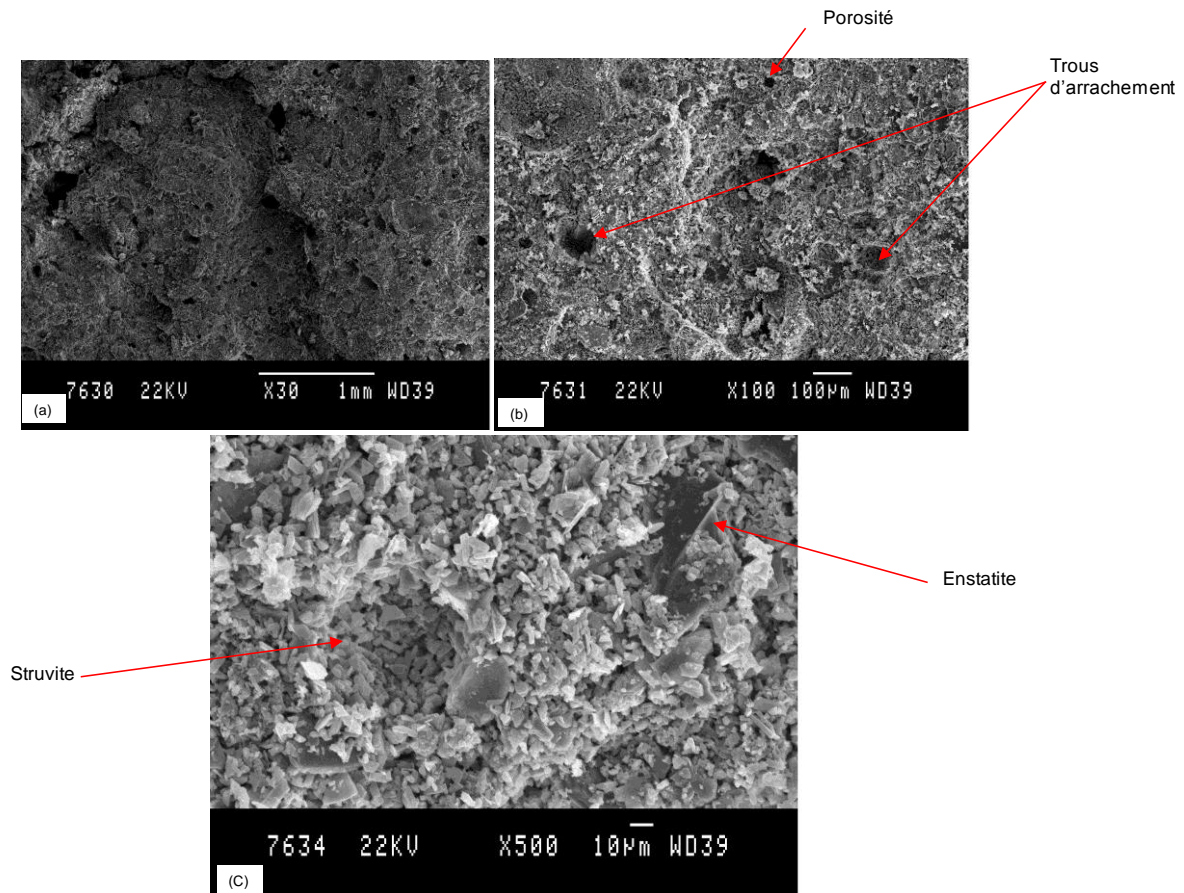


Figure 31: Micrographie MEB du ciment à base de talc cuit à 1000 °C incorporant 10 % de MgO en présence du potassium dihydrogenophosphate.

L'analyse couplé MEB-EDS met en évidence un contraste chimique qui montre trois phases (figure 32). L'analyse élémentaires de ces phases permet de révéler des compositions caractéristiques des oxydes de fer n'ayant pas réagit (point d'analyse TCM5PS07 5 sur la figure 32). Les formations associées à l'enstatite s'observent au point d'analyse TCM5PS07 6. Une composition caractéristique de la struvite-K, illustré par le spectre EDS du point d'analyse TCMPS07 9, est obtenue pour les autres points d'analyses TCM5PS07 7, TCM5PS07 8, TCM5PS07 10 et TCM5PS07 11.

La présence de chrome est due au papier verre utilisé pour le polissage des échantillons; la présence d'aluminium est attribuable à la présence de chlorite dans le matériau de départ.

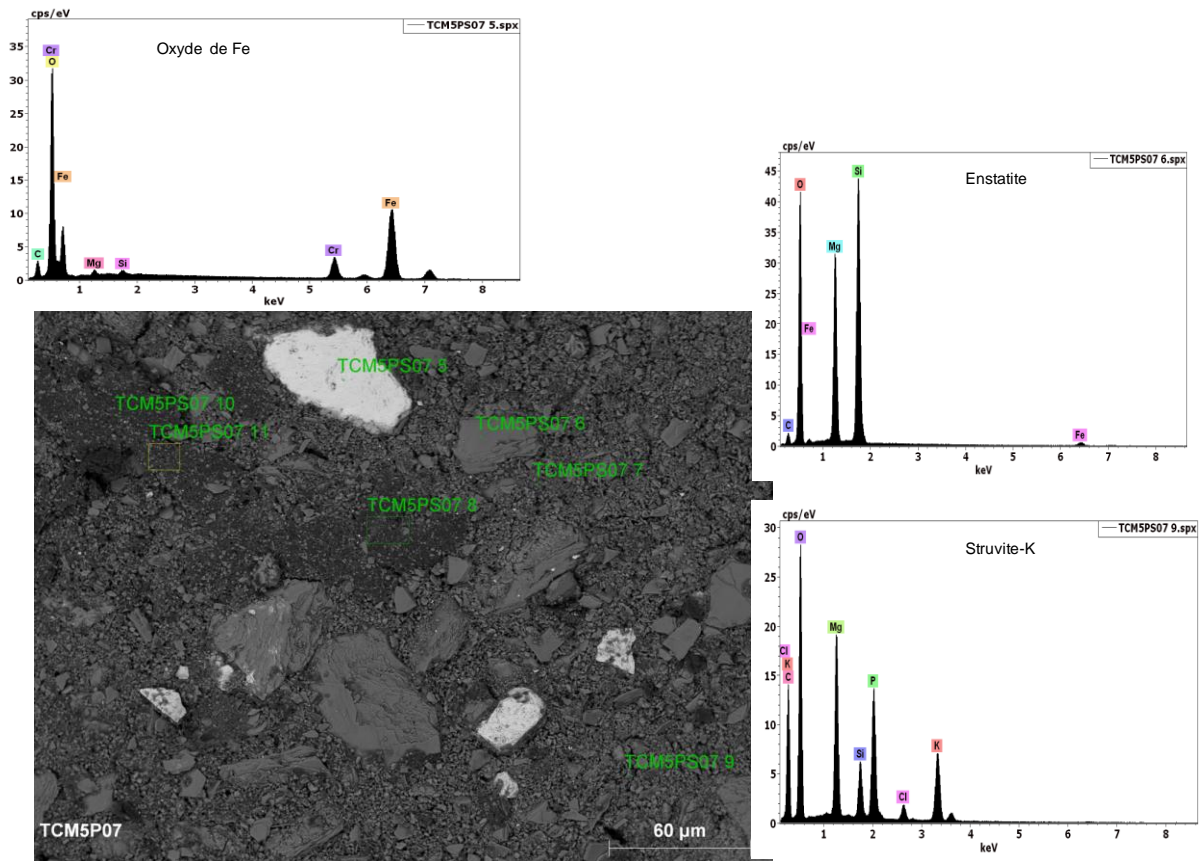


Figure 32: Micrographie MEB couplée à l'analyse élémentaire EDS de l'échantillon de ciment à base de talc cuit à 1000 °C, 10 % de MgO et du potassium dihydrogénophosphate

La cartographie élémentaire MEB/EDS (figure 33 et 34), a été effectuée dans le but de suivre la distribution des éléments majeurs au sein de la matrice du ciment. Les distributions des éléments Mg et du K montrent des similarités qui indiquent que ces deux éléments se distribuent dans les mêmes zones et ceci s'explique par le fait que c'est la réaction entre MgO et dihydrogénophosphate de potassium qui conduit à la formation de la struvite-K, qui forme ici la phase cimentaire. La distribution du phosphore (P) suit celle du Mg et du K et s'accorde avec la réaction précédemment évoquée. Le silicium qui n'entre pas dans la struvite, est un indicateur de l'enstatite restant dans le produit cimentaire. La présence de fer renseigne sur la distribution des oxydes de fer qui ne participent pas à la réaction.

Le bilan de distribution de ces différents éléments dans une cartographie unique renforce les observations de distribution caractéristique de la réaction de formation de struvite qui font que les éléments K, Mg et P se superposent dans la distribution. Les oxydes de fers qui ne réagissent pas apparaissent clairement (figure 34). Il convient de relever ici que la distribution des éléments K, Mg et P montrent clairement que la struvite s'étale sur toute la surface. Ceci justifie l'homogénéité observée, car la struvite va assurer une cohésion

d'ensemble en emprisonnant les grains d'oxydes de fer et d'enstatite dans la matrice du produit.

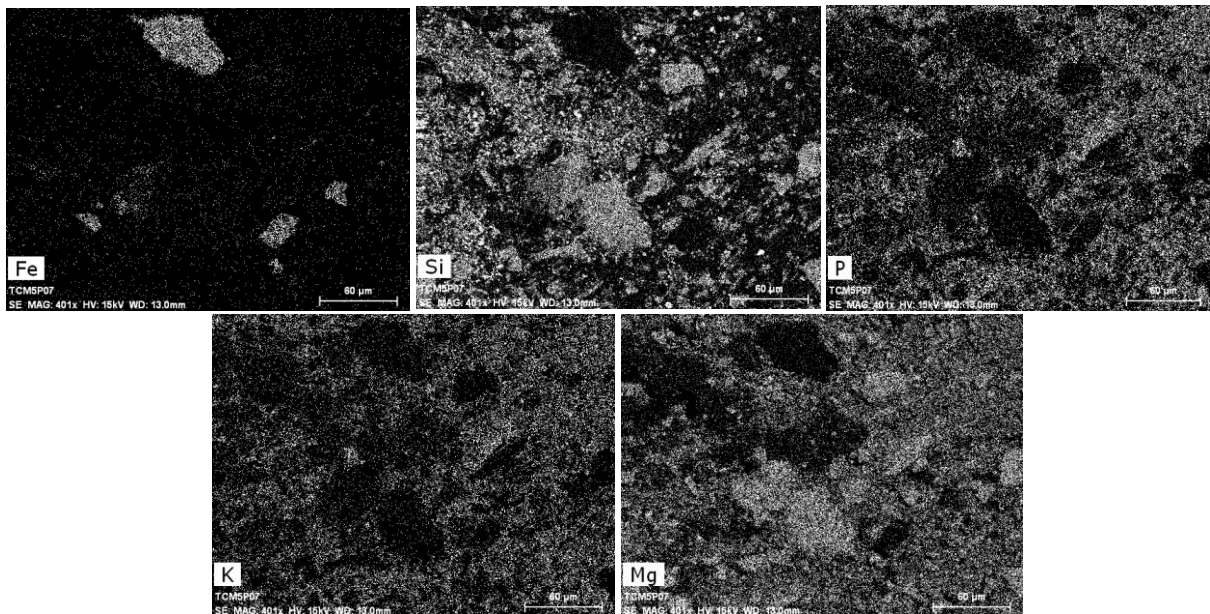


Figure 33: Cartographie élémentaire MEB-EDS

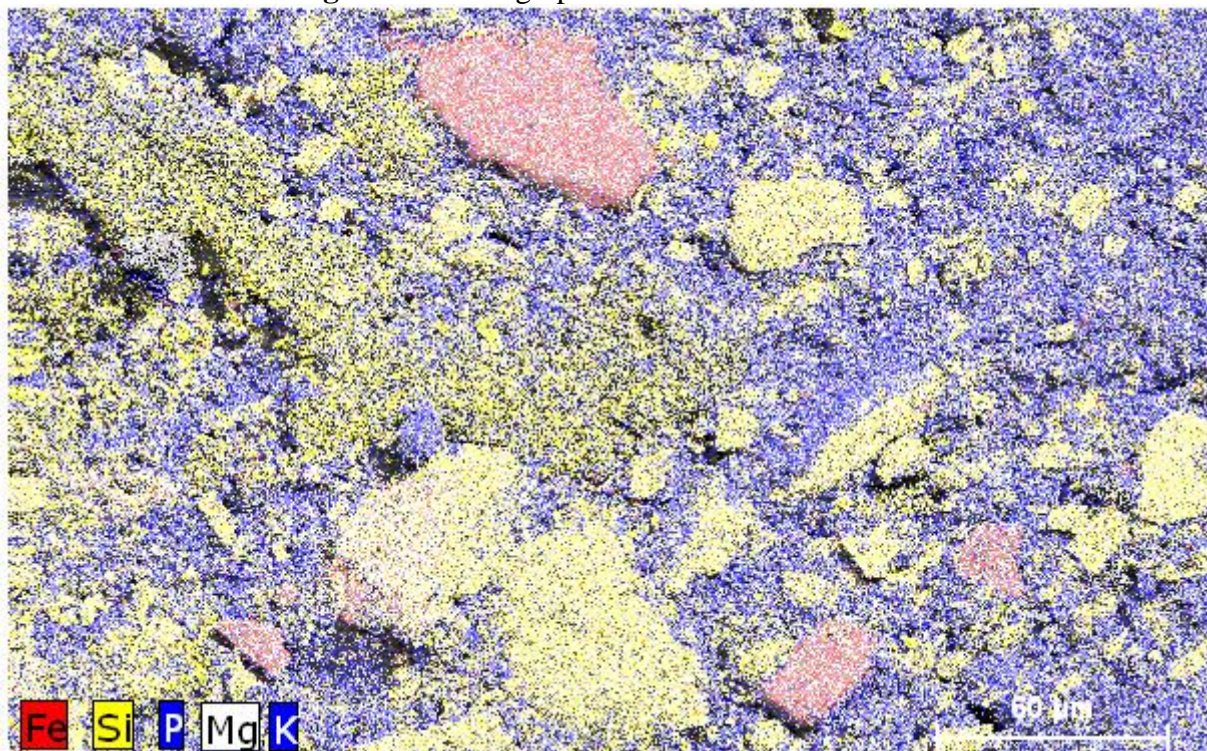


Figure 34 : Bilan cartographie élémentaire par MEB-EDS

III.5.1.4- Résistance à la compression

Les mesures de résistance à la compression des liants de talc brut et cuit incorporant 10 % de MgO, sont présentées à la figure 35. Il apparaît sur cette figure que la résistance à la

compression augmente de 3,66 à 4,88 MPa avec la température de cuisson du talc. Une légère diminution est observée à 1000 °C.

Une formation augmentée de la phase cimentaire justifie l'augmentation de la réponse mécanique. En effet, plus il y a de phase cimentaire mieux les grains sont tenus et ceci justifie un accroissement de la résistance à la compression. La quantité de MgO ajouté restant constante, la différence observée est attribuable à la disponibilité du Mg provenant du talc. Ainsi, il apparaît que l'augmentation de la température de cuisson du talc, résulte en un accroissement de la disponibilité du Mg réagissant pour former la struvite. En effet, dès 500 °C on observe une amélioration de la réponse mécanique qui reste cependant peu différente de la réponse obtenue avec le talc brut. Cette observation montre qu'en absence d'évolution de structure, le magnésium reste peu mobilisable au sein du talc. A partir de 800 °C, la formation d'enstatite permet une meilleure mobilisation du magnésium qui résulte en un accroissement significatif de la formation cimentaire se traduisant en un accroissement significatif de la résistance à la compression. L'abaissement de la résistance à la compression observée à 1000 °C est associé à une stabilisation accrue de l'enstatite formée qui rend moins disponible le Mg et donc ne permet plus une augmentation de la formation cimentaire. D'après Villiéras (1991), la dissolution de l'enstatite montre que les ions Mg^{2+} atteignent leur concentration maximale pour un traitement à 900 °C. Ceci permet d'affirmer qu'à 900 °C, la labilité (et donc la disponibilité) du Magnésium est maximale.

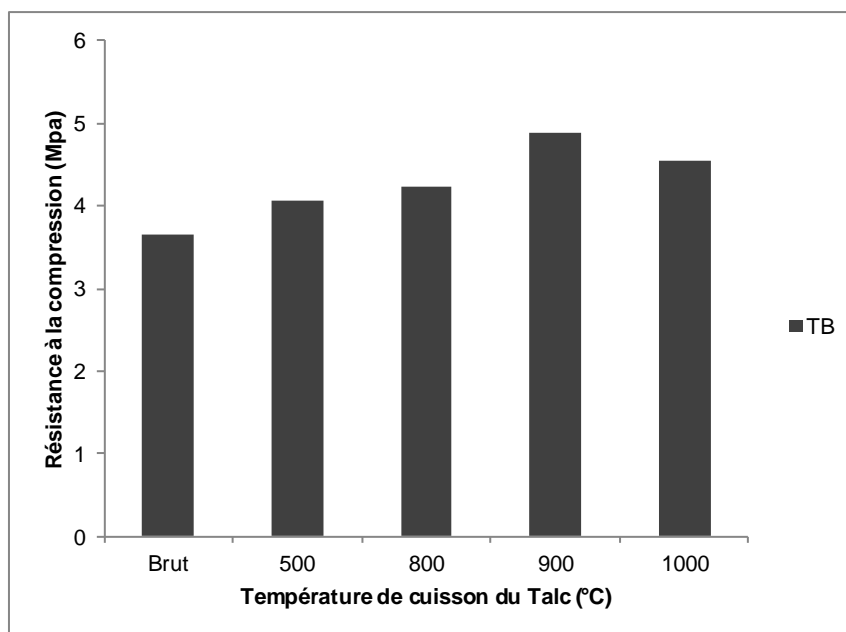


Figure 35: Résistance à la compression des liants obtenus à partir du talc brut ou cuit à 500, 800, 900, 1000°C et le KH_2PO_4 avec ajout de 10% MgO

III.5.1.5- Retrait linéaire

Les résultats obtenus sont présentés à la figure 36. Il ressort de cette figure que le retrait linéaire est très faible, inférieur à 0,6 % pour tous les liants. Pour tous ces ciments le retrait atteint son maximum au 21^{ème} jour. Le faible retrait peut s'expliquer par une bonne cohésion d'ensemble et une faible porosité qui ne permet pas une diffusion capillaire du fluide pouvant entraîner un retrait important. De plus ceci indique que les formulations sont faites à des doses d'eau non excessives, favorables à une hydratation suffisante pour la formation de ciment (Sathonsaowaphak et al., 2009; Petri et Odler, 1991). Le produit à 800°C présente un retrait important comparé aux autres. Pour le produit à 1000 °C, l'augmentation du retrait s'expliquerait par une formation cimentaire moins importante due à la disponibilité du Mg tel que précédemment suggéré dans la section précédente (§III-5-1-4). Il apparaît donc qu'à 800 °C, le retrait important s'explique mieux par la qualité structurale du ciment formé. En effet si à 800 °C, l'enstatite est déjà formée, son développement cristallin n'est pas encore optimal et la mobilisation du Mg provenant de cette formation pourrait conduire à une formation de struvite amorphe responsable de la formation de pores favorables à la diffusion capillaire qui induirait un retrait important.

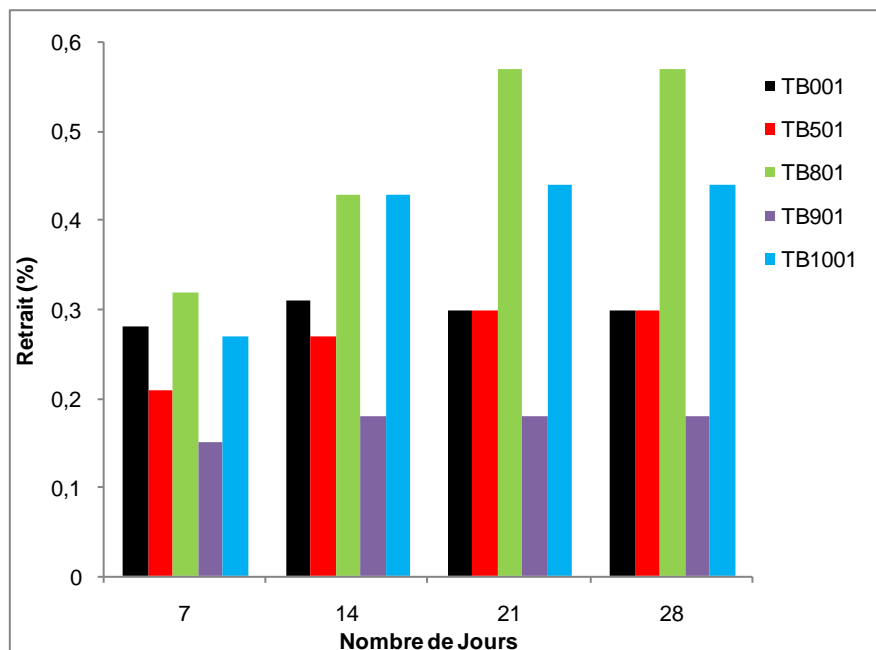


Figure 36: Retrait linéaire des liants obtenus à partir du talc brut ou cuit respectivement à 500, 800, 900, 1000°C et le sel de KH_2PO_4 avec ajout de 10% MgO

III.5.1.6- Temps de prise

Les valeurs de temps de début de prise des ciments obtenus sont présentées à la figure 37. Ces résultats montrent que le temps de début de prise diminue de 22 à 13 minutes avec la température de traitement préalable du talc. Le temps de prise est directement lié à la

cinétique de la réaction entre la magnésie et le phosphate. Cette dernière dépend uniquement du passage en solution des ions Mg^{2+} car les composés phosphates passent rapidement en solution (Sharp, J.H. et al., 1991). La diminution du temps de prise observé ici est due la calcination préalable du talc qui conduit à la formation d'enstatite donc la cristallisation plus ou moins bonne est responsable de la disponibilité du Magnésium sous forme de Mg^{2+} dans la solution. La prise est due au développement des cristaux (ici de struvite) qui, en rejoignant ceux des grains voisins, forment des ramifications solides entre les différents grains empêchant ainsi leur écoulement. Ainsi le temps plus bas de début prise enregistré pour le produit à base de talc cuit à 900 °C est en accord avec la plus dissolution du magnésium sous forme de Mg^{2+} favorable au développement de la struvite. Cette conclusion est en accord avec les résultats précédents de mesure des résistances à la compression et de retrait linéaire (§III-5-1-4 et§III-5-1-5). La petite augmentation de temps de prise observée à 1000 °C, justifie également l'hypothèse d'une plus grande stabilisation de l'enstatite qui rend peu disponible le magnésium de l'enstatite. Ces résultats montrent également qu'il y a mobilisation du Mg du talc suite au traitement thermique. En effet, le produit à base de talc brut qui contient la même dose de MgO ajoutée, présente un retrait plus important, caractéristique d'une formation moindre de struvite (phase cimentaire). Les temps de début de prise enregistrés ici montrent que la quantité d'eau utilisée et le niveau de broyage du talc, sont favorables à une prise rapide. De façon plus général, les temps de début de prise sont raisonnables (Popovics S. et al., 1987) et montrent que le malaxage à l'ambient de nos préparations est envisageable à des échelles autres que celui du laboratoire.

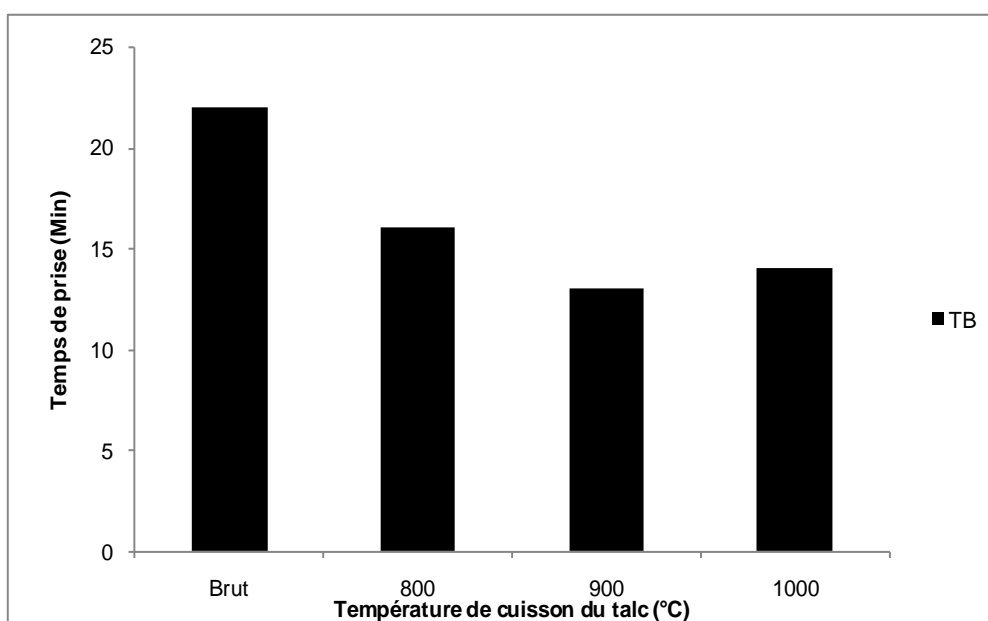


Figure 37: Temps de début de prise des liants obtenus à partir du talc brut ou cuit respectivement à 800, 900, 1000°C et le KH_2PO_4 avec ajout de 10% MgO

III.5.2- Ciments à base du sodium dihydrogénophosphate dihydraté

Dans cette section, un changement de phosphate est effectué. Les formulations sont faites avec ajout de 10 % de MgO (§III-5-1) et la formation de phase cimentaire est analysée en comparaison au phosphate précédent, notamment au plan des propriétés mécaniques.

III.5.2.1- Diffraction des rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X (DRX) des échantillons de ciment étudiés sont présentés sur la figure 38. L'identification des phases minérales est faite de la même façon que dans les sections précédentes sur la diffraction de rayon (§III-5-1-1 et III-4-1). Les phases minérales identifiées sont les suivantes :

- Le talc par les raies à 9,26Å ; 4,70 Å ; 3,11 Å ; et 1,86 Å;
- L'enstatite par les raies à 4,40Å ; 3,11 Å ; 2,85 Å ; 2,83Å; 2,55Å ;
- La Struvite est détectable à travers les raies à 4,26Å ; 2,85 Å ; 2,83 Å ; 2,55Å; 2,30Å ; 2,02Å ; 1,85 Å ; 1,62Å.

Ces phases minérales sont identiques à celles identifiées pour les formulations précédentes, incorporant 10 % de MgO (§III-5-1-1). La struvite relevée ici est de type struvite-Na ($\text{MgNaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) car c'est un phosphate sodique qui est utilisé. Ceci est confirmé par les analyses EDS (voir §III-5-2-3). Les pics caractéristiques de la struvite dans ce cas sont relativement plus élargis que dans le cas des ciments à base du potassium dihydrogénophosphate (§III-5-1-1). Cet élargissement suggère une cristallinité moindre pour la struvite formé qui serait donc sous forme plus amorphe. On note également une formation accrue de struvite pour les formulations à base de talc cuit.

Le talc et/ou l'enstatite sont observables sur les diffractogrammes des produits calcinés et leur présence dans les produits indiquent que ces phases ne réagissent pas totalement. En fonction de la température de calcination du talc, on retrouve dans le ciment une partie de talc ou d'enstatite, qui va se comporter comme fillers au sein du produit cimentaire.

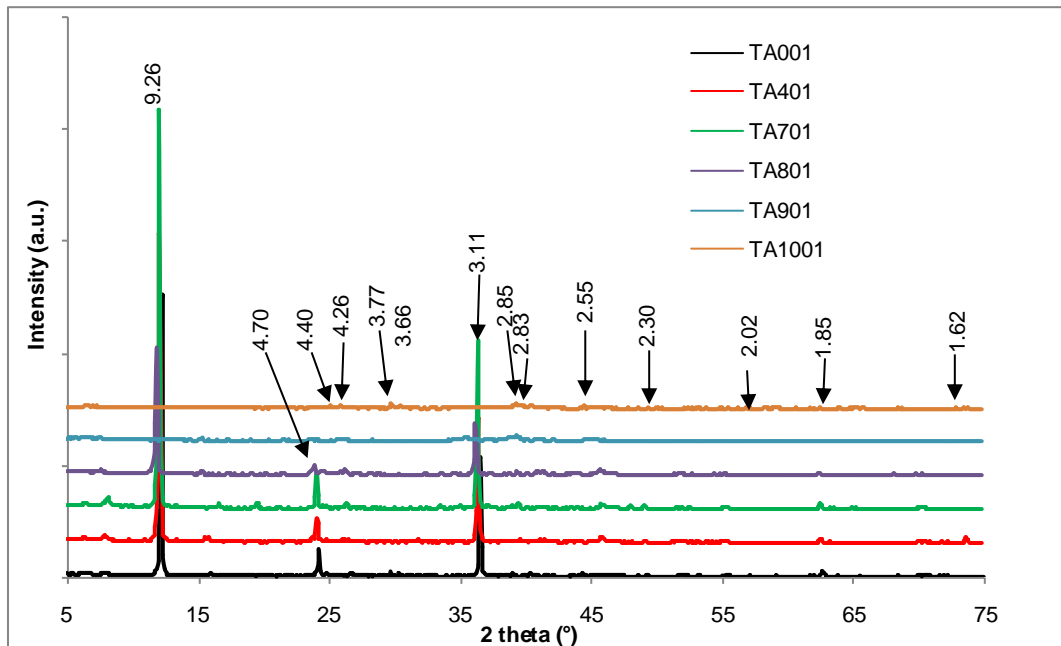


Figure 38: Spectres DRX des ciments à base talc (brut et calciné à diverses températures) et du sodium dihydrogenophosphate avec ajout de 10 % MgO

III.5.2.2- Spectroscopie Infrarouge

Les spectres obtenus sont présentés à la figure 39. Les bandes observées sont identiques à ceux des ciments à base du sodium dihydrogénophosphate. La réaction du Magnésium provenant du talc ce traduit par une variation de la bande de libration Mg–O à 669 cm^{-1} .

La bande de valences des liaisons Si–O à $831\text{--}851\text{ cm}^{-1}$ sont observables comme épaulement à la bande de vibration d'élongations asymétriques de Si–O à 1016 cm^{-1} . Cette dernière s'élargit du fait de la superposition des vibrations d'élongation P–O due au phosphate. A partir de la température de calcination de 800°C , la bande 1051 et 938 cm^{-1} est assignée à l'élongation antisymétrique de P–O dans le PO_4^{3-} (Essehli et al., 2010) et traduit la présence de phosphate dans les produits obtenus.

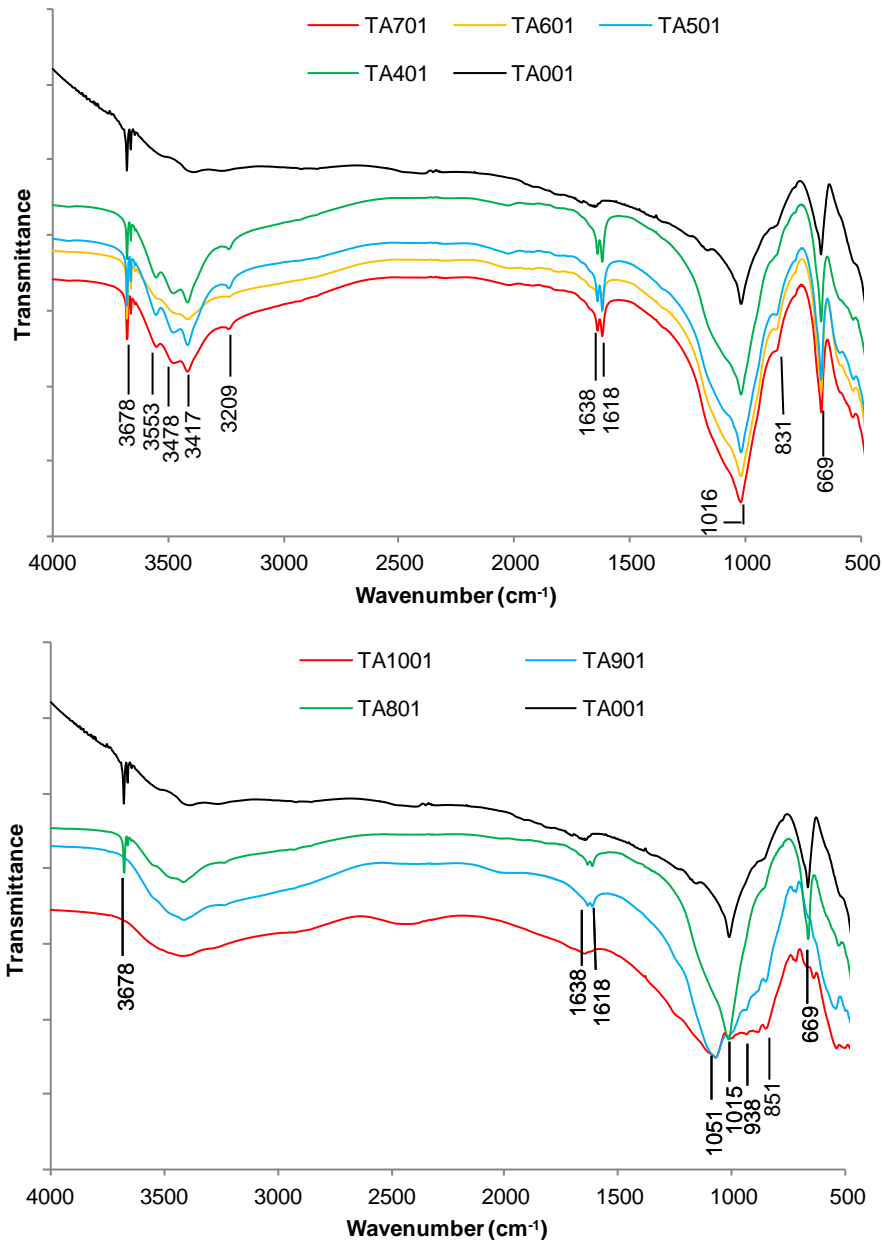


Figure 39: Ciment à base talc (brut et calciné à diverses températures) et du sodium dihydrogénophosphate avec ajout de 10 % MgO.

TA001: Talc brut; TA401 à TA1001: Talc calciné à 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000 °C

III.5.2.3- Microscopie électronique à balayage (MEB/EDX)

L'aspect général des morphologies des ciments à base du sodium dihydrogénophosphate est illustré par la figure 40. Comme pour les ciments décrit à la section III-5-1-3, on observe sur les figures 40a et 40b une structure homogène et la présence des trous, due à l'arrachement des grains d'enstatite emprisonné dans la matrice cimentaire ainsi que des trous associés à de la porosité. Cette dernière apparaît plus faible en raison d'une densification plus importante des produits formés. En électrons rétrodiffusés (figure 40c), on observe également deux familles de cristaux: L'enstatite et la struvite. Les

grains de struvite ici n'ont pas une forme bien défini et comme précédemment suggéré par la diffraction de rayons X (§III-5-2-1), la struvite ici serait majoritairement amorphe. Cette structure amorphe justifie l'aspect plus dense des ciments que l'on observe sur les figures 40a et 40b.

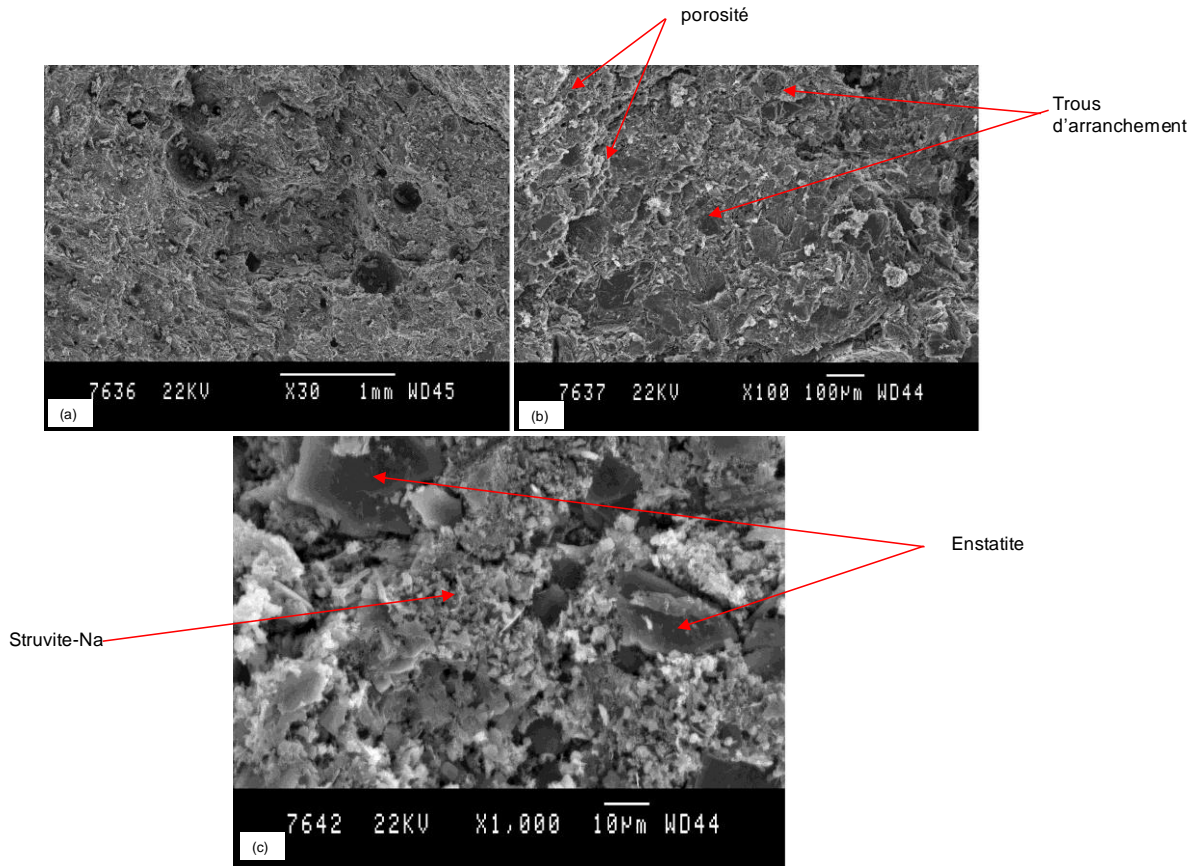


Figure 40 : Morphologie du ciment à base de talc, 10% de MgO et du sodium dihydrogénophosphate.

L'analyse couplée MEB-EDS met en évidence un contraste chimique qui montre trois phases (figure 41). L'analyse élémentaire de ces phases permet de révéler des compositions caractéristiques des oxydes de fer n'ayant pas réagi (point d'analyse LA2P08 0 sur la figure 41). Les formations associées à l'enstatite s'observent aux points d'analyse LA2P08 3, LA2P08 4, LA2P08 6, LA2P08 7 et le spectre EDS de composition élémentaire du point LA2P08 3 est donné en exemple. La struvite-Na ($\text{MgNaPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) est mise en évidence par la composition élémentaire des points d'analyse LA2P08 1, LA2P08 2 et LA2P08 5.

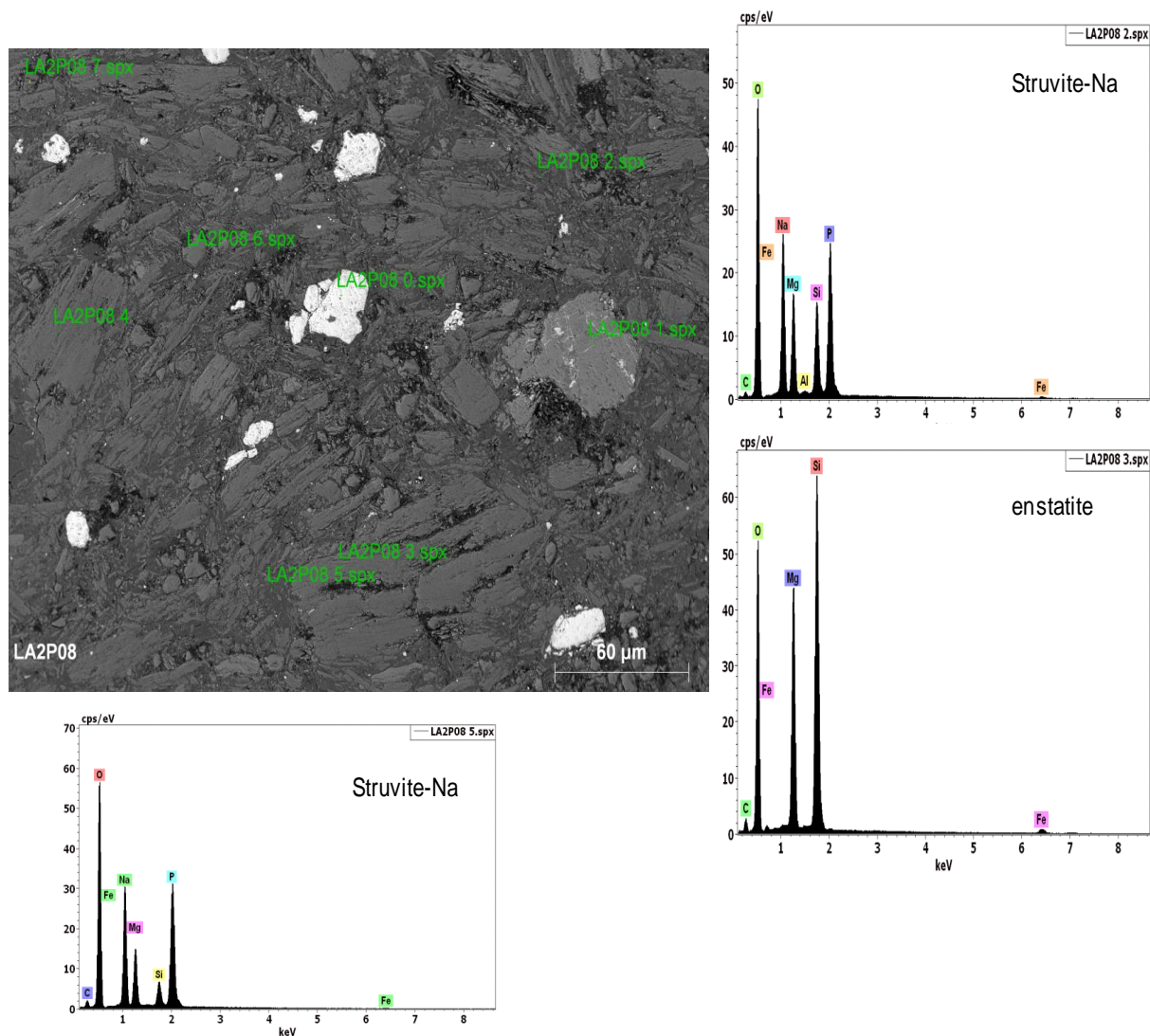


Figure 41: Images SEM-EDS du produit à base de talc cuit à 1000°C, du sodium dihydrogénophosphate et 10% de MgO.

La cartographie élémentaire MEB/EDS (figure 42), montrent que les distributions des éléments Mg et Na sont similaires ceci s'explique par le fait que c'est la réaction entre MgO et du sodium dihydrogénophosphate qui conduit à la formation de la phase cimentaire qui ici est la struvite-Na. La distribution du phosphore (P) suit celle du Mg et du Na et s'accorde avec la réaction précédemment évoquée. Comme dans les produits à base de potassium dihydrogénophosphate (§III-5-2-1), le silicium qui n'entre pas dans la struvite, est un indicateur de l'enstatite restant dans le produit cimentaire. De même le fer renseigne sur la distribution des oxydes de fer qui ne réagissent pas.

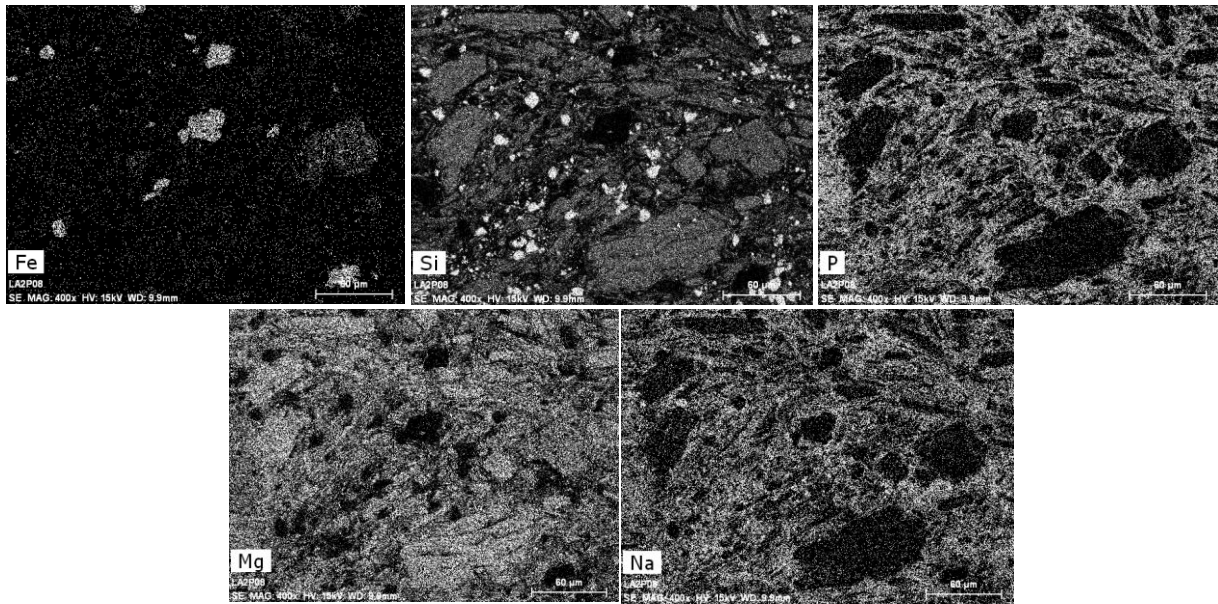


Figure 42 : Cartographie élémentaire MEB-EDS des éléments Fe, Si, P, Mg et Na

Le bilan de distribution de ces différents éléments dans une cartographie unique (figure 43), renforce les observations de distribution caractéristique de la réaction de formation de struvite qui font que les éléments Na, Mg et P se superposent dans la distribution. Les oxydes de fer qui ne réagissent pas et apparaissent clairement (rouge sur la figure 43). Il convient de relever ici que la distribution des éléments Na, Mg et P montrent clairement que la struvite s'étale sur toute la surface et est responsable de l'homogénéité observée car assurant la cohésion entre les différents grains non réagissant qui constitue les fillers.

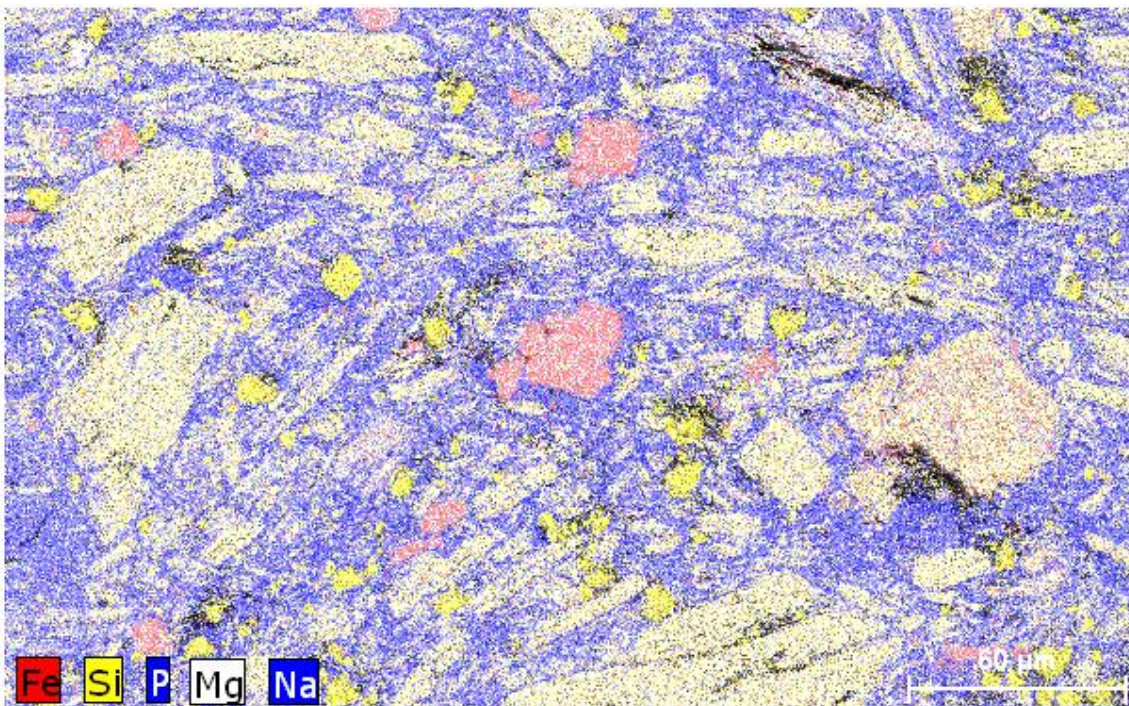


Figure 43: Cartographie bilan des éléments Fe, Si, P, Mg et Na.

III.5.2.4- Résistance à la compression

Les résultats sont présentés à la figure 44. Les variations de la résistance à la compression des ciments âgés de 28 jours sont données en fonction de la température de cuisson du talc. Les données concernant les produits à base de potassium dihydrogénophosphate (Série TB sur la figure 44) y sont repris pour les besoins de comparaison. Il ressort de la figure 44 que la résistance à la compression croît avec la température de cuisson du talc. Cette augmentation de la résistance avec la température de cuisson du talc confirme l'hypothèse déjà émise (§III-5-1-4) selon laquelle le Mg du talc est rendu plus disponible par le traitement thermique préalable du talc. Pour un traitement à 500 °C du talc on observe ici un accroissement significatif de la résistance à la compression qui confirme une disponibilité améliorée du magnésium du talc avant toute évolution structurale. Les valeurs atteintes varient entre 5,7MPa et 8,12MPa pour la série à base de sodium dihydrogénophosphate (série TA sur la figure 44) tandis que pour la série TB (à base de potassium dihydrogénophosphate) les valeurs obtenues sont bien plus basses (3,66 MPa à 4,88 MPa). Cette différence est en accord avec la densité plus importante observée en MEB pour les ciments à base du sodium dihydrogénophosphate. Pour cette dernière série, la résistance maximale (8,12 MPa) est obtenue pour la préparation à base de talc cuit à 900 °C et vient de nouveau renforcer l'idée de la disponibilité meilleure du Magnésium de l'enstatite obtenu à 900 °C. La nature du phosphate utilisée influence la réponse mécanique à travers le type de struvite formée (Mathew et al., 1982). Les observations faites au MEB (§III-5-1-3 et § III-5-2-3) montrent que la struvite-K formée dans les produits à base du potassium dihydrogénophosphate est mieux cristallisée que la struvite-Na dans les produits à base du sodium dihydrogénophosphate. Cette différence de structure induit une différence dans le mécanisme de la consolidation des produits qui affecte les réponses mécaniques. Dans le cas d'une struvite bien cristallisée (struvite-K, dans ce travail), la consolidation est assurée par la rencontre entre les grains en croissance avec d'autres grains en croissances ou des grains de fillers (enstatite et oxyde de fer dans ce cas) (Abdelrazig et al., 1989; Soudée, 1999). Ceci va limiter la croissance des grains en croissance et imposer une organisation responsable de la compacité des systèmes. Dans le cas d'une formation majoritairement amorphe comme c'est le cas avec la struvite-Na, outre la croissance cristalline, la diffusion de l'amorphe entre les grains de fillers sera responsable de la compacité et des performances obtenues. Les résistances à la compression plus élevées dans le cas de la struvite-Na (série TA sur la figure 44) indiquent qu'une meilleure compacité est obtenue avec une phase cimentaire majoritairement amorphe. Les ions Mg^{2+} augmentent, donc la formation des hydrates

s'accélère, ce qui élève d'autant la température du système et ainsi de suite. De plus le talc apporte un certain nombre d'oxydes métalliques (SiO_2 , Al_2O_3 , CaO) et leur réactivité est très faible par rapport au MgO , donc ne participe pas à la réaction. Ces oxydes se comportent comme des fillers, donc plus on ajoute le talc plus la résistance à la compression diminue. Le SiO_2 augmente la fluidité du système et retarde le temps de prise (Li et Chen 2013). Le MEB nous montre également la présence d'une phase amorphe en parallèle avec les phases cristallines qui pourrait expliquer l'augmentation de résistances pendant 28 jours. Une autre explication pour cette augmentation de résistance peut être une variation de la morphologie des cristaux avec le temps ou avec l'évolution de leur environnement (Abbona F. et al., 1979 ; Boistelle R. et al., 1981).

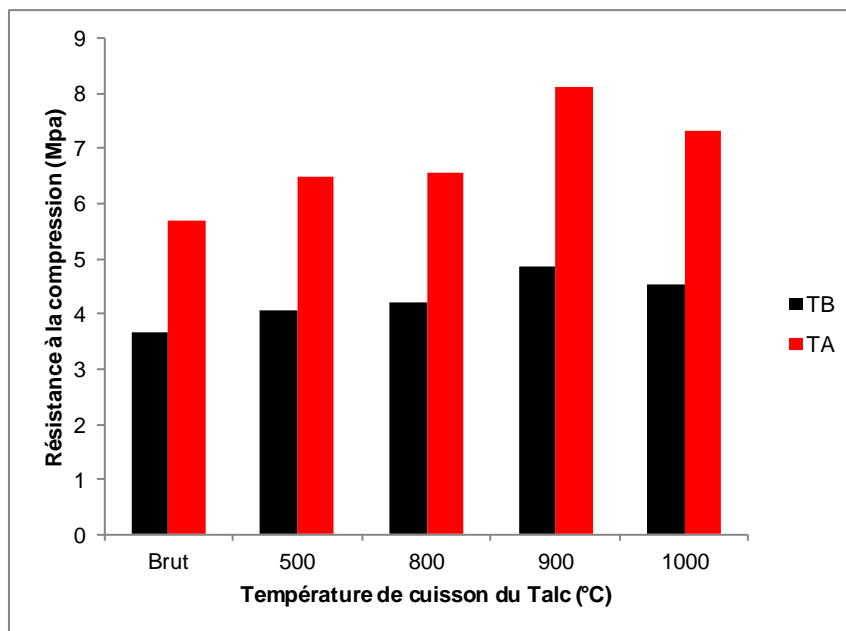


Figure 44: Résistance des ciments obtenus à partir du talc brut ou cuit respectivement à 500, 800, 900, 1000 °C et le $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (série TA) ou KH_2PO_4 (série TB) avec ajout de 10% MgO

III.5.2.5- Retrait linéaire

Les variations du retrait linéaire en fonction de la température de cuisson du talc et du pourcentage d'ajout de MgO (pour les ciments âgés de 1 à 28 jours) des ciments maintenus à la température ambiante du laboratoire (24 ± 3 °C) sont présentées sur la figure 45. Il ressort cellce-ci que le retrait linéaire est faible, inférieur à 8%. Pour tous ces ciments le retrait augmente jusqu'au 14^{ème} jour et devient par la suite constant. Le faible retrait peut s'expliquer par une bonne cohésion et une faible porosité qui ne permet pas une diffusion capillaire des fluides pouvant entraîner un retrait important. Comme précédemment (§III-5-1-5), ce faible retrait indiquera aussi un équilibre dans la formulation qui fait que les doses d'eau soient convenables et ne donne pas lieu à des excès dans l'exsudation par diffusion capillaire

induirait des retrait plus important (Sathonsaowaphak et al., 2009; Petri et Odler, 1991). En outre l'absence de microfissure (voir MEB § III-5-2-3) est en accord avec le faible retrait car une diffusion capillaire importante induirait des fissurations importantes.

Par comparaison au produit à base du potassium dihydrogénophosphate, le retrait ici est relativement plus élevé et ceci peut se justifier par la formation de struvite-Na amorphe dans ce cas. A la température 800 °C, l'augmentation relative du retrait s'explique de la même manière qu'à la section § III-5-1-5. En effet, l'enstatite ici commence à se formé et la disponibilité du magnésium ici conduit à une formation de struvite probablement amorphe, responsable du retrait. A 1000 °C on a une légère augmentation associé à la stabilisation du magnésium dans la matrice d'enstatite qui serait responsable d'une formation cimentaire moindre.

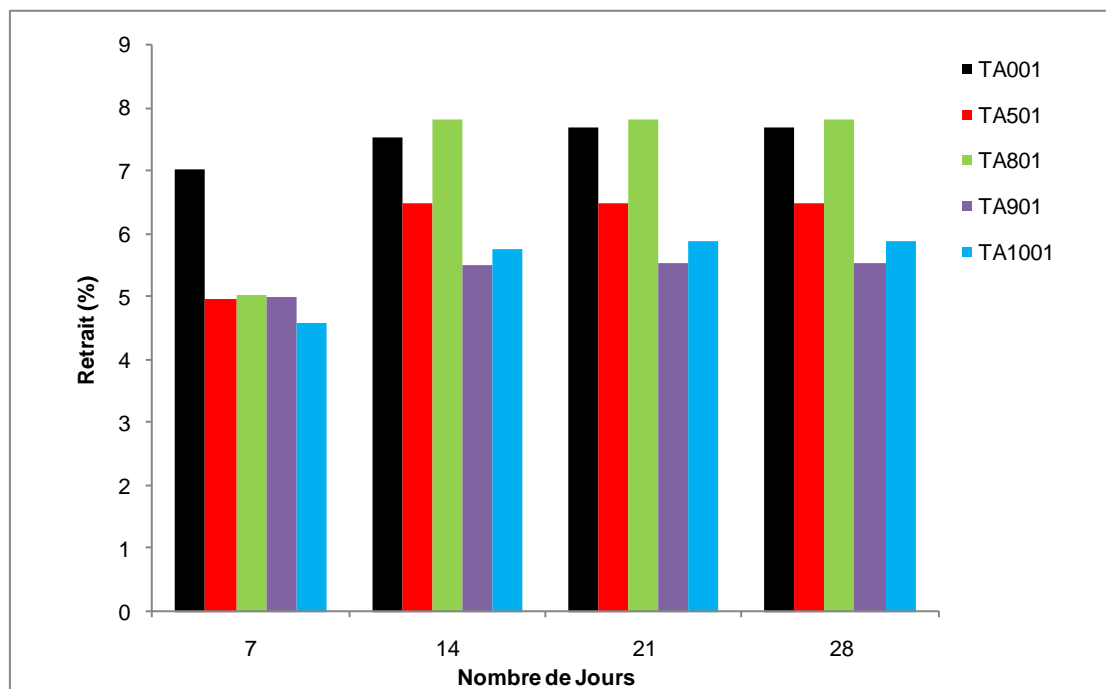


Figure 45: Retrait linéaire des liants obtenus à partir du talc brut ou cuit respectivement à 500, 800, 900, 1000°C et le $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ avec ajout de 10% MgO

III.5.2.6- Temps de prise

Les valeurs du temps de début de prise des ciments obtenus sont présentées, en fonction de la température de calcination du talc, à la figure 46. On note que le temps de début de prise diminue avec la température de traitement préalable du talc. La quantité d'eau de gâchage modifie le temps de prise comme dans ce travail le rapport eau/solide est fixe et égal à 0,34, la différence de temps de prise ici est associée à la cinétique de la réaction entre la magnésie et le phosphate. De même que pour les préparations à base de dihydrogénophosphate de potassium (§III-5-1-6), cette dernière dépend uniquement du

passage en solution des ions Mg^{2+} car les composés phosphates passent rapidement en solution. Cette variation serait donc due à la calcination préalable du talc qui crée une modification en fonction de la température l'état de surface et une réorganisation du réseau (Sharp J. et al., 1991) qui rend plus disponible le magnésium provenant du talc.

De même, le temps plus bas de début prise enregistré pour le produit à base de talc cuit à 900 °C est en accord avec l'hypothèse déjà évoquée d'une dissolution du magnésium sous forme de Mg^{2+} plus favorable au développement de la struvite. Les autres mesures (résistances à la compression, retrait linéaire) sont accord avec le résultat de temps de prise. De même une mobilisation accrue du magnésium consécutif au traitement thermique est de nouveau mis en évidence. Par comparaison aux produits à base du potassium dihydrogénophosphate (série TB sur la figure 46), on note qu'avec le sodium dihydrogénophosphate, les temps de prise sont moins élevés. La formation d'une struvite-Na amorphe justifie des temps de prise faible. En effet, la croissance cristalline dans le cas d'une struvite cristallisée (struvite-K) explique des temps plus élevés. Comme dans le cas des produits incorporant le potassium dihydrogénophosphate, les temps de début de prise sont raisonnables et montrent que le malaxage à l'ambient de nos préparations est envisageable à plus grande échelle.

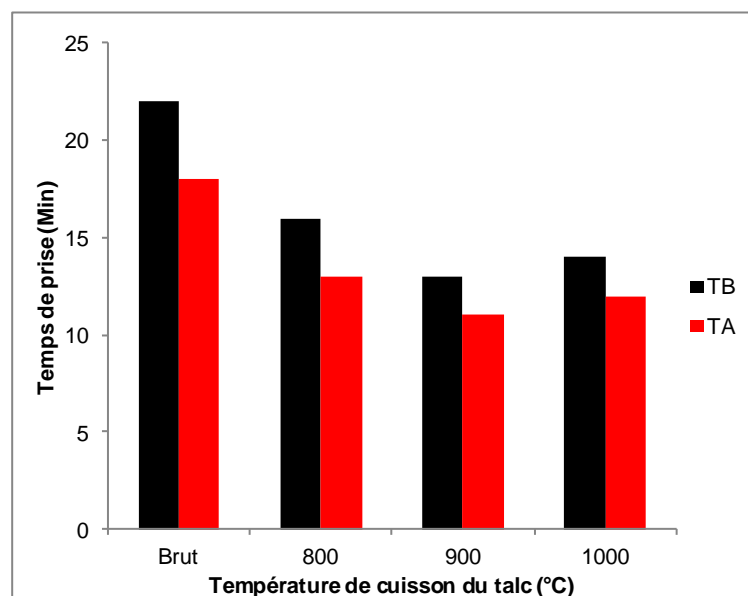


Figure 46: Temps de début de prise des liants obtenus à partir du talc brut ou cuit respectivement à 800, 900, 1000°C et le $NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$ ou KH_2PO_4 avec ajout de 10% MgO

Conclusion

Ce chapitre rapporte les résultats obtenus dans le cadre de l'utilisation du talc comme matière première dans la formulation de ciments phosphomagnésiens. L'objectif étant de mobiliser le magnésium du talc pour minimiser le recours à la magnésie souvent utilisé dans de telles formulations.

Dans la première articulation, l'analyse minéralogique du talc utilisé, montre que le matériau renferme plus de 90 % de talc avec comme minéraux associés, la chlorite et des traces d'amphibole. L'apport de l'infrarouge et de la microscopie électronique à balayage a été utile pour renforcer la pertinence de l'identification qualitative des minéraux par diffractométrie des rayons X.

Dans la suite de cette analyse minérale, une étude de l'évolution structurale par traitement thermique a été effectuée et montre que la conversion en enstatite du talc commence à 800 °C et est maximale à partir de 900 °C. Il convient de rappeler que cette étude est motivée par l'idée qu'un traitement thermique préalable pourrait être utile à rendre plus disponible le magnésium du talc au cours des préparations cimentaires. En effet, le travail de Villiéras sur les talcs de Luzernac (France) met en évidence une mise en solution importante du magnésium sous forme de Mg^{2+} suite à des traitements thermiques.

Dans le cadre des formulations cimentaires, nous avons dans un premier temps utilisé le talc brut en associant des doses de magnésie. Celles-ci sont ajoutées pour appuyer la nécessité d'arriver à une mobilisation plus importante du magnésium à fin d'améliorer la réponse mécanique des produits obtenues. L'utilisation de l'infrarouge, la diffraction des rayons-x et la microscopie électronique à balayage couplé à l'analyse par Spectroscopie de Dispersion d'Energie (EDS), a permis d'établir un certain nombre de résultats qui font l'objet du paragraphe III-3 (ce dernier fait l'objet d'un article accepté pour publication dans la revue *Asian Journal of Ceramic Societies*). Dans ces formulations, le sodium polyphosphate est utilisé et les analyses minéralogiques ne permettent pas de relever une formation de nouvelle phase cristalline et indique que la phase cimentaire formée serait amorphe. La mobilisation du magnésium au sein du talc est faible du fait d'une formation limitée de phase observable sur les images MEB. Ceci se traduit par une résistance à la compression faible dans le produit obtenu à base de talc brut et du sodium polyphosphate uniquement. L'ajout de MgO, vient augmenter ces valeurs et montre qu'un remplacement de 10 % du talc par le MgO élève de

façon significative la résistance à la compression. Ces résultats mettent cependant en évidence des possibilités réelles d'utilisation du talc dans des formulations cimentaires.

Par la suite, l'utilisation du talc cuit à différente température est considérée. Nonobstant le fait que les traitements thermiques montrent une déshydroxylation effective à partir de 800 °C, les produits cuits à des températures plus basses, ont été utilisés pour mieux appréhender les possibilités de mobilisation du magnésium de la structure du talc. Deux phosphates sont utilisés (le potassium dihydrogénophosphate et le sodium dihydrogénophosphate dihydraté). On constate que la résistance à la compression est plus élevée avec ces deux sels qu'avec le polyphosphate de sodium et augmente avec la température de calcination du talc. Etant donné que dans les formulations, seule la température de cuisson du talc change, on en déduit, en comparaison aux produits à base de talc brut, que les variations des propriétés mécaniques sont dues à une mobilisation accrue du magnésium dans les produits de talc cuits. Sur le plan morphologique, l'imagerie MEB met en évidence des structures homogènes associées à une formation cimentaire accrue. Le couplage MEB- EDS associé à la diffraction des rayons X montrent que les phases cimentaires formées sont de type struvite. La cartographie élémentaire met en évidence une distribution régulière de la struvite formée dans chaque cas et met en évidence une répartition des éléments caractéristiques d'une réaction magnésium-phosphate. Les restes d'enstatite, de talc et d'oxyde de fer non réagissant sont également mis en évidence et constituent les fillers des produits obtenus. Les struvite -Na ou la struvite- K formées par réaction avec le sodium ou potassium dihydrogénophosphate ont des structures qui justifient les différences enregistrées au niveau des propriétés mécaniques.

De façon générale, une mobilisation accrue du magnésium du talc suite à un traitement thermique est enregistré, et l'utilisation de phosphates différents influence les réponses mécaniques. Cette influence s'explique par la cinétique de la réaction entre le phosphate et le magnésium associé à la cristallinité de la phase cimentaire formée.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Le but de cette recherche était d'évaluer la possibilité d'utilisation du talc comme source basique pour la réaction acido-basique conduisant à la synthèse de ciments phosphomagnésiens. Des formulations cimentaires à base du talc de la localité de Boumnyebel ont été élaborées et caractérisées. Le défi majeur étant la mobilisation du magnésium contenu dans le talc, pour minimiser le recours à la magnésie couramment utilisée dans de telles formulations. La synthèse de ces ciments a nécessité une analyse préalable dans le domaine des liants phosphatés afin de garantir l'appropriation de l'approche méthodologique et expérimentale des liants. La caractérisation des matières premières (talc, magnésie), l'élaboration de formulations cimentaires et la détermination de certaines caractéristiques des produits obtenus ont été réalisées.

La caractérisation du talc utilisé montre qu'il contient 32,1 % de MgO et 51,7 % de SiO₂, on en a déduit que l'échantillon TO804 renferme majoritairement du talc. L'apport de l'infrarouge et de la Microscopie Electronique à Balayage ont permis de renforcer la pertinence de l'identification qualitative des minéraux par diffraction des rayons X. Outre le talc, qui est le minéral prépondérant, la chlorite et l'amphibole (Anthophyllite) ont été identifiés comme minéraux associés.

L'étude de l'évolution structurale en fonction de la température effectuée a montré que la conversion du talc en enstatite commence à 800 °C et est maximale à partir 900 °C. Ce traitement vise une mobilisation du magnésium sous forme d'ions Mg²⁺ dans la liqueur liante lors de l'élaboration des formulations cimentaires.

Dans les formulations cimentaires, utilisant le talc brut, des quantités de magnésie sont ajoutées. La substitution d'une certaine quantité de talc par la magnésie a permis d'optimiser certaines caractéristiques des ciments synthétisés. L'utilisation de l'infrarouge, de la diffractométrie des rayons X et de la microscopie électronique à balayage couplée à l'analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS), a permis d'établir que la mobilisation du magnésium est essentielle et que dans le talc brut celle-ci est limitée. En effet, la résistance à la compression varie de 3,35 à 4,50 MPa pour un ajout de 0 à 20% de MgO. Les observations morphologiques par MEB confirment une faible formation cimentaire. Le retrait linéaire dans ces formulations est faible dans l'ensemble. L'ajout de MgO montre qu'un remplacement de 10 % du talc par le MgO élève de façon significative la résistance à la compression (3,35 à 4,35 MPa). Le sodium polyphosphate est utilisé ici comme source de phosphate et les

analyses minéralogiques ne révèlent pas la formation d'une nouvelle phase cristalline, mais une phase cimentaire amorphe.

Par la suite, l'utilisation du talc cuit à différentes températures est effectuée. Les préparations à base de talc cuit à 500, 600 et 700 °C montrent de nette amélioration de résistance à la compression. Pour ces températures, aucune évolution structurale de talc n'est révélée au cours des traitements thermiques et ce résultat indique qu'une modification de l'état de surface du talc permet déjà une mobilisation du magnésium provenant du talc. Pour les échantillons à base des produits de talc cuit à 800, 900 et 1000 °C, l'amélioration des propriétés consécutives à une mobilisation accrue du magnésium du talc s'explique par la conversion du talc en enstatite. La mobilisation plus grande du magnésium à 900 °C est confirmée dans ce travail par les résistances à la compression plus élevées pour les produits incorporant le produit de cuisson à 900 °C du talc. En effet, ces performances mécaniques accrues sont associées à une formation de phase cimentaire plus importante qui se justifie par une plus grande disponibilité de magnésium pour la réaction avec les phosphates.

L'utilisation comparée du sodium dihydrogénophosphate et du potassium dihydrogénophosphate met en avant les influences associées à la structure de la phase cimentaire formée. En effet, une phase cimentaire cristallisée struvite-K, (cas du potassium dihydrogénophosphate) conduit à des performances mécaniques moindres comparées à une formation mixte incluant phase amorphe et cristallisée de struvite-Na (cas du sodium dihydrogénophosphate). Il est ainsi établi que les performances peuvent être positivement améliorées en jouant sur la structure de la phase cimentaire formée. La cinétique de formation des phases cimentaires pourraient aussi influencer la structure finale du produit final. Les mécanismes d'organisation et d'interaction entre phases cimentaires et fillers sont à l'origine des performances mécaniques obtenues. La mise en évidence des structures cristallines des phases cimentaires formées est rendue possible ici par l'utilisation de la diffractométrie des rayons X et de la microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS). La distribution des phases cimentaires au sein des échantillons a été mise en évidence par cartographie élémentaire (EDS) et permet d'établir les liaisons entre les composantes interagissant dans la formation du ciment.

Ce travail, montre de façon non équivoque que le talc peut être envisagé comme matière première dans la formulation des ciments. La mobilisation du magnésium est améliorée par le traitement thermique du talc et conduit à des formulations aux performances mécaniques meilleures. L'utilisation de sources variées de phosphates montre que la structure

de la phase cimentaire formée permet de modifier les réponses mécaniques. L'incorporation de la magnésie montre qu'un ajout de 10 % en substitution du talc permet d'améliorer de façon significative les propriétés des matériaux élaborés et constitue un élément essentiel dans la limitation de la dépense associée au recours à l'utilisation exclusive de magnésie dans la formulation des ciments phosphomagnésiens.

Les liants phosphomagnésiens obtenus peuvent être utilisés pour des applications variées. En particulier, la prise rapide permet leur utilisation pour des travaux de réparation rapides dans des environnements humides voire en présence de l'eau. La formation de la struvite comme phase cimentaire permet également d'envisager l'utilisation de ces derniers dans l'élaboration des matériaux réfractaires et des matrices cimentaires pour la stabilisation des déchets. Ce travail ouvre donc une voie nouvelle de valorisation des ressources minérales camerounaises.

Cependant, pour améliorer le présent travail, les pistes de poursuites identifiées sont les suivantes :

- Une étude de l'influence de la quantité d'eau de gâchage permettra d'optimiser les formulations et en conséquence les propriétés des produits obtenus ;
- Dans l'analyse de l'eco-compatibilité de ces produits, l'analyse de la libérabilité des ions phosphates par ces formulations sera utile pour établir leur caractère nocif ou non en relation avec la pollution des eaux associées au phosphates ;
- La prospection des phosphates naturels et l'évaluation de la possibilité de leurs utilisations dans la formulation de ciments phosphatés est à considérer dans l'optique d'élaborer des ciments à bases de ressources 100 % issues de la nature ;
- L'influence de la structure de la phase cimentaire formé pourrait être approfondie à travers l'étude des mécanismes de formation de ces phases. La connaissance des mécanismes de formation est utile au contrôle de la phase cimentaire et donc du type de produits à préparer. Dans cette étude, l'influence des paramètres tels que le pH, la température de réaction ou le type de phosphate sera indispensable.
- L'utilisation de la dolomite, carbonate double de Ca et Mg naturel, dont les gisements existent au Cameroun pourrait donner des résultats plus intéressants dans l'élaboration des ciments phosphomagnésiens.

BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

- Abbona F., Lundager Madsen H.E., and Boistelle R.,** (1986). The initial phases of calcium and magnesium phosphates precipitated from high to medium concentrations. *Journal of crystal growth*, **74**, 581-590.
- Abbona F., and Boistelle, R.,** (1979). Growth morphology and crystal habit of struvite crystals ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). *Journal of Crystal Growth*, **46**, 339-354.
- Abdelrazig B.E.I., and Sharp J.H.,** (1988). Phase changes on heating ammonium magnesium phosphate hydrates. *Thermochimica Acta*, **129**, 197-215.
- Abdelrazig, B.E.I., Sharp, J.H. and El Jazairi, B.,** (1988). The chemical composition of mortars made from magnesia-phosphate cement. *Cement and Concrete Research*, **18**(3), 415-425.
- Abdelrazig, B.E.I., Sharp, J.H. and El Jazairi B.** (1989). The microstructure and mechanical properties of mortars made from magnesia-phosphate cement. *Cement and Concrete Research*, **19**(2), 247-258.
- Abdelrazig, B.E.I., Sharp, J.H., Siddy, P.A. and El Jazairi, B.,** (1984). Chemical reactions in magnesia-phosphate cement. *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **35**(9), 141-54.
- Ahmed F., Sakai K., Ota H. and al.,** (1996). Surface morphology for annealed and etched MgO (100). *Journal of low temperature physics*, **105**(5)1343 – 1348.
- Allan F.C. et Asgar K.,** (1996). Reaction of cobalt-chromium casting alloy with investment, *Journal of dental research*, **45**, 1516-1528.
- Ambroise J., and Pera J.,** (1995). Liants phosphomagnésiens – composites ciment-fibres. Lyon (France) :INSA-URGC matériaux, rapport d'étude n°8553, 56.
- Aramendia M.A., Boran V., Jimenez C., Marinas J.M., et al.,** (1996). Synthesis and characterization of various MgO and related systems. *J. Mater. Chem.*, **6**(12), 1943 - 1949.
- Armand G. and Jean-Luc M.,** (1998). Caractérisation expérimentale des matériaux II. Presses Polytechniques et universitaires Romandes, première édition, 107-111 et 245-258.
- Bensted J.,** (1989). Novel cements – Sorel and related chemical cements. *Cemento*, **86**(4), 217 -228.
- Bohner M.** Injury, *Int. J. Care Injured*, 31, S-D37-47.
- Boistelle, R. and Abbona, F.,** (1981). Morphology, habit and growth of newberyite crystals ($\text{MgHPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$). *Journal of Crystal Growth*, **54**, 275-295.

- Boute O and Pera J.** Etude de formulations à base de liants phosphomagnésiens : formulation de colis anti acide, formulation de C.C.V. Lyon (FR) : INSA-URGC matériaux, rapport d'étude n°8553, (1994) 16.
- Boute O., Amboise J., and Pera J.** Etude de formulations à base de liants phosphomagnésiens. Lyon (FR) : INSA-URGC matériaux, Rapport d'étude n°8553, (1994) 30.
- Brigatti M.F., Galan E. and Theng B.K.G.** (2006). Structure and mineralogy of clay minerals. In *Handbook of Clay Science*, **1**, 309-377, Edited by F. Bergaya, B. K.G Theng and G. Lagaly, Elsevier.
- Caillère S., Henin S.** Mineralogie des argiles, Ed. Masson et Cie, Paris, (1982) 189.
- Chandrawat M.P.S., and Yadav R.N.** Bull. Mater. Sci., vol 23 (1), (2000) 69-72.
- Cheng T.W., Chiu J.P.** Fire resistant geopolymer produced by granulated blast furnace slag. *Minerals Engineering*, **16**, (2003) 205-210.
- Chow L.C., and Takagi S. A,** (2001). Natural bone cement - A laboratory novelty led to the development of revolutionary new biomaterials. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, **106**, 1029-1033.
- Chow L.C., Hirayama S., Tagaki S., and Parry E.,** (2000). Diametral tensile strength and compressive strength of a calcium phosphate cement: effet of applied pressure, *J. Biomed. Mater. Res.*, **53**, 511-517.
- Diko M.L., Ekosse G.E., Ayonghe S.N., Ntasin E.B.,** (2011). Physical characterization of clayey materials from tertiary volcanic cones in Limbe (Cameroon) for ceramic applications. *Applied Clay Science*, **51**(3), 380-384
- Ding Z., and Li Z.,** (2005). Effect of aggregates and water contents on the properties of magnesium phospho-silicate cement. *Cement & Concrete Composites* **27**, 11–18
- Ding Z., Dong B., Xing F., Han N., and Li Z.,** (2012). Cementing mechanism of potassium phosphate based magnesium phosphate cement. *Ceramics International* **38**, 6281–6288
- Djangang C.N., Kamseu E., Ndikontar M.K., Lecomte G.L., Soro J., Melo U.C., Elimbi A., Blanchart P. and Njopwouo D.,** (2011). Sintering Behaviour of Porous Ceramic Kaolin Corundum Composites: Phase Evolution and Densification. *Materials Science & Engineering A*, **528**, 8311-8318.
- Djangang C.N., Lecomte G., Soro J., Elimbi A., Blanchart P. and Njopwouo D.,** (2010). Elaboration de Céramiques Poreuses à base de Sciure de Bois et de deux Argiles du Cameroun. *Annales de Chimie Science des Matériaux*, **34**(1), 1-16.

- Djoufac, W.E., Kamga, R., Figueras, F., and Njopwouo, D.,** (2007). Acid activation and bleaching capacity of some Cameroonian smectite soil clays. *Applied Clay Science*, **37**, 149-156.
- Dos Santos L.A., Carrodéguas R.G., Rogero S.O., Higa O.Z., Boschi A.O. and De Arruda C.F.** (2002) *Biomaterials*, **23** (9), 2035-2042.
- Dreux G, Festa J.** (1998) Nouveau guide du béton et de ces constituants. Editions eyrolles
- DUMONT M.** (2007) Talc et pyrophyllite. Annuaire des minéraux du Canada
- Dupain R., Lanchon R., Arroman S.J.C.** Granulats, sols, ciments et béton. Edition Casteilla, Paris, 2000, 226p.
- Eberhardt J.P.** (1989) Analyse structure et chimie des matériaux, Dunod
- Ekosse G-I.,** (2010). Kaolin deposits and occurrences in Africa: Geology, mineralogy and utilization. *Applied Clay Science*, **50**, 212-236.
- El Jazairi B.** Rapid repair of concrete pavings. *Concrete*, **16**, (1982) 12 – 15.
- El Jazairi B.,** (1987). The properties of hardened MPC mortar and concrete relevant to the requirements of rapid repair of concrete pavements. *Concrete* , **21**, 25 – 31.
- El Jazairi, B.,** (1982). Rapid repair of concrete pavings. *Concrete*, **16**, 12-15.
- Elimbi A., Founyapté S. and Njopwouo D.,** (2004) Effets de la température de cuisson sur la composition minéralogique et les propriétés physiques et mécaniques de deux matériaux argileux de Bakong (Cameroun). *Annales de Chimie Science des Matériaux*, **29**(2), 67-77.
- Elimbi A., Tchakoute H.K. and Njopwouo D.** (2011). Effects of calcination temperature of kaolinite clays on the properties of geopolymer cements. *Construction and Building Materials*, **25**, 2805–2812.
- Elimbi A., Tchakouté H.K., Kondoh M., and Dika Manga J.,** (2014). Thermal behavior and characteristics of fired geopolymers produced from local Cameroonian metakaolin *Ceramics International*, **40**, 4515–4520.
- Elimbi A., Yeugouo E., Nenwa J, Liboum. and Njopwouo D.,** (2003). Caractérisations chimiques et minéralogiques de deux matériaux du gisement argileux de Bakong (Cameroun). *African Journal of Material and Minerals*, **6**(1), 13-19.
- Elvery C.E.** (1945 – 1947) Improvements relating to mouldable compositions. Angleterre, Brevet n°593172.
- Etcheverry B.** (2006) Adhérence, mécanique et tribologie des revêtements composites NiP – Talc multifonctionnels à empreinte écologique réduite. Thèse de Doctorat Institut National Polytechnique de Toulouse (France).

- Fahlman B. D.** Materials Chemistry, Springer, 2007.
- Ferrage E., Martin F., Petit S., Pejo-Soucaille S., Micoud P., Forty G., Ferret J., Salvi S., De Paseval P., and Fortune J.P.,** (2003). Evaluation of talc morphology using FTIR and H/D substitution, *Clay Minerals.*, **38**, 141 – 150.
- Fletcher T.** (1879). Silicate of lime and alumina. *Br. J. Dent.Sci.*, **22**, 74.
- Fukase Y., Eanes E.D., Takagi S., Chow L.C., and Brown W.E.,** (1990). Setting reactions and compressive strengths of calcium phosphate cements, *Journal of dental research.*, **69**, 1852-1856.
- Gatel P.** (2003) Le talc. *Le règne minéral*, hors série VIII, 17 – 20.
- Gatel P., Parseval P. and Martin F.** (2003) L'exploitation du talc. *Le règne minéral*, hors série VIII, 6 -8.
- Gervasini A., Fenyvesi J. and Auroux A.,** (1996). Microcalorimetric study of the acidic character of modified metal oxide surfaces. Influence of the loading amount on alumina, magnesia and silica. *Langmuir*, **12** (22), 5356 – 5364.
- Goldstein J., Newbury D. E., Echlin P., Lyman C. E., Joy D. C., Lifshin E., Sawyer L. C. and Michael J. R.,** (2003) Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis, third edition, Springer.
- Goniakowski J., Bouette-Russo S. and Noguera C.,** (1993). Acido – basic properties of simple oxide surfaces. III- Systematics of H⁺ and OH⁻ adsorption. *Surface science*, **284**, 315 – 327.
- Graham C.M., Maresch W.V., Welch M.D. and Pawley A.R.,** (1989). Experimental studies on amphiboles : a review with thermodynamic perspectives. *European Journal of Mineralogy*, **1**, 535-555.
- Gros J.** (1992) Le talc, une matière première céramique multifonctions, l'industrie céramique, N° 870, 232 – 235.
- Gruner J.W.,** (1934). *The crystal structures of talc and pyrophyllite. Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, **88**, 412-419.
- Hawthorne F.C.,** (1983). Quantitative characterization of site-occupancies in minerals. *American Mineralogist*, **68**, 287-306.
- Hendricks B.S.,** (1938). On the Crystal Structure of Talc and Pyrophyllite. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*. **99**, 264–274
- Hipedinger N.E., Scian A.N., and Aglietti E.F.,** (2002) Magnesia–phosphate bond for cold setting cordierite-based refractories. *Cement and concrete research*, 32 (5), 675-682.
- Jain A.K. and Panchagnula R.** (2000) *International Journal of Pharmaceutics*, 206, 1-12.

- Jones D.W.**, (1967) Thermal analysis and stability of refractory investments. *Journal of prosthetic dentistry*, **18** (3), 234-241.
- Jurinski J.B., and Rimstidt J.D.**, (2001). Biodurability of talc. *American Mineralogist*, **86**, 392 – 399.
- Kamseu E., Leonelli C. and Obonyo E.**, (2011). Evolution of Fired Clay Products: from Origin to Sustainable Building Ceramics. *Interceram*, **3**(4), 221-225.
- Kamseu E., Rizzuti A., Miselli P., Veronesi P. and Leonelli C.**, (2009). Use of noncontact dilatometry for the assessment of the sintering kinetics during mullitization of three kaolinitic clays from Cameroon. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, **3**(98), 757-763.
- Kingery W. D.**, (1950). Fundamental study of phosphate bonding in refractories: I – IV. *J. Am. ceram. Soc.*, **33**, 239 – 250, 1952, **35**, 61 – 63.
- Kouassi S.S.** (2011) Etude de la dissolution d'un réseau silicaté en présence d'une solution alcaline. Thèse Doctorat PhD, Université de Limoge, France, 122.
- LIMES R.W. and RUSSEL R.O.**(1975) Process for preparing fast-setting aggregate compositions and products of low porosity produced therewith. Etat Unis, Brevet n°3 879209.
- Lin F.C. and Cemency C.V.**, (1981). The dissolution kinetics of brucite, antigorite, talc and phlogopite at room temperature and and pressure. *American Mineralogist*. **66**, 801-806.
- Luce R.W., Bartlett W.B., and Parks G.A.**, (1972). Dissolution kinetics of magnesium silicates. *Geochim. Cosmochim. Acta* **36**, 35 – 50.
- MacLaren D.C. and White M.A.**, (2003). Cement: Its Chemistry and Properties. *Journal of Chemical Education*, **80**(6), 623-635.
- Martin P., Micoud P., Delmotte L., Marichal C., Le Dred R., De Parseval P., Mari A., Fortuné J.P., Salvi S., Béziat D.L., Grauby O., and Ferret J.**, (1999). The structural formula of talc from the trimous deposit , Pyrenées, France, *Canadian Mineralogist*, **37**, 997-1006.
- Mathew M., Kingsbury P., Takagi S., Brown W.E.**, (1982). A New Struvite-Type Compound, Magnesium Sodium Phosphate Heptahydrate. *Acta Crystallogr., Sec. B:* , **38**, 40-44.
- Mbey J. A., Hoppe S and Thomas F.**, (2014). Cassava starch-kaolinite composite films. Thermal and mechanical properties related to filler-matrix interactions. *polymer Composites*, In press, DOI 10.1002/pc.22928.

- Mbey J. A., Hoppe S. and Thomas F.**, (2012). Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. *Carbohydrate polymers*, **88** (1), 213-22.
- Mbey J. A., Thomas F., Ngally Sabouang C. J., Liboum and Njopwouo D.**, (2013). An insight on the weakening of the interlayer bonds in a cameroonian kaolinite through DMSO intercalation. *Applied Clay Science*, **83-84**, 327-335.
- McCUNE R.C. and KU R.C.**, (1983). Calcium segregation to MgO and alpha-Al₂O₃ surfaces. In *structure and properties of MgO and Al₂O₃ ceramics.*, edited by W. D. Kingery , 217 – 237.
- Neiman, R. and Sarma, A.C.**, (1980). Setting and thermal reactions of phosphate investments. *Journal of Dental Research*, **59**(9), 1478-1485.
- Newbery D.E.** (1986) *Advanced Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Plenum Press.
- Nguetnkam, J.P., Kamga, R., Villiéras, F., Ekodeck, G.E. and Yvon, J.**, (2008). Assessing the bleaching of some cameroonian clays on vegetable oils. *Applied Clay Science*, **39**, 113-121.
- Njopwouo D. and Wandji R.** (1988) Minéralogie et comportement de quelques argiles camerounaises au renforcement du caoutchouc naturel par voie humide. *Annales de la Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, Série Chimie*, **2**(1-2), 187-199.
- Njopwouo D. and Wandji R.** (1982) Un gisement d'halloysite à Balengou (Ouest Cameroun). *Revue Scientifique et Technique, Série Science de la Terre*, **2**, 41-54.
- Njopwouo D. and Wandji R.** (1985) Minéralogie de l'argile kaolinitique Bomkoul (Cameroun). *Annales de la Faculté des Sciences, Université de Yaoundé I, Série Chimie*, **1**(3-4), 71-81
- Njopwouo D.** (1984) Minéralogie et physico-chimie des argiles de Boumkoul et de Balengou (Cameroun). Utilisation dans la polymérisation du styrène et dans le renforcement du caoutchouc naturel. Thèse de doctorat d'état, Université de Yaoundé I, Yaoundé (Cameroun).
- Njopwouo D., Roques G. and Wandji R.**, (1988). A contribution to the study of the catalytic action of clays on the polymerisation of styrene: Reaction mechanism. *Clay Minerals*, **23**(1), 35-43.
- Njoya A., Nkoumbou C., Grosbois C., Njopwouo D., Njoya D., Courtin A.N, Yvon J. and Martin F.** (2006) Genesis of Mayouom kaolin deposit (Western Cameroon). *Applied Clay Science*, **32**(1-2), 125-140.

- Nkoumbou C., Njopwouo D., Villieras F., Njoya A., Yonta Ngouné C., Ngo Ndjock L., Tchoua F.M. and Yvon J.** (2006). Talc indices from Boumnyebel (Central Cameroon), physico-chemical characteristics and geochemistry. *Journal of African Earth Sciences*, 45, 61–73.
- Nkoumbou C., Villieras F., Njopwouo D., Yonta Ngouné C., Barres O., Pelletier M., Razafitianamaharavo A. and Yvon J.**, (2008). Physicochemical properties of talc ore from three deposits of Lamal Pougue area (Yaounde Pan-African Belt, Cameroon), in relation to industrial uses. *Applied Clay Science*, **41**, 113–132.
- Nkoumbou C., Yonta Goune C., Villieras F., Njopwouo D., Yvon J., Ekodeck G.E. and Tchoua F.**, (2006). Découverte des roches à affinité ophiolitique dans la chaîne panafricaine au Cameroun : les talcschistes de Ngoung, Lamal Pougue et Bibodi Lamal. *C. R. Geoscience* **338**, 1167–1175.
- Oelkers E.H., Gauthier J.M. and Schott J.**, (2000). An experimental study of the mechanism and dissolution rates of muscovite. *In 2000 Goldschmidt Conference, Oxford, England, Journal of Conference Abstracts* 5, 749.
- Orange G. and Riche N.** (2001) Novel phosphomagesium hydraulic binder, and mortar obtained from same, Patent CA 2408504.
- Panias D., Giannopoulou I. and Perraki T.**, (2007). Effect of synthesis parameters on the mechanical properties of fly ash-based geopolymers. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, **301**, 246-254.
- Park C.K., Silsbee M.R., and Roy D.M.** (1998). Setting Reaction and Resultant Structure of Zinc Phosphate Cement in Various Orthophosphoric Acid Cement-Forming Liquids. *Cement and concrete research* , 28 (1), 141-150.
- Petri M. and Odler I.**, (1991). Physico-mechanical properties of hardened Mg-phosphate cement. *Materials Research Society Symposia Proceeding*, **179**, 83-86.
- Phalipon J.**, (2006). Une nouvelle voie de synthèse d'oxydes : Applications aux verres. *L'industrie Céramique*, **81**, 11-18.
- Phuong T.L.** (2004) The effect of fillers on the properties of inorganic phosphate cement, Master Thesis, Vrije universiteit brussel belgium.
- Popovics S. and Rajendran N.**, (1987). Early age properties of magnesium phosphate based cements under various temperature conditions. *Journal of the Transportation Research Record*, **1110**, 34-45.
- Popovics S., Rajendran N. and Penko M.**, (1987). Rapid hardening cements for repair of concrete. *ACI Materials Journal*, **84**(1), 64-73.

- Popovics, S. and Rajendran, N.**, (1987). Early age properties of magnesium phosphate based cements under various temperature conditions. *Journal of the Transportation Research Record*, **1110**, 34-45.
- Popovics, S., Rajendran, N. and Penko, M.**, (1987). Rapid hardening cements for repair of concrete. *ACI Materials Journal*, **84**(1), 64-73.
- Rayner J.H. and Brown G.**, (1973). The crystal structure of talc. *Clays and Clay Minerals*, **21**, 103-114.
- Robert J.L., Della Ventura G. and Thauvin J. L.**, (1989). The infrared OH-stretching region of synthetic richterites in the system Na₂O-K₂O-CaO-MgO-SiO₂-H₂O-HF. *European Journal of Mineralogy*, **1**, 203-211.
- Saldi G.D., Köhler S.J., Marty N. and Oelkers E.H.**, (2007). Dissolution rates of talc as function of solution composition, pH and temperature. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **71**, 3446 – 3457.
- Sarkar A. K.**, Investigation of reaction/bonding mechanisms in regular and retarded magnesium ammonium phosphate cement systems. *Ceramic transaction*, vol 40, cement technology. *Westerville (ohio):American Ceramic Society*, 281 – 288.
- Sarkar A.K.**, (1990). Phosphate cement – based fast setting binders. *Ceramic Bulletin*, **69**(2), 234 – 238.
- Sathonsaowaphak A., Chindaprasirt P. and Pimraksa K.**, (2009). Workability and strength of lignite bottom ash geopolymer mortar. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, 44-50.
- Seehra S.S., Gupta S., and Kumar S.** (1991) Magnesium phosphate cement . one alternative for emergency repair of concrete pavements. *Third NCB international seminar on cement and building materials, New Delhi(Inde)*, vol 3, 43-58.
- Seehra S.S., Gupta S., and Kumar S.**, (1993). Rapid setting magnesium phosphate cement for quick repair of concrete pavements. *Cement and concrete research*, **23**, 254 – 266.
- Seehra S.S., Gupta S. and Satander Kumar**, (1991). Magnesium phosphate cement. One alternative for emergency repair of concrete pavements. *Third NCB international seminar on cement and building materials, New Delhi (Inde)*, **3**, 43-58.
- Sharp J.H., and Winbow H.D.** (1991) Magnesia-phosphate cements. Cements research progress 1989, *Westerville (Ohio): American ceramic society*, 233-263.
- Sharp J.H. And Winbow H.D.**, (1988). Magnesia-phosphate cements. In PW Brown(ed), *Cements Research Progress. American Ceramic Society, Westerville (Ohio)*, 233-263.
- Sharp J.H. and Winbow H.D.**, (1991). Magnesia-phosphate cements. *Cements Research*

- Progress-1989. Westerville (Ohio : American Ceramic Society, 233-263.*
- Sindhunata A.** (2006) Conceptual model of geopolymerisation. Bachelor of engineering (Hong), University of Melbourne, Department of chemical and biomolecular engineering. PhD thesis , 262.
- Skogby H. and Rossman G.R.,** (1991). The intensity of amphiboles OH bands in the infrared absorption spectrum. *Physics and Chemistry of Minerals*, **18**, 64-68.
- Soudée E.** (1999) Liants phosphomagnésiens : mécanisme de prise et durabilité, *Thèse d'état, Université de Lyon, Lyon(France)*
- Soudée E., and Pera J.** *Cement and concrete Research*,**32**, (2002) 153 – 157.
- Stierli F.R., Gaidis J.M., Traver Clayton C.** (1976) Magnesia zementmischung auf basis von magnesiumoxid und einem mit diesem reaktionfähigen ammoniumphosphat. Allemagne, Brevet n°2551140
- Sugama T. and Kukacka L.E.,** (1983) Magnesium ammonium monophosphate cements derived from diammonium phosphate solutions, *Cement and concrete Reseach*, **13**, 407-416.
- Sugama T.,** (1983). Strength development in phosphate bonded calcium aluminate cements, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(5), 1023 – 1030.
- Sugama T., et Kukacka L.E.,** (1983). Characteristics of magnesium polyphosphate cements derived from ammonium polyphosphate solutions, *cement and concrete research*, **13**, 499 – 506.
- Tchakoute Kouamo H., Elimbi A., Mbey J. A., Ngally Sabouang C. J. and Njopwouo D.,** (2012). The effect of adding alumina-oxide to metakaolin and volcanic ash on geopolymers products: A comparative study, *Construction and Building Material*, **35**, 960–969.
- Tchakoute Kouamo H., Mbey J.A., Elimbi A., Kenne Dikko B.B. and Njopwouo D.,** (2013). Synthesis of volcanic ash-based geopolymer mortars by fusion method: Effects of adding metakaolin to fused volcanic ash. In press, *Ceramics International*, **39**, 1613-1621.
- Tomic E.A.**(1988) Phosphate cement including fly ash for high-strngth concrete-like products. Etat Unis, *Brevet n°4 749 413*,
- Villacampa A.I., and García-Ruiz J.M.,** (2000). Synthesis of a new hydroxyapatite-silica composite material, *Journal of crystal Growth*, **211** (1-4), 111-115.

- Villieras F.**(1993) Etude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique. Thèse nouveau doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine Nancy (France), 570p.
- Wagh A.S., Cunnane J.C., Slingh D. and Mayberry J.L.,** (1997) Chemically bonded phosphate ceramics for low-level mixed-waste solidification and stabilization. *Journal of Environmental Science and Health. Part A*, 32(2), 527-541.
- Wagh A.S., Slingh D., Subhan W. and Chawla N.** (2004) Mechanical properties of magnesium ammonium phosphate cements and their zeolites composites. *Ceramic transaction, vol 37, cements based materials: present, future and environmental aspects. Westerville (ohio): American ceramic society*, 139-152.
- Wilson A.D.,** (1978). The chemistry of dental cements. *Chemical Society Review*, **7**, 265-296.
- Xie D., Feng D., Chung I.D., and Eberhardt A.W.,** (2003). A hybrid zinc–calcium–silicate polyalkenoate bone cement. *Biomaterials*, 24(16), 2749–2757.
- Xu H. and van Deventer J.S.J.,** (2002). Geopolymerisation of Multiple Minerals. *Minerals Engineering*, **15**,1131-1139.
- Xu H.** Geopolymerisation of aluminosilicate. PhD thesis, University of Melbourne, Melbourne (Australia)
- Zazenski R., Ashton W.H., Briggs D., Chudkowski M., Kelse J.W., Maceachern L., McCarthy E.F. Nordhauser M.A., Roddy M.T. Teetsel N.M., wells A.B. and Gettings S.D.** (1995). Talc: Occurrence, Characterization, and Consumer Applications, *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **21** (2), 218–229.
- Zurz A., Odler I., and Dettki B.,** (1991). Investigations on phosphate cements hardening at room temperature. *Materials research society symposia proceeding*, **179**, 69-82.

ANNEXES

ANNEXES

Article issu des travaux de cette thèse

Author's personal copy

Journal of Asian Ceramic Societies 2 (2014) 263–267

JOURNAL of
ASIAN CERAMIC
SOCIETIES

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Asian Ceramic Societies

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



Talc as raw material for cementitious products formulation



C.J. Ngally Sabouang^a, J.A. Mbey^{a,b,*}, Liboum^a, F. Thomas^b, D. Njopwouo^a

^aLaboratory of Applied Inorganic Chemistry, Department of Inorganic Chemistry, University of Yaoundé I, P.O. Box 812, Yaoundé, Cameroon

^bLaboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS – Université de Lorraine, 15 Avenue du Charmois, B.P. 40, F-54501, Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 26 March 2014

Received in revised form 15 May 2014

Accepted 22 May 2014

Available online 9 June 2014

Keywords:

Talc

Magnesia

Cement

Compressive strength

ABSTRACT

This study reports the characterization of a talc from Cameroon as a possible source material for cement formulation. To that end, the talc sample was characterized and mixed with a solution of sodium polyphosphate to formulate the cementitious products. Addition of magnesia (MgO) was done to analyze the effect of available MgO on the products. Fourier transform infrared, X-rays diffraction, linear shrinkage, compressive strength and scanning electron microscopy were used to analyze the products. The compressive strength increased with addition of MgO and the linear shrinkage decreased. All the analyses indicate that talc is a raw material of interest in cementitious products formulation; however, the inclusion of the MgO is a key factor for a better performance of the products.

© 2014 The Ceramic Society of Japan and the Korean Ceramic Society. Production and hosting by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cement formulation is presently a growing research area due to the variety and development of construction and building material. The ever growing concerns over global warming and other detrimental ecological changes have spurred the research and development of new kinds of cementitious materials produced from nonconventional resources. The reason is that the production of 1 ton of hydraulic cement will generate about 900 kg of carbon dioxide and consume about 5 billion joules of electrical power and fuel energy [1,2]. The geopolymers for instance are a family of cementitious materials developed in late 70s and appear as an alternative of interest [3]. Kaolinite is nowadays a material largely used in geopolymers making as evidenced by the increasing number of publications that deal with metakaolin based geopolymers [4–8].

Some new classes of raw materials are now being introduced in this domain. For instance, the use of volcanic ashes as raw material in geopolymer making is now established [9,10].

Talc is a hydrated layered magnesium silicate with chemical formula $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. It is a hydrophobic material that easily blends and disperses within organic media including polymers. Talc is widely used as reinforcing filler in several industrial products such as paper, paints, rubbers, polymers, ceramics, and refractory materials [11,12]. The composition of talc makes it a potential raw material in cement formulation since magnesium can beneficially interact with phosphate to give cementitious material, as in phosphate-magnesia cements [13–16]. One such a talc-based cementitious material is already used as prosthesis in dental surgery [17]. Recently, Pusch et al. [18] have used talc as a super plasticizer for the formulation of cement poor concrete to be used for boreholes sealing in rocks.

Given that some talc deposits are found along the pan-African Yaoundé fold belt at the border of the northwestern edge of the Congo craton [19,20], it is obvious that a research seeking for talc valorization is to be undertaken. In the present work, talc from Cameroon is used as raw material for the formulation of cementitious products. Because the mobilization of magnesia is expected, a study of the effect brought by the addition of magnesia is also carried out. Analysis of some properties of cement paste made from talc is presented here as a first step towards valorization of talc as raw material in cement formulation. Powder X-ray diffraction (XRD), Fourier infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), mechanical testing (compressive strength) and linear shrinkage measurements are used to characterize the formulations.

* Corresponding author at: Laboratoire Interdisciplinaire des Environnements Continentaux, UMR 7360 CNRS – Université de Lorraine, 15 Avenue du Charmois, B.P. 40, F-54501, Vandoeuvre-lès-Nancy Cedex, France. Tel.: +237 99 23 89 25.

E-mail addresses: cnally@yahoo.fr (C.J. Ngally Sabouang), mbey25@yahoo.fr, jean-aime.mbey@univ-lorraine.fr (J.A. Mbey), liboum2002@yahoo.fr (Liboum), fabien.thomas@univ-lorraine.fr (F. Thomas), dnjop@yahoo.fr (D. Njopwouo).

Peer review under responsibility of The Ceramic Society of Japan and the Korean Ceramic Society.



Production and hosting by Elsevier

2187-0764 © 2014 The Ceramic Society of Japan and the Korean Ceramic Society. Production and hosting by Elsevier B.V. All rights reserved. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jascer.2014.05.007>

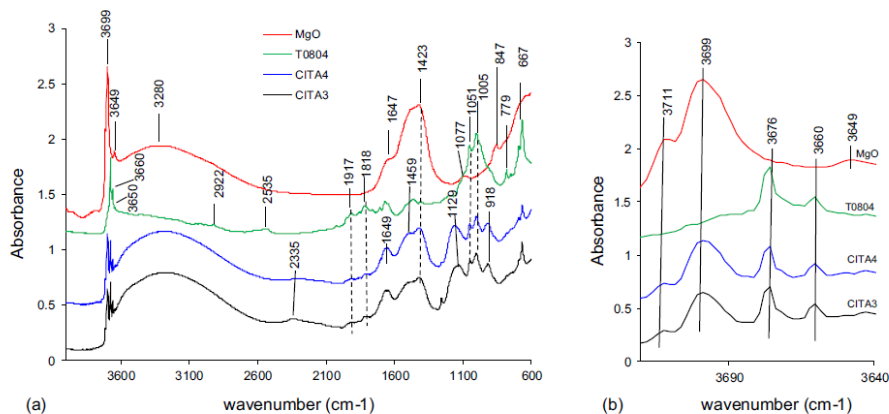


Fig. 1. Infrared spectrum of the raw talc (T0804), the magnesia (MgO), the talc cement with 15% MgO (CITA₃) and the talc cement with 20% MgO (CITA₄). (a) The global spectrum and (b) zooming on the O-H region.

2. Materials and methods

A talc from Lamal Pougue in the Boumyébèl area at about 93 km from Yaoundé (Center region, Cameroon) was used. The area description is presented in Nkoumbou et al. [19]. The raw material was manually ground and sieved at 100 µm prior to characterization.

Sodium polyphosphate ((NaPO₃)_n) analytical grade containing 60% P₂O₅ was purchased from Riedel de Haen AG, and was used as phosphate source.

The magnesia used is an analytical grade product from Rhône-Poulenc. The IR spectrum (Fig. 1) shows traces of sulphur compounds through the stretching band of sulphate at 1423 cm⁻¹ and S–O stretching at 847 cm⁻¹. The bands at 1459 cm⁻¹ indicates the presence of carbonate. Some silicate impurities are detected from the band at 1077 cm⁻¹ due to forsterite (Mg₂SiO₄) as also observed from the XRD pattern (Fig. 2). The X-ray pattern also indicates that the magnesite is almost completely converted into magnesia.

The cement pastes were prepared as follows:

In an acidic solution of sodium polyphosphate, known amounts of talc and calcined MgO were added. The mixture is thoroughly mixed for 5 min using a M & O mixer.

This mixture is used to prepare cylindrical samples using cylindrical mould having a diameter of 30 mm and a height of 60 mm. The paste in the mould is vibrated for 10 min on an electrical vibrating table (M & O, type 202, No. 106) to remove entrapped air bubbles. The samples are covered with a polyethylene bag and left for consolidation. The consolidated samples are kept at the ambient temperature (24–27 °C) and the mechanical analysis is carried out on the 28 days aged samples. The sample indexed CITA₀ is prepared without any added magnesia. For this sample, 50 g of talc with 50 g of 40% (in weight) solution of sodium polyphosphate is used. For samples in which magnesia is added, the amounts of magnesia, expressed in percentage mass with respect to the initial mass of talc (50 g), were: 5%, 10%, 15% and 20%. The obtained products are indexed CITA₁ to CITA₄ in the increasing order of magnesia content.

The cement sample is analyzed using powder X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) coupled to energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), linear shrinkage and compressive strength measurements.

Chemical analysis of major elements in the raw talc was performed by inductive coupled plasma by atomic emission spectrometry (ICP-AES) at the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (SARM, Nancy).

Powder X-ray diffraction patterns were recorded using a D₈ Advance Bruker diffractometer equipped with a Co K_α radiation (λ = 1.7890 Å) operating at 35 kV and 45 mA. The diffraction patterns were obtained from 1.5° to 32° at a scanning rate of 1° min⁻¹.

Infrared spectra were recorded in diffuse reflection mode using a Bruker IFS 55 spectrometer. The spectra, recorded from 4000 cm⁻¹ to 600 cm⁻¹ with a resolution of 4 cm⁻¹, are an accumulation of 200 scans.

The SEM micrographs and EDS data were obtained on a Hitachi S-4800 using a YAG (Yttrium Aluminium Garnet) backscatter secondary electron detector. The samples were carbon coated prior to analysis.

Measurement of linear shrinkage was done using a calliper on the hardened geopolymer mortars aged of 1, 7, 14 or 28 days

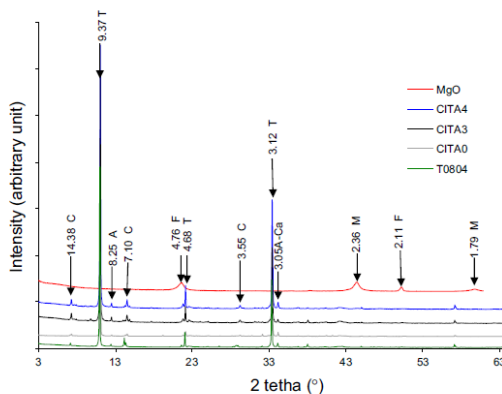


Fig. 2. XRD patterns of the raw talc (T0804), magnesia (MgO), talc cement (CITA₀), talc cement with 15% MgO (CITA₃) and talc cement with 20% MgO (CITA₄) (T, talc; C, chlorite; A: amphibole; Ca: calcite; F, forsterite; M, magnesia).

Table 1
Chemical analysis of major oxide in the used talc.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI ^a	Total
T0804	51.71	0.61	6.30	0.09	32.08	0.18	<L.D. ^b	<L.D. ^b	0.01	<L.D.	8.01	98.99

^a Loss on ignition.

^b Detection limit.

respectively. Linear shrinkage was calculated using the following equation:

$$R_L = \frac{L_0 - L}{L_0} \times 100$$

where L_0 is the initial length of specimens at first days and L is the length of specimens after a given number of days [10].

Compressive strength was determined on cylinder samples with 60 mm height and aged 28 days using an electro-hydraulic press (M & O, type 11.50, No. 21) with capacity of 60 kN. The samples are submitted to a compressive force at average rate of 3 mm/min until the sample failed according to ASTM C109 standard test method. The compressive strength was calculated using the following equation:

$$\delta = \frac{F}{A}$$

where F is the failure force and A is the initial cross-section of the sample.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the used talc

The chemical analysis of the used talc is given in Table 1. For the ideal talc formulation ($\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), the theoretical content of equivalent magnesium oxide is 31.9% and silica is 63.4%. Hence, the content in magnesia (32.08%, MgO) and silica (51.71%, SiO₂) is consistent with the magnesium silicate nature of the talc. However, the material shows a deficiency in silicon, probably substituted by part of iron (6.30%, Fe₂O₃). The IR spectra and the XRD pattern of the raw material are given in Figs. 1 and 2. On the FTIR spectrum (Fig. 1), the O–H stretching vibration band of OH surrounded by 3 Mg (Mg₃-OH) appears at 3676 cm⁻¹. The band at 3660 cm⁻¹ is consistent with the stretching of OH surrounded by 2 Mg and 1 Fe (Mg₂Fe-OH) while the 3649 cm⁻¹ band is associated to OH surrounded by 1 Mg and 2 Fe (MgFe₂-OH). The OH liberation band is observed at 667 cm⁻¹; the stretching band for Si–O–Si is observed at 1050 cm⁻¹ and the combination bands of Si–O are observed at 779 cm⁻¹ [21–24]. Trace of calcite and/or dolomite is evidenced by the vibration bands of carbonate group at 2535 cm⁻¹, 2922 cm⁻¹, 1818 cm⁻¹ and 1459 cm⁻¹ [25]. The OH bands for chlorite (in the range 3590–3415 cm⁻¹) [24,26] were not clearly observed and this indicates that the content in chlorite is rather low.

The XRD pattern (Fig. 2) shows the typical talc reflections corresponding to (001), (002) and (003) basal planes at 9.37 Å, 4.68 Å and 3.12 Å respectively. The presence of chlorite as associated mineral to talc is shown by the reflections at 14.38 Å, 7.10 Å and 4.76 Å. The intensities of these peaks are relatively low and confirm the conclusion from FTIR of low content in chlorite. Trace amount of amphibole is suggested by a low intensity diffraction peak at 8.25 Å. The carbonate trace content observed from IR is also indicated by the reflections at 3.05 Å on the XRD pattern of the talc.

3.2. X-ray diffraction and FTIR analysis of the cementitious products

In Figs. 1 and 2, the infrared spectra and XRD patterns of the cements are presented together with the spectra of the raw products (talc and magnesia). The XRD pattern of CITA₀ (formulation based on raw talc only) is given as reference together with CITA₃ and CITA₄. Because the addition of MgO is done in order to improve the compressive strength, through an increase of cement phase formation, hence, given that CITA₃ and CITA₄ exhibited the highest values of compressive strength (see Section 3.4), which indicates more cement phase formation, so they were chosen for both FTIR and XRD analyses.

It is easily noticeable from both IR spectra and XRD patterns that there is no formation of new crystalline phase. This observation is in accordance with what is reported for phosphomagnesia cement prepared with sodium phosphate [27]. The remaining talc is clearly evidenced from X-ray through the reflections at 9.31 Å and 3.11 Å. The disappearance of characteristic diffraction peak of magnesia in CITA₃ and CITA₄ clearly shows that almost all the magnesia has reacted. A part from water characteristic bands (3280 cm⁻¹ (water OH stretching) and 1649 cm⁻¹ (in plane deformation)), the OH bands between 3700 and 3400 cm⁻¹ are characteristic of OH linked to magnesium (Mg-OH). The OH stretching of OH in a 3 magnesium environment at 3676 cm⁻¹ is characteristic of talc. The changes in the intensity of these bands are indicative of reaction of the magnesium from the talc. The bands at 667 cm⁻¹ show a more marked change. Given that this band was assigned to talc OH liberation, then it is suggested to be indicative of the magnesium from the Mg-OH interactions with the added phosphate. The band at 3699 cm⁻¹ is rather characteristic of magnesium from the added magnesia and the change in intensity of this band compared to the bands in the pure magnesia spectrum is indicative of the reaction of this magnesia. Two new bands at 1129 cm⁻¹ and 918 cm⁻¹ are observed in the FTIR spectra of CITA₃ and CITA₄. The band at 1129 cm⁻¹ is assigned to asymmetric bending of P–O in PO₃ or PO₄ groups and the bands at 918 cm⁻¹ are assigned to asymmetric bending of P–O–P groups [28]. The presence of these phosphate characteristic bands is an evidence for the presence of phosphate in

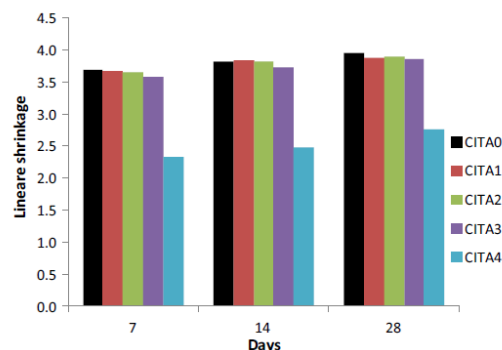


Fig. 3. Linear shrinkage as a function of the numbers of days (shrinkage in %).

the matrix of the obtained products. It is then obvious that cement formation occurs and magnesium interaction with the phosphate is responsible of cement phase formation but the added magnesia is more reactive than the magnesia from the talc structure.

3.3. Linear shrinkage

The linear shrinkage as a function of the age of the hardened mortars, determined at the ambient temperature of the lab (24 ± 3), is presented in Fig. 3. The overall trend indicates that linear shrinkage decreases with increasing MgO content in the mixture. Linear shrinkage originates from capillary tension within the paste framework during synthesis [29]. Thus, high shrinkage is an indication of insufficient cement phase formation. Hence, the comparison of linear shrinkage, amongst the studied samples indicates that the mobilization of MgO for cement phase formation is rather low in raw talc. From Fig. 5, it is obvious that increased cement formation is observed for 20% added MgO sample (CITA₄). The availability of the MgO from the talc should then be improved in order to ameliorate the binder phase formation and hence the performance of the products.

3.4. Compressive strength

The compressive strength of 28 days aged samples is presented in Fig. 4. The value of the strength varied from 3.35 MPa (talc cement with 0% added MgO) to 4.50 MPa (talc cement with 20% added

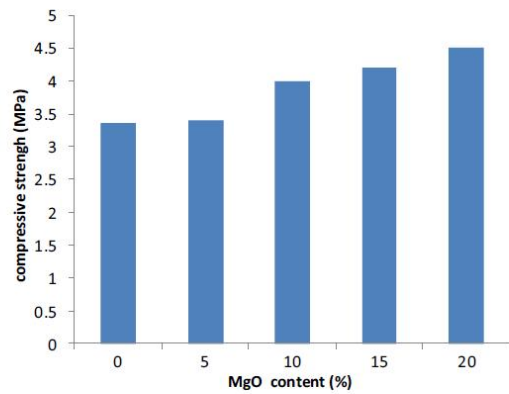


Fig. 4. Compressive strength of 28 days aged samples as a function of MgO content.

MgO). The addition of the calcined magnesia (MgO) leads to an increase of the compressive strength. This increase is associated to an increased cement phase formation and corroborates with more cement phase formation consecutive to MgO addition as previously concluded from the linear shrinkage. The mobilization of the MgO from talc appears then as a key to better mechanical performances

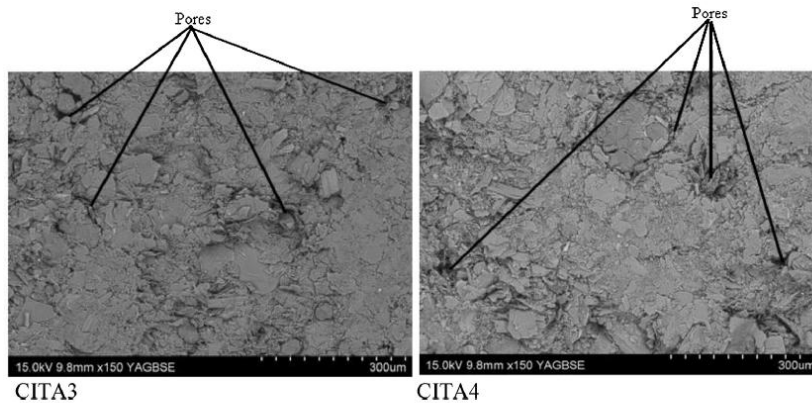


Fig. 5. SEM micrographs of talc cementitious products with 15% MgO (CITA₃) and 20% MgO (CITA₄).

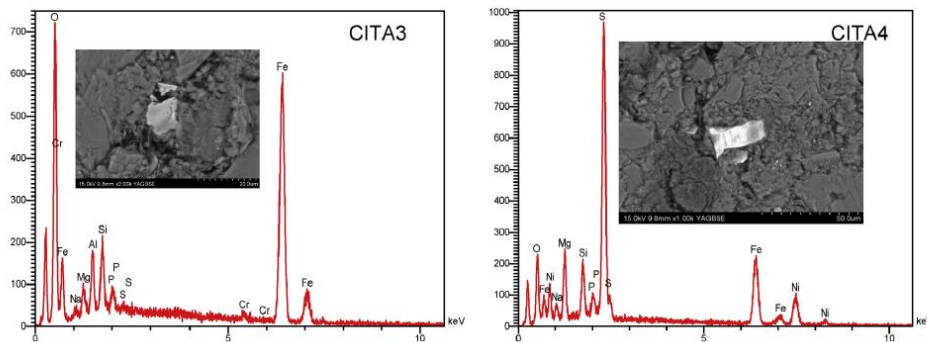


Fig. 6. SEM-EDS observation of some iron oxide and phosphate trace within the cement paste.

of the samples. It is evidenced that talc is a potential raw material for the formulation of cementitious materials.

3.5. Microstructure

From SEM images for CITA₃ and CITA₄ are presented of Fig. 5. It can be observed that the materials have a homogeneous feature in which platy disc particles characteristic of talc could be observed. These remaining platelets are held together by a binder phase due to the reaction of the magnesium with phosphate. The presence of many pores is coherent with the low mechanical performance and relatively high shrinkage. These pores are favourable to fluids capillary diffusion that induces shrinkage of the products.

The EDS analyses on Fig. 6 evidence unreacted mixed oxide of iron, chrome and nickel. These elements are characteristic of identified minerals associated to talc (amphibole, chlorite with iron substitution and probably iron oxide). The sulphur is rather associated to the added calcined magnesia as observed from FTIR.

The cementitious materials could be ameliorated by increasing binder phase formation so that the remaining talc could be better held in the matrix and reduction of pores will be probably observed.

4. Conclusion

The present work was aimed at evaluating the potentiality of talc as a raw material for cementitious products preparation. For this prospect, formulated products were studied by infra-red spectroscopy, X-ray diffraction, linear shrinkage, compressive strength and SEM/EDS.

The infra-red and X-ray diffraction indicate that magnesia is the actual reactive phase for the cement phase formation that served as binder for the remaining talc particles to form cement. The linear shrinkage indicates a low binder phase formation which is corroborated by the compressive strength and the SEM micrograph analysis. From compressive strength and linear shrinkage, it is shown that the addition of magnesia improves the performances of the products. It is then concluded that a better mobilization of the MgO from talc could be beneficially used to produce better cementitious products. All the results show that talc is a potentially interesting raw material in cementitious materials formulation. For the purpose of ameliorating the MgO mobilization from talc, a thermal treatment of the talc prior to cementitious product formulation is presently being carried out and will be presented in an upcoming paper.

Acknowledgement

Professor Charles Nkoumbou, of the University of Yaoundé I, is greatly acknowledged for his assistance in talc collection from the field.

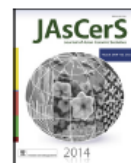
References

- [1] T. Finch and J.H. Sharp, *J. Mater. Sci.*, 24, (12) 4379–4386 (1989).
- [2] D. Singh, A.S. Wagh, J.C. Cunnane and J.L. Mayberry, *J. Environ. Sci. Health, Part A*, 32, (2) 527–541 (1997).
- [3] J. Davidovits, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 37, 1633–1656 (1991).
- [4] Z. Yunsheng, S. Wei and L. Zongjin, *Appl. Clay Sci.*, 47, 271–275 (2010).
- [5] A. Elimbi, H.K. Tchakoute and D. Njopwouo, *Constr. Build. Mater.*, 25, 2805–2812 (2011).
- [6] H. Tchakoute Kouamo, A. Elimbi, J.A. Mbey, C.J. Ngally Sabouang and D. Njopwouo, *Constr. Build. Mater.*, 35, 960–969 (2012).
- [7] Z. Zhang, H. Wang, X. Yao and Y. Zhu, *Cem. Concr. Compos.*, 34, 709–715 (2012).
- [8] Rashad, *Constr. Build. Mater.*, 41, 303–318 (2013).
- [9] H. Tchakoute Kouamo, A. Elimbi, B.B. Kenne Difo, J.A. Mbey and D. Njopwouo, *Ceram. Int.*, 39, (1) 269–276 (2013).
- [10] H. Tchakoute Kouamo, J.A. Mbey, A. Elimbi, B.B. Kenne Difo and D. Njopwouo, *Ceram. Int.*, 39, 1613–1621 (2013).
- [11] N. Chandra, N. Agnihotri and S.K. Bhasin, *Ceram. Int.*, 30, 643–652 (2004).
- [12] P. Bacchin, J.-P. Bonino, F. Martin, M. Combacau, P. Barthes, S. Petit and J. Ferret, *Colloids Surf. A*, 272, 211–219 (2006).
- [13] E. Soudée and J. Péra, *Cem. Concr. Res.*, 30, 315–321 (2000).
- [14] I. Buj, J. Torras, D. Casellas, M. Rovira and J. de Pablo, *J. Hazard. Mater.*, 170, 345–350 (2009).
- [15] C.K. Chau, F. Qiao and Z. Li, *Constr. Build. Mater.*, 25, 2911–2917 (2011).
- [16] D. Zhu, B. Dong, F. Xing, N. Han and Z. Li, *Ceram. Int.*, 38, 6281–6288 (2012).
- [17] R.K. Bansal, U.S. Tewari, P.S. Singh and D.V.S. Murthy, *J. Oral Rehabil.*, 24, 76–79 (1997).
- [18] R. Pusch, L. Warr, G. Georg, A. Pourbakhtiar, S. Knutsson and M.H. Mohammed, *Engineering*, 5, 251–267 (2013).
- [19] C. Nkoumbou, F. Villieras, D. Njopwouo, C. Yonta Ngoune, O. Barres, M. Pelletier, A. Razafitianamaharavo and J. Yvon, *Appl. Clay Sci.*, 41, 113–132 (2008).
- [20] C. Yonta-Ngoune, C. Nkoumbou, P. Barbey, N. Le Breton, J.-M. Montel and F. Villieras, *C.R. Geosci.*, 342, 108–115 (2010).
- [21] L.A. Castillo, S.E. Barbosa, P. Maiza and N.J. Capiati, *J. Mater. Sci.*, 46, 2578–2586 (2011).
- [22] P. de Donato, A. Cheillett, O. Barres and J. Yvon, *Appl. Spectrosc.*, 58, (5) 521–527 (2004).
- [23] J.D. Russell, V.C. Farmer and B. Velde, *Mineral. Mag.*, 37, (292) 869–879 (1970).
- [24] V.C. Farmer, *Mineral. Mag.*, 31, (241) 829–845 (1958).
- [25] C.K. Huang and P.F. Kerr, *Am. Mineral.*, 45, 311–324 (1960).
- [26] F. Villiéras, Etude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique, Thèse nouveau doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine (INPL) (1993), 570 pp.
- [27] A. Zurz, I. Odler and B. Dettki, *MR Proc.*, 179, 69–82 (1991).
- [28] R. Essehli, B. El Bali, S. Benmokhtar, H. Fuess, I. Svoboda and S. Obbade, *J. Alloys Compd.*, 493, 654–660 (2010).
- [29] P. Lura, O.M. Jensen and K. van Breugel, *Cem. Concr. Res.*, 33, 223–232 (2003).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Asian Ceramic Societies

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

Talc-based cementitious products: Effect of talc calcination

C.J. Ngally Sabouang^a, J.A. Mbey^{a,*}, F. Hatert^b, D. Njopwouo^a^a University of Yaoundé I, Department of Inorganic Chemistry, Laboratory of Applied Inorganic Chemistry, PO Box 812, Yaoundé, Cameroon^b Université de Liège, Département de géologie, Laboratoire de Minéralogie et de cristallographie, B18, Allée du 6 Août, B-4000 Liège, Belgium

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 May 2015

Received in revised form 4 July 2015

Accepted 13 July 2015

Available online 1 August 2015

Keywords:

Talc

Calcination

Enstatite

Struvite

Cement

Compressive strength

ABSTRACT

This study reports the use of calcined talc for cementitious products making. The calcination is used to enhance the availability of magnesium from talc to react with phosphate for cement phase formation. It is shown that previous calcination of talc leads to products having enhanced mechanical performance due to the formation of more cement phase than in products based on raw talc. Talc fired at 900 °C was found to be the one in which magnesium release was maximal. Firing at temperature higher than 900 °C leads to the stabilization of enstatite, which decreased the magnesium availability. The cement phase is struvite, which was better detected on the X-ray patterns of the products involving fired talc. All the products have very rapid setting time and low shrinkage.

© 2015 The Ceramic Society of Japan and the Korean Ceramic Society. Production and hosting by Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Cements are materials of common use for human welfare. Although these are ancient materials with well-known chemistry, it is necessary to enhance the cement quality and to find new cementitious raw material to overcome the global warming challenge due to the production of the largely used Portland cement. This research area arouses interests, which focuses on the reduction of the CO₂ emission and for alternative cement formulation using non-classical raw materials [1,2]. Indeed, the Portland cements are considered to be a cause of the global warming increase due to the large amount of CO₂ that is produced by the related industries [3]. Another reason to seek for alternative cement formulation is the related energy cost for the production of hydraulic cements [4,5]. In addition, the need of cement products to be used in humid or acidic environments has aroused interest in studies that focused on the development of cements with low setting time. In this category, magnesium phosphate cements (MPCs) are among promising products [6–9]. MPCs are chemically bonded phosphate ceramics, which were discovered and developed as dental cement in the late 19th century [10]. In these materials, the chemical bonding

is formed by a through-solution acid–base reaction between dead burned magnesia and phosphate. In early 1970s, magnesium phosphate cements were investigated as structural materials for usage as fast setting repair material. Recently, a wide range of applications of MPC were developed in civil engineering. These include uses of light magnesium cement foamed material [11], and wastes stabilized and solidified [12,13]. MPCs also exhibit improved characteristics such as low setting time, ability to set and harden at low temperature as –20 °C, high bonding strength, and very good durability including resistance to chemical attack and permeation [14].

In the prospect of developing alternative material source of magnesium, we recently reported the possibility to use talc, which is a hydrated layered magnesium silicate [15]. In this study, evidences that magnesium from the talc structure can be involved in a reaction with phosphate to form cementitious products were demonstrated. However, the products' performance, namely compressive strength, was low and when talc was partially replaced by magnesia (MgO) up to 10%, the performance was increased. This was an indication that the mechanical response of the products could be increased if the magnesium contained in talc is made more available for the reaction process. Thermal treatment of the talc was proposed as a potential way to increase magnesium availability.

In the present study, talc was thermally treated at various temperatures and used for cementitious products formulation with potassium dihydrogenophosphate. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray powder diffraction (XRPD), and scanning electron microscopy coupled with energy dispersive X-ray

* Corresponding author. Tel.: +237 699 238 925.

E-mail addresses: cngally@yahoo.fr (C.J. Ngally Sabouang), mbey25@yahoo.fr, jambey@uy1.uninet.cm (J.A. Mbey), fhatert@ulg.ac.be (F. Hatert), dnjop@yahoo.fr (D. Njopwouo).

Peer review under responsibility of The Ceramic Society of Japan and the Korean Ceramic Society.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jascers.2015.07.003>

2187-0764 © 2015 The Ceramic Society of Japan and the Korean Ceramic Society. Production and hosting by Elsevier B.V. All rights reserved.

spectroscopy (SEM/EDS) were used to analyze the products. Setting time, linear shrinkage, and compressive strength are the mechanical parameters that are evaluated.

2. Materials and methods

A talc from Lamal Pougue in the Boumnyébèl area at about 93 km from Yaoundé (Center region, Cameroon) was used. The area description is presented in Nkoumbou et al. [16]. The raw material, indexed T0804, was manually ground and sieved at 100 µm. The chemical composition of this talc is given in Table 1. The infrared and X-ray diffraction characterizations of the raw talc can be found in Ngally Sabouang et al. [15].

The raw talc is thermally treated using a muffle furnace Carbolite, type CWF 11/5. The temperature rate was set at 5 °C/min and for each firing temperature, the sample is left to soak at the final temperature for 2 h. The heating temperature range was from 400 °C to 1000 °C with an increment of 100 °C between two consecutive heating temperatures. The corresponding fired products are indexed consecutively as T400 up to T1000 prior to infrared spectroscopy and X-ray diffraction analyses.

Analytical burned magnesia from Rhône-Poulenc, sieved at 80 µm, was used at a dosage of 10% in replacement of part of talc as previously established [15]. As described in Ngally Sabouang et al. [15], using X-ray diffraction, the product is mainly made of magnesia with some traces of forsterite and dolomite.

Potassium dihydrogenophosphate was purchased from Alfa Aesar and used as phosphate ingredient.

The cement pastes were prepared as follows:

In an acidic solution of potassium phosphate, a known amount of thermally treated talc and, if needed, MgO are added and thoroughly mixed during 5 min using a M&O mixer. The viscous paste obtained is used for samples molding and for setting time determination. The samples were molded using a cylindrical mold having a diameter of 30 mm and a height of 60 mm. The pastes in the mold are vibrated for 10 min on an electrical vibrating table (M&O, type 202, No. 106) to remove entrapped air bubbles. The samples are covered with a polyethylene bag and left for consolidation. The consolidated samples are kept at the ambient temperature (24–27 °C). During samples consolidation, linear shrinkage is evaluated every 7 days up to 28 days. The 28-day samples are used for compressive strength measurement and for SEM/EDX, XRD and FTIR analyses.

Two series of samples are prepared for each thermally treated talc sample: a sample without addition of MgO and a sample containing 10% MgO. For each formulation, the ratio water/dry matter is 0.2 (in absence of MgO) and 0.4 (in presence of MgO) and the ratio phosphate/talc (or phosphate/talc + MgO) is 0.4. The products' indexations are given in Table 2.

Powder X-ray diffraction patterns were recorded using a Philip Panalytical PW3710 diffractometer equipped with an iron anticathode operating with a Fe K α radiation ($\lambda = 1.9373 \text{ \AA}$) at 40 kV and

30 mA. The diffraction patterns were obtained from 5° to 75° with a step of 0.025°.

Infrared spectra were recorded in transmission mode using a Nicolet Nexus spectrometer. The spectra, recorded from 4000 cm⁻¹ to 600 cm⁻¹ with a resolution of 1 cm⁻¹, are accumulation of 32 scans.

SEM images are recorded using JEOL JSM-840A and for coupled SEM–EDS analysis, an XL 30 microscope by FEI Company is used. The samples were carbon-coated prior to analysis for coupled SEM–EDS.

Setting time was accessed using a Vicat apparatus according to the EN 196-3 standard.

Measurements of linear shrinkage were done using a Calliper on the hardened mortars aged of 1, 7, 14, or 28 days respectively. Linear shrinkage was calculated using the following equation:

$$R_L = \frac{(L_0 - L) \times 100}{L_0}$$

where L_0 is the initial length of specimens at first days and L is the length of specimens after a given number of days [15].

Compressive strength was determined on 28-day cylindrical samples with 60 mm height using an electro-hydraulic press (M&O, type 11.50, No. 21) with capacity of 60 kN. The samples are submitted to a compressive force at average rate of 3 mm/min until the sample failed according to ASTM C 109 standard test method. The compressive strength was calculated using the following equation:

$$\delta = \frac{F}{A},$$

where F is the failure force and A is the cross-section of the sample.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of the fired talc

The XRPD patterns of the various calcined talc samples are presented in Fig. 1. It can be noted that for 400–800 °C, no significant transformation is observed. At 800 °C, a decrease of the d_{002} peak of talc at 9.3 Å is observed and was associated with the dehydroxylation of the talc in accordance with the work by Villieras [17] in which dehydroxylation was found to be situated between 800 °C and 850 °C. At 900 °C, the decrease of this d_{002} peak is more obvious, confirming the dehydroxylation of talc. At this temperature, the appearance of peaks at 2.85 Å, 3.11 Å, and 2.48 Å associated to enstatite formation is observed. At 1000 °C, the enstatite peaks are better defined. As also reported by Villieras [17], it is observed that during talc firing between 900 °C and 1000 °C, talc is converted to enstatite. Silica, as a product of dehydroxylation, is not detected given that silica is in amorphous form and will crystallize into cristobalite after 1200 °C.

Table 1
Chemical analysis of major oxide in the used talc.

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	LOI ^a	Total
T0804	51.71	0.61	6.30	0.09	32.08	0.18	<L.D. ^b	<L.D. ^b	0.01	<L.D.	8.01	98.99

^a Loss on ignition.

^b Detection limit.

Table 2
Designation of the various formulations with raw or fired talc.

Firing temperature	Raw	500	700	800	900	1000
Formulation without MgO	TB000	TB500	TB700	TB800	TB900	TB1000
Formulation with 10% MgO	TB001	TB501	TB701	TB801	TB901	TB1001

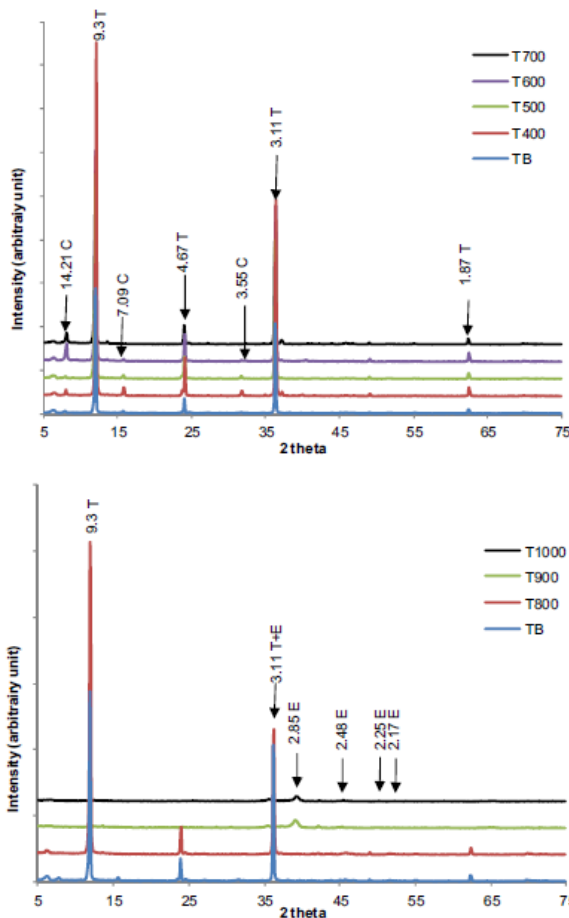


Fig. 1. X-ray patterns of fired talc at various temperatures. TB: raw talc; Tx: fired talc at x°C. T, talc; C, chlorite; E, enstatite.

The infrared spectra of the calcined talc products are shown in Fig. 2. The first obvious modification in the spectra is observable above 800°C. At 800°C, the disappearance of the stretching bands of water O–H groups at 3478 cm⁻¹, 3414 cm⁻¹ and 3235 cm⁻¹ is observed; the stretching band of O–H group in a 2Mg 1Fe environment at 3660 cm⁻¹ is reduced and the O–H libration at 669 cm⁻¹ is highly decreased due to the dehydroxylation. At 900°C and 1000°C, the vibration of O–H disappears and one can clearly observe the vibration bands attributed to the Si–O–Si at 1050 cm⁻¹ and 1016 cm⁻¹ and the Si–O bands at 938 cm⁻¹ and 852 cm⁻¹. These bands evidenced the transformation of talc into enstatite [17]. The disappearance of O–H vibrations bands is an indication of the total conversion of talc into enstatite.

3.2. XRPD and infrared analyses of fired talc-based cementitious products

As found from the analyses of the fired talc products, talc dehydroxylation and conversion into enstatite start at 800°C. The fired products at 800°C, 900°C and 1000°C were then used for the cementitious products formulation without added MgO. The XRPD patterns of the obtained products are reported in Fig. 3. For these products, all the peaks are characteristic of unreacted

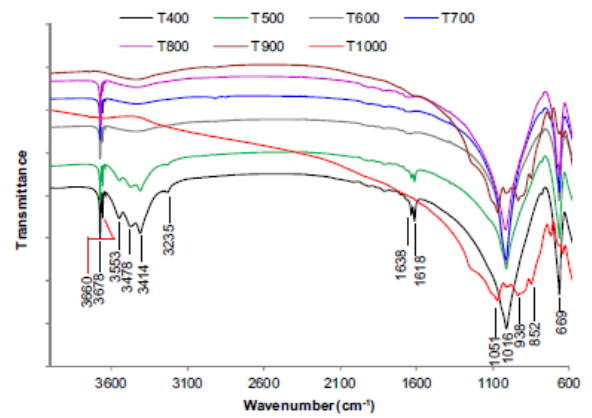


Fig. 2. IR spectra of fired talc at various temperatures. TB: raw talc; Tx: fired talc at x°C.

talc or enstatite. A small hump is observed between 35° and 40° and it is probably due to the formation of an amorphous phase. The unreacted talc, in the product based on talc fired at 800°C, is evidenced through the peaks at 9.26 Å, 4.70 Å, and 3.11 Å (Fig. 3a). The peaks at 3.70 Å, 3.15 Å, and 2.9 Å are characteristic of the remaining enstatite (MgSiO₃) (Fig. 3b). The cementitious phase formed was identified as struvite-K (MgKPO₄·6H₂O) and the

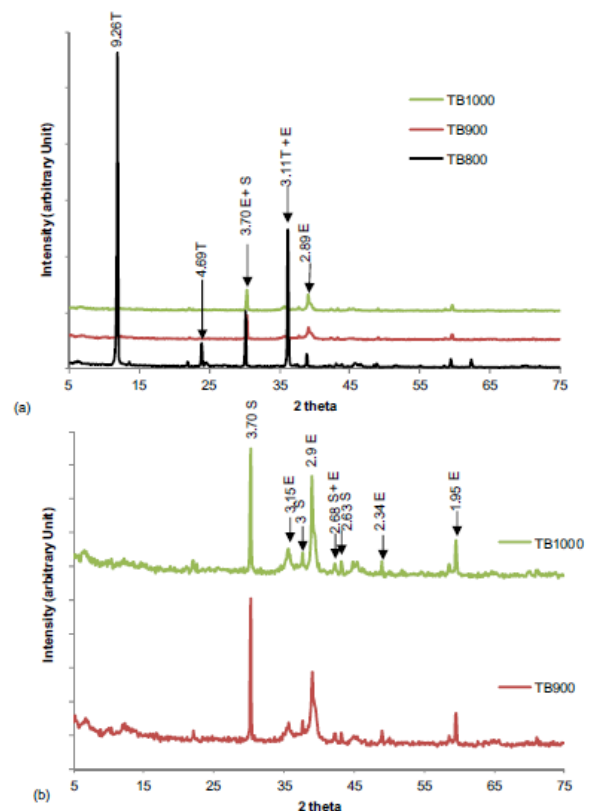


Fig. 3. X-ray patterns of cementitious products based on fired talc at 800°C, 900°C and 1000°C. E, enstatite; S, struvite.

corresponding diffraction peaks are 3.70 Å, 3.00 Å, 2.68 Å, and 2.63 Å. This phase is formed from the reaction between potassium dihydrogenophosphate and MgO [2]. The relatively large width of these peaks is an indication of poor crystallization of the struvite. It was concluded that there is a coexistence of both crystallized and amorphous struvite. The amorphous form was associated to the hump between 35° and 45° (2 theta unit).

The presence of enstatite in the products is an indication that the MgO in this structure remains poorly reactive. The remaining

enstatite and talc acted as filler in the obtained cementitious products.

In Fig. 4, the XRPD patterns of products containing 10% MgO are presented. The presence of struvite-K is noticeable in all the formulations (Fig. 4a and b). Its formation is more marked in product based on fired talc at 900 °C and 1000 °C (Fig. 4b). This observation is in accordance with observations on the previous preparations. At these temperatures (900 °C and 1000 °C), a better evidence for struvite formation was observed. Hence, the increased peaks intensity of struvite is obviously due to reaction of the added MgO. This reactivity induced an increase of cement phase formation, which leads to better mechanical response (Section 3.4). For low firing temperature (400–700 °C), one can note that the struvite formation in the products based on fired talc is more noticeable than in raw talc-based products. This is illustrated in Fig. 4c where the comparison between the cementitious product based on raw talc and the one based on fired talc at 400 °C, clearly evidences struvite peaks (4.24 Å, 3.56 Å, 2.9 Å, and 2.71 Å) in the product based on fired talc at 400 °C. The hypothesis retained is that the elimination of hydration water favors the reaction of the added MgO and even the magnesium contained in the talc.

The FTIR spectra are presented in Figs. 5 and 6. On the spectra without MgO addition (Fig. 5), a band associated to valence vibration of H-bonded water molecules is observed at 3235 cm⁻¹; the band at 1638 cm⁻¹ is associated to deformation vibration of water molecules.

The bands between 3700 cm⁻¹ and 3400 cm⁻¹ are associated to the stretching of OH associated to magnesium (Mg–OH). Specifically, the band at 3678 cm⁻¹ is associated to O–H in a 3 magnesium environment (Mg₃–OH) and it is characteristic of talc. The variation of the intensity of these bands indicated that magnesium from

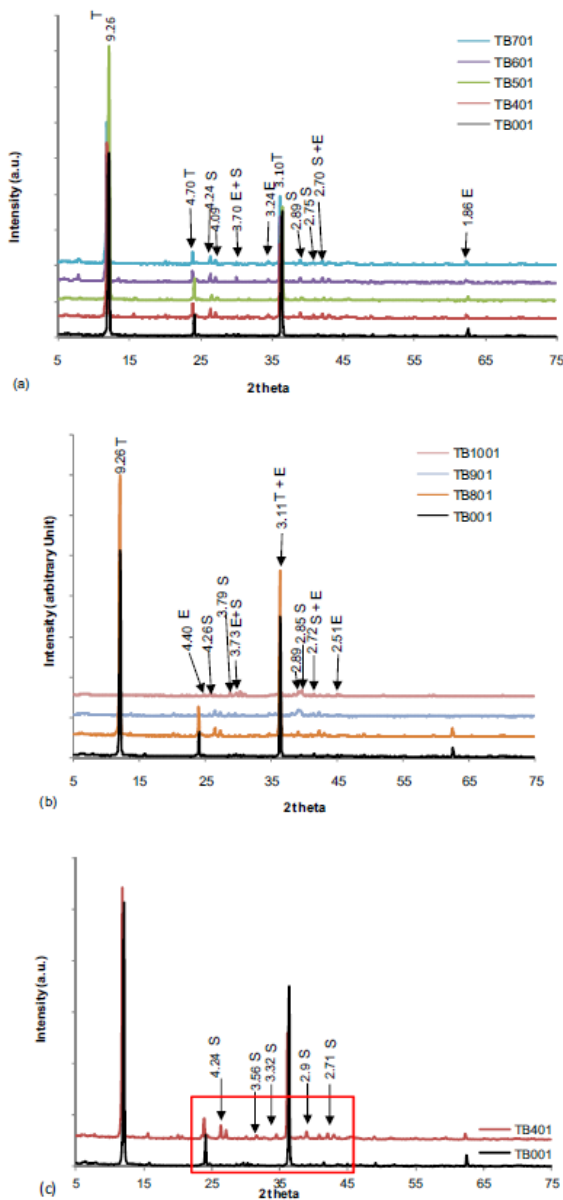


Fig. 4. X-ray patterns of cementitious products based on talc (raw and fired talc at various temperatures) and 10% of MgO. TB001: using raw talc; TBx: using fired talc at x °C. T, talc; S, struvite; E, enstatite.

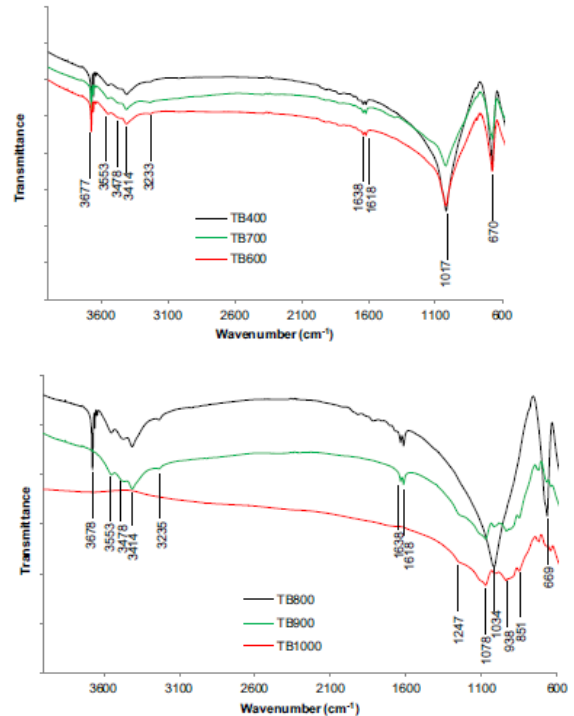


Fig. 5. IR spectra of cementitious products based on fired talc at various temperatures. TBx: using fired talc at x °C.

talc takes part in the reaction. The libration of OH from the talc is observed at 669–670 cm^{-1} ; the decrease of these bands intensities is another indication that magnesium from Mg–OH reacts with the added phosphate.

The asymmetric elongation of Si–O at 1017 cm^{-1} is enlarged due to the superposition to P–O elongation from phosphate. From fired product at 800 °C, bands observed at 1034–1078 cm^{-1} are assigned to antisymmetric elongation of P–O in PO_4^{3-} and the band at 938 cm^{-1} is assigned to P–O–P antisymmetric elongation [18]. The presence of the characteristic bands of phosphate evidenced the presence of phosphate in the matrix of the obtained products.

When 10% MgO is added (Fig. 6), no significant changes are noted on the spectra. The same bands are observable and only an increase in intensity is noted. This increase was associated to the reaction of the added magnesium with phosphate for cement phase formation. From a comparison to previous reported results on raw talc-based cementitious products [15], an increase in cement phase formation upon thermal treatment is deduced. It appears that the thermal treatment increases the reactivity of the magnesium from talc and this is rather more obvious for products based on fired product from 800 °C.

3.3. Linear shrinkage

The results are reported in Fig. 7. It appears that the linear shrinkage is very low (<0.6%) for all the formulations. For all the samples, the maximum shrinkage is achieved after 21 days. The low shrinkage could be due to a good cohesion and low porosity that limit capillary diffusion and hence, shrinkage. In addition, the water dosage in the formulations is favorable for sufficient

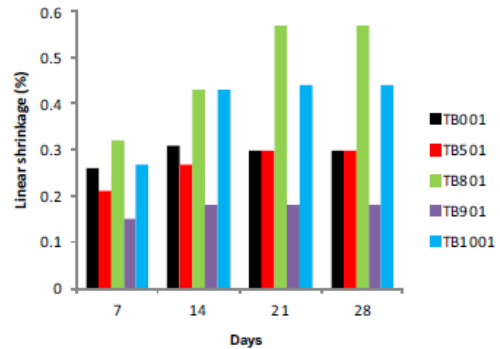


Fig. 7. Linear shrinkage of cementitious products based on 10% MgO and raw or fired talc. TB001: using raw talc; TBx: using fired talc at x °C.

hydration for cement formation [19,20]. The shrinkage of the products based on fired talc at 800 °C is greater compared to that of other preparations. For the products based on fired talc at 1000 °C, the increased shrinkage is associated to less cement phase formation because of low availability of Mg due to increased stabilization

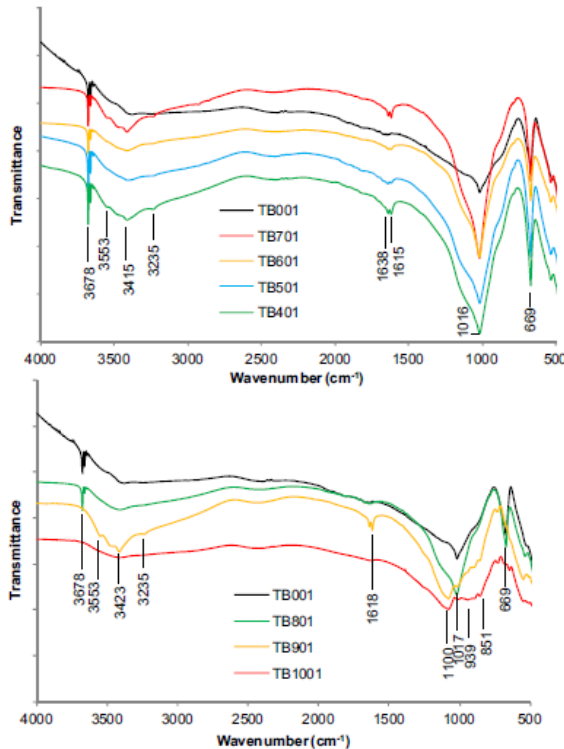


Fig. 6. IR spectra of cementitious products based on talc (raw and fired talc at various temperatures) and 10% of MgO. TB001: using raw talc; TBx: using fired talc at x °C.

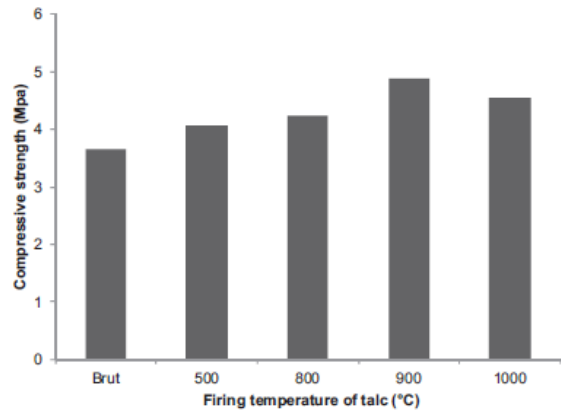


Fig. 8. Compressive strength of cementitious products based on 10% MgO and fired talc.

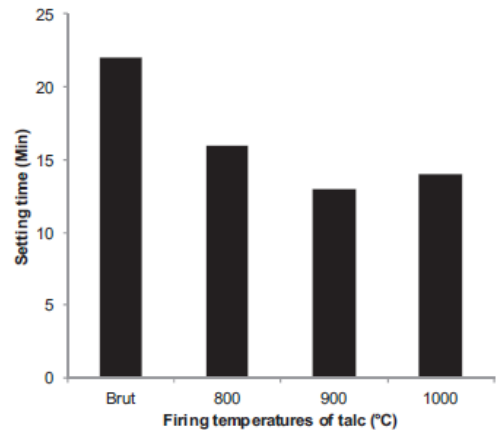


Fig. 9. Setting time of cementitious product with 10% MgO and fired talc.

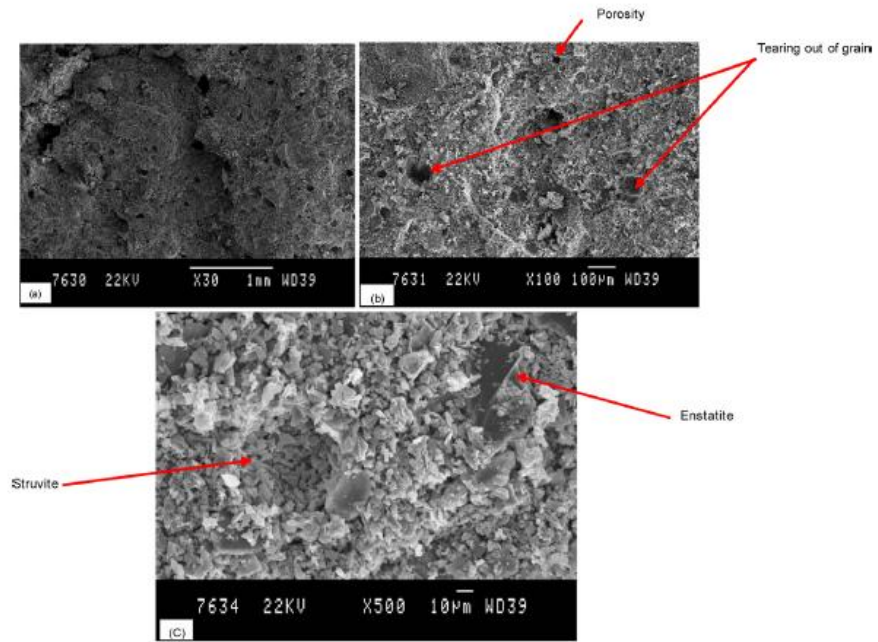


Fig. 10. SEM micrographs of cementitious products based on 10% MgO and fired talc at 1000 °C.

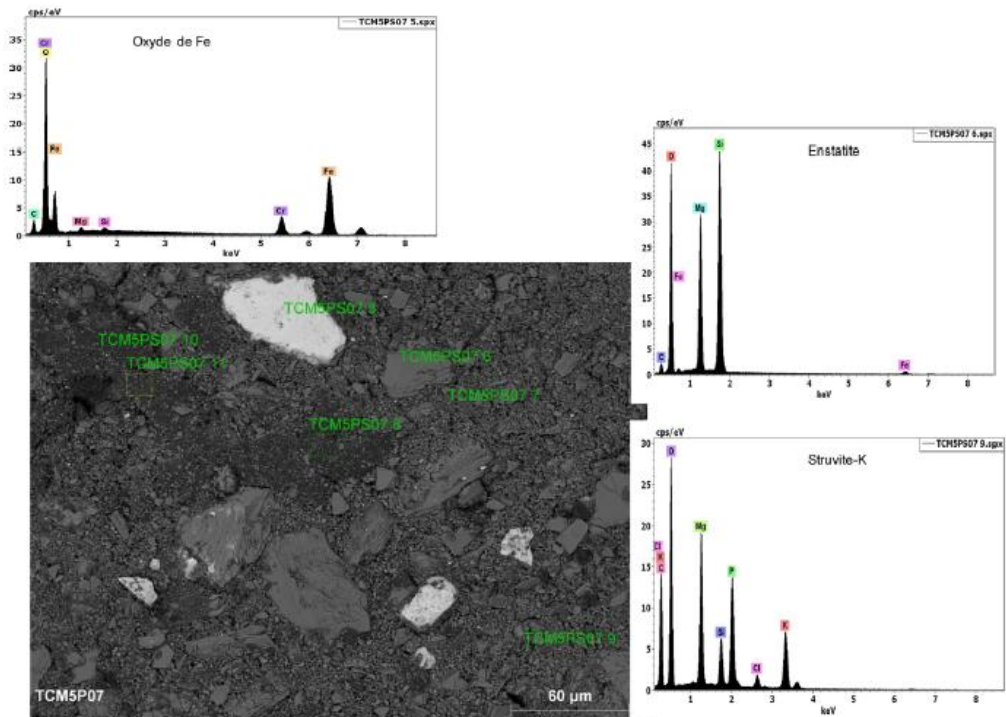


Fig. 11. Coupled SEM-EDS analysis of cementitious products based on 10% MgO and fired talc at 1000 °C.

of the enstatite formed during talc firing. From this conclusion, it was proposed that for the fired talc at 800 °C, the resulting product is composed of a cement phase in which the structure is favorable to shrinkage. A formation of an amorphous cement phase is probably the cause of the observed relatively high shrinkage.

3.4. Compressive strength

The measurements are done on the products with 10% MgO and the results are plotted in Fig. 8. Although the values are low, an increase from 3.66 MPa to 4.88 MPa is observed with increasing firing temperature for talc. At 1000 °C, a decrease is observed in comparison to the product with the talc fired at 900 °C. An

increase in cement phase formation, that holds together the particles, accounts for the increase of the mechanical response. Given that the MgO dosage is constant, the differences in the compressive strength are assigned to the availability of the Mg from the fired talc. It is concluded that as the talc firing temperature increases, the availability of reacting Mg for the formation of struvite also increases. At 1000 °C the decrease in compressive strength is associated with an increase of enstatite stability that reduced the Mg availability. For the fired product at 800 °C and 900 °C, the Mg of the enstatite formed is more reactive. As shown by Villi eras [17], the dissolution experiment of enstatite leads to a maximum Mg^{2+} concentration for talc fired at 900 °C. This is in accordance with a maximum availability of Mg from fired talc at 900 °C that leads

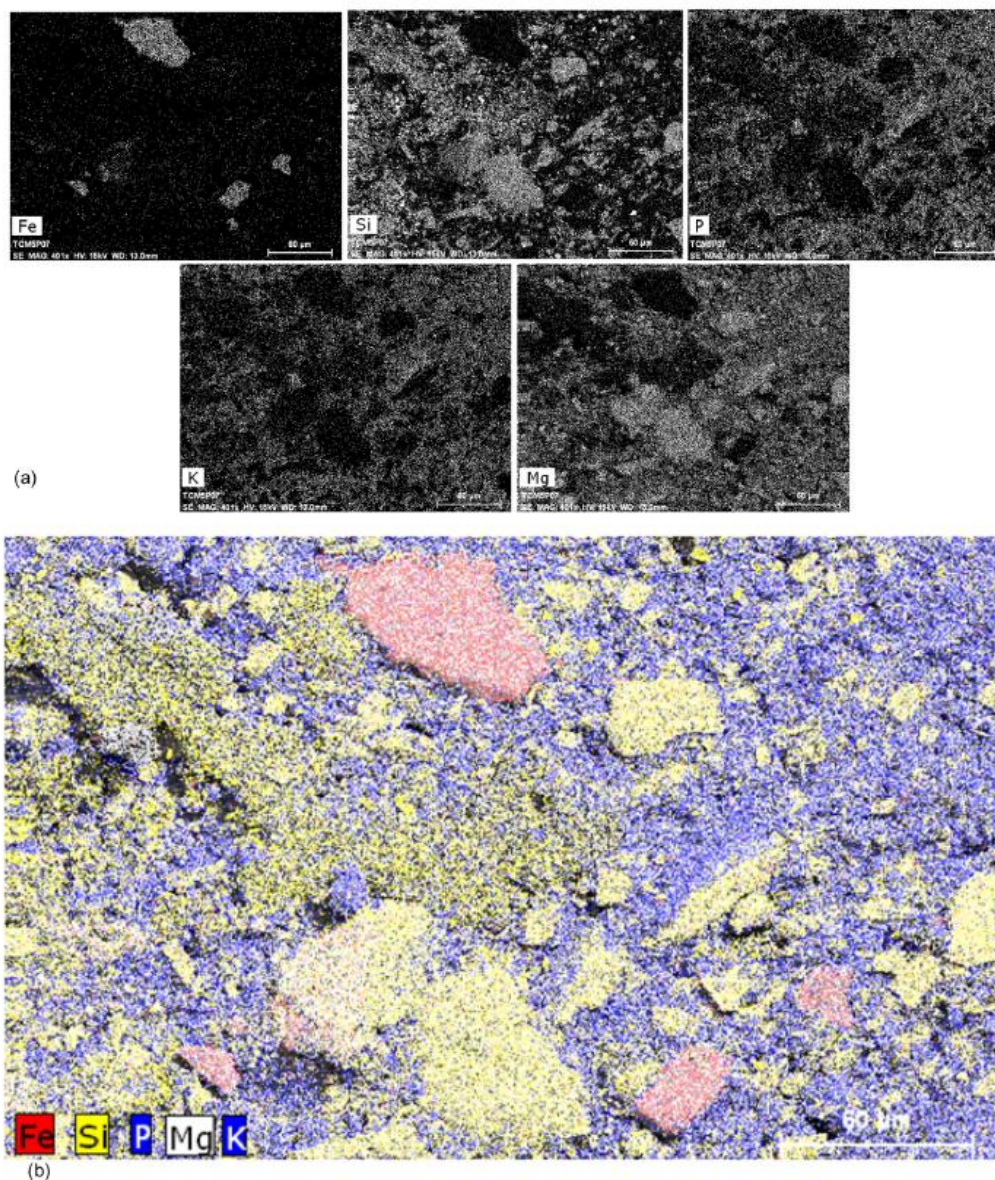


Fig. 12. Elemental map-making on TB1001: (a) for each considered element and (b) reconstitution of the distribution of the various elements analyzed.

to a cementitious product with maximum value of compressive strength. For the product fired at 500 °C, there is an increase in compressive strength in comparison with raw talc indicating that, even before enstatite formation, Mg in talc is made more available by the dehydration of the talc surface.

3.5. Setting time

The setting time measurements are presented in Fig. 9. These results show a decrease of the setting time from 22 min to 13 min with increasing firing temperature of talc. The setting time is associated to the kinetics of the reaction between the magnesium and the phosphate and depends only on the rate with which the Mg²⁺ ions are made available in the solution given that phosphate dissolution is rapid [21]. The observed reduction of setting time is associated to the crystalline structure of the enstatite formed, which determined the availability of Mg²⁺ ions in the solution. Hence, the lowest setting time registered for the product based on fired talc at 900 °C is justified by the maximum Mg²⁺ in solution that favors the formation of the cement phase (struvite). A small increase of setting time is observed for the formulation with fired talc at 1000 °C and further reinforced the proposal of a more stable enstatite that reduces the Mg availability as proposed from compressive strength.

Given that the product based on raw talc with 10% MgO shows the highest setting time, these results also indicate a better availability of the Mg from talc due to thermal treatment. All the setting times registered are rapid [22].

3.6. Microstructure

The morphological aspect of the cementitious products is presented in Fig. 10. It can be observed in Fig. 10a and b that the structure is homogeneous with holes associated to the tearing out of some remaining enstatite grains, which are imprisoned in the cement matrix. Other holes are attributed to a porosity, which is associated to the organization of struvite grains that composed the cement. In Fig. 10c, two types of crystals can be observed. The larger particles are associated to unreacted enstatite and the smaller crystals are associated to struvite-K, which constituted the cement phase.

The elemental analysis using coupled SEM-EDX is reported in Fig. 11. These elemental analyses allow the identification of unreacting iron oxide (TCM5PS07-5 in Fig. 11). Elemental composition associated with enstatite is shown on the analysis point indexed TCM5PS07-6 (Fig. 11); in the same figure, a composition associated to struvite-K is shown at the point indexed TCM5PS07-9. The indexed points TCM5PS07-7, TCM5PS07-8, TCM5PS07-10, and TCM5PS07-11 also have a composition associated to struvite-K.

Elemental map-making was also done using SEM-EDS (Fig. 12). The distribution of Mg and K elements indicates that these elements are distributed in the same zone and this is due to the fact that it is the reaction between MgO and potassium dihydrogenophosphate that leads to struvite-K formation. The phosphorous (P) distribution follows that of Mg and K and this is obviously due to the reaction previously mentioned. Silica (Si) is an indicator of remaining enstatite. The presence of iron is associated to iron oxide that does not take part in the formation of the struvite. All the observations are reinforced by the global distribution map reconstituted in Fig. 12b. In this figure, K, Mg, and P are superimposed because they take part in the reaction of struvite formation. From this map, it is observed that struvite covers the entire surface and this justifies the homogeneous feature observed on SEM micrographs (Fig. 11). The struvite distribution ensured the imprisoning of remaining enstatite and iron oxide leading to a good cohesion of the products.

4. Conclusion

The aim of this study was to evaluate the influence of the thermal treatment on the availability of Mg from talc in cementitious products preparation. The structural evolution of the talc upon firing indicates that under thermal treatment, talc is converted into enstatite from 800 °C and this conversion is maximal at 900 °C. The formulation of cementitious products using fired talc from 400 °C to 1000 °C shows the following:

1. Even for products without conversion of talc into enstatite, higher compressive strength is obtained in comparison to raw talc. It was concluded that the elimination of surface adsorbed water onto talc favors the availability of Mg from talc to react with the phosphate.
2. When talc is converted into enstatite, the availability of Mg is increased leading to increased cement phase formation with improved mechanical response of the products. Maximum availability of Mg is achieved for fired talc at 900 °C. Firing above 900 °C is not of interest. The enstatite stabilization upon firing above 900 °C did not favor the availability of Mg²⁺ for reaction with the phosphate.
3. The cement phase was found to be struvite-K as evidenced by XRD, FTIR and SEM-EDS analyses. The elemental distribution of Mg, K, and P using coupled SEM-EDS indicates that the struvite covers all the entire surface and ensures the cohesion of the products that favors the improvement of the mechanical responses.

Acknowledgements

The Ministry of Higher Education of Cameroon is greatly acknowledged for a travel grant to Mr. Ngally Sabouang for a research stay at the University of Liège (Belgium).

The University of Liège (Belgium) is acknowledged for analytical facilities to Ngally Sabouang during his stay at Liège (Belgium).

References

- [1] D.C. Maclaren and M.A. White, *J. Chem. Educ.*, 80, 623–635 (2003).
- [2] E. Soudée, *Liants phosphomagnésiens: mécanisme de prise et durabilité* (Thèse d'état), Université de Lyon (1999).
- [3] J. Davidovits, *J. Therm. Anal. Calorim.*, 37, 1633–1656 (1991).
- [4] T. Finch and J.H. Sharp, *J. Mater. Sci.*, 24, 4379–4386 (1989).
- [5] D. Singh, A.S. Wagh, J.C. Cunnane and J.L. Mayberry, *J. Environ. Sci. Health Part A*, 32, 527–541 (1997).
- [6] S.S. Seehra, S. Gupta and S. Kumar, *Cem. Concr. Res.*, 23, 254–266 (1993).
- [7] A.K. Sarkar, *Ceram. Bull.*, 69, 234–238 (1990).
- [8] S. Popovics, N. Rajendran and M. Penko, *ACI Mater. J.*, 84, (1) 64–73 (1987).
- [9] Q. Yang, B. Zhu and X. Wu, *Mater. Struct.*, 33, (4) 229–234 (2000).
- [10] S. Fan and B. Chen, *Constr. Build. Mater.*, 65, 480–486 (2014).
- [11] J. Yunsong, *Mater. Lett.*, 56, 353–356 (2002).
- [12] J. Torras, I. Buj, M. Rovira and J. de Pablo, *J. Hazard. Mater.*, 186, 1954–1960 (2011).
- [13] S. Iyengar and A. Al-Tabbaa, *GeoCongress*, 716–723 (2008).
- [14] Y. Li and B. Chen, *Constr. Build. Mater.*, 47, 977–983 (2013).
- [15] C.J. Ngally Sabouang, J.A. Mbey, Liboum, F. Thomas and D. Njopwouo, *J. Asian Ceram. Soc.*, 2, 264–267 (2014).
- [16] C. Nkoumbou, F. Villieras, D. Njopwouo, C. Yonta Ngoune, O. Barres, M. Pelletier, A. Razafitianamaharavo and J. Yvon, *Appl. Clay Sci.*, 41, 113–132 (2008).
- [17] F. Villieras, *Etude des modifications des propriétés du talc et de la chlorite par traitement thermique* (Thèse nouveau doctorat), Institut national polytechnique de Lorraine (INPL) (1993), 570 pp.
- [18] R. Essehli, B. El Bali, S. Benmokhtar, H. Fuess, I. Svoboda and S. Obbade, *J. Alloys Compd.*, 493, 654–660 (2010).
- [19] A. Sathosaowaphak, P. Chindaprasirt and K. Pimraksa, *J. Hazard. Mater.*, 168, 44–50 (2009).
- [20] M. Petri and I. Odler, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 179, 83–86 (1991).
- [21] J.H. Sharp and H.D. Winbow, in *Cements Research Progress*, Ed. by W.E. Brown, American Ceramic Society, Westerville, OH (1989) pp. 233–264.
- [22] S. Popovics and N. Rajendran, *Transp. Res. Rec.*, 1110, 34–45 (1987).