

## OFFRE DE THESE – Octobre 2023

---

### **Etude physico-chimique par microscopie électronique et spectroscopie RMN de la réactivité des argiles calcinées**

**Lieu :** Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel (IMN, <https://www.cnrs-imn.fr/>)

**Equipe :** Ingénierie des Matériaux et Métallurgie (ID2M)

**Type de financement :** CNRS / Région Pays de la Loire

**Ecole doctorale de rattachement :** 3MG

**Directeur de thèse :** Dimitri DENELEE

**Encadrante principale :** Anne-Claire GAILLOT

**Contacts :** Dimitri.Deneele@cnrs-imn.fr ; Anne-Claire.Gaillot@cnrs-imn.fr

---

#### **Contexte et travail proposé**

Ce travail s'inscrit dans un contexte de développement durable et d'économie verte qui vise à réduire la consommation de ressources naturelles et les rejets associés dans le domaine des matériaux de construction. Emettre moins de carbone lors de la production de ciment est un enjeu majeur de l'industrie cimentaire qui s'est engagée sur une décarbonation de leur industrie à l'horizon 2030. Cela passe entre autres par une substitution partielle du clinker, constituant principal d'un ciment, qui est obtenu à partir de la cuisson haute-température (1400°C) de calcaire  $\text{CaCO}_3$  et d'aluminosilicates naturels (argiles). Ceci nécessite la mise au point de nouvelles formulations de ciments en laboratoire en lien avec les industriels. Des études récentes ont montré que le remplacement d'une partie du clinker par d'autres matériaux aluminosilicatés calcinés à plus basse température permettait d'obtenir des formulations de ciments « plus verts » tout en préservant leurs performances mécaniques. Leur optimisation pour un transfert vers le milieu industriel, nécessite une compréhension des transformations physicochimiques mises en jeu lors de la calcination d'argiles pour sélectionner les meilleurs matériaux de remplacement et la température minimale de calcination en fonction des propriétés et applications visées.

Le travail proposé dans le cadre de cette thèse vise à étudier les modifications physico-chimiques mises en jeu lors de la calcination d'argiles, à l'aide de techniques de caractérisation multi-échelles, afin de mieux comprendre la réactivité de ces matériaux de remplacement et évaluer la température minimale de calcination pour préserver leur réactivité.

Ce travail débutera par une partie de traitement thermique de plusieurs argiles types pures, telles que la palygorskite, la smectite ou la kaolinite. Les argiles sont des aluminosilicates naturels de structure lamellaire,

de formule simplifiée  $M_xAl_2Si_4O_{10}(OH)_2$ , composés d'une couche d'octaèdres (O) d'aluminium principalement (en coordinence VI), associée à une ou deux couches de tétraèdres (T) de silicium essentiellement. Plusieurs assemblages, de type TO (ex. kaolinite) ou TOT (ex. illite), et une chimie variable (substitution de Al par Mg ou Fe par exemple), sont à l'origine de cette large famille de matériaux.

L'objectif sera tout d'abord de mieux comprendre le rôle de la structure cristalline (TO vs TOT) sur la perte des groupements hydroxyles OH associés aux atomes d'aluminium de la couche octaédrique, conduisant à un changement de la coordinence de celui-ci de VI vers V puis IV, pressenti pour être un des points-clés de la réactivité des argiles calcinées. Un 2<sup>e</sup> objectif sera de comprendre l'évolution de l'environnement chimique du silicium tétraédrique jusqu'à sa disponibilité en milieu cimentaire alcalin. Enfin, le rôle de l'élément magnésium sur la deshydroxylation des argiles (présent en substitution de Al dans la palygorskite) sera questionné.

Ces matériaux, dans leur état pristine et après traitements, seront caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission (MET) pour étudier les modifications morphologiques des phases argileuses. Des mesures complémentaires de granulométrie et de surfaces spécifiques par BET permettront un suivi de l'évolution de la taille de ces phases. La mise en œuvre de la diffraction des rayons X sur poudre et de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide du silicium, ainsi que l'analyse thermique, permettront un suivi quantitatif des transformations de phases subies lors des traitements thermiques. L'imagerie champ sombre grand angle en mode balayage (STEM-HAADF) couplée à la cartographie chimique par spectroscopie d'émission X (STEM-EDX) permettra d'imager et analyser les transformations (chimiques, morphologiques et structurales) subies par les matériaux calcinés pour comprendre comment ce traitement thermique conditionne la réactivité des différentes argiles calcinées. En parallèle, les modifications de la coordinence de l'élément aluminium (passant de VI à V puis IV) seront suivies par RMN du solide de l'aluminium qui est une technique centrale pour suivre cette transformation.

En revanche, l'information obtenue par RMN reste moyennée sur l'ensemble des phases argileuses présentes. Une partie importante du travail de thèse consistera donc à développer l'analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) au seuil L ou K de l'aluminium, sur le MET dernière génération Themis-Z FEG corrigé sonde et monochromaté, pour déterminer l'environnement chimique de l'aluminium à l'échelle de la particule argileuse, afin de mieux identifier la nature des phases réactives et leur degré de réactivité.

## **Profil du candidat**

Le (la) candidat(e), titulaire d'un diplôme d'ingénieur ou d'un Master 2, devra avoir une formation solide et variée dans le domaine de la chimie du solide ou des matériaux avec des connaissances approfondies de la cristallographie et des techniques de caractérisations physico-chimiques telles que les microscopies électroniques et la diffraction des rayons X, être curieux(se) et capable de s'investir dans un sujet exploratoire. De bonnes capacités de communication et rédactionnelles (en français et anglais) sont également attendues.

## **Pour candidater**

Attention, la candidature se fera exclusivement par le portail Emploi du CNRS (*lien susceptible d'être modifié*) :

<https://emploi.cnrs.fr/Offres/Doctorant/UMR6502-ANNGAI-004/Default.aspx>

Le/la candidat(e) fournira une lettre de motivation, un CV détaillé ainsi que 2 références et une lettre de soutien du responsable de stage de M2. Pour la candidature finale, il/elle devra également fournir ses relevés de notes de Master 1 et 2, ou diplôme équivalent.

La date limite pour les premières candidatures est fixée fin Mai.