

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université El-Hadj Lakhder –BATNA-



THÈSE

**Présenté au Département de Physique
Faculté des Sciences**

**Pour obtenir le diplôme de
DOCTORAT es SCIENCES EN PHYSIQUE
Option : Physique des matériaux**

Par

Mohamed Réda BOUDCHICHA

THEME

**ÉTUDE DE LA CRISTALLISATION ET DES PROPRIÉTÉS
MÉCANIQUES ET DIÉLECTRIQUES
DE CÉRAMIQUES PRÉPARÉS À PARTIR DE
KAOLIN-DOLOMITE**

Soutenue le 22/06/ 2010, devant le jury :

Président :	Aissa BELGACEM-BOUZIDA	Professeur	U. Batna
Rapporteur :	Slimane ACHOUR	Professeur	U. Constantine
Examineurs :	Eldjemai BELBACHA	Professeur	U. Batna
	Salah Edine BARAMA	Professeur	U. Constantine
	Abd El Hamide HARABI	Professeur	U. Constantine
	Mohamed Tahar BELAHRACHE	Professeur	U. Constantine

REMERCIEMENTS

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à mon directeur de thèse, Monsieur le professeur **ACHOUR SLIMANE** pour son encadrement scientifique, son accessibilité, sa grande disponibilité et surtout pour la confiance qu'il m'a témoignée. Qu'il trouve ici l'expression de ma grande reconnaissance.

Je voudrais remercier sincèrement Monsieur **A. B. BOUZIDA**, professeur de l'université de Batna pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse, Je lui adresse mes sincères remerciements.

Mes remerciements vont également à Monsieur **E. BELBACHA**, professeur à l'université de Batna d'avoir accepté de juger ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à Monsieur **A. H. HARABI** professeur de l'université de Constantine, qui a contribué à l'encadrement de ce travail en me faisant bénéficier de sa cultures et expériences scientifiques, ainsi que pour sa participation au membre de jury.

Mes remerciements vont également à Messieurs **S. E. BARAMA** et **M. T. BELAHRACHE**, professeurs à l'université de Constantine, qui ont accepté de prendre de leur temps pour juger ce travail, qu'ils soient assurés de ma profonde reconnaissance.

En grande partie ce mémoire de thèse est le résultat d'un travail effectué pendant deux années au sein du Laboratoire GEMH (Groupe d'Etude des Matériaux Hétérogènes) de l'ENSCI (Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle) de Limoges en France.

Je tenais à remercier chaleureusement le professeur **Jean-Pierre BONNET**, directeur du laboratoire GEMH, qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche durant ces deux années. Je le remercie également pour ces judicieux conseils.

Je ne saurais oublier de remercier l'ensemble des membres de l'ENSCI, les professeurs, le personnel technique et administratif, pour leur vif dévouement.

Enfin, mes plus sincères remerciement à toute ma famille et à tous mes amis, qui mon toujours soutenue et encouragé.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ARGILES	
A- Les Argiles	
1- Introduction.....	3
2- Nomenclature et classification.....	5
2-1 Les minéraux phylliteux ou les phyllosilicate.....	6
2-1-1 les minéraux type 1:1	8
➤ Minéraux à couche dioctaédrique non hydraté	9
➤ Minéraux à couche dioctaédrique hydraté	9
2-1-2 les minéraux type 2:1	9
2-1-3 les minéraux type 2:1:1	9
2-2 Les minéraux à pseudo-feuillet.....	11
2-3 Les minéraux à structure complexe interstratifiée.....	12
B- Les minéraux du kaolin (les kaolinites) et leur identification	
1- La kaolinite.....	13
2- L'halloysite.....	14
3- Caractérisation et identification des kaolins.....	15
3-1 Diffraction des rayons X	15
3-2 L'analyse thermique différentielle	19
3-3 Spectroscopie infrarouge.....	21
3-4 Microscopie électronique	23
3-5 Propriétés physicochimiques	24
3-5-1 Surface spécifique.....	24
3-5-2 Capacité d'échange cationique	24
3-5-3 Interaction avec des composant organiques et les sels	24
3-5-3-1 Intercalation de la formamide.....	25
4- Les principaux minéraux associés aux argiles kaolinitiques.....	24
4-1 Les minéraux du fer	27
4-2 La silice	27
4-3 Oxydes et hydroxyde d'aluminium	27
Bibliographie.....	28
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALE ET MATERIAUX	
A- Techniques expérimentales	
1- Analyse chimique quantitative (FX).....	31
2- Analyse minéralogique (DRX).....	31
2-1 Appareillage et technique d'analyse	31
3- Analyse thermique différentielle et gravimétrie.....	33
3-1 Analyse thermique différentielle ATD.....	33
3-1-1 Théorie de Kissinger.....	35
3-2 Analyse thermique gravimétrie ATG.....	36
4- Mesure de la surface spécifique	37
5- Mesure de la masse volumique.....	37
6- Analyse granulométrique.....	38

7- Observation par MEB	38
B- Matières premières	
1- Introduction.....	40
2- Caractérisation du kaolin DD3.....	40
2-1- Composition chimique.....	40
2-1-1 Analyse chimique quantitative	40
2-1-2 Analyse thermogravimétrique	41
2-2- Composition minéralogique.....	42
2-2-1 Identification par diffractomètre à rayon X.....	42
2-2-2 Intercalation de la formamide.....	43
2-1-3 Cristallinité de l'halloysite contenue dans la DD3.....	45
2-3- Analyse par spectroscopie à infrarouge à transformé de Fourier.....	46
2-4 Observation par MEB.....	48
2-5 Mesure de la surface spécifique et de la masse volumique	49
2-6 Analyse granulométrique	49
2-7 Analyse thermique.....	51
2-7-1 Etude qualitative.....	51
2-7-2 Cinétique de transformation	53
3- Caractérisation de la dolomite.....	56
3-1 Analyse chimique quantitative	56
3-2 Analyse minéralogique	56
3-3 Analyse thermique	58
3-5 Observation par MEB.....	59
Bibliographie.....	60

CHAPITRE III : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA CORDIERITE, L'ANORTHITE ET LEURS PROCEDES D'ELABORATION

1- Introduction.....	62
2- Généralité sur la cordiérite et l'anorthite	63
2-1 La cordiérite.....	63
2-1-1 Historique et origine.....	63
2-1-2 Nomenclature.....	63
2-1-3 Structure cristalline de la cordiérite.....	64
2-1-3-1 Structure cristalline du béryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}$	64
2-1-3-2 Structure cristalline de la cordiérite naturelle.....	53
2-1-4 Diagrammes d'équilibres du système $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$	67
2-2 Anorthite.....	68
2-2-1 Structure cristalline de l'anorthite.....	69
2-2-2 Diagrammes d'équilibres du système $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$	69
3- Procédés d'élaboration de la cordiérite, de l'anorthite et des composés MCAS.....	71
3-1 Méthode classique	71
3-2 Méthodes Sol-Gel	73
3-3 Méthode de la vitrocéramique	75
3-4 Nouvelles méthodes	76
4- Le frittage des céramiques.....	77
4-1 Introduction.....	77
4-2 Définition.....	78
4-3 Le frittage des céramiques.....	78

4-3-1 Frittage en phase solide.....	79
4-3-2 Frittage avec phase liquide	80
4-3-3 Frittage par flux visqueux	81
4-4 Activation du frittage.....	81
Bibliographie.....	82

CHAPITRE IV : PROCÉDES D'ÉLABORATION, RESULTAS ET DISCUSSIONS

A- Première méthode

1- Introduction.....	85
2- Comportement thermique des mélanges kaolinite dolomite.....	86
2-1 Matériaux et procédure expérimentale	87
2-1-1 Analyse Dilatométrique.....	88
2-1-2 Analyses Thermiques Différentielles.....	90
2-1-2-1 Aspect qualitatif	90
2-1-2-2 Analyse quantitative des courbes ATD.....	95
2-1-3 Analyse par diffraction X	100
2-1-4 Etude du frittage et variation des dimensions.....	103
2-1-5 Microstructure et morphologie.....	107

B- Deuxième méthode

1- Introduction.....	108
2- Caractérisation de la poudre de départ	110
2-1 Effet du temps de broyage	110
2-2 Effet de la température de calcination	119
3- Etude du frittage	124
3-1 Etude du frittage de la composition 10D	127
3-1-1 Evolution en fonction de la température du frittage	127
3-2 Etude du frittage de la composition 14D	130
3-2-1 Evolution en fonction de la température du frittage	130
4- Etude de la microstructure	133
5- Propriétés thermique et mécaniques	135
5-1 Mesure du coefficient de dilatation thermique.....	135
5-2 Evolution des propriétés élastiques.....	136
5-2-1 Définition du module d'Young.....	136
5-2-2 Détermination du module d'Young par échographie ultrasonore.....	136
5-2-3 Evolutions des propriétés élastiques des céramiques à base de kaolin-dolomite.....	137
6- propriétés diélectriques.....	139
Bibliographie.....	140

CONCLUSION GENERALE.....	142
--------------------------	-----

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les céramiques de grande diffusion garde toujours les plus grandes parts du marché mondial des céramiques. Cette position est due à l'abondance des matières premières les constituants et au faible coût de leur production. Ce sont en majorité des céramiques silicatées, constituées de matières premières minérales, dont les argiles. Parmi tous les minéraux argileux, le kaolin reste l'un des plus fréquemment utilisé et souhaité pour la fabrication des céramiques de grande diffusion.

L'Algérie est un pays qui regorge de minéraux naturels à bon marché et qui ne sont pas utilisés jusqu'à maintenant à leur juste valeur, surtout dans le domaine de la céramique. Notre laboratoire et depuis quelques années s'est fixé comme objectif de valoriser ces matières premières en les identifiant par les différentes méthodes d'analyses contemporaines et de leur trouver des applications industrielles à grande ou petite échelle.

Les minéraux argileux et les carbonates de calcium et de magnésium ont été les premières matières premières objet de notre étude. Notre travail a pour objectif la préparation de céramiques à partir de mixture de kaolin et de dolomite, deux matières premières d'origine locales très abondantes. La première se trouve à Guelma dans les montagnes d'El Dbagh et la deuxième dans la région de Batna.

Cette étude s'intéresse aux mixtures kaolin-dolomite donnant des céramiques contenant essentiellement la cordiérite et l'anorthite comme phases majoritaires. Notre choix s'est basé sur ces deux matériaux à cause de leurs excellentes propriétés mécaniques et thermiques, qui permettent leurs applications en tant que support d'enfournement ou de support de catalyseurs.

Le manuscrit de thèse est organisé en quatre chapitres :

Dans un premier temps, les principales caractéristiques de la structure et de la microstructure des argiles sont présentées, afin d'aborder les mécanismes de transferts thermiques pertinents pour ces matériaux, polycristallins, inorganiques et non métalliques. Aussi une partie a été consacrée aux différentes techniques utilisées pour différencier entre la kaolinite et l'halloysite. (Chapitre 1).

Les techniques de caractérisations utilisées ainsi que les résultats obtenus sur nos matières premières : kaolin et dolomite, sont décrites dans le deuxième chapitre, une attention

particulière étant porté sur les processus de désydroxylation et de mullitisation (recristallisation) du kaolin.

Le troisième chapitre est une étude théorique comprenant trois parties, la première est consacrée à une présentation des principaux matériaux objet de notre étude à savoir la cordiérite et l'anorthite, leur structure et les diagrammes d'équilibres leurs correspondant. La deuxième partie est consacrée essentiellement à une synthèse bibliographique des différentes méthodes d'élaborations des matériaux cordiérite et/ou d'anorthite et les plus importants résultats obtenus. Le troisième chapitre s'intéresse à l'étude du phénomène de frittage et ses différents mécanismes.

Le dernier chapitre présente l'étude expérimentale avec les résultats et discussions. Il se divise en deux parties correspondant chacune d'elle à un mode opératoire de préparation propre. Le premier est consacré à la préparation des céramiques suivant une procédure classique : mélange/broyage des minéraux dans un milieu humide, séchage et mise en forme par pressage hydrostatique et frittage. Le deuxième mode opératoire se résume à une précalcination de la mixture à différentes températures entre 1000-1300°C, à un broyage énergétique, séchage, mise en forme par pressage hydrostatique et frittage. Enfin, nous donnerons un bref aperçu sur quelques propriétés thermiques, mécaniques et diélectriques d'échantillons préparés suivant la deuxième méthode.

CHAPITRE I

LES ARGILES ET LEURS IDENTIFICATIONS

1- INTRODUCTION

Le terme **ARGILE** trouve son origine dans le mot grec **ARGILOS** dérivé de **ARGOS** qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : **ARGILLA**. Cette nomination par les anciens est semblable à celle due à la couleur du matériau utilisé en céramique.

Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme 'argile'. Le mot 'argile' englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains ($< 2\mu\text{m}$) [1] et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Pour les céramistes " *l'argile est un constituant des terres grasses et molles en présence d'eau et qui contiennent des particules fines dont la taille est inférieure à $2\mu\text{m}$* ". La taille des particules d'argile résulte des mécanismes de désintégration physique ou mécanique des roches, et des transformations chimiques.

L'argile, matériau qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des minéraux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont les phases associées [2].

La classification et la nomenclature des minéraux argileux restent délicates car les espèces microcristallines qui les constituent sont sujettes à des variations de composition dues aux nombreuses possibilités de substitution [3]. A cela s'ajoutent deux autres contraintes : l'une, d'ordre structural, concerne les feuillets et leur mode d'association, l'autre, d'ordre technique, provient de la difficulté de séparer les cristallites des corps étrangers non cristallisés auxquels ils sont associés à l'état naturel. En conséquence, la nomenclature et la classification des minéraux argileux a connu une évolution au cours du temps.

La classification adoptée par le comité de nomenclature de *l'Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA)* s'appuie sur les grandes données structurales. Ainsi, sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles :

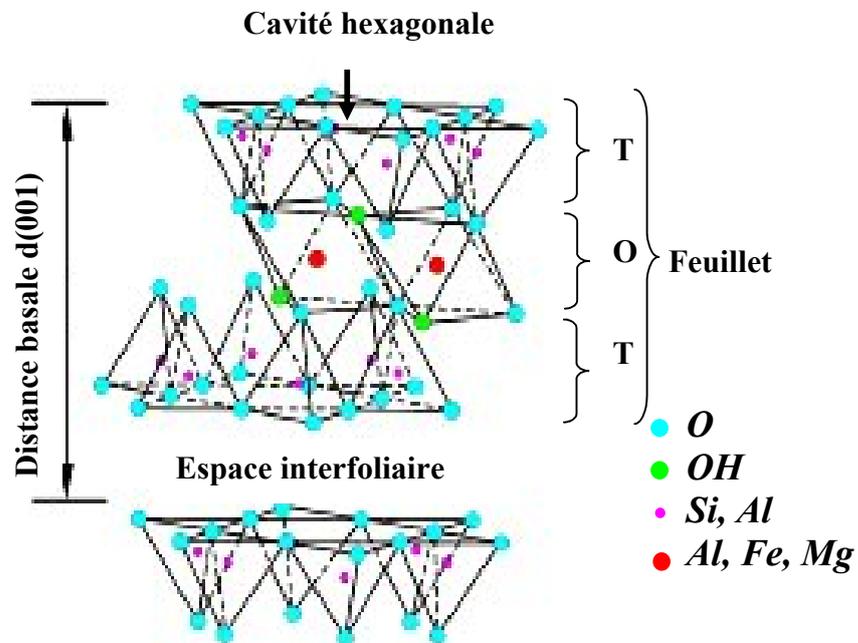
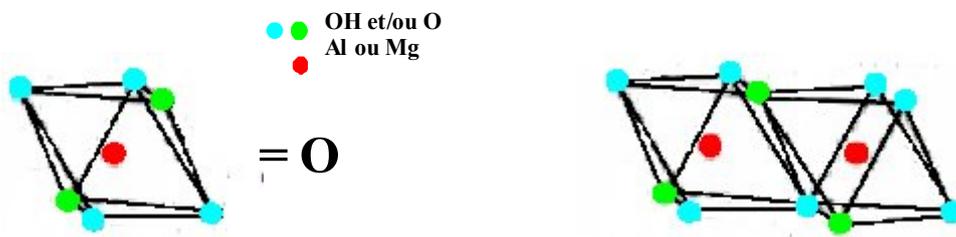
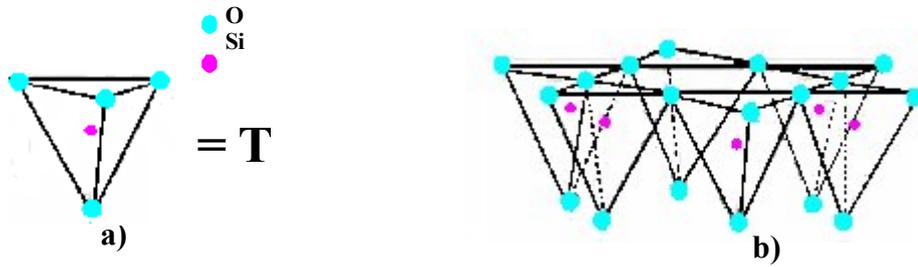
- Phyllosilicates définis par leur distance basale,
- Minéraux interstratifiés,
- Minéraux à pseudo feuillets et faciès fibreux.

2- NOMENCLATURE ET CLASSIFICATION

Les minéraux argileux sont structurellement constitués par un agencement de couche de tétraèdres siliciques $[\text{SiO}_4]^{4-}$ notées (**T**) *figure I-1* et de couche d'octaèdres aluminiques $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ et/ou magnésiens notées (**O**) *figure I-2* reliées en par mis en commun d'oxygènes O^{2-} et de groupements de **OH**.

La *figure I-3* explicite la terminologie utilisée pour définir la structure des argiles. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- Les **plans** : sont constitués par les atomes ;
- Les **couches** : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couche de tétraèdre ou des couche d'octaèdre ;
- Les **feuillet**s correspondent à des combinaisons de couches ;
- L'**espace interfoliaire** : c'est le vide séparant deux feuillets de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés) ;
- Le **crystal** résulte de l'empilement de plusieurs couches.



2-1 Les minéraux phylliteux ou les phyllosilicate

Ce sont des silicates à structures en feuillets dans lesquelles les couches tétraédriques (**T**) sont liées aux couches octaédriques (**O**) par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyles communs. La cohésion est très grande dans le plan du feuillet, mais beaucoup plus faible latéralement, ce qui confère à ces minéraux des propriétés plastiques (kaolinite), ou des clivage particulièrement nets (mica).

On classe les minéraux de ce type de structure en sous groupes, d'après le nombre d'association de ces couches donc l'épaisseur de leur unité structurale et la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales. On distingue ainsi les sous groupes du type **1:1**(kaolin), du type **2:1** (mica) et du type **2:1:1** (chlorite) dont les distances basales mesurent respectivement **7**, **10** et **14Å**. Chacun de ces sous-groupes structuraux se divise à son tour en espèces chimiques selon la nature des diverses couches de polyèdres qui constituent le feuillet élémentaire, les substitutions de polyèdre dans les couches et la nature des ions assurant s'il y a lieu la neutralité électrique de l'ensemble. Les espèces chimiques peuvent comprendre plusieurs variétés caractérisées par des différences secondaires de structure en ce qui concerne la liaison des feuillets entre eux (*Tableau I-1 et I-2*) [5].

Type de Feuille	Nature du minéral	Formule générale	Caractère de la couche octaédrique	Substitution en couche octaédrique	Substitution en couche tétraédrique	Équidistance entre les couches
1/1	Kaolinite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Sans	Sans	Stable
	Halloysite	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Di	Sans	Sans	Variable
	Dombassite	$\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{Al}_{2-x/3}\text{O}_5(\text{OH})_4$	Di	Avec	Sans	Stable
	Antigorite	$\text{Si}_2(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_5(\text{OH})_4$	Tri	Sans	--	Stable
	Berthiérite	$\text{Si}_{2-x}(\text{R}^{2+}_x)(\text{R}^{2+}_x\text{R}^{2+}_{3-x})\text{O}_5(\text{OH})_4$	Tri	Avec	--	Stable
2/1	Pyrophyllite	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Di	Sans	Sans	Stable
	Montmorillonite	$\text{Si}_4(\text{Al}_{2-x}\text{R}^{2+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Di	Sans	Avec	Variable
	Beidellite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Di	Avec	Sans	Variable
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{2-y/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_{x-y}$	Di	Avec	Avec	Variable
	Illite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$	Di	Avec	--	Stable
	Talc	$\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	Tri	Sans	--	Stable
	Stévensite	$\text{Si}_4(\text{Mg}_{3-x}\text{R}^{2+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Tri	Sans	Avec	Variable
	Saponite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$	Tri	Avec	--	Variable
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_y\text{R}^{2+}_{3-y})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_{x-y}$	Tri	Avec	Avec	Variable
	Ledikite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$	Tri	Avec	--	Stable
2/1/1	Chlorites vraies	$\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x(\text{R}^{2+}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{R}^{2+}_x\text{R}^{2+}_{3-x})(\text{OH})_6$	Tri			Stable

Tableau I-1 : Classification des phyllosilicates selon la séquence d'empilement [5]. *CE : cation échangeable

Type de feuillet	Charge du feuillet et nom du sous-groupe	Nombre n de cations en couche octaédrique
Minéraux à 3 plans anioniques ou phyllites 1/1 ou phyllites à 7 Å	z = 0	kaolinite : n = 4 : dioctaédrique
		serpentine : n = 6 trioctaédrique
Minéraux à 4 plans anioniques ou phyllites 2/1 ou phyllites à 10 Å	z = 0	pyrophyllite : n = 4 : dioctaédrique
		talc : n = 6 trioctaédrique
	0,25 < z < 0,6	smectites : n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
	0,25 < z < 0,6	vermiculites : n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
	Z = 1	micas : n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique
Z = 2	micas durs : n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique	
Minéraux à 6 plans anioniques ou phyllites 2/1/1 ou phyllites à 14 Å	Z variable	chlorites : n = 4 dioctaédrique / n = 6 trioctaédrique

Tableau I-2 : Classification des phyllosilicates selon la charge z du feuillet [6].

2-1-1 Les minéraux type 1:1 : Le feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Les cristallites des minéraux de type **1:1** ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygènes d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements d'hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement (*figure I-4*) [7]. Cet assemblage peut se faire pour différentes positions des deux plans, ce qui entraîne des déplacements relatifs des feuillets et détermine le système cristallin du minéral.

Dans les couche tétraédriques, l'ion Si^{4+} peut être substitué par un autre ion de même taille, comme Al^{3+} . Les vides octaédriques peuvent eux aussi recevoir des ions tel que Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} . Quant tous ces derniers sites sont occupés par des ion divalent (Mg^{2+} , Fe^{2+}) on dit que le minéral est **dioctaédrique**. Par contre si 2/3 de ces sites sont occupés par des ions trivalent on dit du minéral qu'il est **trioctaédrique**.

Les minéraux à couche **dioctaédrique** constituent la famille de la kaolinite qui est l'élément fondamentale de la plus part des argiles et kaolin employé en céramique fine et pour les produit réfractaire. On subdivise la famille kaolinite en minéraux **hydraté** et **non hydraté**.

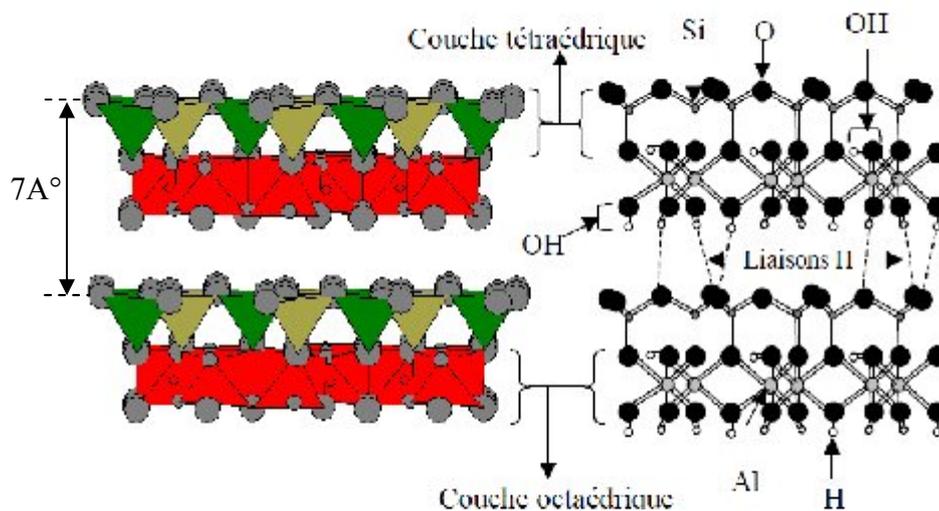


Figure I-4 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 1:1. [7]

2-1-1-a Minéraux à couche dioctaédrique non hydraté : Dans ces minéraux l'empilage des feuillets se fait sans possibilité d'intercalation de molécule d'eau, de molécule organique ou d'ion minéraux. Les minéraux de type kaolin dioctaédrique non hydraté comprennent quatre variété cristallographiques : la kaolinite, la nacrite, la dickite et le métahalloysite. Ils diffèrent par la disposition réciproque de leurs différents feuillets.

2-1-1-b Minéraux à couche dioctaédrique hydraté : Ces minéraux ont leurs feuillets séparés par une couche de molécules d'eau ou peuvent prendre place des ions minéraux ou des molécules organiques. Le minérale type est l'halloysite (ou endellite) de formule $(OH)_3Al_2(OH)Si_2O_5 \cdot 2H_2O$. La présence de molécules d'eau entre feuillets entraîne un écart réticulaire total de 10.1\AA et une certaine indépendance des feuillets qui permet leur enroulement en tubes [8].

2-1-2 Les minéraux type 2:1 : Ce type de minéraux résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placé entre deux couches tétraédriques (famille des micas) (figure I-5). Les minéraux présentant cette structure sont très nombreux, car les substitutions sont fréquentes aussi bien dans la couche tétraédrique que dans la couche octaédrique, ce qui entraîne la présence de différents cations nécessaires à la neutralisation électrique. La nature de ces cations et leur liaison plus ou moins intime avec le feuillet qu'ils relient, multiplient les espèces chimiques et modifient les propriétés physico-chimiques des minéraux. On distingue, en outre, des espèces non hydratées en ce sens qu'il ne contiennent pas d'eau zéolithique dans leur structure ou intercalée entre leur feuillets, dont le départ donnerait lieu à un phénomène réversible (mica, pyrophyllite, talc, phlogopite), des espèces partiellement hydratées (glauconie, illite) et des espèces hydratées (montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, vermiculite).

2-1-3 les minéraux type 2:1:1 : Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques (famille des chlorites). La charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium (figure I-6).

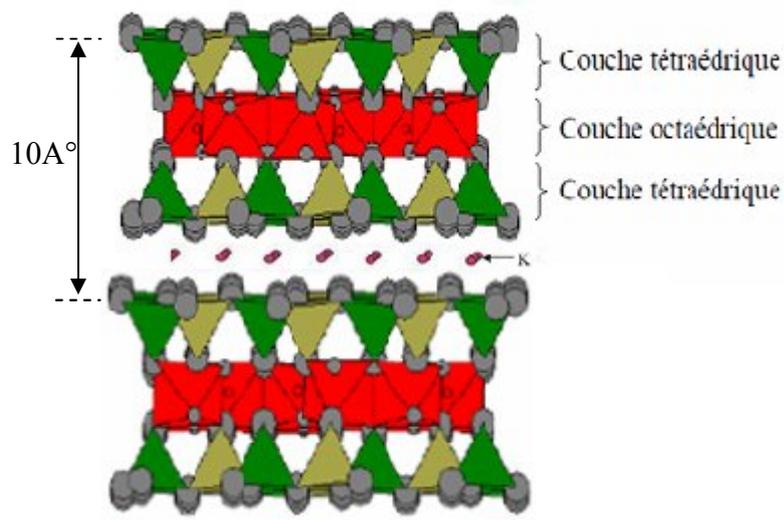


Figure I-5 : Représentation schématique des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type 2 : 1.

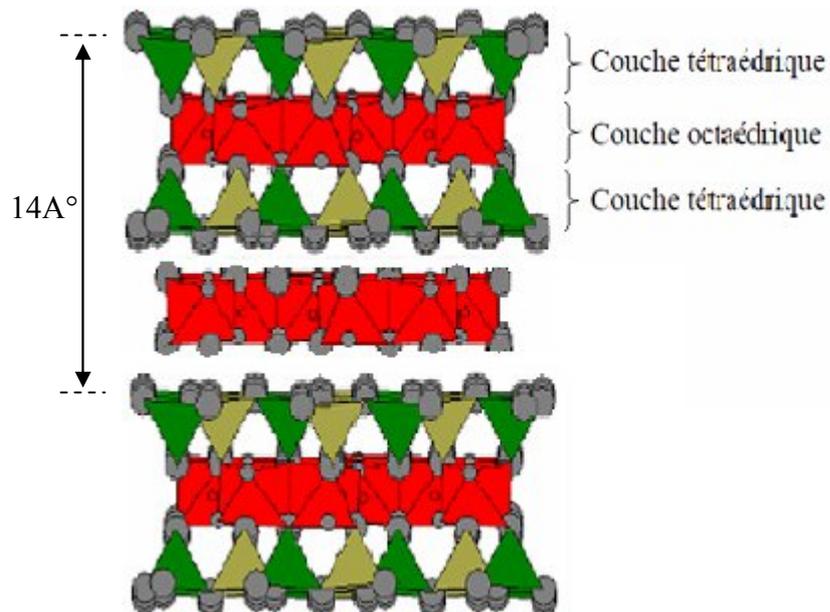


Figure I-6 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdre alumineux d'un minéral de type 2 : 1 : 1.

2-2 Les minéraux à pseudo-feuillet

Les argiles fibreuses se caractérisent par des feuillets argileux discontinus (*figure I-7*). Elles présentent une structure de base en ruban de type **2:1**, proche du talc en composition mais avec une structure en chaînes comme dans les pyroxènes ou les amphiboles. Les tétraèdres sont reliés entre les chaînes. L'oxygène apical pointe alternativement vers le haut ou le bas dans les rubans adjacents. Les feuillets tétraédriques sont continus, les feuillets octaédriques discontinus. Il y a de larges espaces entre les chaînes qui sont remplis d'eau, liée ou non (eau zéolitique) et de cation échangeables. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres. Suivant la longueur du ruban, on distingue deux familles parmi ces minéraux fibreux : Les sépiolite qui correspondent à un ruban à 8 octaèdres et qui comporte essentiellement le **Mg** comme cation échangeable, rarement le **Na** et Les palygorskites, constituées d'un ruban à 5 octaèdres (ou attapulgite) et plus riche en Al que la sépiolite.

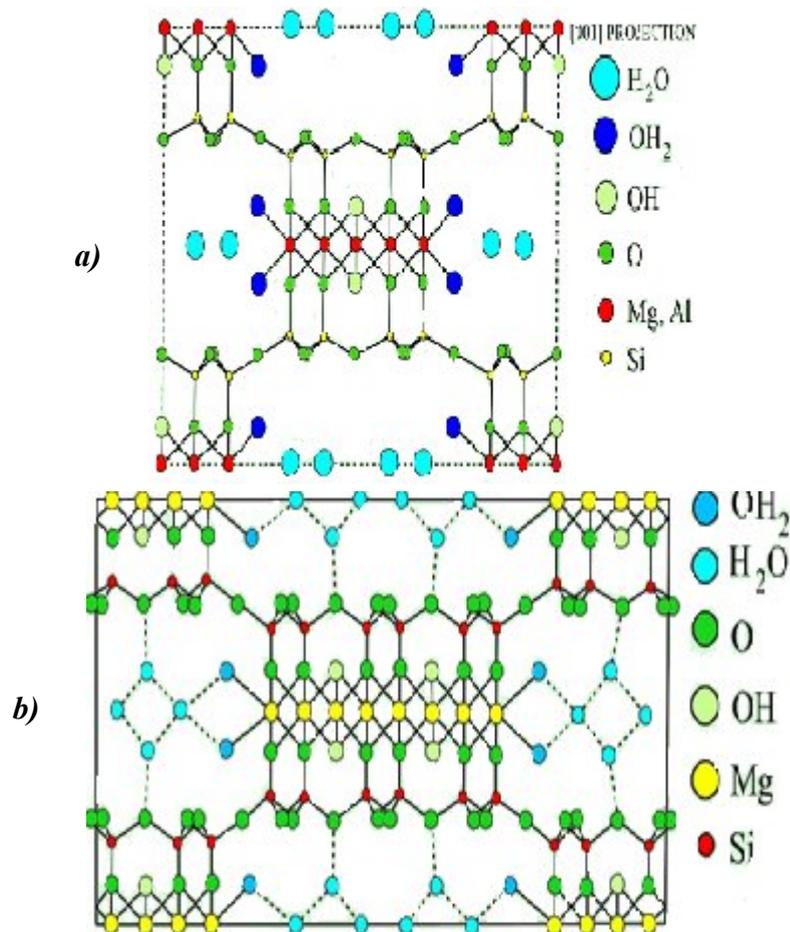


Figure I-7 : Structure des minéraux à pseudo-feuillets et à faciès fibreux :
 (a) Palygorskite ou attapulgite ; (b) Sépiolite

2-3 Les minéraux à structure complexe interstratifiée

Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux ou plus types de feuillet. Il ne s'agit pas d'un simple mélange physique des différents composés mais d'un minéral à part entière. L'interstratification est due :

- aux liaisons fortes dans les feuillets individuelles mais faibles entre les feuillets ;
- à la configuration proche de tous les feuillets avec l'oxygène pointant vers l'extérieur.

Il s'agit de minéraux fréquents en milieu naturel, souvent négligés car difficiles à détecter et à quantifier par DRX.

Les critères de classification sont fonction du type de couches impliquées ; du pourcentage de chaque couche et de la séquence verticale d'empilement (régulier ou non). La *figure I-8* donne quelques exemples d'empilement.

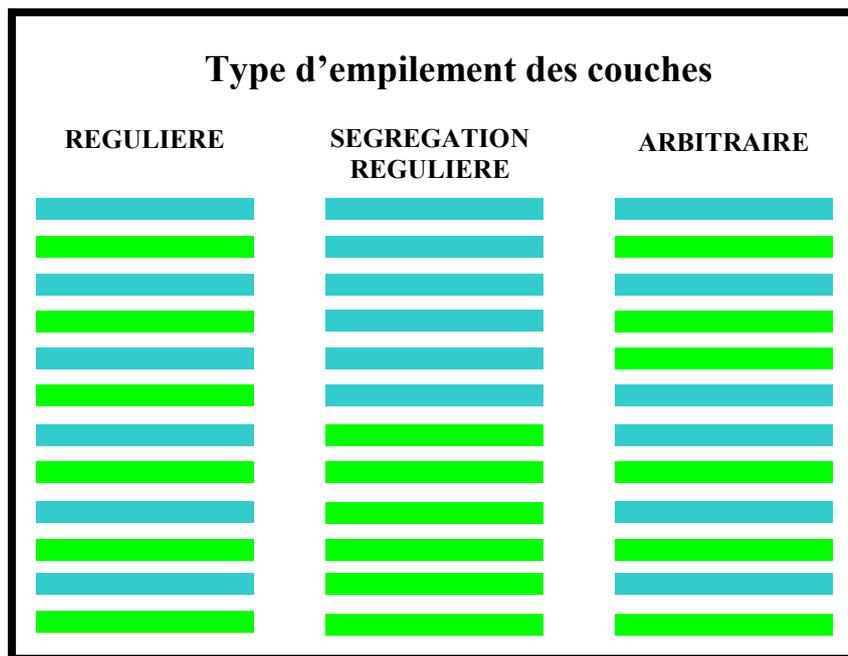


Figure I-8 : Structure des minéraux interstratifiées

1- LA KAOLINITE

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "KAOLING", nom d'une colline située à proximité de Yaochao-Fu dans la province de Kiangsi, où cette matière blanche et plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ.

Dans l'industrie, les argiles constituées en majorité de kaolinite sont appelées argiles kaoliniques, le terme "kaolin" étant réservé au produit issu de la purification de ces argiles, et dans lesquels la proportion de kaolinite dépasse 80% en masse.

La kaolinite est un phyllosilicate de type 1 : 1 dioctaédrique qui est constitué d'un empilement régulier de feuillets composés d'une couche tétraédrique siliceuse en alternance avec une couche octaédrique alumineuse. On la trouve soit sous forme hydraté ou non.

La kaolinite dioctaédrique non hydraté a une distances basale qui varie de 7,1 à 7,4 Å et sa formule structurale est $2[Si_2O_5Al_2(OH)_4]$. Chaque tétraèdre SiO_4 de la couche tétraédrique est relié aux tétraèdres voisins par trois de ses sommets, le quatrième sommet étant lié à la couche octaédrique sous-jacente. Cette dernière est formée par la superposition de deux plans anioniques qui délimitent trois types de sites octaédriques non équivalents, désignés A, B et C, qui sont disposés suivant une géométrie hexagonale. L'un de ces sites reste vacant afin d'assurer la neutralité électrique du feuillet.

La position des sites vacants permet de différencier la kaolinite des autres minéraux appartenant à cette même famille. Ainsi, une kaolinite idéale est caractérisée par un empilement de feuillets où tous les sites B sont libres alors que, par exemple, la dickite est constituée par une alternance de feuillets inoccupés de type B et de type C. En tous les kaolins comprennent quatre variété cristallographiques : la kaolinite idéal, la nacrite, la dickite et le métahalloysite.

<i>Kaolinite</i>		<i>Dickite</i>		<i>Nacrite</i>	
<i>Triclinique</i>		<i>Moniclinique</i>		<i>Moniclinique</i>	
$\alpha=91^{\circ}8'$	$a=5.16A^{\circ}$	$\alpha=96^{\circ}50'$	$a=5.15 A^{\circ}$	$\alpha=90^{\circ}20'$	$a=5.15 A^{\circ}$
$\beta=104^{\circ}5'$	$b=8.94 A^{\circ}$		$b=8.96 A^{\circ}$		$b=8.96 A^{\circ}$
$\gamma=90^{\circ}$	$c=7.38 A^{\circ}$		$c=14.45 A^{\circ}$		$c=43 A^{\circ}$

Le minérale de forme hydratée type est l'halloysite (ou endellite) et il n'existe pas de variétés cristallographiques pour cette dernière.

2- L'HALLOYSITE

L'halloysite ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$) était pour la première fois décrite par **Berthier** (1826) comme étant une argile minéral dioctahedral de type 1 :1 de la famille des kaolinites. Le nom vient du baron belge et géologue Omalius d'Halloy (1707-1789), qui le trouve dans les dépôts de zincifère de Angler, en Belgique. Elle provient généralement de la transformation ou de l'altération de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre, on dit alors qu'ils sont de nature hydrothermal [9,10]. Aussi ils peuvent être de nature sédimentaire résultat du dépôt des kaolinites primaires dans des fosses de sable [9].

La structure et la composition chimique de l'halloysite est similaire à celle de la kaolinite, dickite ou nacrite cependant les feuillets les constituant sont séparées par une couche de molécule d'eau [11,12] si bien que l'équidistance 001 est 10.1\AA . La présence de molécules d'eau entre feuillets entraîne une certaine indépendance des feuillets qui permet leur enroulement en tubes. On explique cet enroulement par le fait que les feuillets seraient soumis à des tensions, la couche octaédrique ayant un réseau légèrement inférieur à celui de la couche tétraédrique [8]. Les quatre caractéristiques de la maille suivant a et b sont analogues. Il n'y a pas de variétés cristallographiques dans cette famille.

D'après Bates, les molécules d'eau seraient situées dans les tubes allongés dont le diamètre varie de 0.04 à 0.19μ . Du fait de la faible liaison de la couche d'eau, l'halloysite- (10\AA) peu facilement et irréversiblement se déshydraté en donnant l'halloysite- (7\AA) dite métahalloysite [13] vers 100°C , parfois même à la longue à l'atmosphère du laboratoire. Il est très difficile si non impossible de faire le transport de l'halloysite- (10\AA) sans altérer son état d'hydratation. Toute fois, d'après G. W. Brindley, la transformation n'est totale que vers 400°C .

Les diagrammes de rayons X de l'halloysite sont beaucoup plus simple que ceux des kaolinites puisqu'il n'existe pas de série hkl mais seulement (001) (hk0). D'autres parts, comme dans la métahalloysite, toutes ces raies sont fortement dissymétriques et élargies. Enfin il est très facile de distinguer la raie 10\AA , puisque par déshydratation à basse température l'équidistance tombe à environ 7.4\AA .

3- CARACTERISATION ET IDENTIFICATION DES KAOLINS

Les kaolins sont caractérisés grâce à plusieurs techniques, comprenant la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse thermique différentielle et gravimétrique (ATD/ATG), la spectroscopie infrarouge ou spectroscopie Raman. La microscopie électronique à balayage ou à transmission (MEB et TEM) est aussi utilisée pour observer la morphologie et la structure cristalline de l'argile [14,15]. Ces différentes techniques d'analyses permettent de différencier la kaolinite des autres minéraux appartenant à cette même famille. Cependant, la distinction entre l'halloysite-7A° (métahalloysite) et la kaolinite désordonnée reste très difficile à déterminer, spécialement s'ils se trouvent dans la même argile.

3-1 Diffraction des rayons X :

Cette technique permet d'identifier les phases cristallines présentes dans l'argile et de déterminer les paramètres de maille associés. Ces applications sont possibles grâce à l'interférence des rayons X avec la matière [16].

Les diagrammes de rayons X sont aussi utilisés pour déterminer le degré de cristallinité et caractériser ainsi l'état d'ordre et/ou de désordre de ces phases. La transformation des raies intenses et fines en raies diffuses est une caractéristique de l'augmentation du désordre dans la kaolinite comme l'illustre la *figure I. 9(a)*. De nombreuses relations empiriques ont été établies pour estimer ce désordre cristallin. Elles utilisent l'intensité, la hauteur et la forme des pics de diffraction des bandes (hk0) dans le cas de la kaolinite. L'indice de cristallinité le plus utilisé pour les kaolinites et métahalloysite est celui de Hinckley [17], car il est sensible à l'ensemble des défauts présents dans le plan (a,b).

La forme et la position des pics (00l) des spectres de diffraction de la kaolinite peuvent aussi être utilisés pour estimer le nombre de défauts d'empilement selon l'axe c. Ces réflexions sont sensibles à l'épaisseur des domaines cohérents dans la direction [001]. Non seulement la largeur mais aussi la position des pics (00l), notamment (001) et (002), dépendent de la loi de distribution du nombre de feuillets. La position de la raie (001) est d'autant plus décalée vers les petits angles que le nombre de défauts structuraux présent au sein du minéral est grand.

La distance basale de la raie (001) de la kaolinite (0,715nm) augmente donc avec le nombre de défauts d'empilement. L'effet de ce désordre sur les réflexions (001) et (002) est illustré par la *figure I-9 (b)*. Les raies deviennent moins fines lorsque le désordre augmente.

Il est donc possible d'utiliser le critère de la largeur des raies pour estimer le degré de cristallinité des kaolinites dès lors que les pics concernés sont suffisamment isolés sur les diffractogrammes. Les largeurs à mi-hauteur des raies (001) et (002) de la kaolinite sont utilisées pour calculer le nombre de feuillets par domaine cohérent à l'aide de l'équation de Scherrer [18]:

$$L = \frac{K\lambda}{d_{001} \times \beta \cos\theta} \quad (I-1)$$

Dans cette relation, β est la largeur à mi-hauteur du pic après déduction de la contribution de l'appareillage, θ représente l'angle de diffraction, d_{001} est la distance interfeuillets qui vaut 7,15 Å pour la kaolinite, λ désigne la longueur d'onde du faisceau incident et $K = 0,91$. Le nombre moyen de feuillets par domaine cohérent pour une kaolinite bien cristallisée est d'environ 75.

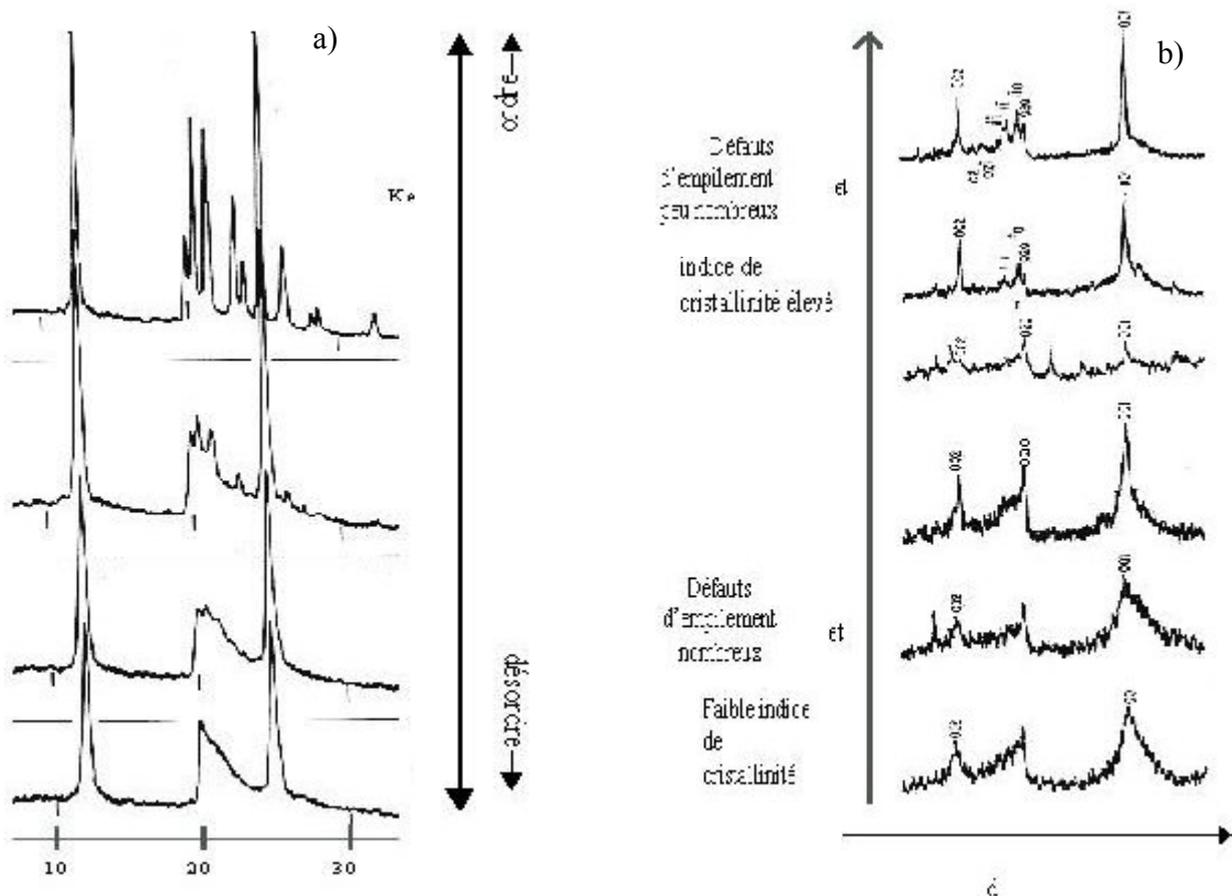


Figure I. 9 : Diagrammes de diffraction de différents kaolins montrant : (a) l'évolution de la cristallinité de la kaolinite [16]. (b) l'influence des défauts d'empilement sur la forme des réflexions (001) et (002).

L'identification de l'halloysite-10A° par la diffraction des rayons X est très franche dans le sens où elle donne un pic de réflexion très intense à 10.1 A°, représentant la somme de l'épaisseur des couches 1:1 (7.1A°) et de la monocouche d'eau à (3A°). L'halloysite saturé en Na^+ , Mg^+ , Ca^+ ou K^+ présente le même espace réticulaire. L'halloysite-10A° peut se transformer rapidement en halloysite-7A° sous des conditions ambiantes (d'humidité et température) ou par un chauffage modéré à 40°C [19]. La déshydratation de l'halloysite-10A° peut se faire durant l'analyse par diffraction des rayons X mais on peut y remédier en utilisant un support en céramique saturé d'eau [10].

D'habitude l'halloysite-7A° montre des pics de diffraction de faible intensité et/ou large, correspondant au plan réticulaire de 7.2-7.6A° qui est due à la morphologie tubulaire, au haut degré de désordre, à la petitesse des cristaux et à l'interstratification des couches à états hydratés variés [20]. Un préchauffage à 100-350°C réduit l'élargissement des pics de réflexions des principaux plans et diminue l'équidistance à ~ 7.2A°, mais ne dépasse jamais moins de 7.14 A° qui est caractéristique des kaolinites [21]. La *figure I-10* montre les spectres de diffraction de trois échantillons références d'halloysite-7A° et 10A° [10].

L'identification de l'halloysite-7A° (métahalloysite) est très ambiguë par DRX car son spectre de diffraction est identique à celui de la kaolinite désordonnée (voir *figure I-11*) [20]. En pratique il est difficile de distinguer dans une mixture, l'halloysite-7A° de la kaolinite en utilisant les spectres de diffraction des rayons X. Brindeley et al [22,23] suggéraient que le rapport de l'intensité du pic 7A° à celles des pics des bandes 02,11 près de 4.4A° indique la présence de l'halloysite ou non. L'halloysite est suspectée de présence si le rapport entre les intensités ≤ 2 . Cependant cette méthode est limitée du fait que ce rapport varie d'une espèce (ou d'un échantillon) à une autre.

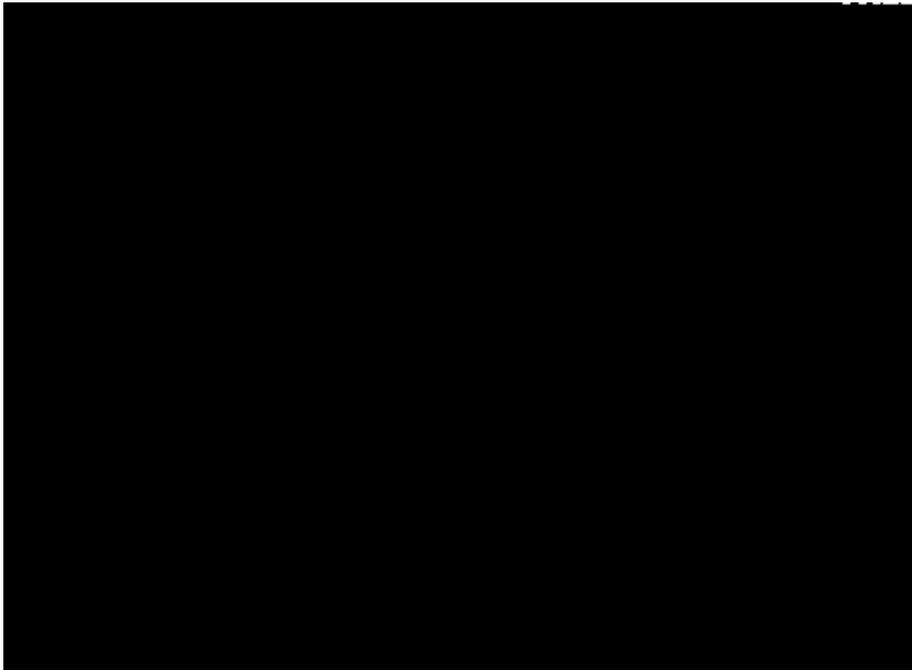


Figure I-10 : Spectre de diffraction de trois halloysite de référence de la New Zealand [10] : (a) Opotiki ; Te Puki ; Matauri bay. § et * correspondent respectivement au quartz et feldspaths.

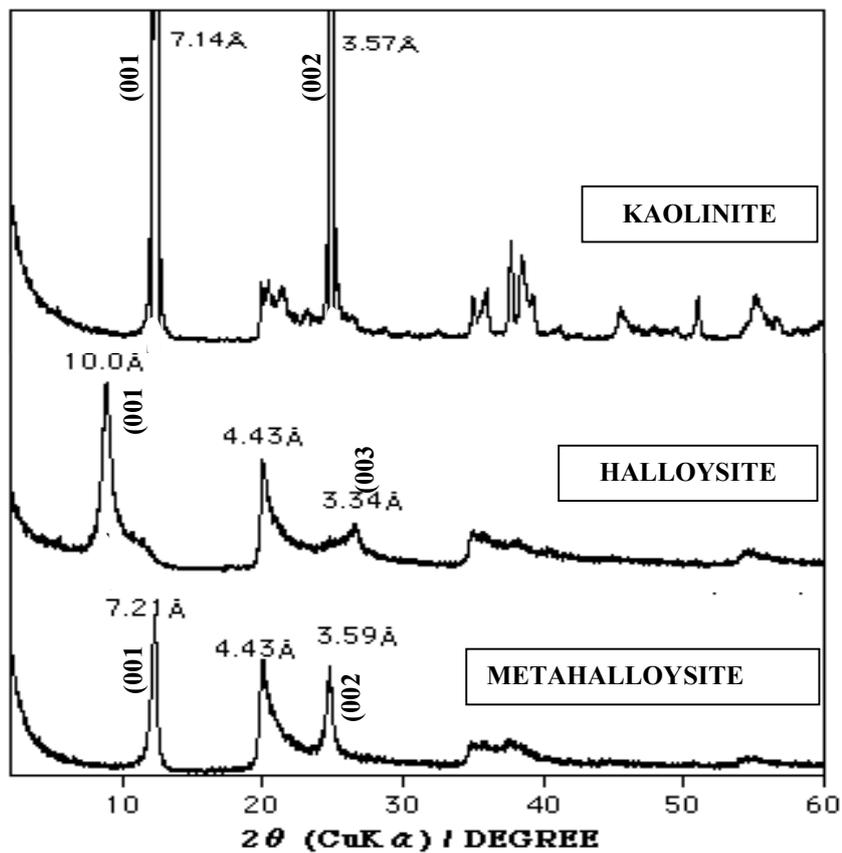


Figure I-11 : Diagrammes de diffraction de la kaolinite, l'halloysite et la métahalloysite [20].

3-2 L'analyse thermique différentielle

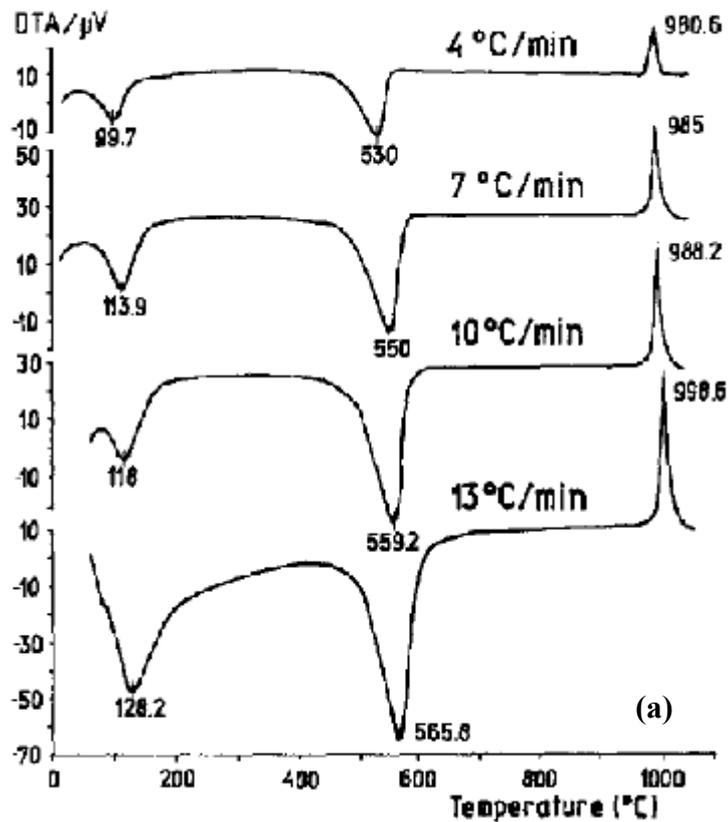
La courbe de l'analyse thermique différentielle (*figure I-12 (a)*) d'une kaolinite est caractérisé par trois événements thermiques : (1) un pic endothermique entre 50 et 150°C, correspondant à la perte d'eau adsorbé (eau de surface et/ou d'interfeuillet) ; (2) un second pic endothermique dans l'intervalle 450-650°C due à la deshydroxylation structurale, et (3) un troisième pic exothermique entre 850 et 1000°C attribué à la formation de nouvelles phases (spinelite ou mullite).

Les résultats obtenus par l'analyse thermique différentielle des kaolins ont aussi permis de différencier entre l'halloysite et la kaolinite. Le premier pic endothermique de la courbe ATD correspondrait dans le cas de la kaolinite à l'eau de l'humidité alors que celui de l'halloysite plus intense est dû à l'eau de surface en plus de l'eau d'interfeuillet. Aussi le principal pic endothermique de la courbe ATD apparaît beaucoup plus tôt pour l'halloysite que pour la kaolinite et paraît plus asymétrique [12]. L'asymétrie est due au départ des hydroxyles faiblement liés à la structure dans l'halloysite. Chukrov et al [23] établissent que ces particules d'hydroxyles dérivent des molécules d'eau résiduelle existant entre les couches de la structure.

L'analyse thermique différentielle a été aussi utile pour estimer la quantité d'halloysite relative à la kaolinite dans une mixture, par la mesure du rapport d'intensité (ou d'air) entre les pics de deshydroxylation respective [25,26]. La différenciation de l'halloysite de la kaolinite par cette méthode reste cependant, sujette à certaine incertitude. Cela parce que la forme, la position et l'air du pic de deshydroxylation est affecté par plusieurs paramètres comme, la distribution de la taille des particules, la cristallinité, type de substitution isomorphique, traitement mécanique et impuretés (comme l'allophane ou minéral de type 2 :1) [27-31].

Les kaolinites naturelles peuvent être constituées de plus ou moins de défaut d'empilement et de défaut de surface. L'étude approfondie de la courbe obtenue en analyse thermo-différentielle permet de caractériser les irrégularités de la surface de la plaquette de la kaolinite. En effet les défauts de surfaces peuvent s'estimer en évaluant la symétrie du pic endothermique de la deshydroxylation de la kaolinite. La symétrie du pic traduit une difficulté de diffusion des molécules d'eau et, inversement, une asymétrie traduit une facilité de diffusion des molécules d'eau formées durant la deshydroxylation.

On définit ainsi le slop ration [32] qui est le rapport des pentes maximales de la branche descendante à la branche ascendante de ce pic (*figure I-12 (b)*). Les kaolins présentant beaucoup de défaut de surface ont un slop ratio de 2. Par contre les kaolins n'ayant pratiquement pas de défaut de surface, ont un pic de deshydroxylation symétrique et donc un slop ration de 1 [32]. Ce rapport croit avec le nombre de défauts dans la kaolinite.



$$SR = \frac{a}{b} = \frac{tg\alpha}{tg\beta}$$

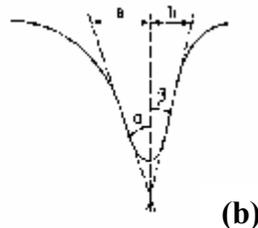


Figure I-12 : (a) Courbe d'analyse thermique différentielle de la kaolinite à différentes vitesses de chauffes [31], (b) slop ration sur le pic endothermique de la deshydroxylation [32]

3-3 Spectroscopie infrarouge

L'analyse par spectroscopie infrarouge de l'halloysite présente des bandes d'absorption à des fréquences similaires aux bandes d'absorption des kaolinites (*figure I-13*) [33], il est ainsi très difficile de faire une estimation quantitative des deux minéraux. Cependant la principale différence entre les spectres des deux type de minéraux est que les bandes d'absorption de l'halloysite sont plus diffuses que ceux de la kaolinite et que le rapport des intensités entre les différentes bandes est aussi différent [34,35]. L'halloysite présente deux bandes de liaison Al_2OH à 3695 et 3620 cm^{-1} , tandis que les kaolinites présentent trois à quatre bandes d'absorption [35-37].

La première bande ν_1 à 3620 cm^{-1} correspond aux groupements OH localisés au plan commun de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique, pointant vers la cavité hexagonale. La bande d'élongation $\nu_2 = 3693$ cm^{-1} appartient au groupement de OH liés aux octaèdres aluminiques et formant des liaisons hydrogènes avec les oxygènes de la couche tétraédrique sous-jacente. Généralement l'halloysite montre une bande singulière de liaison Al_2OH à 920 cm^{-1} alors que dans la kaolinite cette bande s'écarte à la valeur 938 cm^{-1} [38,39]. L'halloysite présente aussi deux faibles bandes à 3598 et 3550 cm^{-1} attribué respectivement à l'eau intercalé et aux groupes de surface OH et H - lié à l'eau interne [40-42].

A partir du spectre infrarouge du kaolin on peut aussi estimer la cristallinité [43]. En opérant un agrandissement sur la zone des groupements hydroxyles *figure I-3 (a)*, on peut distinguer un doublet à 3669 et 3652 cm^{-1} , signe que la kaolinite de référence SVP7 est une kaolinite ordonnée [44]. La maille élémentaire de la kaolinite comporte quatre hydroxyles. Les vibrations de valence de ces groupes se traduisent par la présence de quatre bandes d'absorptions centrées sur les fréquences 3695, 3669, 3652 cm^{-1} (OH externes) et 3619 cm^{-1} (OH interne).

Lorsque le désordre de la kaolinite augmente, on assiste à la disparition progressive de la bande de vibration de valence à 3669 cm^{-1} . Cette disparition est précédée d'une inversion des intensités 3669, 3652 cm^{-1} . Les rapports P_0 et P_2 des intensités des bandes de vibration de valence 3619 et 3695 cm^{-1} d'une part et 3652 et 3669 cm^{-1} d'autre part, permettent de mesurer la cristallinité de la kaolinite [43]. Des indices P_0 supérieurs à 1 et P_2 inférieur à 1 sont synonyme d'une kaolinite bien cristallisée [45-46].

$$P_a = \frac{\frac{I(3619)}{I_0}}{\frac{I(3695)}{I_0}} \quad (I-2)$$

$$P_b = \frac{\frac{I(3669)}{I_0}}{\frac{I(3652)}{I_0}} \quad (I-3)$$

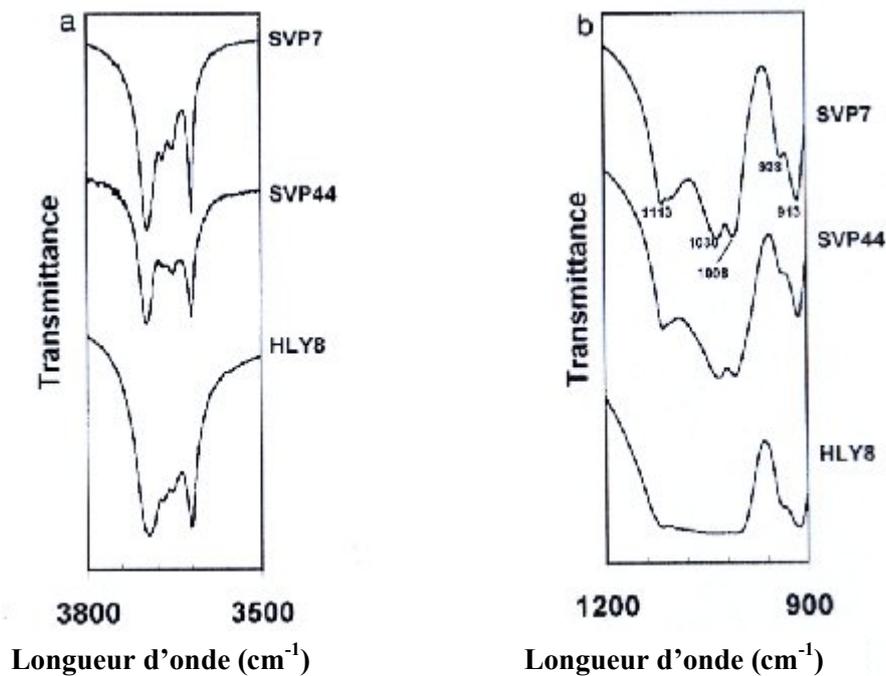
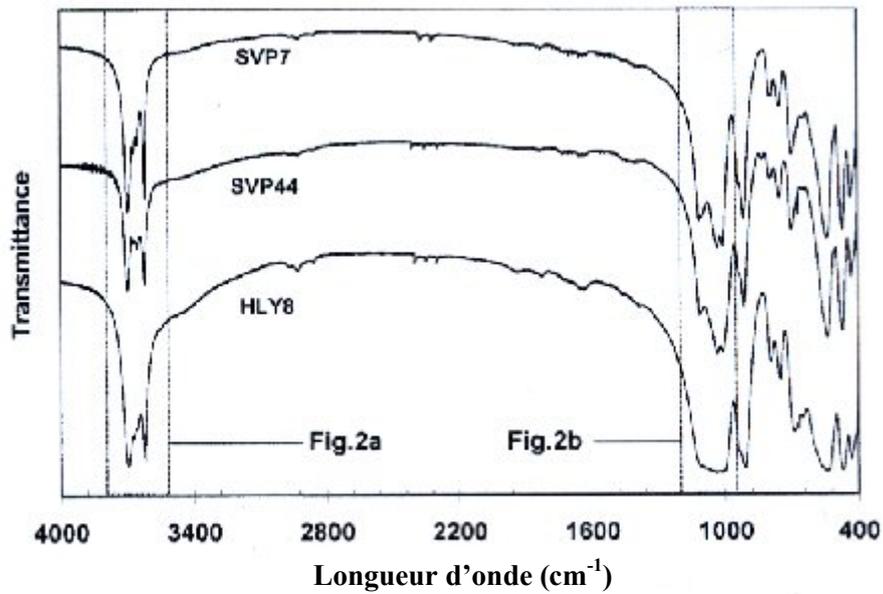


Figure I-13 : Spectre IR-TF d'une kaolinite ordonné (SVP7), kaolinite désordonnée (SVP44), et d'une halloysite (HLY8). Agrandissement (a) vibration de liaison, -OH, et (b) vibration des liaisons Si-O et Si-O-Al.[33]

3-4 Microscopie électronique

La première constatation qui fut établie grâce au microscope électronique est une nette distinction entre la morphologie de l'halloysite et celle de la kaolinite. L'halloysite présente une morphologie sphéroïdale ou fibreuse et tubulaire en contraste avec la morphologie en plaquette hexagonale des particules de kaolinite (*figure I-14*) [47]. Bates et al attribuèrent la morphologie tubulaire de l'halloysite à la différence entre les dimensions de l'axe b de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique. Ce qui engendre des tensions en sein de la structure qui provoque l'enroulement des couches. La résistance des couches adjacentes à cette tension est fortement affaiblie par la présence ou l'intercalation de la couche d'eau entre les feuillés [48].

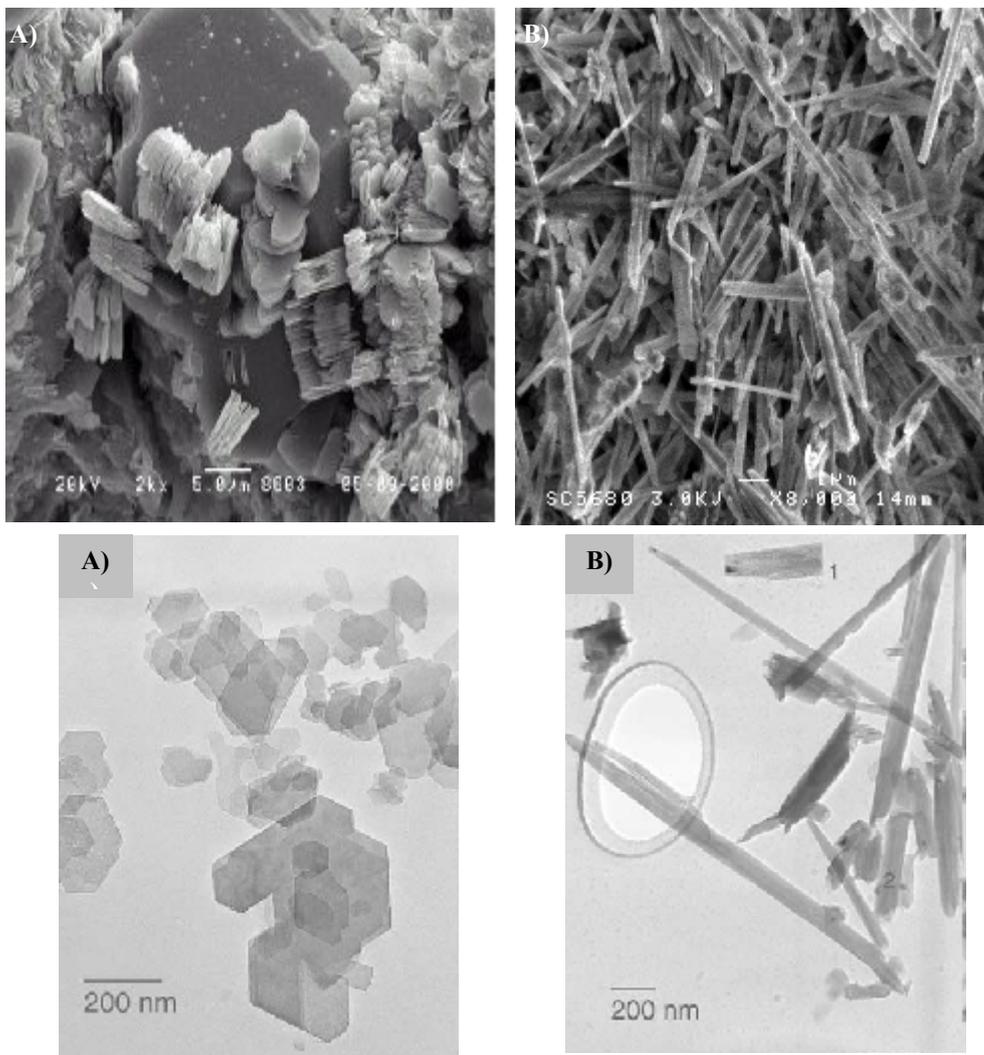


Figure I-14 : Image par microscopie électronique à balayage et à transmission de :
A) la kaolinite et B) l'halloysite [43]

3-5 Propriétés physicochimiques

3-6-1 Surface spécifique : La surface spécifique de l'halloysite (SSA) prend différentes valeurs, tous dépend de l'origine, de la structure, morphologie et cristallinité de l'halloysite étudiée ainsi que du contenu en *Fe*. L'halloysite de la New Zeland et de l'Australie ont une SSA de 50-60 m²g⁻¹, plus grande à ceux des kaolinites qui vaut 5-39 m²g⁻¹ [49]. En 2002 Hart et al rapportent une valeur de 88 m²g⁻¹ pour des échantillons halloysitiques indonésienne [50], de même Birell et al prétendent avoir une SSA supérieur à 137 m²g⁻¹ pour une halloysite de New Zeland d'origine volcanique [51].

3-5-2 Capacité d'échange cationique : la valeur de la capacité d'échange cationique (CEC) de l'halloysite varie dans l'intervalle 2 à 60 cmol kg⁻¹ [52] alors que celle de la kaolinite est comprise entre 1 à 15 cmol kg⁻¹ [53]. L'halloysite-7A° a une CEC beaucoup plus faible que celle de l'halloysite-10A° [54]. La valeur de CEC est en faite dépendante et influencé par la pureté, taille des particules et possiblement par la morphologie [55]. Ma. Et al [56] suggéraient que la haute valeur en CEC des halloysites à morphologie tubulaire par rapport aux autres formes était due à la présence des cations dans les micros ou mésopores (des tube) en tend que sel soluble.

3-5-3 Interaction avec des composant organiques et les sels : L'habilité de l'halloysite (et la kaolinite) à intercaler des sels et des composés organiques a été très étudié [57-62]. L'intercalation des composés organiques et inorganiques dans les minéraux kaolinitiques a un impact scientifique et industriel très important.

L'intercalation influence sur la distance basale de la couche du minéral et la diffraction des rayons X est le moyen le plus utilisé pour le suivie et l'étude de ce phénomène. Le *tableau I-3* montre l'espace basal observé d'halloysite intercalées par différents complexes organiques [10]. Les composés organiques d'intercalation utilisés sont généralement: Etylène glycol (EG), Dimethylsulphoxide (DMSO), l'Hydrazine et la Formamide (FA).

3-5-3-1 Intercalation de la formamide : En 1984 Churchman et al développèrent un traitement rapide par la formamide, permettant de distinguer l'halloysite-7A° de la kaolinite désordonnée. En effet la formamide réagit instantanément sur l'halloysite-7A° et s'intercale entre les feuillets, augmentant ainsi sa distance basale à 10A°. Cependant l'intercalation de la formamide dans la kaolinite nécessite un temps suffisamment long qui peut atteindre 4h. Cette propriété permet de façon certaine de distinguer l'halloysite-7A° de la kaolinite désordonnée, constituants une mixture dans une argile quelconque (*figure I-15*). Theng et al consolidèrent et affirmèrent la méthode de Churchman en concluant qu'avec la formamide on obtenait le même résultat que ceux utilisés avec l'acétate suivi de rinçage (traitement de Wada).

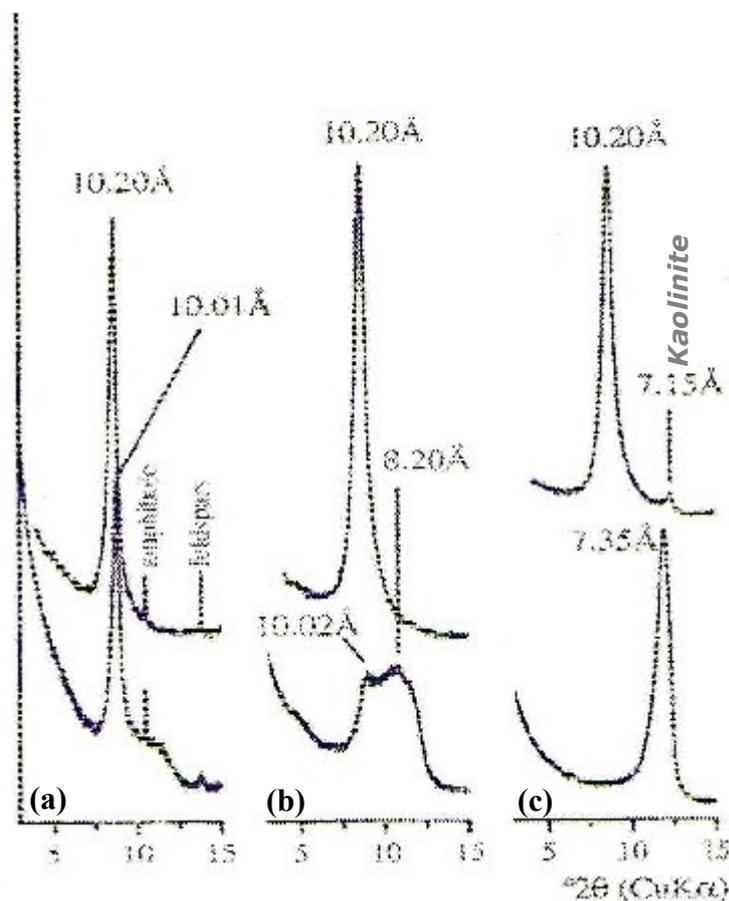


Figure I-15 : Diagramme de diffraction d'échantillons orientés avant (en bas) et après (en haut) traitement instantané à la formamide de trois types d'halloysite de références : (a) Opotiki, (b) Te Puke, et (c) Matauri. [10]

Tableau I-3 : Effet de quelques complexes organiques sur la distance basale de l'halloysite [10].

Composé organique	Echantillon d'halloysite	Espace basal observé
Ethanol	<i>Te Puke</i>	<7.5
	<i>Hungarian halloysite</i>	10.0
	<i>Te Puke après traitement d'acétate-K</i>	10.7
Methanol	<i>Te Puke</i>	9.7
	<i>Hungarian halloysite</i>	10.6
Glycerol	<i>Te Puke</i>	11.2
	<i>Hungarian halloysite</i>	11.0
Ethylene glycol	<i>Te Puke</i>	10.8
	<i>Hungarian halloysite</i>	10.9
Acetone	<i>Te Puke</i>	8.4
	<i>Hungarian halloysite</i>	11.1
Acetonitrile	<i>Te Puke</i>	7.7
	<i>Hungarian halloysite</i>	10.6
Dimethylsulphoxide	<i>Te Puke</i>	11-11.2
	<i>Spruce Pine</i>	11.1
Hydrazine hydrate	<i>Te Puke</i>	10.4
Formamide	<i>Te Puke</i>	10.1
	<i>Te Puke, Mautari Bay</i>	10.4
Acetamide	<i>Te Puke</i>	10.9
Urea	<i>Te Puke</i>	10.7

4- LES PRINCIPAUX MINÉRAUX ASSOCIÉS AUX ARGILES KAOLINITIQUES

À l'état naturel, la kaolinite se trouve associée à d'autres minéraux, notamment du quartz, des feldspaths et des micas en quantité variable et quelquefois gênante. Des oxydes et hydroxydes de fer et/ou d'aluminium, des carbonates d'alcalino-terreux et des matières organiques sont également présents mais en faible proportion.

4-1 Les minéraux du fer

Le fer est un élément extrêmement ré pondu dans le milieu naturel. Il constitue l'une des impuretés les plus fréquemment associées aux minéraux argileux. On la rencontre, d'ailleurs, sous formes très variées. On le trouve dans les argiles essentiellement sous forme d'oxydes, d'oxyhydroxydes et/ou d'hydroxydes. Ce sont la goethite ($FeOOH\alpha$) la lépidocrocite ($FeOOH\gamma$), l'hématite ($Fe_2O_3\alpha$), la maghémite ($Fe_2O_3\gamma$), la magnétite (Fe_3O_4).

4-2 La silice

La silice existe, le plus souvent, sous forme cristalline, quartz, cristobalite et tridymite. Les dimensions des cristaux se situent bien au dessus de la limite supérieure des particules argileuse (20 à 60 μ m). Le quartz et la cristobalite sont fréquemment associés à l'argile, surtout le premier. Après cuisson la forme sous laquelle se trouve la silice conditionne les propriétés thermiques (dilatation) de la pièce de céramiques silicatées. La transformation réversible quartz β en quartz α à 573°C s'accompagne d'une variation volumique qui peut être à l'origine d'un abaissement des propriétés mécaniques du produit fini. Par contre, la transition cristobalite β en cristobalite α a s'avère moins dommageable.

4-3 Oxydes et hydroxyde d'aluminium :

La gibbsite $\gamma Al(OH)_3$ est la plus ré pondue dans les argile alors que la présence du diaspre $\alpha Al-O-OH$ est exceptionnelle. Aussi on peut trouver la boehmite $\gamma Al-O-OH$.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bergaya F., Theng B.K.G. et Lagaly G., "Handbook of Clay Science", (2006).
- [2] AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles), Newsletter n°32, February (1996).
- [3] Caillère S., Henin S. et Rautureau M., Ed. Masson, p. 184, Paris (1982).
- [4] Luckham, P. F. and S. Rossi, Adv. Colloid Interface Sci. 82, 43-92 (1999).
- [5] Baron A., Bernard A., Deloye F. X., Louvrier J., Millet J., Sierra, R., Voïnovitch I., Ed Eyrolles, Paris (1971).
- [6] Nibambin S. S., thèse de l'Université de Limoges (2003).
- [7] Konan K. L, thèse de l'Université de Limoges (2006).
- [8] Brindley G. W, Oughton et Robinson K, Acta Cryst, 3, 408, (1950).
- [9] S. Caillère, S. Henin et M. Rautureau, "Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physicochimiques (Tome 1) ", Ed. Masson, p. 182, (1982).
- [10] Joussein E., Petit S., Churchman J., Theng B., Righi D., Delvaux B, Clay minerals, 40, 383-426 (2005).
- [11] Churchman G. J., Carr R. M, American mineralogist, 57, 914-923 (1972).
- [12] Churchman G. J., Carr R. M, Clay and clay minerals, 23, 382-388 (1975).
- [13] Alexander L. T., Faust G. T., Hendricks S. B., Insley H., McMurdie H. F, American mineralogist, 28, 1-18 (1943).
- [14] Singh B., Gilkes R. J, Clay and Clay Minerals, 40, 212-229 (1992).
- [15] Robertson I. D.M., Eggleton R. A, Clay and Clay Minerals, 39, 113-126 (1991).
- [16] Guinebretière R., Hermès Sciences Publications & Lavoisier, p 287, Paris (2002).
- [17] Hinckley D.N., Proceedings of the 11th National Conference on Clays and Clay Minerals, 229 – 235 (1962).
- [18] Guinier A., " Théorie et techniques de la radiocristallographie, " 3^{ième} édition, Paris : Dunod. (1956).
- [19] Kohyama N., Fukuchima k., Fukami A, Clay and Clay Minerals, 26, 25-40 (1978).
- [20] Brindley G. W, Mineralogical Society, 26, 125-196 (1980)

- [21] Brindley G. W, Robinson K, Transactions of the Faraday Society, 42B, 198-205 (1946).
- [22] Brindley G. W., Comer J. J, Clay and Clay Minerals, 61-66 (1956).
- [23] Brindley G. W., Kaolin, Mineralogical Society, 51-131 (1961).
- [24] Chukhrov F. V, Zvyagin B. B., Proc. Int. Clay Conf, 1, 11-25 (1966).
- [25] Brindley J. S, New Zealand Soil Bureau Science Report, 10D, D1.E1-D1.E5 (1961).
- [26] Hewitt A. E, Churchman G. J, New Zealand Journal of Science, 25, 253-269 (1961).
- [27] Sudo T, Oosaka J, Japanese Journal of Geology and Geography, 22, 215-229 (1952).
- [28] Mackenzie K.J.D., Clay Minerals, 8, 349-351 (1970).
- [29] Delvaux B., Herbillon A.J., Vielvoys L., Mestdagh M. M , Clay Minerals, 25, 141-160. (1990).
- [30] Johnson S.L., Guggenheim S., Koster Van Groos A.F., Clays and Clay Minerals, 38, 477-484 (1990).
- [31] Frost R.L., Horvath E., Mako E., Kristof J., Journal of Colloid and Interface Science, 270, 337-346. (2004).
- [32] Lietard O., thèse de l'université de Nancy: INP Lorraine, 280, (1977).
- [33] Giuliano Tari, Iuliu Bobos, Celso S. F. Gomes, and Jose M. F. Ferreira, Journal of Colloid and Interface Science 210, 360-366 (1999).
- [34] Lyon R. J. P., Tuddenham W. M., Nature, 185, 835-836 (1960).
- [35] Farmer V. C., Russell J. D., Spectrochim. Acta, 20, 1149-1173 (1964).
- [36] Farmer V. C., The layer silicates. Mineralogical Society, 331-363 (1974).
- [37] Frost R. L., Clays and Clay Minerals, 46, 280-289 (1998).
- [38] Van der Marel H. W., Beutelspacher H., Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, 65-89 (1976).
- [39] Russel J. D., Fraser A. R., Clay Mineralogy, 11-64 (1994).
- [40] Yariv S., Shoval S., Clays and Clay Minerals, 24, 253-261 (1975).
- [41] Yariv S., Shoval S., Clays and Clay Minerals, 23, 473-474 (1975).
- [42] Kodama H., Oinuma. K., Clays and Clay Minerals, 10, 236-249 (1963).

- [43] Warral W. E. Clay and ceramic raw materials, Amsterdam, Elsevier, 239, (1986).
- [44] Russel J. D. Infrared method. In: A Handbook of determinative methods in clay mineralogy, New York, M. J. Wilson, 133-172, (1987).
- [45] Case J. M., Lietard O., Yvon J., delon J. F. Bulletin de mineralogy, 105, 439-455, (1982).
- [46] Ambroise J., Maximilien S., Pera J. Advanced cement Based Materials, 1, 161-168, (1994).
- [47] Alexander L. T., Faust G. T., Hendricks S. B., Insley H., McMurdie H. F. Am. Min., 28, 1-18 (1943).
- [48] Bates T. F., Hildbrand F. A., Swinford A, Am. Miner., 35, 463-484 (1950) .
- [49] Theng B. K. G, Clay Control the Environement-Proceeding of the 10th International Clay Conference, 304-310 (1995).
- [50] Hart R. D., Gilkes R. J., Siradz S. & Singh B., Clay and Clay minerals, 50, 198-207 (2002) .
- [51] Birell K. S., Fieldes M. & Williamson K. I., American Mineralogist, 40, 122-124 (1995).
- [52] Kunze G. W & Bradley W. F., Clay and Clay minerals, 19, 523-529 (1964).
- [53] Grim R. E., Clay Mineralogy (1968).
- [54] Norrich K, Clay Control the Environement-Proceeding of the 10th International Clay Conference, 275-284 (1995).
- [55] Bailey S. W., Surface Chemistery Structure and Mixed Layering of Clays, 86, 89-98 (1990).
- [56] Ma C. et Eggleton R. A., Clay and Clay minerals, 47, 174-180 (1999).
- [57] Bradley W. F., American Mineralogist, 30, 704-713 (1945).
- [58] Wada K., American Mineralogist, 46, 78-91 (1961).
- [59] Alietti A., Mineralogica and Petrographica Acta, 16, 213-220 (1970).
- [60] Churchman G. J., Whitton J. S., Claridge G. G. C. & Theng B. K. G., Clay and Clay minerals, 32, 241-248 (1984).
- [61] Churchman G. J., Clay and Clay Minerals, 38, 591-599 (1990).
- [62] Fronco F. & Ruiz Cruz M. D., Clay minerals, 39, 193-205 (2004).

CHAPITRE II

IDENTIFICATIONS DES MATIERES PREMIERES

1- ANALYSE CHIMIQUE QUANTITATIVE (FX)

L'analyse chimique quantitative des argiles a été réalisée par spectrométrie à fluorescence des rayons X [1].

2- ANALYSE MINÉRALOGIQUE (DRX)

L'analyse minéralogique des argiles a été faite à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). Elle permet d'identifier les espèces minérales qui la constituent. L'identification des phases a été réalisée à l'aide des fichiers ASTM.

2-1 Appareillage et technique d'analyse :

L'analyse minéralogique par diffraction des rayons X a été effectuée sur un diffractomètre destiné à la caractérisation d'échantillons plans polycristallins. Sa configuration est dérivée de celle de Debye-Scherrer. Il est équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120-Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est placé l'échantillon. Cette géométrie permet la réalisation de diffractogrammes sous incidence fixe.

Le diffractomètre est schématisé sur la *figure II-1*. Il est constitué d'une source de rayons X opérant sous 40kV et 30mA, d'un monochromateur dissymétrique à lame de quartz prétaillée courbe et d'un détecteur courbe à localisation. Le rayonnement monochromatique convergent utilisé a pour longueur d'onde $\lambda=0.1540598$ nm ($K_{\alpha 1}$ (Cu)).

La poudre est placée sur le porte échantillon de façon à former une surface la plus plane possible. Le porte-échantillon possède deux mouvements de rotation et un mouvement de translation. L'une des rotations permet le réglage de l'onde d'incidence, l'autre, régie par un moteur, fait tourner l'échantillon pendant l'acquisition autour d'un axe perpendiculaire à sa surface, assurant ainsi la répartition aléatoire de l'orientation des cristallites. Le mouvement de translation permet de positionner l'échantillon de telle sorte que sa surface intercepte le faisceau de rayon X incident sur l'axe de rotation du montage.

Les photons X diffractés dans un domaine angulaire 2θ d'environ 120° , sont enregistrés simultanément par le détecteur qui délivre alors un diagramme brut caractéristique de l'intensité diffractée reçue par chaque canal ($2\theta=0.029^\circ$). Le diffractomètre final de l'intensité en fonction de l'angle de Bragg est obtenue après calibration du détecteur. Dans notre cas, le $\text{Na}_2\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{F}_{14}$ est utilisé comme matériau témoin dans ce domaine angulaire.

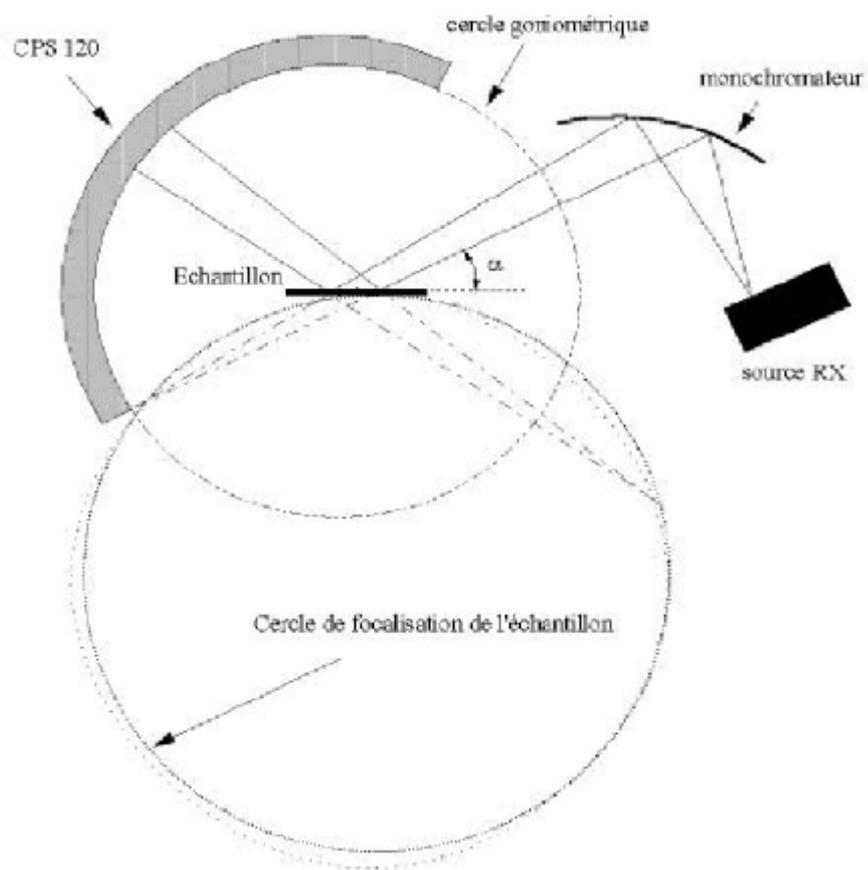


Figure II-1 : Schéma de principe du diffractomètre utilisé [2].

3- ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET GRAVIMETRIQUE

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des transformations de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume, etc..... L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse dilatométrique.

Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Setsys 2400 (*figure II-2*) qui peut atteindre 1500°C. Dans le cadre de cette étude, des creusets en platine ont été utilisés pour les différentes expérimentations. Compte tenu de la capacité des creusets, les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 100 mg. Afin de limiter la dérive de la ligne de base et le différentiel de propriétés thermiques, l'alumine précalcinée à 1500°C a été utilisée comme corps de référence pour l'ensemble des essais.

3-1 Analyse thermique différentielle ATD

L'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux. Elle peut permettre dans certains cas d'identifier les phases présentes et même de les quantifier si les transformations ne s'effectuent pas dans la même zone de température [3].

Pour ce qui est de l'analyse quantitative, elle repose sur l'existence d'une relation de proportionnalité entre l'aire du pic ATD considéré et la chaleur mise en jeu par le phénomène correspondant. Diverses théories ont été développées à ce sujet en terme de transfert de chaleur à l'échantillon ou de propagation de chaleur dans l'échantillon.

Speil, puis Kerr et Kulp sont les initiateurs de ces travaux pour établir la relation :

$$Q = m\Delta H = g\lambda \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (\text{II.1})$$

Dans cette expression, l'intégrale représente l'aire du pic et $g\lambda$ est une constante de proportionnalité, Q est la quantité de chaleur échangée à pression constante, m désigne la masse de matière réagissante, ΔH est la variation d'enthalpie par gramme de matière réagissante, t représente le temps et ΔT la différence de température entre l'échantillon et le corps de référence à l'instant t , tandis que t_a et t_b sont respectivement les temps du début et de la fin du pic considéré.

La théorie de Kessis [4] est la plus utilisée dans ce cadre. Cependant une autre théorie, plutôt basée sur l'utilisation de la température du maximum du pic, a été élaborée par Kissinger et est également beaucoup utilisée pour l'étude cinétique des réactions par ATD anisotherme.

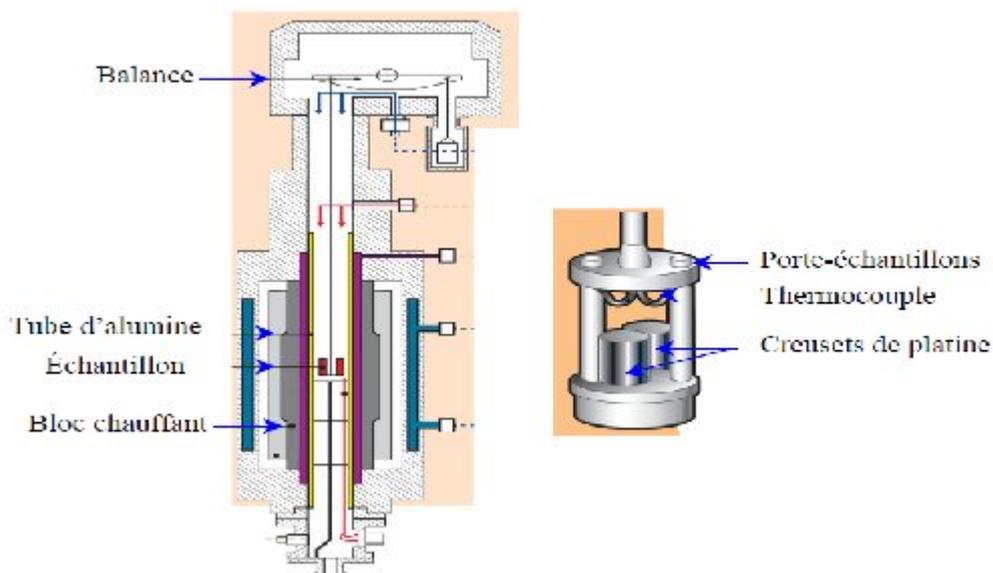


Figure II-2 : Dispositifs ATD-ATG couplé [5].

3-1-1 Théorie de Kissinger [6].

Soit la réaction chimique suivante : $X \rightarrow Y + Z$

Les entités chimiques X et Y sont sous forme solide et l'entité chimique Z sous forme gazeuse. Cette réaction peut être suivie en thermogravimétrie différentielle qui fournit à chaque instant la vitesse de la transformation. Pour cela, l'équation d'Arrhénius (équation II-2) est généralement employée :

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) (1-\alpha)^n \quad (\text{II.2})$$

Avec :

α = degré de transformation, T = température absolue,

T = temps, A = facteur de fréquence, R = constante des gaz parfaits,

E = énergie d'activation de la réaction et n = ordre de la réaction.

(1 - α) représente la fraction non transformée qui s'exprime aussi comme suit :

$$1 - \alpha = \frac{m}{m_0} \quad (\text{II.3})$$

Sachant que m_0 représente la masse initiale de l'entité X et m sa masse à l'instant t.

Comme le régime de chauffe est supposé linéaire en ATD, la vitesse d'échauffement

($\beta = \frac{dT}{dt}$) est constante. En prenant en compte cette considération, l'intégration de la relation d'Arrhénius (équation II.2) suivie d'un développement en série limité au second ordre donne l'expression :

$$\frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{(1-\alpha)^{n-1}} - 1 \right) = \frac{ART}{E\beta} e^{\left(-\frac{E}{RT}\right)} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \quad (\text{II.4})$$

La théorie de Kissinger utilise cette équation et se base sur la similitude des courbes d'ATD et de thermogravimétrie différentielle (ATG) issue des travaux de Murray et White ainsi que de Sewell. En effet, ils admettent que le maximum du pic ATD correspond au maximum du pic de ATG et de ce fait, au maximum de la vitesse de réaction, l'équation II.5 doit être vérifiée.

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) = 0 \quad (\text{II.5})$$

Après différenciation de l'équation (II-1) et combinaison avec la relation (II.5), il vient

:

$$\frac{E\beta}{RT^2} = An [1-\alpha]_m^{n-1} e^{\left(-\frac{E}{RT_m}\right)} \quad (\text{II.6})$$

Où T_m et β sont respectivement la température au maximum de la vitesse de réaction et la vitesse d'échauffement utilisée.

Par la suite, les équations (II.4) et (II.6) sont combinées et donnent la relation (II.7) :

$$n[1 - \alpha]_{T_m}^{n-1} = 1 + (n-1) \frac{2RT_m}{E} \quad (\text{II.7})$$

En considérant le terme $2RT_m/E$ petit devant l'unité, l'équation (II.7) devient :

$$n[1 - \alpha]_{T_m}^{n-1} \approx 1 \quad (\text{II.8})$$

Ainsi, l'introduction de la relation (II.8) dans l'expression (II.6) conduit à :

$$\frac{E\beta}{RT_m^2} = A \exp\left(-\frac{E}{RT_m}\right) \quad (\text{II.9}).$$

Le tracé de $[\ln\beta/T_m^2 = f(1/T_m)]$ donne une droite de pente $(-E/R)$. Après le calcul de l'énergie d'activation, le facteur de fréquence est déduit d'après l'équation II.9.

Il faut néanmoins préciser que les paramètres cinétiques déterminés ici sont caractéristiques d'un processus hétérogène complexe et non de la réaction chimique proprement dite. De ce fait, il faut travailler dans des conditions expérimentales strictement définies avec une gamme de vitesses d'échauffement assez étroite.

3-2 Analyse thermique gravimétrique ATG

La chauffe d'une matière argileuse entraîne l'élimination des matières organiques, le départ de l'eau de constitution de certaines espèces minérales comme la kaolinite, la décomposition des carbonates, etc. Il est donc possible de suivre l'influence de la température sur les pertes de masse de la matière étudiée. Ceci constitue le principe de l'Analyse Thermo-Gravimétrique (ATG).

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière. Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD. La perte de masse a été mesurée sous air à vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, entre la température ambiante et 1100°C .

4- MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE

La surface spécifique ou aire massique d'une poudre est la surface totale par unité de masse. Elle régit les propriétés d'échange et permet l'étude des propriétés catalytiques et des phénomènes d'adsorption des argiles. La détermination expérimentale de la surface spécifique repose sur le principe d'adsorption d'azote à basse température.

A partir de la quantité d'adsorbât, de la dimension des molécules adsorbées et de leurs possibilités d'arrangement, il est possible d'évaluer la surface sur laquelle les molécules d'adsorbât sont fixées en utilisant le modèle de calcul dit de BET (Brunauer, Emmett et Teller). La méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150°C et 300°C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés.

L'appareil utilisé est de type Micromeritics Flow Sorb II 2300. Il est utile d'indiquer que par cette méthode, seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbât est prise en compte.

5- MESURE DE LA MASSE VOLUMIQUE

La mesure de la densité apparente des poudres étudiées a été réalisée par la détermination du volume d'une masse m de l'échantillon, étuvé à 110°C, par l'intermédiaire de la diffusion de l'hélium sous une pression de 19.5 bar à température ambiante.

Les mesures ont été faite à l'aide d'un pycnomètre à hélium automatique de type Micromeritics Accupyc 1330 (Norcross USA). Cette technique est utilisée aussi bien pour les poudres que pour les échantillons massifs. Le principe de cette technique est basé sur la mesure de la pression P_1 régnant dans une chambre calibrée et de la pression P_2 dans la cellule contenant l'échantillon. Elle repose sur la loi de Mariotte (II-10) :

$$V_{ech} = V_{cell} + \frac{V_{exp}}{\frac{P_1}{P_2} - 1} \quad \text{II-10}$$

Le volume de la cellule, V_{cell} , et le volume d'expansion, V_{exp} , sont des constantes données par le constructeur. La détermination du volume de l'échantillon, V_{ech} , permet d'estimer sa masse volumique.

6- ANALYSE GRANULOMETRIQUE

Les distributions granulométriques des argiles ont été déterminées à l'aide d'un granulomètre laser de type Coulter. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. En effet, lorsqu'une particule sphérique est éclairée par un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique, il apparaît un motif de diffraction sous forme de franges (ou couronnes) concentriques alternativement claires et sombres. L'intensité du rayonnement diffracté, mesurée en un point donné sur un détecteur, est fonction du diamètre de la particule.

Le matériau brut est mis en suspension dans de l'eau contenant un défloculant. Il s'agit d'hexamétaphosphate de sodium (HMP) à raison de 1 gramme par litre d'eau osmosée. La suspension obtenue est préalablement soumise pendant 5 minutes aux ultrasons pour désagglomération.

7- OBSERVATION PAR MEB ET SPECTROMETRIE A DISPERSION D'ENERGIE (EDS)

La morphologie des poudres a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois.

L'argile réduite en poudre de granulométrie inférieure à 100 μ m est dispersée dans de l'acétone. Une goutte de cette suspension est déposée sur un porte échantillon pour séchage. L'acétone a été préférée à l'eau pour faciliter justement le séchage. L'ensemble est métallisé par une couche (Au/Pd) pour le rendre conducteur avant l'observation.

En combinaison au MEB, on utilise généralement un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS), dans le but d'avoir une analyse chimique qualitative locale. L'image par émission de rayons X est formée à l'aide du rayonnement X caractéristique ($K\alpha$ ou $L\alpha$) d'un élément choisi, contenu dans l'échantillon; elle représente donc une carte de répartition de cet élément dans une couche superficielle d'environ 1 μ m d'épaisseur.

Le spectromètre étant calé sur la longueur d'onde d'une raie, le déplacement de la sonde permet d'enregistrer la variation de concentration de l'élément correspondant. Le mode de fonctionnement en balayage fournit rapidement des renseignements qualitatifs sur la répartition des éléments à la surface d'un matériau. La métallisation est effectuée par le dépôt d'une couche de graphite.

L'examen des échantillons par E.D.S. a été effectué au moyen d'un microscope électronique JEOL JSM 6400, destiné à l'observation des échantillons et à l'analyse par un spectromètre de dispersion d'énergie OXFORD Link Isis.

1- INTRODUCTION

Les matières premières utilisées dans nos travaux sont le kaolin et la dolomite. Le kaolin choisi est issu de la région de Guelma, des montagnes de Dbagh. Il existe différents types de kaolin dans cette région qui dépendent intimement de la nature des impuretés et de leurs concentrations. Nous utiliserons dans nos travaux le kaolin dénoté **DD3**. La dolomite utilisée se trouve dans la région de Batna. Elle n'est toujours pas exploitée et elle sera dénotée **D2**.

Le but de cette partie est la caractérisation physico-chimique et cristallographique des phases présentes dans le kaolin **DD3** et la dolomite **D2**.

2- CARACTERISATION DU KAOLIN DD3

2-1 Composition chimique

2-1-1- Analyse chimique par spectroscopie à fluorescence de rayon X

Les résultats de l'analyse chimique quantitative du **DD3** sont représentés dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Composition chimique du kaolin DD3 exprimée en pourcentage massique [1].

Oxides	SiO₂	Al₂O₃	MnO	P₂O₅	SO₃	K₂O
% mass	53.05	44.41	01.54	00.03	00.02	00.02
Oxides	Co₃O₄	NiO	ZnO	As₂O₃	CaO	Fe₂O₃
% mass	00.13	00.09	00.08	00.37	00.17	00.06

La silice et l'alumine sont les oxydes constitutifs majoritaires dans notre échantillon. Le rapport massique SiO_2/Al_2O_3 égale à 1,19 au lieu de 1,1 environ pour les kaolins purs. Cet écart suggère la présence de silice libre (quartz).

On remarque que le pourcentage en impuretés n'est pas assez élevé par rapport aux kaolins utilisés dans l'industrie, cependant une légère présence de l'oxyde de manganèse a fait la différence comparée avec d'autres kaolins car celui-ci donne une couleur grise au minerais.

2-1-2- Analyse thermogravimétrique

La courbe de variation de la masse en fonction de la température est illustrée dans la *figure* ci-dessous : L'argile présente une première perte à partir de 50°C et jusqu'à 200°C, liée au départ de l'eau hygroscopique ou zéolithique. Le pourcentage massique de l'eau perdue est de 4%, ce qui est loin d'être le cas d'une argile constituée majoritairement d'halloysite H-10A° [7]. En effet, la perte massique correspondant à la transformation totale de l'halloysite-10A° en halloysite-7A° est de 12.24%. A basse température et jusqu'à 120°C environ, on enregistre une perte égale au moins à 8% [7].

La perte de masse relative à la déshydroxylation commence vers 320°C, elle apparaît beaucoup plutôt que celle correspondant aux kaolinites étudiées [2,5] et suggère que la kaolinite constituant l'argile est de type halloysite 7A°. Cette perte de masse (13,04%) est inférieure à celles associées à la déshydroxylation d'une kaolinite idéale (13,94 %). Dans l'hypothèse où cette perte de masse serait due à la seule kaolinite, ce minéral représenterait 93.53 % de la masse initiale de **DD3**. On constate une petite inflexion à partir de la température 720°C, due à une perte massique de l'ordre de 0.74%. Les composés de carbonate de nos éléments déterminés par analyse chimique se décomposent à des températures supérieures à 600°C. Ce pic correspondrait en première hypothèse à la décomposition de la calcite ou à la transformation d'un composé de manganèse à savoir la todorokite, qui à partir de 600°C se décompose en hausmannite (Mn_3O_4) [8].

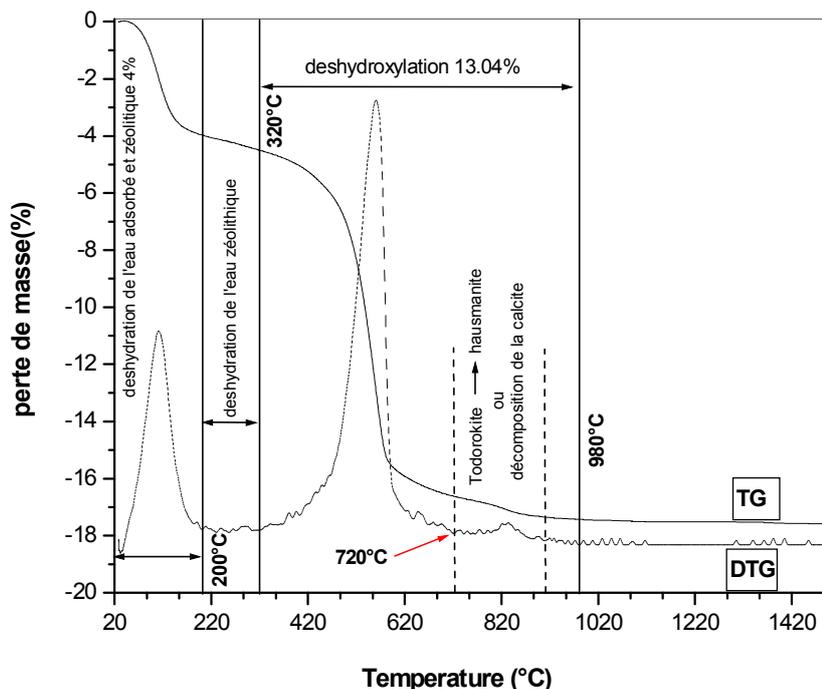


Figure II-3 : Analyse thermogravimétrique de KDD3.

2-2- Composition minéralogique

2-2-1- Identification par diffractomètre à rayon X

Les spectres de diffractions montrés sur les figures II-4 (a) et (b) correspondent respectivement, à un échantillon de kaolin **DD3** brute et un autre traité à 110°C pendant 4h (ils ont été tamisée au préalable à moins de 200µm). L'identification complète de la constitution minéralogique est très ambiguë car il existe une multitude de probabilités correspondant aux mêmes pics de diffractions. Après étude, les pics de diffractions révèlent la présence de : la kaolinite et/ou la métahalloysite (halloysite-7A°), l'halloysite (halloysite-10A°), la todorokite, le quartz et la gibbsite. Les angles de diffractions relatives aux raies les plus intenses aux phases les plus probables sont reportés dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Composition minéralogique du kaolin DD3.

Minéraux	kaolinite/ métahalloysite		halloysite		gibbsite		todorokite		quartz	calcite
2θ (°)	12.14	24.83	8.79	20.07	17.98	9.34	18.78	26.40	29.77	
d (Å°)	7.28	3.58	10.05	4.42	4.92	9.4	4.72	3.37	2.99	
hkl	001	002	001	100	100	-	-	100	100	

La todorokite (*Ca, Mn*) $Mn_5O_{11} \cdot 4H_2O$ est un minéral qui a été associée à l'halloysite dans plusieurs études [9-11]. La gibbsite $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ et la calcite (*Ca, Mg*) CO_3 (magnésien) sont généralement aussi présentent en tant que minéraux associés à l'argile kaolinitique.

Un préchauffage du kaolin **DD3** à 110°C (fig.II-4 b) réduit l'élargissement des pics de réflexions des principaux plans (hkl : 001 et 002), augmente leurs intensités et diminue l'équidistance du plan (001) à ~ 7.28Å°. Le fait que le glissement du pic 10Å° ne dépasse pas 7.14 Å° peut être une caractéristique de l'absence de la kaolinite [12]. Aussi on constate que les pics de diffraction de la todorokite deviennent après calcination plus fin, ce qui corrobore avec les résultats trouvés dans les travaux de Bish et al [8].

La métahalloysite et la kaolinite désordonnée présentent la même structure cristallographique avec la même distance basale ($\approx 7\text{\AA}$), de ce fait il n'est pas possible d'affirmer à partir du spectre de diffraction si dans notre produit on a l'une ou l'autre !!

2-2-2 Intercalation de la formamide

Pour différencier entre la métahalloysite et la kaolinite on étudie l'influence d'agent d'intercalation sur la position du pic du plan 001. Précédemment, dans le chapitre I (3-6-3-1), nous avons vu que la formamide est la matière organique d'intercalation la mieux utilisée pour différencier la kaolinite de la métahalloysite [13].

On extrait une fraction granulométrique inférieure à $2\mu\text{m}$ du matériau brut par sédimentation, suivant la loi de Stokes, en solution aqueuse dispersante à 1% d'hexamétaphosphate de sodium. Cette fraction est divisée en trois échantillons, symbolisés par EN, ETT et ETAF qui correspondent respectivement à : échantillon non traité, échantillon traité thermiquement à 300°C et échantillon traité thermiquement à 300°C puis attaqué 15min à la formamide. Les trois échantillons sont dispersés sur des lames minces de verres puis analysés avec le diffractomètre. Les résultats sont présentés sur la *figure II-5*.

A la différence du spectre de diffraction de l'échantillon brut, l'échantillon ($<2\mu\text{m}$) non traité présente des pics plus intenses de l'halloysite (halloysite -10\AA) (001) par rapport à la kaolinite et/ou la métahalloysite (001). Cette observation a été aussi révélée par d'autres études [14] ou l'effet de la taille des grains sur la composition minéralogique a été mis en évidence. A 300°C la transformation de l'halloysite en métahalloysite est totale, la déshydratation est accompagnée par le glissement de la réflexion 001 de 10\AA vers 7.28\AA .

Le traitement par la formamide permet de différencier la métahalloysite de la kaolinite. En effet, la formamide s'intercale complètement et de façon très rapide dans l'espace interfoliaire de la métahalloysite est fait glisser le pic de la raie $\sim 7\text{\AA}$ vers 10\AA . Alors que pour la kaolinite l'intercalation n'est incomplète qu'après plus de 4h de temps. En observant la *figure II-4* on peut affirmer que notre produit ne contient pas de kaolinite et qu'il est constitué d'une mixture d'halloysite et de métahalloysite, on les notera respectivement $H-10\text{\AA}$ et $H-7\text{\AA}$. Il a été montré dans [14] que l'halloysite $H-10\text{\AA}$ ou une partie d'elle peut se déshydrater à différents degrés même si elle est stockée ou transportée, tout dépend des conditions de température et d'humidité de l'environnement.

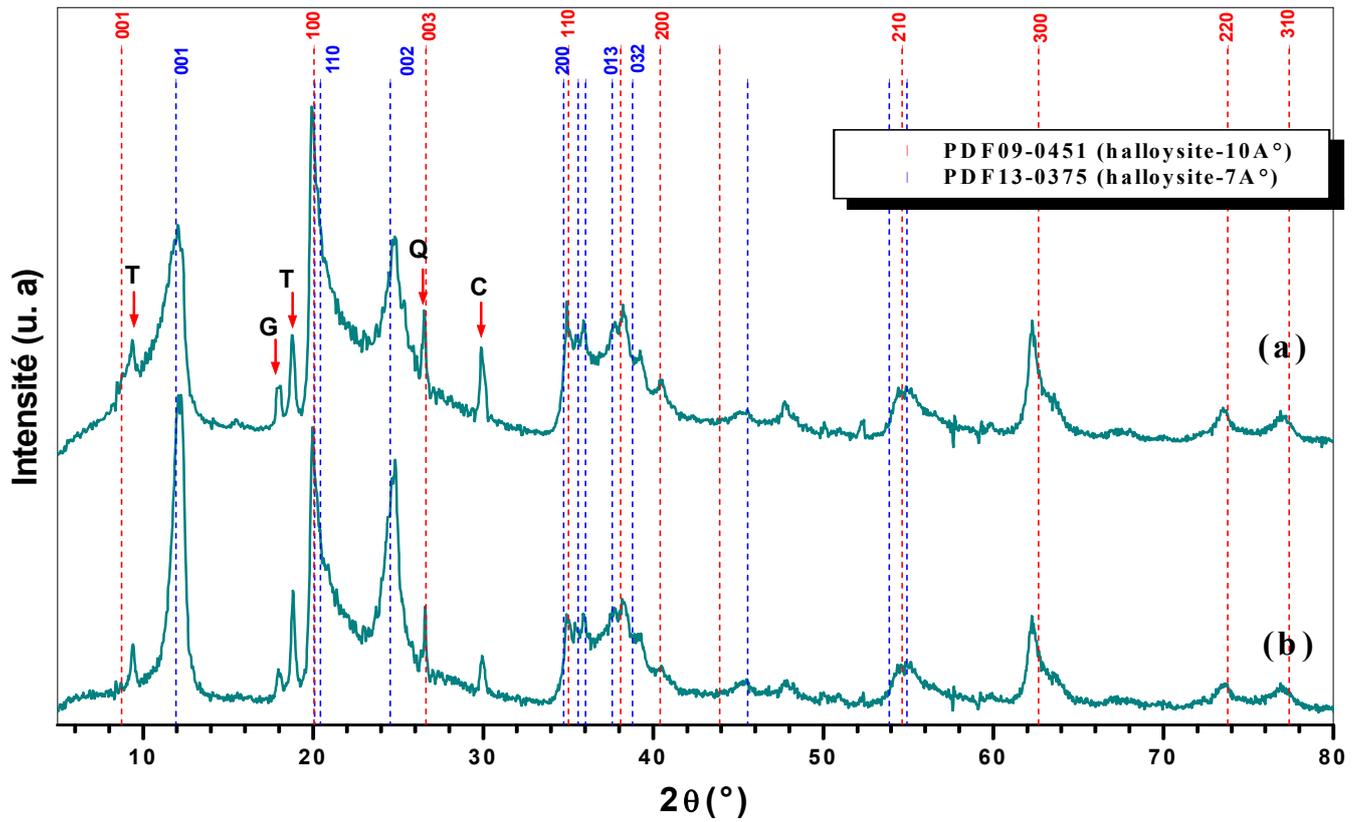


Figure II-4 : Diagramme de diffraction des rayons X : (a) kaolin DD3 brut, (b) DD3 traité à 110°C 4h. C : calcite ; Q : Quartz ; T : Todorokite ; G : Gibbsite.

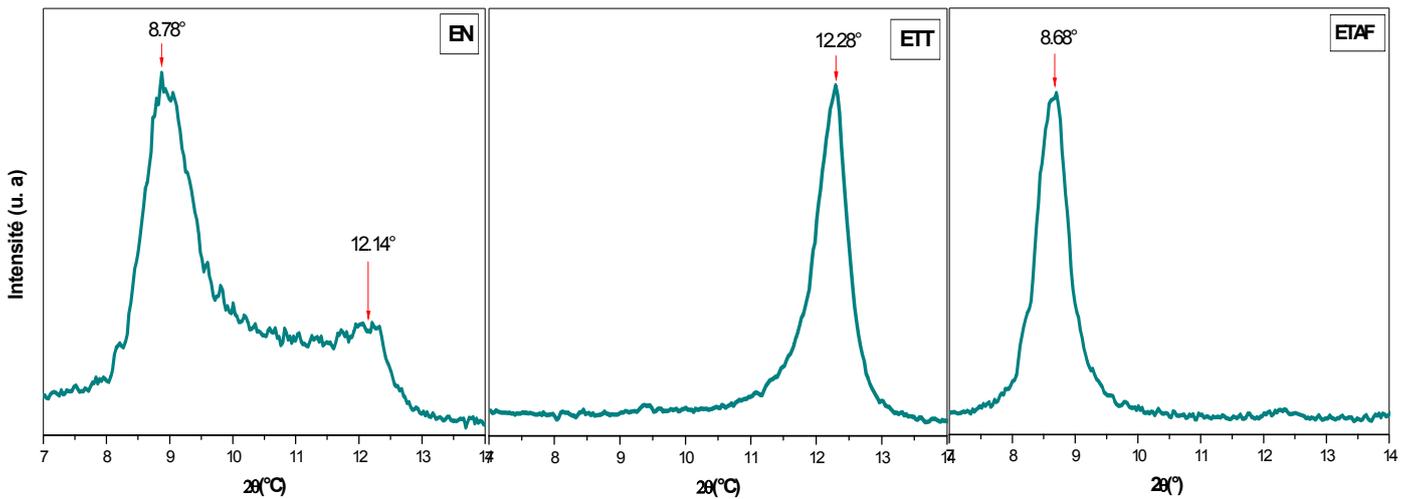


Figure II-5 : Diagramme de diffraction d'échantillons orientés et traités. EN : échantillon non traité, ETT : échantillon thermiquement à 300°C, ETAF : échantillon traité thermiquement à 300°C puis attaqué à la formamide pendant 15min.

2-2-3 Cristallinité de l'halloysite contenue dans la DD3

Pour compléter les informations apportées par les analyses chimiques et minéralogiques, nous avons procédé par DRX à une étude comparative des cristallinités des argiles DD3 brut, DD3 calciné à 110°C et de la fraction argileuse <2µm de l'argile DD3 brut, DD3 calciné à 300°C et la DD3 calciné à 300°C et traité à la formamide pendant 15min. Pour ce faire nous avons mesuré l'élargissement des raies (001) et (002). Les résultats des mesures sont donnés dans le *tableau II-3*.

L'indice de Hinckley n'a pas pu être déterminé du fait de la présence de la raie (100) du quartz, très intense, dans le domaine de 2θ à considérer et de la faible intensité des raies (110) et (111) de la métahalloysite. Néanmoins on constate du *tableau II-3* que la largeur à mi-hauteur des raies (001) et (002) de H-7A° et H-10A° sont significativement plus large que dans le cas d'une kaolinite de cristallinité élevée tel que KGa-1b et KGa-2 dont les valeurs sont comprises dans l'intervalle [0.107-0.209][4].

Il ressort de cette étude que la métahalloysite (halloysite-7A°) et l'halloysite (halloysite-10A°) de l'argile DD3 peuvent être classées dans la catégorie des minéraux extrêmement désordonnés est très mal cristallisées.

Tableau II-3 Largeur à mi-hauteur des raies (001) et (002)

		Position 2θ(°) de la raie (001)	Largeur à mi hauteur en 2θ (°)	Position 2θ(°) de la raie (002)	Largeur à mi hauteur en 2θ (°)
1	H-10A°	8.78	0.94	-	-
	H-7A°	12.14	0.66	24.83	0.59
2	H-7A°	12.14	0.81	24.83	0.77
3	H-7A°	12.28	0.56	24.85	0.58
4	H-10A°	8.69	0.56	-	-

1: DD3 brut, 2: DD3 calciné à 110°C, 3: DD3 calciné à 300°C, 4: DD3 calciné à 300°C et traité à la formamide pendant 15min.

2-3- Analyse par spectroscopie à infrarouge à transformé de Fourier

Sur la figure II-6 sont illustrées les bandes d'absorptions dans le domaine 500-3800 cm^{-1} , un traitement thermique modéré de l'échantillon dans le spectrographe, en provoquant l'élimination de la large bande due aux vibrations d'élongation de l'eau, conduit à une meilleure résolution des vibrations d'élongation des hydroxyles structuraux et permet à nouveau une identification non ambiguë de l'hallowysite.

Les principales liaisons existantes dans la structure chimique du kaolin **DD3** sont identifiées, nous observons les groupements fonctionnels suivants :

Hydroxyles *OH*- à 3696, 3620 cm^{-1}

Liaisons *Al-OH* à 911 cm^{-1}

Liaisons *Si-O* à 1114, 1031, 1008 cm^{-1}

Liaisons *Si-O-Al^{IV}* à 792, 752 cm^{-1}

Liaisons *Si-O-Al^{VI}* à 538 cm^{-1}

Liaisons *H₂O* à 1638 cm^{-1}

En bon accord avec les spectres de l'hallowysite publiés par [15], l'hallowysite présente dans notre échantillon est caractérisée par deux bandes de vibrations d'intensités presque égale et située respectivement à 3696 cm^{-1} (hydroxyle externes) et 3620 cm^{-1} (hydroxyle internes). Ils caractérisent les élongations ou distorsions des **OH**. Ce rapport d'intensité ainsi que l'absence de toute vibration dans le domaine spectral situé entre ces deux bandes principales distinguent clairement l'hallowysite ou la métahallowysite des kaolinites dont les bandes d'absorptions sont centrées sur les fréquences 3695, 3669, 3652 cm^{-1} (**OH** externes) et 3619 cm^{-1} (**OH** interne). Sur le flanc droit de la bande basse fréquence de l'hallowysite, le spectre présente un épaulement notable (au dessous de 3600 cm^{-1} environ), il est attribué à une vibration des hydroxyles d'hallowysite perturbés par des molécules d'eau intermédiaires comme l'a proposé Yariv [16].

Dans le spectre 1200-500 cm^{-1} , toutes les bandes caractérisant une hallowysite sont également présentes et elles montrent des intensités relatives en bon accord avec celles bien connues pour le minéral [15]. La bande d'absorption sur l'intervalle 1200- 900 cm^{-1} correspond à l'élongation des liaisons *Si-O*. La bande 911 cm^{-1} est due à la déformation des **OH** liés à *Al* dans l'hallowysite, elle est plus large dans l'hallowysite que dans la kaolinite [17].

D'après Russel et Fraser [18], les deux bandes d'intensité faible et pratiquement égale, situées à 792 et près de 752 cm^{-1} , indiquent la présence de kaolinite. Le fait que la bande à 798 cm^{-1} soit réduite à une très faible inflexion permet d'affirmer la présence de quantité significative d'halloysite ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) [18].

Les spectres IR ne présentent aucune bande notable correspondant à de la matière organique, notamment à 2935, 2924-2855 et 2810 cm^{-1} [19]. Les carbonates ne sont également pas détectés, leur bande caractéristique à 1400 cm^{-1} [20] n'est jamais observée.

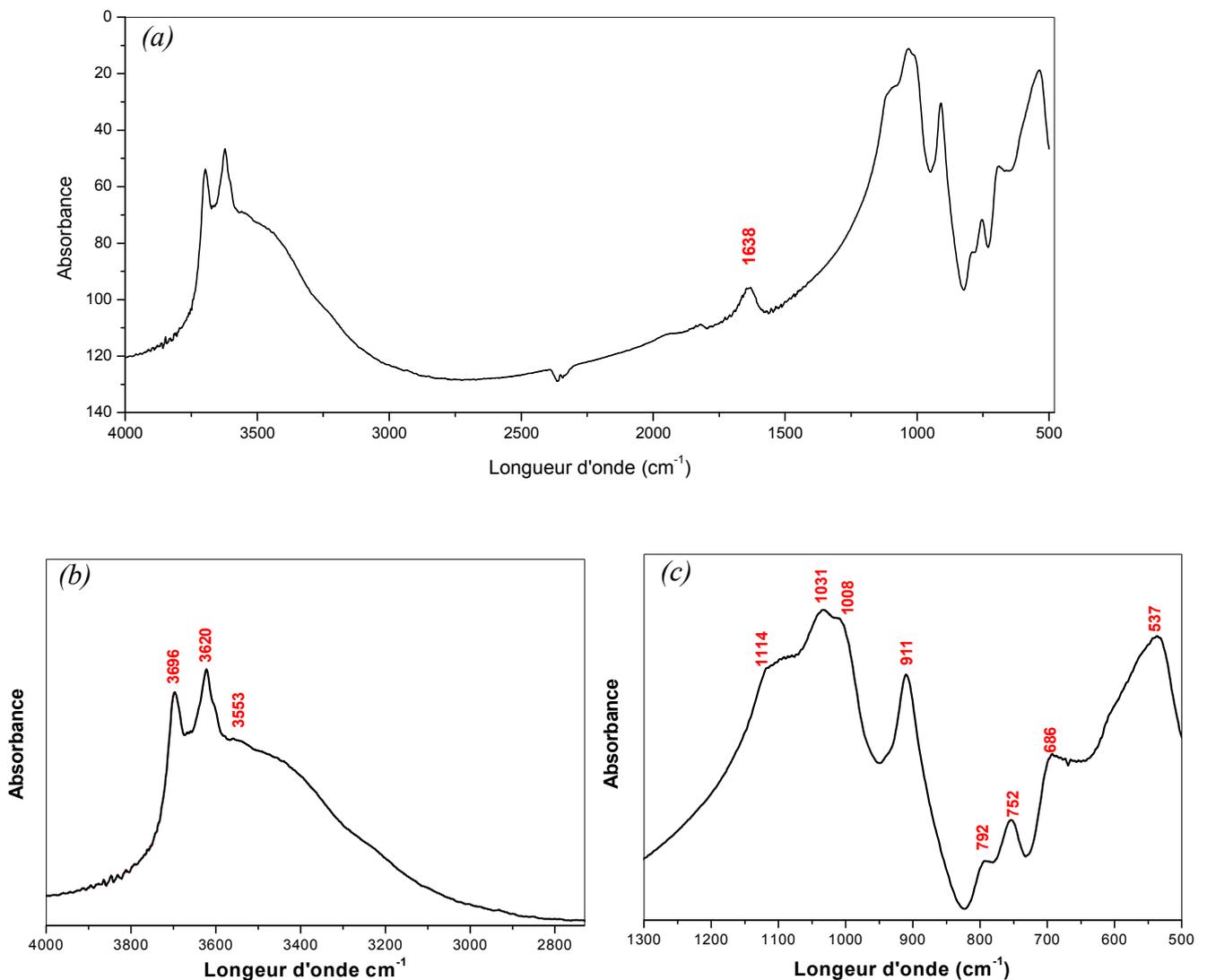


Figure II-6 : Courbes d'absorption de la spectroscopie IR-TF : domaine (a) [$500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$], (b) [$2700\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$], (c) : [$500\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$]

2-4 Observation par MEB

L'observation de la morphologie et de la taille des grains du kaolin **DD3** a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB).

Le matériau de Djebel Debbagh est constitué de particules de forme tubulaires (halloysite) de longueur variant de 1 à 3 μm et de diamètre variant de 20 à 50 nm. L'examen des échantillons par E.D.S nous donne les résultats représentés dans la *figure II-6*, en tenant compte de la précision de la mesure EDS ($\approx 1 \mu\text{m}^3$), les éléments majeurs constituant notre matériau sont : **Si**, **Al** et **O**. Aussi on peut distinguer la présence d'autres éléments mais en plus faible quantité comme le **Mn**. Ce ci confirme bien les analyses par fluorescence X.

Bates et al attribuèrent la morphologie tubulaire de l'halloysite à la différence entre les dimensions de l'axe b de la couche tétraédrique et de la couche octaédrique. Ce qui engendre des tensions en sein de la structure qui provoque l'enroulement des couches. La résistance des couches adjacentes à cette tension est fortement affaiblie par la présence ou l'intercalation de la couche d'eau entre les feuillés [21].

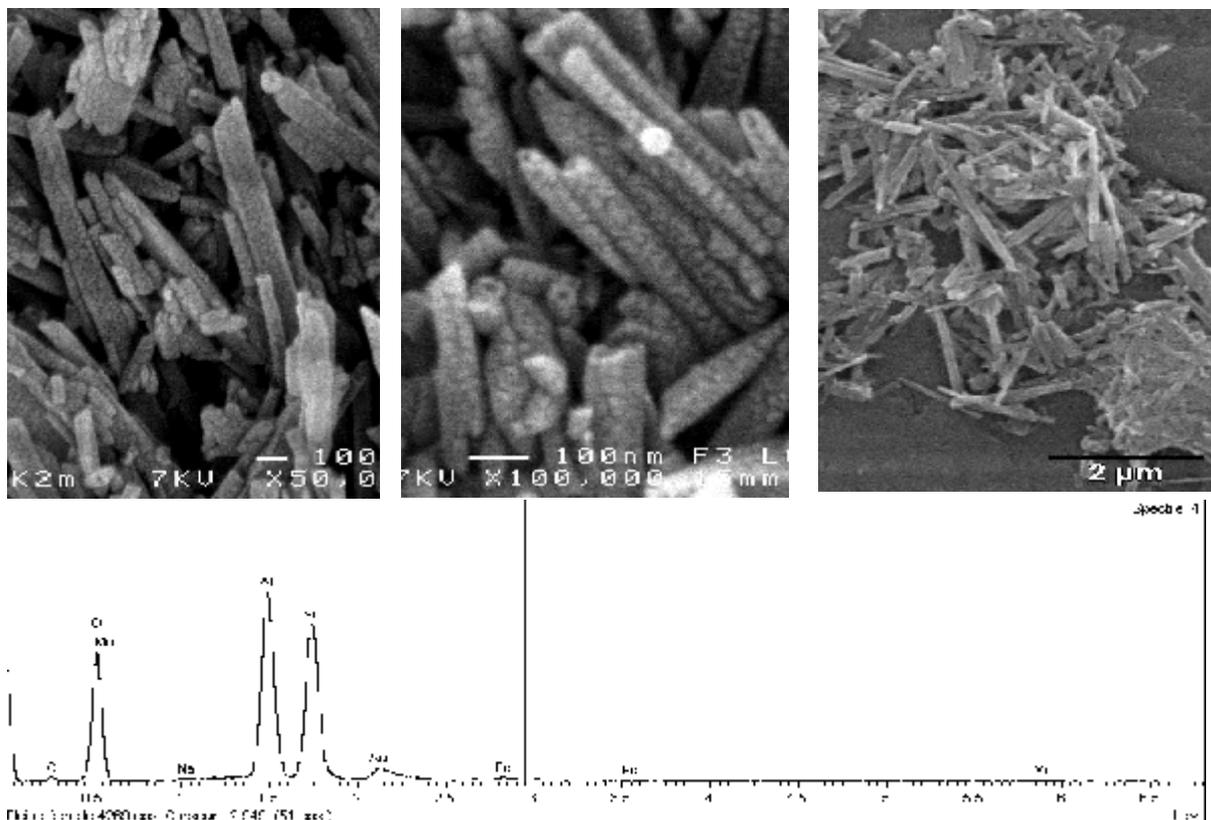


Figure II-7 : Morphologie des minerais constituant le kaolin **DD3**.

2-5 Mesure de la surface spécifique et de la masse volumique

Dans le *tableau II-4* sont données les valeurs des surfaces spécifiques mesurées par BET ainsi que la masse volumique du kaolin mesurée par pycnomètre à mercure.

ρ (g/cm ³)	2.5638
S (m ² /g)	83.67

Ces résultats sont confirmés par les études de Hart et al qui examinèrent une halloysite Indonésienne et trouvèrent que sa surface spécifique avoisine 88 m²g⁻¹ [22].

2-6 Analyse granulométrique

La distribution en taille des particules pour notre minéral a été déterminée sur le matériau brut noté **DD3b** et sur une fraction granulométrique inférieur à 2 μ m (notée **DD3f**) du matériau brut obtenu par sédimentation suivant la loi de Stokes en solution aqueuse dispersante à 1‰ d'héxamétaphosphate de sodium (*figure II-8*). A partir des courbes granulométriques, on évalue le diamètre maximum correspondant aux volumes cumulés de : 10% (d_{10}), 50% (d_{50}) et 90% (d_{90}) du volume total des particules. Les valeurs obtenues sont indiquées dans le *Tableau II-5*. L'échantillon **DD3b** présente une distribution bimodale, on distingue deux population : une dominante dont les particules possèdent un diamètre de 9 μ m approximativement, une deuxième dont les particules présentent un diamètre de 0.5 μ m environ. Les résultats de la granulométrie montre que le diamètre médian d_{50} est égale à 5.3 μ m. Pour la **DD3f**, on distingue trois populations : une dominante dont les particules possèdent un diamètre de 0.12 μ m, une deuxième dont les particules présentent un diamètre de 0.7 μ m environ et une troisième plus discrète dont les particules possèdent un diamètre de 6 μ m. C'est une distribution trimodale. Le diamètre médian d_{50} est égale à 0.14 μ m.

	$d_{10}(\mu\text{m})$	$d_{50}(\mu\text{m})$	$d_{90}(\mu\text{m})$
DD3b	0.53	5.3	30.36
DD3f	0.06	0.14	1.22

Le kaolin brut présente une valeur de d_{50} très élevée, ce qui laisse penser à une forte agglomération des particules qui serait la conséquence d'une mauvaise dispersion de la suspension. Il faudrait donc utiliser un dispersant autre que l'hexamétaphosphate de sodium (HMP). La taille moyenne des grains du kaolin **DD3f** est très inférieure à la valeur attendue à savoir $2\mu\text{m}$, il se peut que cela soit dû au long temps utilisé lors de la sédimentation (24h).

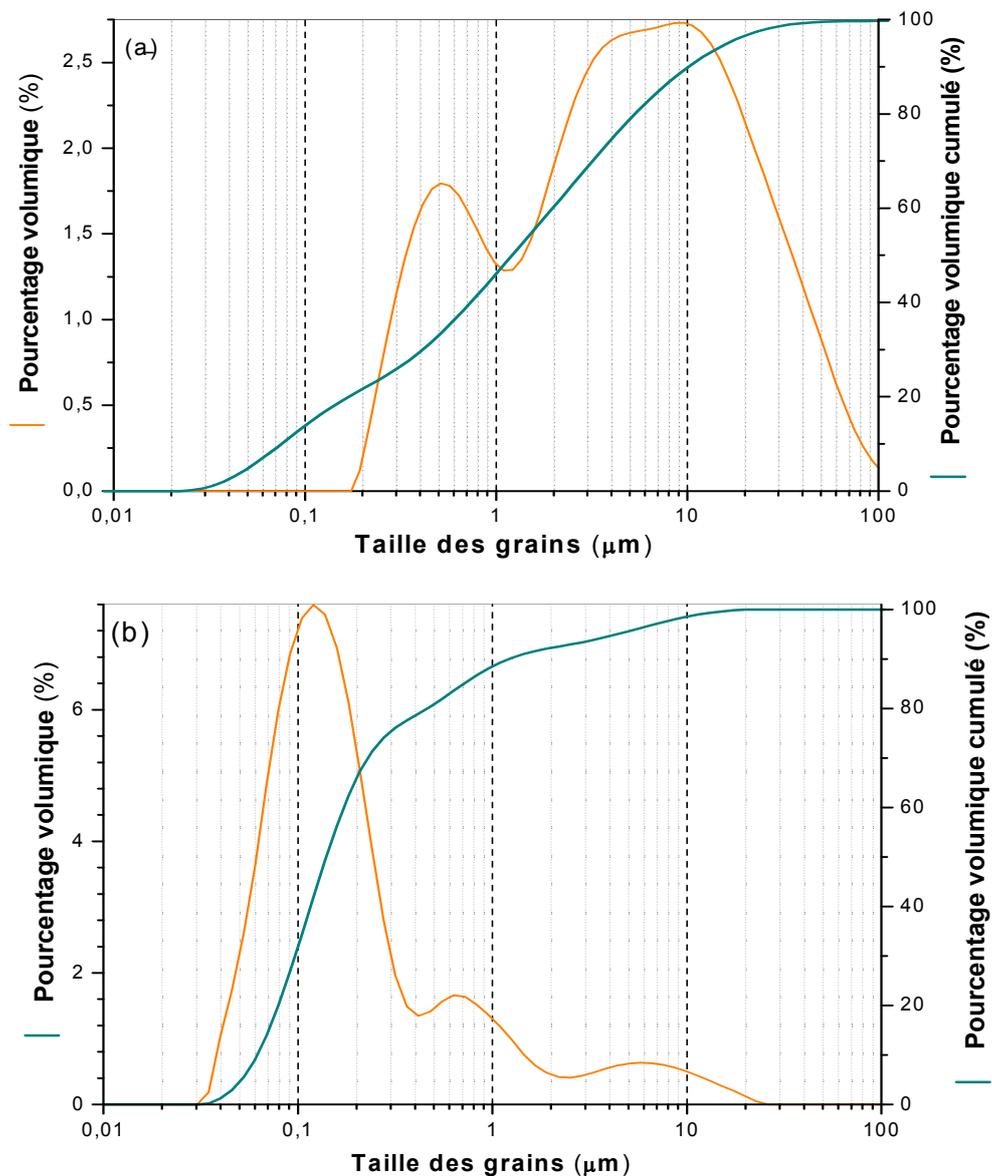


Figure II-8 : Distribution granulométrique du : (a) kaolin DD3 brut et (b) DD3 < $2\mu\text{m}$.

2-7 Analyse thermique

L'analyse thermique différentielle donne la différence de température entre un échantillon et un corps de référence, tout deux chauffés ou refroidis selon un programme préétabli. On fait apparaître ainsi l'effet calorifique d'une modification d'ordre physique (changement de phase) ou d'ordre chimique (réaction). L'origine des accidents observés en ATD réside dans la manifestation d'un dégagement ou d'une absorption de chaleur, ou encore l'intervention dans un domaine étroit de température d'une forte variation de la chaleur spécifique [23].

La thermogravimétrie est l'association de la pesée continue de substances participants à une réaction donnée avec une variation linéaire de la température en fonction du temps. Lorsque la température des substances en réaction est maintenue constante, on passe au cas limite de la thermogravimétrie isotherme [24].

2-7-1 Etude qualitative

Les analyses thermiques des fractions argileuses (<100 μm) ont été effectuées au laboratoire ENSCI-GEMH (Ecole National Supérieure de Céramique Industrielle Limoge France Groupe d'Etude Matériaux Hétérogène). Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Setsys 2400 (SETARAM), l'un des avantages du couplage de l'ATD/ATG est la simultanéité des mesures sur les mêmes échantillons, avec un contrôle effectifs du temps et de la température. La référence est de l'alumine calcinée et la masse d'essai est de 100mg pour l'échantillon et la référence. Les poudres ont été préalablement traitées thermiquement pendant 2 heures à 100°C puis sont légèrement tassées dans des creusets identiques en platine.

La *figure II-9* montre la courbe de l'analyse thermique différentielle de notre échantillon entre 25°C ET 1500°C, la vitesse de chauffe est de 10°C/min. Nous observons deux pics endothermiques et deux pics exothermiques.

Le premier pic endothermique de la déshydratation, observé entre 40°C et 160°C, est provoqué par le départ d'eau absorbée et l'eau zéolithique située entre les feuillets de l'halloysite. Le deuxième pic endothermique, observé entre 330°C et 650°C est caractéristique de la déshydroxylation de l'halloysite où les hydroxyles structuraux des minéraux sont éliminés.

Il s'agit du départ de l'eau de constitution, suivant un mécanisme de diffusion, et de la formation d'un matériau amorphe appelé métakaolin qui ne se réorganise qu'à plus haute température.

Le pic exothermique observé entre 908°C et 1040°C correspond à la réorganisation structurale de la phase amorphe pour aboutir à des composés cristallisés plus stables (spinelles, mullite). Un faible épaulement exothermique est observé à des températures supérieures à 1150°C, il est généralement attribué à la formation de mullite dite secondaire : $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$.

Trois pics endothermiques très faibles sont observés au voisinage de 270°C, 437°C et 825°C. Ils sont respectivement caractéristiques de : la perte d'eau de la todorokite [8] et la transformation de la gibbsite en boehmite par réaction hydrothermale, de la deshydroxylation de la boehmite [25] et enfin la décomposition de la calcite.

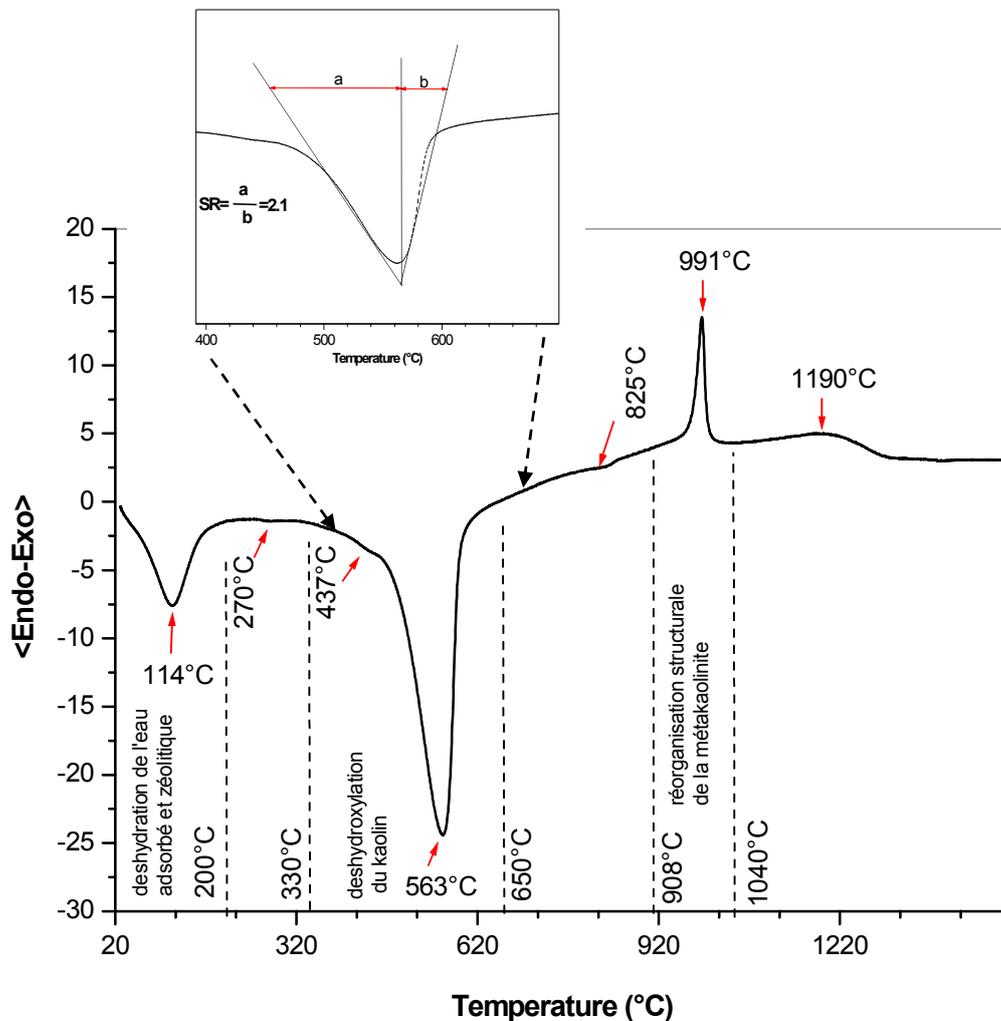


Figure II-9 : Courbe d'ATD du kaolin

1-7-2 Cinétique de transformation

On utilise des creusets en platine identiques et des vitesses de chauffe de 3, 5 et 8°C/min en atmosphère d'air.

Les *figure II-10* (a) et (b) représentent respectivement, les courbes de l'analyse thermique différentielle du processus de déshydroxylation et de mullitisation pour différente vitesse de chauffe. On remarque que, plus la vitesse de chauffe augmente plus la forme et la surface des pics de transformations augmente ainsi que la température maximum correspondante.

Dans le *tableau II-6* sont représentés les paramètres cinétiques du processus de déshydroxylation et de mullitisation. T_m (°C) est la température maximum du pic de transformation endo/exothermique, β (°C/min) est la vitesse de chauffe ; les paramètres cinétiques sont représentés par la fonction linéaire $\ln(\beta/T_m^2)=f(1/T_m)$ [6]. Cette dernière, linéaire est représentés sur la *figure II-11* (a) : pour le processus de déshydroxylation et sur la *figure II-11* (b) pour la cinétique de mullitisation. L'énergie d'activation du processus de déshydroxylation et de la mullitisation est déterminée en utilisant la formule de Kissinger [6].

Tableau II-6 : Paramètres cinétiques de déshydroxylation et de mullitisation.

Type de transformation		$T_m(K)$	$10^3/T_m$	$-\ln(\beta/T_m^2)$
Deshydroxylation	<i>Vitesse de chauffe β(°C/min)</i>			
	3	789,7	1,2663	-12,24469
	5	805,4	1,24162	-11,77324
	8	820,2	1,21921	-11,33965
Mullitisation	<i>Vitesse de chauffe β(°C/min)</i>			
	3	1235,7	0,80926	-13,14017
	5	1242,3	0,80496	-12,64
	8	1250,2	0,79987	-12,18268

Les énergies d'activations de la déshydroxylation et de la mullitisation déduites de ces courbes sont respectivement 160 kJ.mol^{-1} et 844 kJ.mol^{-1} . Ces valeurs sont compatibles avec les données de la littérature [26], qui indiquent des valeurs comprises entre 140 et 190 kJ.mol^{-1} pour le processus de déshydroxylation et 210 et 840 kJ.mol^{-1} pour le processus de réorganisation structurale de la métakaolinite (mullitisation). Encore plus ces valeurs concordent avec les travaux de Prodanovic et al [27] qui ont mesuré les énergies d'activations de déshydroxylation et de mullitisation de l'halloysite dont les valeurs respectives sont : 169 et 715 kJ.mol^{-1}

Ces valeurs serviront à comparer les processus de recristallisation de la mullite de l'argile seule avec les processus de recristallisation des silico-aluminates de calcium et de magnésium dans les mélanges kaolin dolomite comme on le verra dans un chapitre ultérieur.

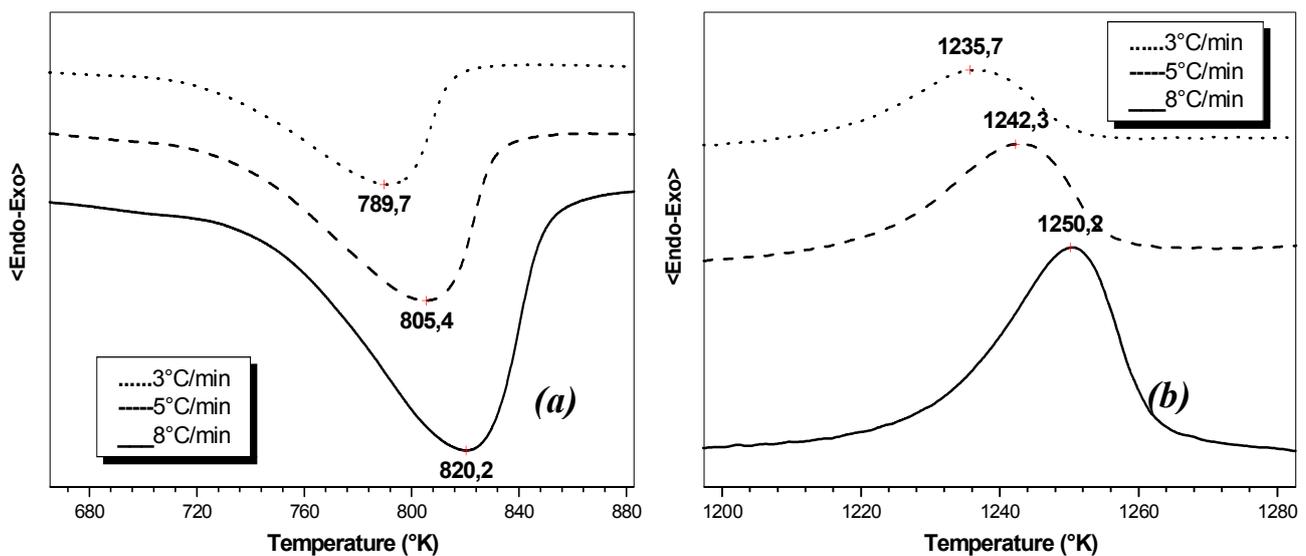


Figure II-10 : Courbe d'ATD du kaolin KDD3, traité à différentes vitesses de chauffe.

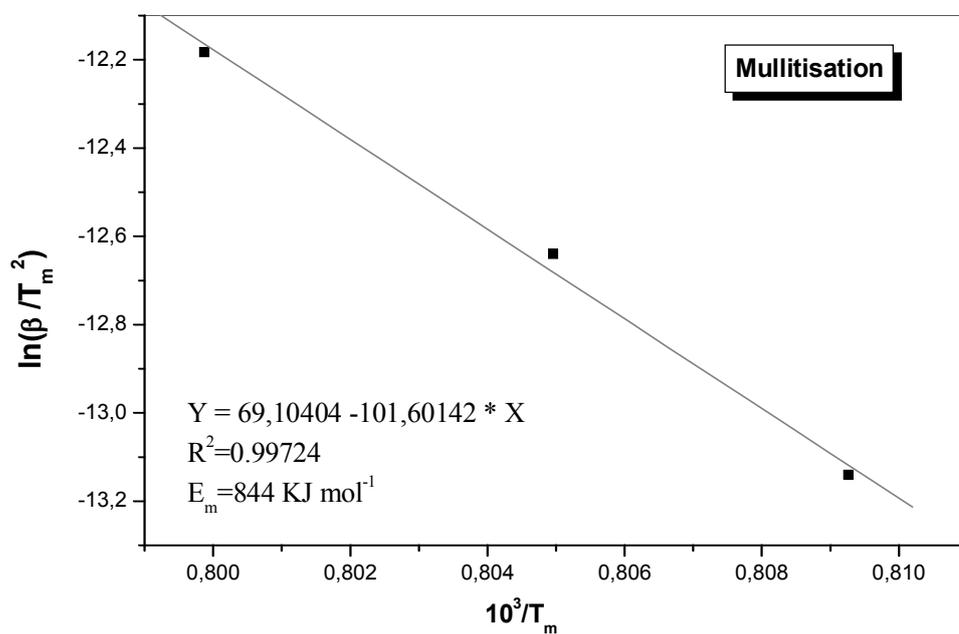
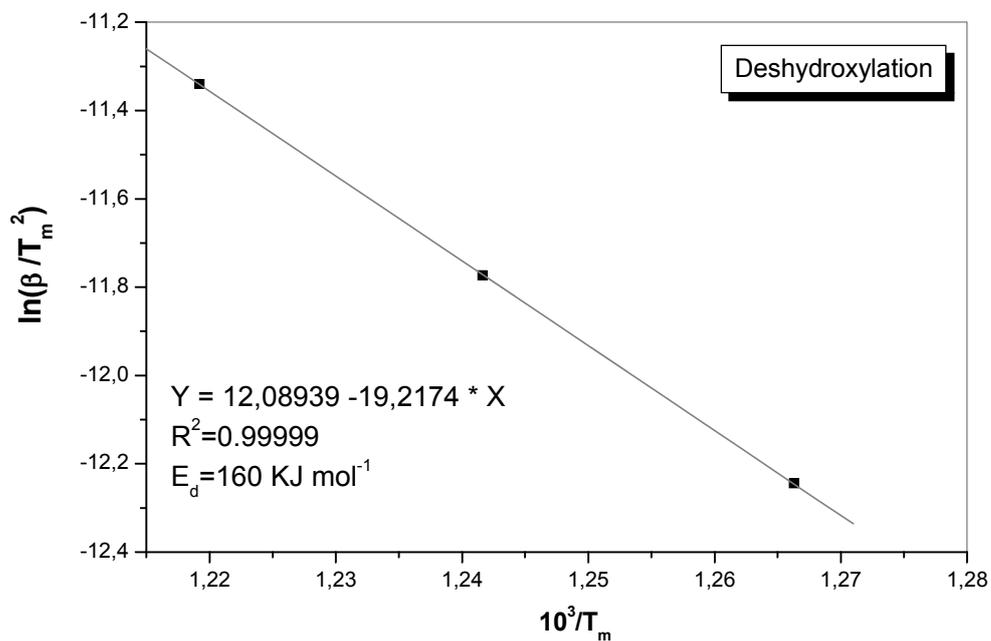


Figure II-11 : Courbe de la fonction $\ln(\beta/T_m^2)=f(1/T_m)$ du processus de déshydroxylation et de mullitisation.

3- CARACTERISATION DE LA DOLOMITE

3-1 Analyse chimique quantitative

Les résultats de l'analyse chimique quantitative de la dolomite **D2** sont représentés dans le tableau II-7.

Tableau II-7 : Composition chimique de la dolomite D2 exprimée en pourcentage massique

<i>Oxides</i>	<i>CaO</i>	<i>MgO</i>	<i>SiO₂</i>	<i>F₂O₃</i>	<i>Al₂O₃</i>	<i>Na₂O</i>
<i>% massique</i>	58.08	41.74	0.00	0.05	0.02	0.02

3-2 Analyse minéralogique

Les figures II-12 représentent les diffractogrammes de la dolomite à l'état brut, de la dolomite calcinée à 900°C pendant 3h et de la dolomite éteinte ou hydratée (activée). Le dépouillement de ces spectres nous a permis d'observer l'existence des phases suivantes :

- Dolomite : carbonate de calcium et de magnésium.
- Dolomite calcinée : Oxyde de calcium et oxyde de magnésium.
- Dolomite éteinte (hydratée) : hydroxyde de calcium, hydroxyde de magnésium et des traces de carbonate de calcium.

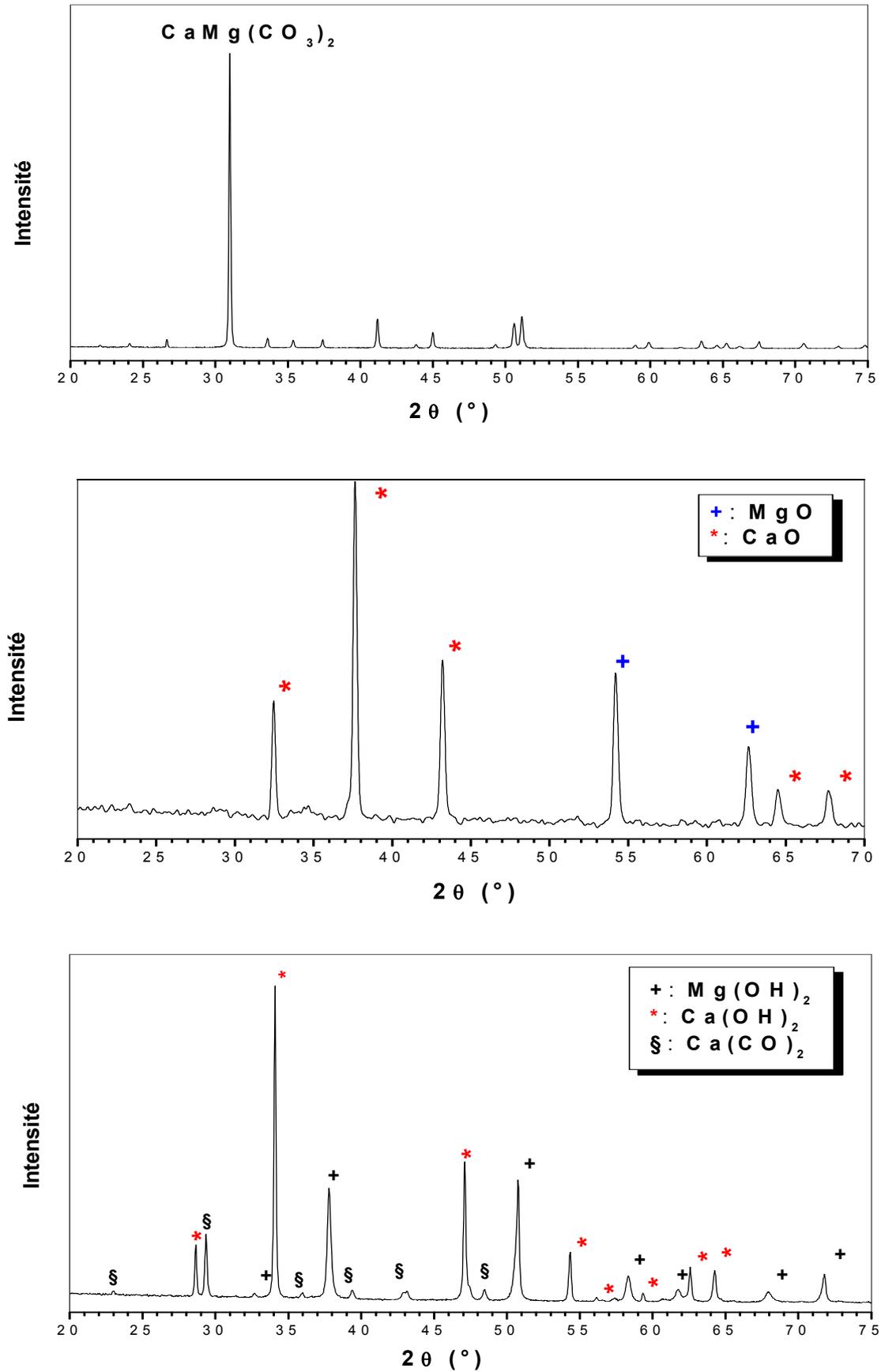


Figure II-12 : Diagramme de diffraction de la dolomite : (a) brut, (b) calciné à 900°C 3h, (c) hydraté.

3-3 Analyse thermique

La figure II-13 représente l'analyse thermique différentielle de la dolomie éteinte, chauffée à une vitesse de 10°C/min.

On enregistre l'existence de quatre pics endothermique :

- 1- Pics à 96°C correspondant à la température de dégagement de l'eau adsorbé par la poudre.
- 2- A partir de 326°, un deuxième pic endothermique très accentué et intense est enregistré, il correspondrait à la déshydroxylation de hydroxyde de magnésium. Le maximum est atteint à la température de 400°C.
- 3- Dès 454°C un troisième pic aussi intense que le précédent apparaît et correspond au début du processus de déshydroxylation de hydroxyde de calcium.
- 4- Un quatrième pic endothermique est enregistré à 758°C, celui-ci correspond à la décomposition de la calcite résiduelle [28].

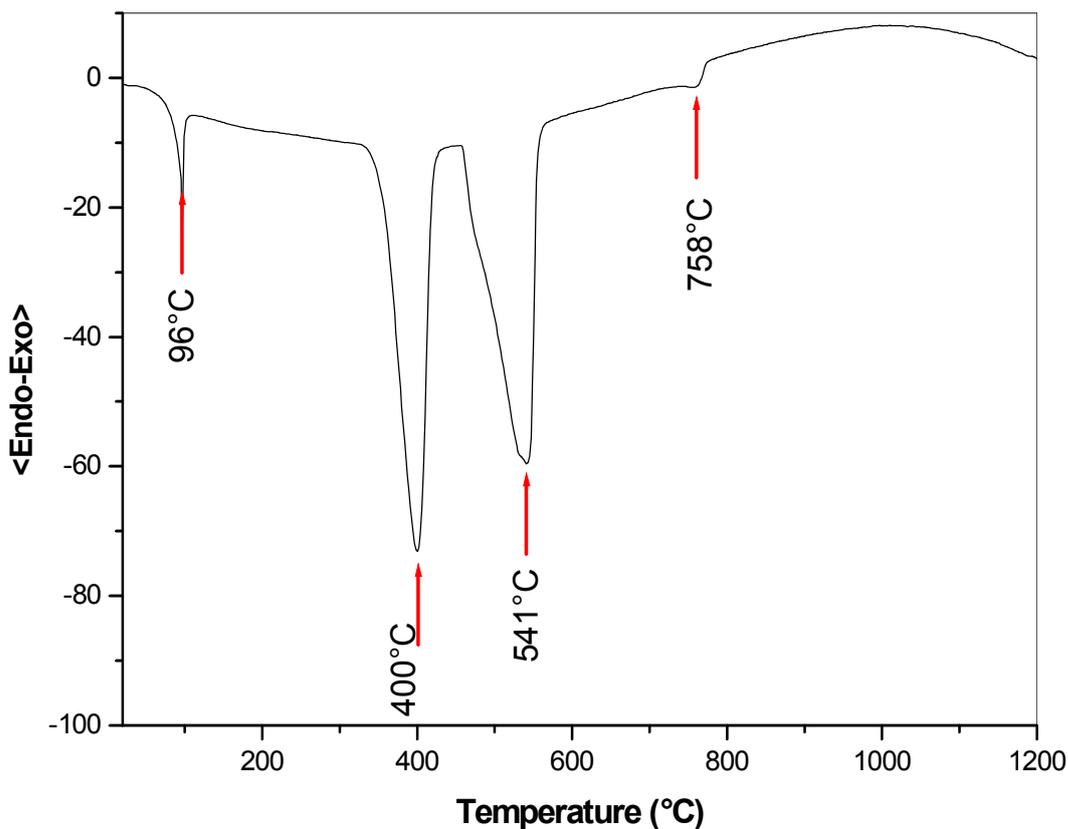


Figure II-13 : Courbe d'ATD/ATG de la dolomie éteinte.

3-4 Observation par MEB

Les figures II-14 (a) et (b) correspondent à la morphologie de la poudre de dolomie éteinte observée par microscope électronique à balayage. La forme des grains est plus ou moins arrondie et leurs tailles sont nanométriques. Cette finesse de taille confère à la poudre une grande réactivité [22].

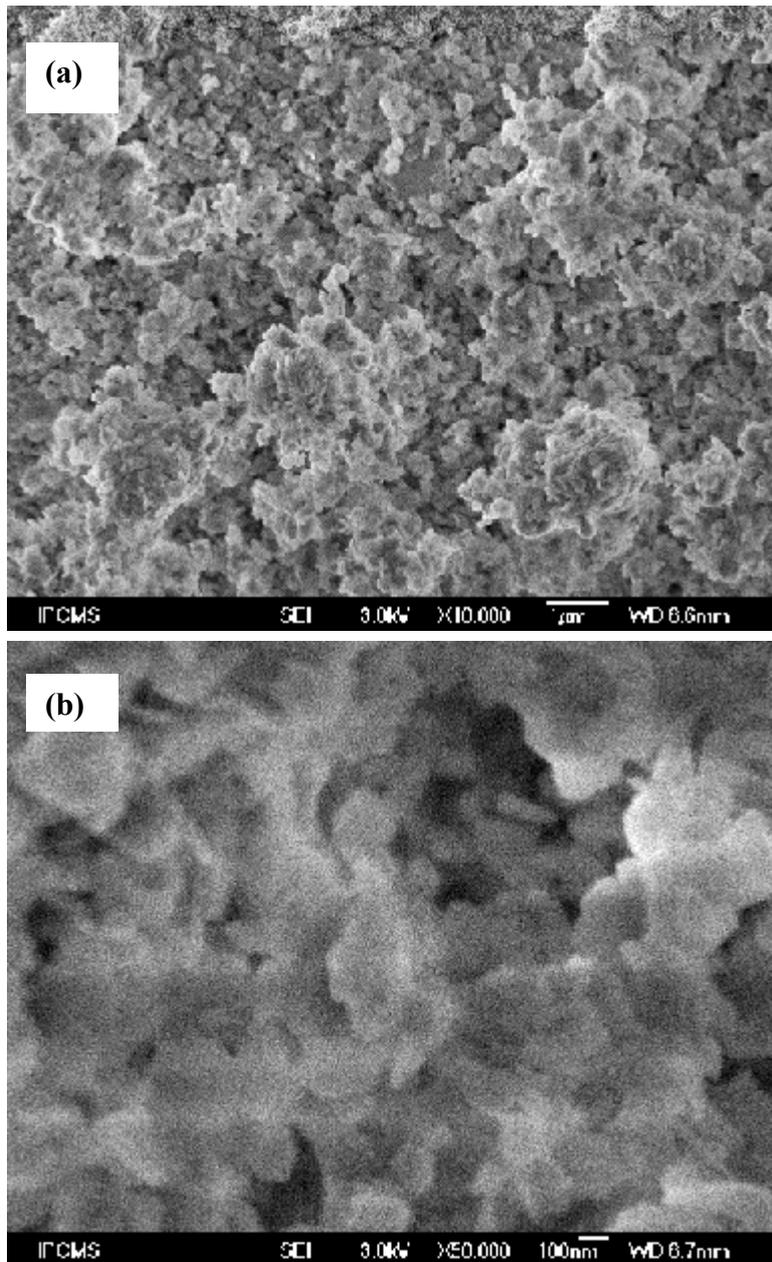


Figure II-14 : Morphologie de la dolomie éteinte.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Sahnoune F., Chegaar M., Saheb N., Goeuriot P., Valdivieso, Applied Clay Science, 38, 304-310, (2008).
- [2] Nibambin S. S., thèse de l'Université de Limoges, (2003).
- [3] Rollet A-P. and Bouaziz R., T.1 Paris : Gauthiers-Villars , 357, (1972).
- [4] Bochart H.J. and Daniels F., Application of Differential Thermal Analysis, Vol 79, 41 – 46, (1957).
- [5] Gridi-Benhadji. F., thèse de l'Université de Limoges, (2007).
- [6] Rollet A-P. and Bouaziz R., T.2; Paris : Gauthier-Villars , 454 – 457, (1972).
- [7] Gouenne C. A., Traité de céramiques et des minéraux, Ed. Septima, Paris, 259Todorokite, (1990).
- [8] Bich D. L, Post J. E., American Mineralogist, 74, 177-186, (1989).
- [9] Victor J. Polyak & Necip Guven, Clays and Clay Minerals, 44, No 6,843-850, (1996).
- [10] Modreski PJ, New Mex Geol , 50, (1989).
- [11] Cunningham KI, Northup DE, Pollastro WG, LaRck EJ., Environ Geol 25, 2-8, (1995).
- [12] Brindley G. W., Robinson K, Transactions of the Faraday Society, 42B, 198-205, (1946).
- [13] Franco. F & Ruiz Cruz M., Clay Minerals, D, 39, 193-205, (2004).
- [14] Joussein E., Petit S., Delvaux B., Applied Clay Science, 35, 17-24, (2007).
- [15] Quantin. P, Herbillon A. J, Janot. C et Sieferman. G, Clay Minerals, 19, 629-643, (1984)
- [16] Yariv S., Shoval S., Clays and Clay Minerals, 23, 473-474, (1975)
- [17] Giuliano Tari, Iuliu Bobos, Celso S. F. Gomes, and M. F. Ferreira, Journal of colloid and interface science, 210, 360-366, (1999).
- [18] Russel J. D., Fraser A. R., Infrared methods. ed. par M. J. Wilson. London : Chapman and Hall, p. 11-67 (1996).
- [19] Bhargava S., Awaja F., Subasinghe N. D., X-ray and IR techniques. Fuel, vol. 84, n°6, p. 707-715, (2005).

- [20] Farmer V. C., *Infra red spectroscopy*, ed. par H. Van Olphen, J. J. Fripiat. Oxford : Pergamon Press, p. 285-330, (1979).
- [21] Bates T. F., Hildbrand F. A., Swinford A, *Am. Miner.*, 35, 463-484, (1950).
- [22] Harabi A. and Achour S., *J. Mater. Sci. Lett.* 18, 955, (1999).
- [23] Alliprandi G., *Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques*, Editions Septima Paris, 237-250, (1979).
- [24] Brindley G.W., Brown G., *Mineralogical Society*, 5 , 411-436, (1980).
- [25] Yvon J., Garino., Delon J. F., Cases J. M., *Bull. Minéral.*, 105, (1982).
- [26] Klopogge J. T., Huada D. Ruan and Frost R. L., *Journal of Materials Science*, 37(6), 1121-1129, (2002).
- [27] Prodanovic. D, Zivkovic. Z. B, Radosavljevic. S, , *App. Clay. Sc*, 12, 267-274 (1997).
- [28] Samtani M. skrzypczak-Janktun e. Dollimore D, Alexander K., *Thermchimica Acta*, 367-368, 297,309, (2001).

CHAPITRE III

CORDIERITE, ANORTHITE ET PROCEDES D'ELABORATION

1- INTRODUCTION

D'abord développés et utilisés sur une base artisanale et empirique, les matériaux réfractaires font aujourd'hui parti des matériaux haut de gamme dont l'usage repose sur des critères de sélection de plus en plus sophistiqués. Cette évolution a été rendue possible grâce à une prise de conscience par les manufacturiers et les utilisateurs du rôle capital de ces matériaux dans les divers procédés industriels.

Ceci a donné lieu à la réalisation croissante de travaux de recherche sérieux portant sur la formulation et la caractérisation des réfractaires, sans oublier l'identification de leurs modes de dégradation en service. Ces travaux, dont le but est d'offrir à l'industrie des réfractaires davantage performants et lui permettant d'accroître sa productivité.

La cordiérite, $(Mg, Fe)_2Al_4Si_5O_{18} nH_2O$, est un réfractaires qui présente un intérêt tant du point de vue structurale (différents types d'ordre entre aluminium et silicium) que celui de ses propriétés de faible expansion thermique et dans l'aspect linéaire de cette expansion. Cet intérêt est surtout marqué dans les problèmes de fours à cuisson rapide où les réfractaires sont soumis à des cycles thermiques beaucoup trop rapides pour les silico-alumineux classiques[1].

En effet, les matériaux réfractaires à base de cordiérite sont très largement utilisés dans l'industrie céramique comme support de cuisson dans les fours. Ils sont donc, dans le cadre de leur utilisation, soumis à des cycles thermiques répétés. Ces matériaux possèdent une microstructure complexe caractérisée par des phases cristallines présentant un différentiel de dilatation, des propriétés d'élasticité différentes et par une phase vitreuse silicatée résiduelle.

Il existe, comme dans beaucoup de réfractaires polyphasés, des phénomènes microstructuraux lors des cycles thermiques impliquant des contraintes internes ainsi qu'un endommagement au cours du refroidissement, principalement dû au désaccord existant entre les coefficients de dilatation [2].

2- GENERALITE SUR LA CORDIERITE ET L'ANORTHITE

2-1 La cordiérite

2-1-1 Historique et origine

L'appellation cordiérite a été attribuée au silicate d'aluminium et de magnésium de formule chimique $2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2$ en mémoire du géologue français **Cordier** (1813) [3]. La formule précédente est idéale, la composition peut varier légèrement et des échanges de magnésium par du fer (Fe^{+2}) peuvent avoir lieu [3,4]. Les cordiérites naturelles comportes généralement une forte teneur en fer.

Naturellement elle se trouve dans des schistes cristallins, les granits et autres roches éruptives. Vue sa rareté dans la nature, la fabrication des produit de cordiérite se fait à partir de matières premières en synthétisant se minéral [5].

La première cordiérite de synthèse $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ a été obtenue en 1883 par L. **Bourgeois** par cristallisation après fusion, puis par J. Morozewics, C. Detller et E. Hussak (1899). Plus tard, au cours de l'étude du systèmes ternaire $MgO-Al_2O_3-SiO_2$, G.A. Rankin et H.E Merwin (1918) mettaient en évidence l'existence de deux sortes de cordiérites de magnésium : α et μ . La variété μ obtenue par cristallisation à partir d'un verre à environ 950°C, se transformait à haute température en la variété α stable [6].

2-1-2 Nomenclature

La cordiérite pouvant exister sous plusieurs formes polymorphiques, nous utiliserons dans ce qui suit la nomenclature traditionnelle :

- La cordiérite α ou indialite, stable à haute température présente une symétrie hexagonale, du type béryl (*figure III-1*). Les cordiérites naturelles sont souvent de ce type.
- La cordiérite β , possède un système orthorhombique pseudo-hexagonale. On l'appelle cordiérite basse ou orthorhombique. Elle est stable à basse température et se transforme en cordiérite α par chauffage à environ 800°C.
- La cordiérite μ , métastable à basse température correspond en fait à une structure dérivée de celle du quartz β (spodumene β). Sa transformation en forme α s'opère à 975°C de façon irréversible.

Remarque : Dans le langage céramiste, quand on n'a pas à distinguer les divers polymorphes, le mot cordiérite s'applique indifféremment aux cordiérites α , β et μ ainsi qu'à leurs solutions solides.

2-1-3 Structure cristalline de la cordiérite

Les structures cristallines des cordiérites α et β peuvent être décrites comme dérivant de celle du béryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ alors que celles de la cordiérite μ dérive de la structure du quartz β (spodumene β).

2-2-3-1 Structure cristalline du béryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}$: Le béryl $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ cristallise dans le système hexagonal (groupe spacial P6/mcc) avec les paramètres $a=9.21\text{\AA}$ et $c=9.17\text{\AA}$. La caractéristique dominante de la structure est la présence d'anneaux hexagonaux de composition Si_6O_{18} formés par 6 tétraèdres SiO_4 . Les atomes d'aluminium en coordinance [6] octaédrique d'une part et les atomes de béryllium en coordinance [4] tétraédrique déformée d'autre part assurent la liaison entre les anneaux Si_6O_{18} à la fois dans le plan xOy et selon l'axe Oz, donnant à l'ensemble de la structure une forme de nid d'abeille (*figure III-1*).

Des éléments alcalins peuvent être introduit dans la structure du béryl selon une substitution du type: $3X^+ + Al^{3+} \leftrightarrow 3Be^{+2}$

2-2-3-2 Structure cristalline de la cordiérite naturelle : La structure de la cordiérite naturelle a été déterminée pour la première fois par **Goessner** et **Mussnug** (1928). Les cristaux étudiés montrent une symétrie orthorhombique pseudo-hexagonale (groupe spatial D_{2h}^{17} : Cmc, $a=17.10\text{\AA}$, $b=9.78\text{\AA}$, $c=9.33\text{\AA}$). La nature pseudo-hexagonale de la maille élémentaire se traduit par l'existence entre les paramètres a et b d'une relation du type $a \approx \sqrt{3}b$. La variété de haute température est hexagonale et isostructurale du béryl.

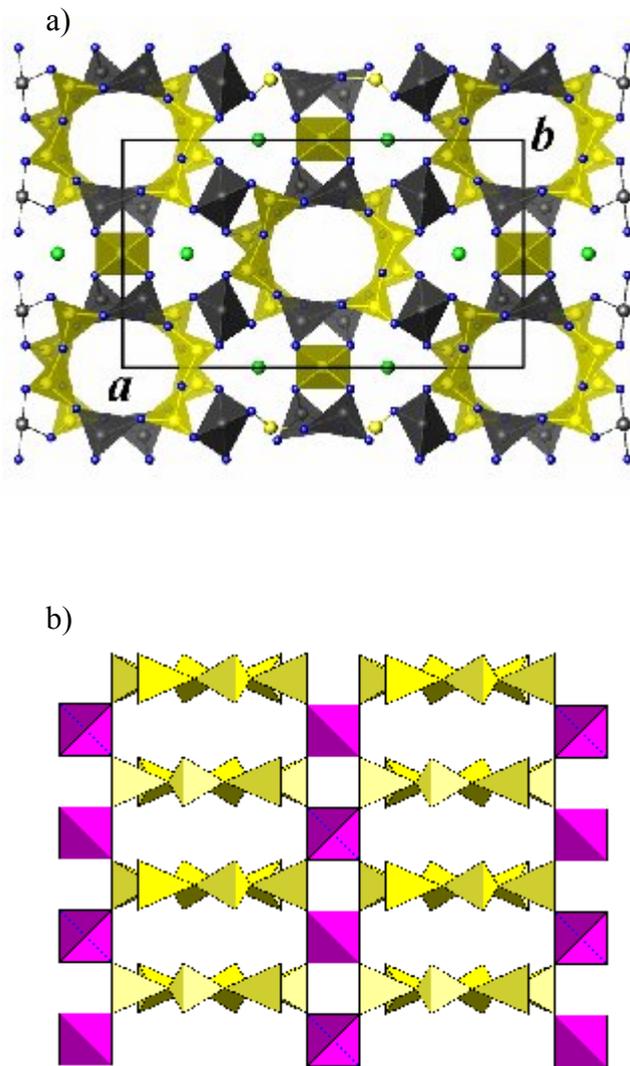
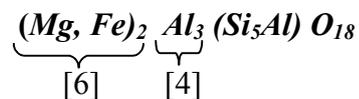


Figure III-1 Projection de la structure de la cordiérite :a) sur l'axe xOy et
b) suivant l'axe xOz

La structure cristalline des deux variétés consiste en anneaux hexagonaux de tétraèdres $(Al, Si)O_4$ de formule $AlSi_5O_{18}$. Ces anneaux sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'atomes d'aluminium en coordinance [4] et d'atomes de magnésium en coordinance [6] comme le montre la *figure III-1*.

Des déterminations structurales plus récentes ont conduit à attribuer à la cordiérite le groupe spatial D_{2h}^{20} : Cccm, ainsi qu'à des redistributions des atomes d'aluminium et de silicium dans deux différents types de tétraèdres [7-10]. Les sites octaédriques, situés entre trois anneaux hexagonaux sont occupés par les ions Mg^{+2} et/ou Fe^{+2} dans les cordiérites naturelles. Cette occupation conduit à la formulation suivante due à Bragg :



Par la suite, les auteurs ont toujours considéré que les sites octaédriques sont occupés par des ions divalents assez volumineux ($0.6 \leq r \leq 0.8 \text{ \AA}$) tels que : Mg^{+2} , Fe^{+2} , Mn^{+2} , Zn^{+2} ,

Les tunnels sont formés par l'empilement parallèlement à l'axe c des anneaux hexagonaux décrit plus haut. On peut les considérer comme un chapelet de cavités quasi-sphériques de rayon moyen 2.2 \AA reliées entre elles par des ouvertures de 1.4 \AA de rayon environ (*figure III-2*). La majorité des cordiérites naturelle renferment des ions alcalins dont la taille, en particulier pour les plus volumineux d'entre eux, les fait se situer vraisemblablement à l'intérieur de ces canaux. Smith et Shreyer (1962) [11] et Gibbs (1966) [9] ont suggéré que de tels atomes sont distribués au hasard à la périphérie de ces cavités plutôt que fixés en leur centre.

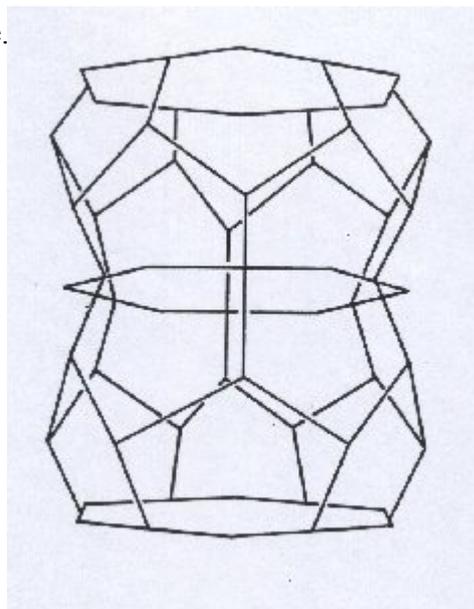


Figure III-2 Tunnel hexagonale de la cordiérite [12]

2-1-4 Diagramme d'équilibre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$

Ce système est d'une importance technologique due aux phases qu'il contient qui présente d'excellentes propriétés physiques. La silice, l'alumine, la magnésie, la Forstérite, le Spinelle et la Mullite possèdent des points de fusion très élevés ce qui leur permet d'être à la base de la constitution d'un très grand nombre de réfractaires.

La grande valeur du CET de la magnésie $13.8.10^{-6}/\text{K}$ rend les produits qui la contiennent très sensible à la température (dilatation rapide). La Forstérite possède un CET et une conductivité très faible ainsi que la cordiérite qui en plus a d'excellentes propriétés mécaniques et diélectriques lui permettant d'être utilisée dans de diverses applications. Les autres composés se trouvent dans la région spinelle-forsterite ce sont des composés isolant avec un CET moyen ($6.5\text{-}11.10^{-6}$) facile à reproduire.

Le diagramme ternaire du système $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ publié par Maron et Osparon en 1961 [13] se décompose en 9 régions entourées par 14 courbes ce qui lui correspond 9 composés, deux ternaires, quatre binaire ainsi que les constituants de base (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO) (figure III-3).

De nombreux auteurs ont étudié les domaines de stabilité des polymorphes de la cordiérite et de solutions solides du type $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{SiO}_2$. Schreyer et Schairer (1961) [14] ont montré que la variété hexagonale est métastable et se transforme en la variété orthorhombique stable par recuit prolongé. Rankin et Merwin [6] ont indiqué la possibilité de l'existence d'une solution solide de type cordiérite dans le système $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dans pratiquement tous le domaine compris entre les compositions 2 : 2 : 5 et 1 : 1 : 3. Smart et Glasser (1977) [15] ont établi que le domaine de stabilité des solutions solides de cordiérite peut s'étendre de $\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$ (2 : 2 : 5) à MgSi_2O_5 (1 : 0 : 2). Le diagramme de phase au voisinage de la composition $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ a été précisé par Hoang-Minh (1979) et Maze (1979).

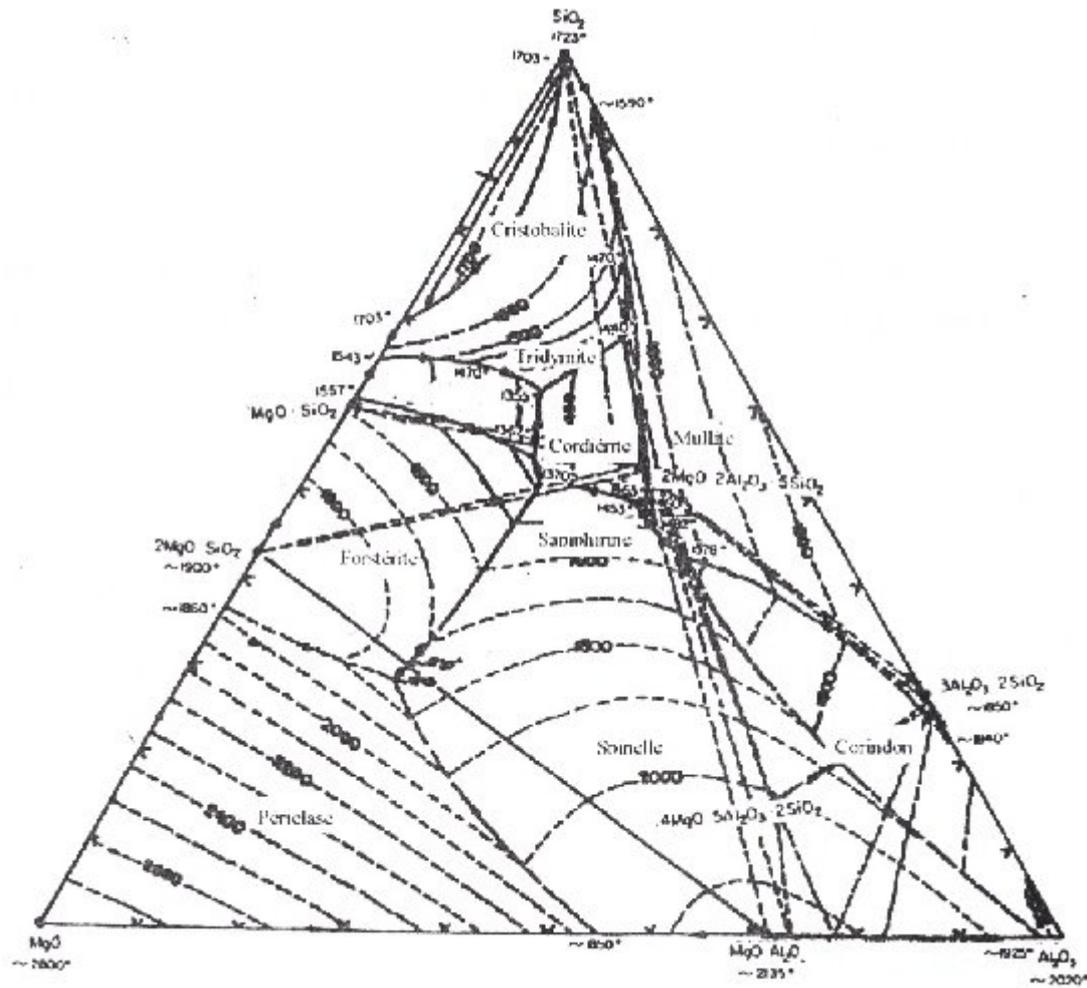


Figure.III.-3. Diagramme d'équilibre de phase du système $SiO_2 - Al_2O_3 - MgO$.

2-2 Anorthite

L'anorthite est un feldspath calcique de formule chimique $CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ [16]. Elle constitue le pôle calcique de la série des plagioclases. C'est un constituant très répandu des roches éruptives volcaniques (basaltes et gabbros calco-alcalins) et de certaines roches métamorphiques. Dans les druses des roches effusives et des roches métamorphiques, elle se présente souvent en cristaux presque parfaits et très riches en formes, prismatiques ou allongés.

C'est un corps qui cristallise soit dans le système hexagonal soit dans le système triclinique [1]. Le domaine de cristallisation de l'anorthite dans le diagramme silice-alumine-chaux relativement important est bordé par 5 eutectiques dont les températures varient entre 1170°C et 1520°C, se ci sera détaillé ultérieurement.

2-2-1 Structure cristalline de l'anorthite

La structure de l'anorthite est assez complexe, on observe une alternance des ions aluminium et silicium [1]. C'est ce qui explique que le feldspath anorthite soit le plus alumineux qui puisse exister. Il est constitué à partir d'anneaux de deux tétraèdres de silicium pour deux tétraèdres d'aluminium. Les ions calcium se trouvent dans les cavités de la structure et à cause de leur taille relativement petite, ils provoquent un fléchissement du réseau dont la symétrie se trouve réduite, si bien que l'anorthite cristallise dans le système triclinique.

Le matériau anorthite cristallisant dans le système triclinique existe en deux formes (deux feldspaths $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). L'une caractérisée par une maille simple P, l'autre par une maille sensiblement de même dimensions mais centré I.

L'anorthite P a les paramètres suivants :

$$\begin{aligned} a &= 8.17 \text{ \AA}, b = 12.877 \text{ \AA}, c = 14.169 \text{ \AA} \\ \alpha &= 93.17^\circ, \beta = 115.85^\circ, \gamma = 91.22^\circ \end{aligned}$$

La maille contient $8\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, soit 16 sites tétraédriques (cristallographiquement distincts). La détermination précise de la position des atomes indique que 8 tétraèdres, avec une distance moyenne T-O (le tétraèdre et l'atome d'oxygène) de 1.614 Å contient les *Si*, les 8 autres, plus grands, avec la distance T-O de 1.749 Å, sont occupés par les *Al*. Les *Si* et les *Al* sont donc parfaitement ordonnés. Les atomes *Ca* se trouvent dans les cavités irrégulières limitées par 10 atomes d'oxygènes, dont les sept plus voisins sont à une distance moyenne de 2.5 Å [17].

2-1-2 Diagramme d'équilibre $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$

Le diagramme d'équilibre du système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ est illustré dans la figure III-4, il représente 13 régions (domaines) leur correspondent 13 composés chimiques dont quatre composés ternaires et six autres binaires en plus des constituants de base (chaux, alumine et silice).

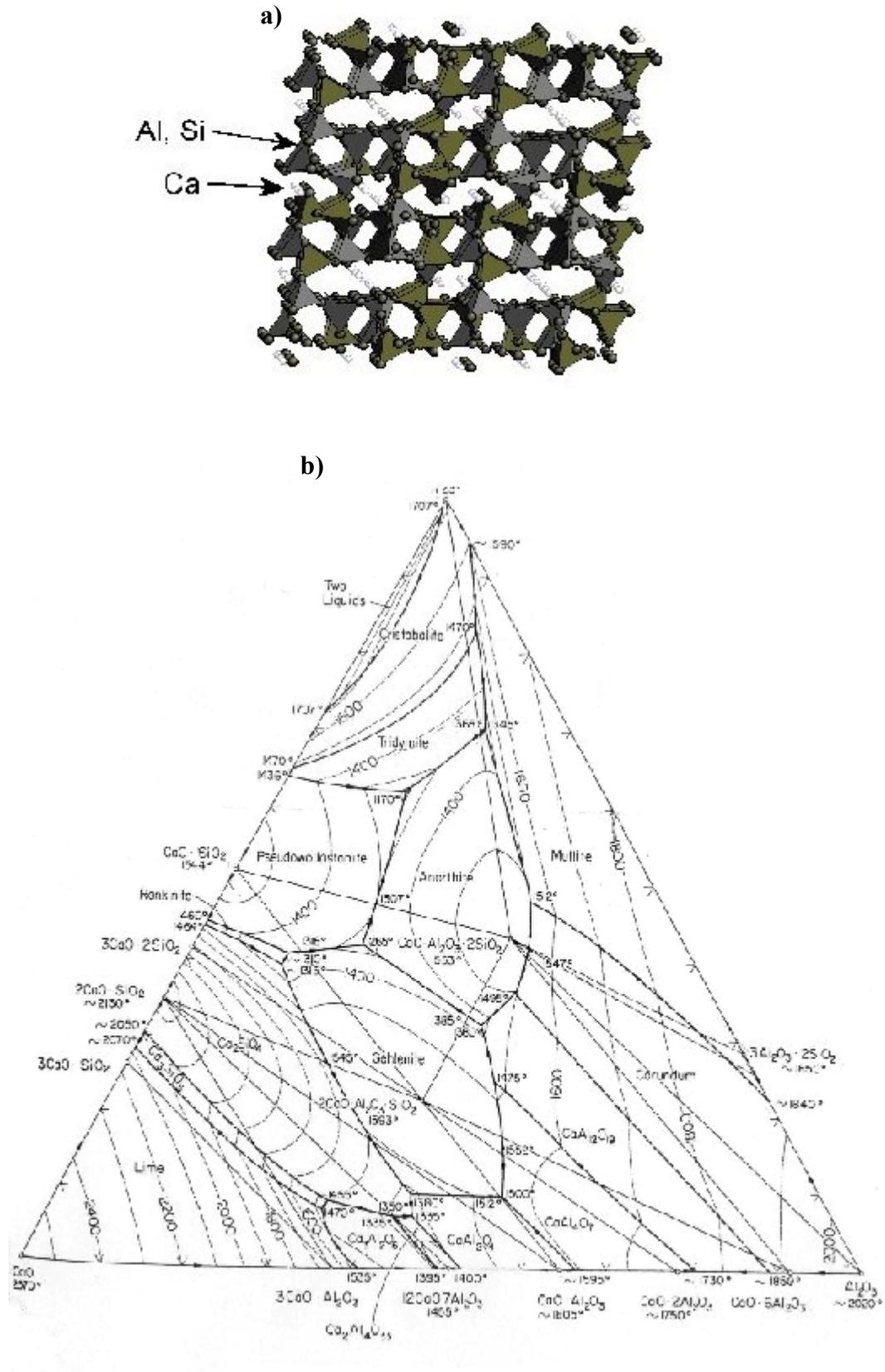


Figure.III-4. (a) Structure cristallographique de l'anorthite, (b) Diagramme d'équilibre de phase du système SiO₂-Al₂O₃-CaO.

3- PROCÉDES D'ÉLABORATION DE LA CORDIÉRITE, DE L'ANORTHITE ET DES COMPOSÉS MCAS

Pendant plusieurs années les chercheurs n'ont pas cessé d'innover des méthodes et des processus nouveaux pour l'élaboration de matériaux céramiques à propriétés contrôlées. Ces processus de fabrication nécessitent le contrôle de plusieurs facteurs, comme : la nature de la matière première, l'homogénéité et la pureté de celle-ci, la taille et la distribution des grains de poudres de départ...etc.

Les techniques de synthèse développées sont soit de nature mécanique d'où la nécessité des procédés de concassage et de séparation, soit de nature chimique ou une combinaison des deux.

Nous allons essayer dans ce qui suit de citer quelques méthodes de préparations des céramiques à base de cordiérite, d'anorthite ainsi que ceux des systèmes $MgO-CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (MCAS).

Le frittage des pièces céramiques à base de cordiérite et/ou d'anorthite ainsi que leur cristallisation nécessite des températures relativement élevées. Pour cela, la tendance actuelle des recherches est de retrouver de nouvelles méthodes essayant de résoudre ces problèmes donc la diminution de la température de frittage ainsi que l'encouragement de la cristallisation à basse température.

3-1 Méthode classique

Cette méthode consiste à synthétiser des céramiques cordiéritiques en mélangeant des matières premières choisies de telle façon que la composition chimique du mélange réponde à celle de la cordiérite. Certains mélanges argile talc permettent ainsi d'apporter directement silice, alumine et magnésie dans le rapport 5/2/2. Ces méthodes se basent sur les facteurs suivants :

- Mélange et broyage de rapports massiques précis de matières premières contenant les oxydes constitutifs de la cordiérite.
- Mise en forme des pièces par pressage
- Traitement thermique des pièces formées qui nécessite généralement des températures au-dessus de 1400°C.

Quelque recherche en fait l'objet de la synthèse de la cordiérite à partir de matières d'origine naturel parmi ces recherches citons :

Jelacic et al [18] ont étudié qualitativement les phases cristallines formées à hautes températures des mélanges de produit naturels à base de kaolin $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, quartz SiO_2 et giobertite $MgO \cdot CO_2$.

Boscovic et al [19] ont porté leur attention à des compositions variables d'argile, de talc $Mg_2Si_4O_{10}(OH)_2$ et de bentonite $Al_8(Si_4O_{10})_8(OH)_{12}$ avec quelque ajouts d'alumine quand il était nécessaire.

Cependant, Garcia-vincente et al [20] ont étudié la synthèse de la cordiérite à partir des mélange de sépiolite $Mg_9Si_{12}O_{30}(OH)_6 \cdot 10H_2O$, de kaolin et de giobertite chauffées à 1260°C pendant 2 heures dans un four électrique.

Dans tous les cas, partant de matières premières naturelles qui possèdent des compositions souvent variables dans certaines mesures, il est nécessaire de corrigé les teneurs en oxydes de ces composition par les ajouts appropriés car ces matières contiennent toujours des impuretés rendant la synthèse de la cordiérite plus difficile [4-5].

Les céramiques cordiéritiques préparés par cette méthode souffrent de plusieurs défauts ce qui limite leurs domaines d'applications, ces imperfections qui sont les conséquences de leur constituant sont les suivantes :

- Réduction du domaine de cristallisation de la cordiérite
- Inhomogénéité des pièces produites (présence d'autre phases telles que la mullite, spinelle, cristobalite..etc.
- Comportement dilatométrique médiocre des pièces produites
- Coefficient de dilatation thermique élevé.

Vu ces inconvénients, les chercheurs actuels ont pour but d'améliorer les méthodes de synthèse permettant la préparation de poudre cordiéritiques de haute homogénéité qui peuvent être fritté à basses températures. Les études ont porté essentiellement sur :

- La morphologie ainsi que la taille des grains des poudres de départ.
- L'homogénéité des mélanges (types de broyage).
- La composition chimique des matières premières utilisées.

3-2 Méthodes Sol-Gel :

La méthode la plus efficace pour obtenir des céramiques à base de cordiérites avec une bonne densité est une méthode chimique dite la méthode sol-gel. Elle consiste à préparer des poudres à partir de solutions colloïdales généralement constituées des métaux alcoolats. Cette méthode qui a récemment attiré l'attention des chercheurs présente plusieurs avantages [21,25] citons :

- Diminution rigoureuse de la température de frittage, sans la modification des propriétés intrinsèques du matériau synthétisé.
- Accélération de la diffusion inter-particulaire durant le traitement thermique ce qui permet l'activation du processus du frittage.
- Homogénéité et uniformité des poudres obtenue.
- Amélioration des propriétés physico-chimiques des céramiques ainsi produites.
- Mixture des différents constituant à l'échelle atomique.
- Activation de la densification et de la cristallisation à basse température.

Plusieurs chercheurs ont porté leur attention sur cette méthode, les résultats les plus importants obtenus seront cités dans ce qui suit :

Werkman et al [21] ont préparé de la cordiérite par la méthode sol-gel en utilisant des alcoolats de silicium ainsi que des nitrates d'*Al* et de *Mg*. L'analyse par diffraction X (DRX) a révélé la présence d'un état amorphe à partir de 800°C. La cristallisation de la phase (μ) débutera à partir de 850°C. La transformation de la phase μ en phase (α) s'effectue rapidement dans le domaine de température 1000°C-1100°C, après un traitement thermique pendant 2heures à 1070°C. Donc les échantillons fritté à 1070°C contiennent seulement la phase (α). La densité atteinte a cette température était entre 95-98% de la densité théorique de l'indialite (α). Pendant le traitement thermique un retrait linéaire de 20 à 23% a été enregistré aussi quelques propriétés physique on été étudiées : la constante diélectrique trouvé égalait 4.5 à 1MHz et un CDT égale à 2.10^{-6} /K.

Kikuchi et al [22] ont préparé de la cordiérite par la méthode sol-gel. L'analyse par ATD et DRX révèle la présence de la cordiérite (α) à partir de 1100°C aussi que d'autre phase mineurs comme le spinelle et la cristobalite. La poudre obtenue par sol-gel après calcination à 700°C pendant 3heures a été frittée à la température 1300°C pour avoir une densité relative optimum supérieur à 96%.

Le coefficient de dilatation mesuré atteignait la valeur de $1.5 \cdot 10^{-6}/K$ dans le domaine de température 25-800°C et une constante diélectrique égale à 5 à 1 MHz.

Zhenxing et al [26] ont préparé de la cordiérite par la même méthode en utilisant des agents de nucléation comme additifs (P_2O_5 et B_2O_3) pour contrôler le processus de cristallisation. L'analyse par ATD et RDX montre un état amorphe à 800°C, la phase μ apparaît à 970°C, tandis que la phase (α) est détectée par un pic exothermique à 1040°C ce qui a été reporté par d'autres chercheurs comme Knicherbocker [27] et Glendenning [28].

Des céramiques polyphasées à base de cordiérite on aussi étaient préparé par la méthode sol-gel en se basant sur quelques compositions du systèmes $MgO - CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ abrégé MCAS. Ce système quaternaire est d'une très grande importance technologique car il est la source principale de multiples composés ayant d'excellentes propriétés mécaniques et/ou diélectriques, parmi ces composés citons : la cordiérite, la mullite, l'anorthite, le spinelle.... Etc. [29]

Topping à préparé des céramique à base de cordiérite et d'anorthite à partir des oxydes MgO , CaO , Al_2O_3 et SiO_2 avec des teneurs de 5%, 18%, 20% et 57% respectivement, par la méthode sol-gel qui permet d'obtenir des poudres vitreuses à basse température [30]. Cette méthode a permis d'obtenir une poudre amorphe très homogène chimiquement à la température ambiante et qui possède une très grande réactivité. Le début de cristallisation de l'anorthite se fait à partir de 800°C. La vitesse de cristallisation s'accroît avec l'augmentation du temps ainsi que de la température de traitement jusqu'à 1200°C avec l'apparition de la cordiérite.

Yang [31] a pu préparer des céramiques cordiérite-anorthites par la méthode sol - gel en mélangeant les quatre oxydes (sous forme d'hydroxyde, d'aluminate et de nitrate). Le frittage et la cristallisation des deux phases dépendent de la température et du temps de traitement thermique du mélange. L'étude s'est portée essentiellement sur l'effet de l'addition de l'oxyde de bismuth (Bi_2O_3) dans le mélange de départ sur la cristallisation et la densification des échantillons traités.

En 1996, Jean et al [32] ont préparé un composé céramique constitué essentiellement de cordiérite et d'anorthite à partir de mixture de poudres amorphe de composition chimique qui réponde à la formule stoechiométrique de la cordiérite et de l'anorthite. Le mélange est chauffé à 875°C pendant un temps de maintien compris entre 15 et 60min.

L'effet de l'addition de la cordiérite amorphe, en différent pourcentage (de 10 à 90 wt%) à l'anorthite amorphe, sur les propriétés physique de cette dernière a été étudié. Il a observé que l'addition de CG à l'anorthite encourage de manière notable la cristallisation de l'anorthite, ceci peut être expliqué par la réaction des Al^{+3} cédés par la CG avec les Ca^{+2} et Si^{+2} dans la matrice de l'anorthite amorphe pendant le traitement thermique, cela permet la cristallisation de l'anorthite. La densité, la constante diélectrique, la microstructure et le coefficient de dilatation thermique ont été investis dans cette étude. Les plus important résultats obtenus sont :

- la densité obtenu des échantillons frittés atteints 97% de la valeur théorique à 875°C pendant des temps entre 15 à 60min
- Le CET est de $3.5-5.1 \cdot 10^{-6}/K$ dans le domaine de température de 20 à 200°C
- La constante diélectrique mesuré est égale à 4.7-5.3 à 1MHz.

3-3 Méthode de la vitrocéramique :

En 1883 Bourgeois synthétisa pour la première fois la cordiérite par cristallisation d'une masse fondue dont la composition chimique répondait à celle de la cordiérite [5].

La méthode vitrocéramique qui consiste à contrôler la dévitrification du produit vitrifié est devenue rapidement très utilisée dans les applications technologiques ainsi que pour la fabrication des matériaux à base de cordiérites due aux multiples avantages quelle présente.

- la grande surface de réaction entre les poudres à l'état amorphe et les additions (TiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 ...etc) ce qui encourage la densification et la cristallisation à basse température.
- Diminution de la température de frittage (au dessous de 1000°C)
- Densification du matériau avant cristallisation

Plusieurs travaux ont porté sur le mécanisme de frittage et de cristallisation, utilisant cette méthode :

Watanabe et al [33] ont préparé de la cordiérite en état amorphe par la fusion de chaque élément constitutif à 1600°C pendant 2 heures dans un creuset de platine. L'étude s'est portée essentiellement sur la cinétique du mécanisme de cristallisation de la cordiérite obtenue par cette méthode contenant B_2O_3 et P_2O_5 comme agent de nucléation dans la poudre amorphe de départ. La DRX, ATD et le MEB ont été les différents moyens d'investigation employés dans cette étude. Les plus importants résultats obtenus sont :

- le taux de cristallisation augmente avec la température, il atteint son maximum aux environs de 1250°C.
- La cristallisation se fait de la surface vers le centre des grains dans la poudre amorphe.

Fokin et al [34] ont étudié la cristallisation de la cordiérite μ à partir d'un amorphe et sa variation entre la surface et le cœur des grains. Le grossissement des grains dans le domaine de température entre 800°C et 1000°C à la surface est beaucoup plus rapide qu'à l'intérieur des grains cela peut être dû à la diminution de la barrière énergétique à la surface ce qui a été reporté par Mueller [35].

En 1997, Sung [36] a pu préparer de la cordiérite par la méthode vitrocéramique, son travail a porté sur la méthode d'élaboration ainsi que l'étude de quelques propriétés physiques.

3-4 Nouvelles méthodes :

Sumi et al [37] ont préparé pour la première fois en 1998 de la cordiérite à partir de mixture de deux matières premières très répandue dans la nature : le kaolin et l'hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$. L'étude a porté sur l'activation de la réaction thermique des mixtures kaolin- $Mg(OH)_2$ pour l'obtention de céramique cordiéritiques denses sans additions. Cette étude a pris en considération l'effet de la taille et distribution des grains de $Mg(OH)_2$ sur l'activation du frittage ainsi que de la cristallisation de la phase (α). Cette activation est le résultat de la finesse de la poudre hydroxyde de magnésium préparé par précipitation d'une solution aqueuse de taille moyenne inférieure à 0.1 μm .

Le mélange est traité à différentes températures, l'analyse par ATD et DRX révèle que les différents échantillons subissent une série de transformations la formation de l'état amorphe débutera à 900°C due à la décomposition thermique des matières premières. La phase μ se cristallise à partir de l'état amorphe à 950°C et se transforme graduellement en la phase (α). La densité relative des échantillons frittés atteint 97% de la densité théorique après traitement thermique à 1350°C pendant 1h.

Dans la même année Sumi et al [38] ont préparé la cordiérite à partir de mixture de kaolin carbonate de magnésium. Avec une composition chimique appropriée. L'étude s'est portée sur l'effet du type de broyage ainsi que le taux de carbonate de magnésium ajouté sur le frittage et la cristallisation de la phase cordiérite (α).

A partir de 900°C le métakaolin et l'oxyde de magnésium constitue une solution solide amorphe, cette poudre est très réactive et peu facilement être fritté, sa densité atteint 90% de la valeur théorique. Ils ont étudié la variation de la densité en fonction de la concentration du carbonate de magnésium et de la température ainsi que du type de broyage. A 940°C la cordiérite μ se cristallise et à 1000°C elle se transforme en cordiérite (α).

Kobayachi et al [39] ont préparé de l'anorthite à partir des matière première simples et prépondérante dans la nature à savoir le kaolin et le carbonate de calcium (calcite). La densité des échantillons frittés à atteint 94% de la densité théorique à une température inférieur à 1000°C.

En 1997, le même chercheur [40] a repris l'étude du frittage et le phénomène de cristallisation de l'anorthite du même mélange kaolin+calcite mixés en différent pourcentage (de 0 à 40wt% de calcite). L'état amorphe qui se constitue après traitement thermique à 800°C est très réactive et se fritte rapidement à partir de 870°C est atteint le son maximum à 950°C. la cristallisation des différentes phases s'effectue entre 950°C et 1010°C, le nombre et la nature des phases formées dépendent de la concentration en CaO ajouté. le CET prend des valeurs dans le domaines 4.5 à 6.5. 10^{-6} de l'ambiante à 900°C.

4- LE FRITTAGE DES CERAMIQUES

4-1 Introduction

Le phénomène de frittage est la tendance naturelle des particules d'un système pulvérulent à se souder entre elles et à éliminer les vides qui les séparent. Comme tous les phénomènes de diffusion au sein d'un matériau, le frittage est activé par la température [41]. Il est d'autant plus rapide que la température est élevée. Il devient généralement significatif à partir d'une température comprise entre la moitié et les trois quarts de la température de fusion du métal. Il peut aussi être accéléré en soumettant la poudre à une pression modérée ou en lui ajoutant certains éléments chimiques (compression à chaud et le frittage réactif) [42].

Le frittage est la dernière étape pour l'élaboration d'une pièce céramique, cycle thermique pour densifier l'agglomération de poudre pour faire un matériau ayant un minimum de porosité. C'est un phénomène assez compliqué comprenant plusieurs réactions et phénomènes physiques qu'on ne pourrait pas lui donner une définition complète résumant toutes ces transformation.

4-2 Définition

Il est difficile de donner une définition précise du frittage, mais on peut résumer les principales caractéristiques de ce phénomène. On peut considéré le frittage comme le phénomène qui permet de passer d'un compact de poudre à un produit dense sous l'effet d'un traitement thermique. Ce processus s'effectue par le biais de divers mécanismes de transport de matière qui varient d'un composé à un autre sous l'effet du cycle thermique utilisé.

Durant l'opération de frittage on peut prendre en considération les phénomènes suivants :

- Augmentation de cohésion entre les grains qui forment le système.
- Condensation de la matière et anéantissement progressif des espaces.
- Nécessité de fournir l'énergie suffisante pour le développement de système.
- Possibilité d'appliquer une pression externe.
- Possibilité de fusion d'une phase formant le système et sa transformation en phase liquide.

Notons que la température de frittage doit être toujours inférieure à celle de fusion du matériau mais suffisamment élevée pour permettre la consolidation de ce dernier. Même s'il y a fusion de l'un des constituants le frittage dans ce cas s'appelle frittage en phase liquide [43].

4-3 Le frittage des céramiques

Les poudres de départ, composées de matières premières minérales sont des matériaux hétérogènes en ce qui concerne leur composition chimique, la répartition des phases cristallines ainsi que la distribution de taille des grains et des pores.

Une des particularités essentielle du frittage de ces poudres est l'existence de transformations complètes de phases cristallines avec la température. D'autre part la densification s'accompagne de réactions entre phases voisines, ce qui fait apparaître de nouvelles phases cristallines et / ou liquides. Ces nouvelles phases peuvent être transitoires ou subsister dans le matériau final.

De manière générale, on connaît encore mal les mécanismes d'ensemble du frittage de ces poudres. Toutefois, au delà des mécanismes de frittage proposés dans la littérature pour ce qui concerne les matières de type oxydes [44], il est possible de proposer certains mécanismes susceptibles d'intervenir lors du frittage des matières hétérogènes.

4.3.1 Frittage en phase solide [45-46]

Au cours de ce type de frittage, tous les constituants restent à l'état solide et la densification résulte alors de la soudure et du changement de la forme des grains. La densification, lorsqu'elle a lieu au cours du frittage en phase solide, se produit en trois étapes d'après la courbe isotherme de l'évolution de la densité relative en fonction du temps (figure III.5) :

- la formation des ponts entre les grains qui se termine vers une densité relative de 0,65 ;
- l'élimination de la porosité ouverte qui se déroule entre des valeurs de densité relatives de 0,65 et 0,92 ;
- l'élimination de la porosité fermée jusqu'à la fin du frittage, cette dernière étape est la plus difficile.

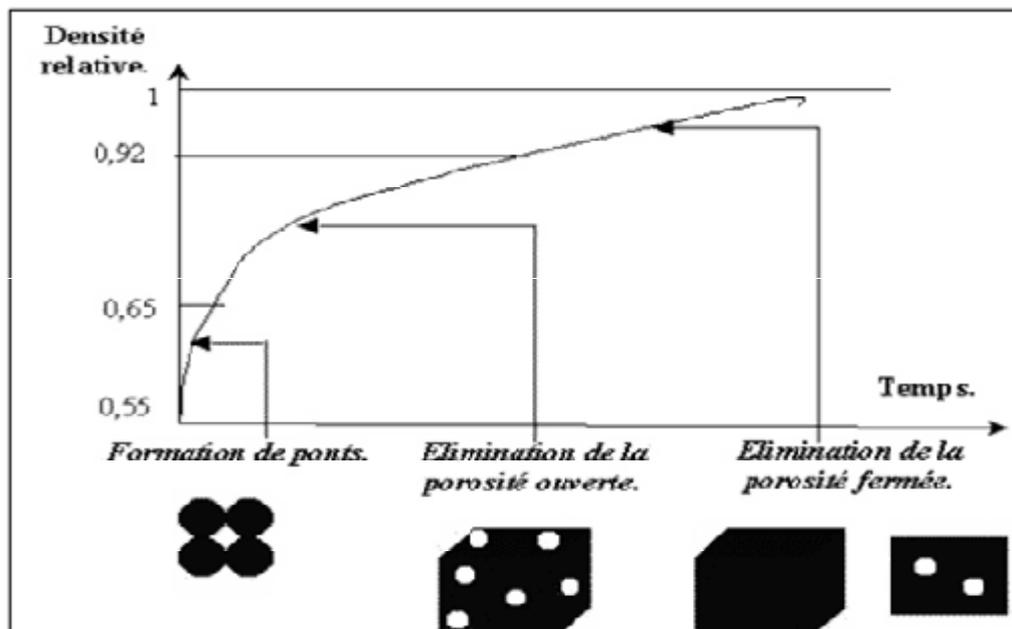


Figure III.5 : Représentation schématique des étapes du frittage en phase solide.

Plusieurs mécanismes de transport de la matière vers le pont peuvent intervenir lors de la première étape du frittage:

- les transports gazeux par évaporation-condensation ou par diffusion gazeuse qui conduisent la matière de la surface des grains vers le pont ;
- la diffusion superficielle de la matière issue de la surface des grains ;
- la diffusion en volume de la matière issue de la surface des grains ;
- la diffusion en volume de la matière issue des joints de grains ;

- la diffusion aux joints de grains de la matière issue des joints de grains ;
- la déformation plastique dans le volume.

Dans tous les cas, les transports gazeux et les transports superficiels conduisent à une simple consolidation de la pièce tandis que les diffusions en volume et aux joints de grains permettent en plus une densification de la pièce.

4.3.2 Frittage avec phase liquide [45-47]

Ce procédé d'élaboration est utilisé depuis le début du 20^{ième} siècle pour la réalisation d'alliages lourds (*W-Ni*, *W-Ni-Cu*, etc.). Plusieurs études ont été réalisées sur les principes du frittage en phase liquide, mais, il reste des zones d'ombre à cause de la complexité des systèmes étudiés. Pour ce qui est des mélanges de matières premières argileuses, il y a d'abord une étape de pré-frittage jusqu'à 950°C.

Chaque minéral argileux évolue alors de façon individuelle, les interactions n'intervenant qu'au delà de cette température. La présence d'alcalin ou d'alcalino-terreux dans les formulations initiales peut modifier fortement la température d'apparition d'une phase liquide dans les céramiques au cours du frittage. Cette dernière, même en très faible quantité, va accentuer fortement les phénomènes de densification. On peut distinguer globalement trois étapes lors du frittage en présence d'une phase liquide comme indiqué dans le *Tableau III.1*.

Tableau III.1 : Etapes du frittage avec phase liquide.

Initial. : Réarrangement	<i>Formation de liquide, Apparition des forces capillaires Redistribution des grains</i>
Intermédiaire : Dissolution - précipitation	<i>Diminution de l'énergie interfaciale, Dissolution des grains, Précipitation en surface</i>
Final : coalescence	<i>Facettisation et grossissement des grains (mûrissement d'Ostwald et coalescence), Diminution de la porosité globale, Grossissement des pores (mûrissement d'Ostwald + coalescence)</i>

Compte tenu de la complexité des interactions entre phases dans les céramiques, la présence d'un liquide est souvent difficile à mettre en évidence étant donné que plusieurs mécanismes peuvent alors être en compétition.

La compréhension des phénomènes impliqués dans le frittage en phase liquide nécessite une bonne maîtrise de l'influence du cycle thermique, du temps de palier et de la granulométrie des poudres sur la microstructure et les propriétés du produit final.

4.3.3 Frittage par flux visqueux

Dans certains cas, le frittage de produits céramiques se fait par flux visqueux. En effet, si lors du traitement thermique il se forme une grande quantité de phase amorphe de viscosité relativement faible (entre 10^9 et 10^4 dPa.s) sans présence de phase liquide, la densification se fait par déplacement de toute la matière (écoulement visqueux) et la vitesse de ce mouvement dépendra de la viscosité de la phase amorphe impliquée.

C'est le cas du kaolin pur jusqu'à 1500°C et de nombreuses céramiques élaborées à partir de matières premières argileuses. Divers modèles, dont les principaux sont décrits ci-dessous, ont été développés pour décrire le frittage en flux visqueux.

4-4- Activation du frittage

Le but de l'activation de frittage consiste à accélérer la contraction en volume relativement à la matière frittée (accélérer le frittage par diminution de la température et le temps de cuisson). Ceci est possible, mais reste dépendant de plusieurs facteurs liés entre eux dont les plus importants sont :

- La diminution de la moitié du diamètre des granules pour avoir une augmentation de conséquence de la surface de réaction.
- L'augmentation de la surface de contact entre les granules suivant leur petitesse ou leur forme ou lorsqu'elles sont soumises à une pression externe.
- L'élévation d'indice de dispersion relatif à la diminution de l'énergie d'activation. Cette diminution peut être obtenue par la déformation des cristaux ou par l'addition des molécules ou des atomes flétrissures.
- La forme des granules doit être inégale car l'existence de grandes bosselées facilite le mouvement de la matière et le début de frittage à une température relativement basse.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Pascal P., " Nouveau traité de chimie général", Tome III, Ed Masson & CIE, 130-217 (1967).
- [2] Ibrahim D.M., Naga S.M., Abdel Kader Z., Abdel Salam E., Ceram. Inter, 21, 265-269. (1995)
- [3] Jourdain A., Benot-Cation F., " La Technologie Des Produits Céramiques Réfractaires ", paris, p. 40(1969).
- [4] Fleurence A. et Moisel M., Bulletin de la société française de céramique, Avril-Juin, 43-49 (1971).
- [5] Prieur C., Industrie Céramique, 693, 175-178 (1976)
- [6] Rankin G. A. and Merwin H. E, Amer. Jour. Sci., 45, 301-325 (1918).
- [7] Bystrnom A., Ark. Kemi. Min. Geol. 15B (12),1-5(1942)
- [8] Takane, K. And T. Takeuchi,. Assoc. Mineral Petrol. Econ. Geol. Jour. 16, 101-127(1936)
- [9] Gibbs, G. V. American Mineralogist, Vol. 51, JULY, 1966
- [10] Cohen, J.P., F.K. Ross, and G.V. Gibbs,. Amer. Mineral., 62, 67{78} (1977).
- [11] Smith, J. V. and Schreyer, W,. Mineralogical Magazine, 33, 226-236, (1962).
- [12] Broutic, J. C, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I,(1990)
- [13] Sacks M. D., H. Lee W. and Pask J. A., Ceramic, Transactions, Vol. 6167-207.
- [14] Schreyer, W., and Schairer, J. F., Journal of Petrology, 2,324-406, (1961)
- [15] Smart R.M, Glasser F.P., Sci. Ceram. 9, 256 (1977)
- [16] Weast R. C., Handbook of Chemistry and Physics, CrC, Press, B,85 (1977)
- [17] Davis G. L. and Tuttle O. F., Am Ceram Soc, 107, 14 (1952)
- [18] Jelacis. C., Kacian. M., " Synthèse de la cordiérite", Bull. Soc.Fr. Ceram. 75, Avril-Juin, pp. 5-23 (1967)
- [19] Bodkovic S. B., Gracic M. C., Nikolik V. S and Ristic M. M., Proceeding British Ceramic Society, 10, Mars, pp. 13-29 (1968)
- [20] Garcia., Vinvente J and Robredo J, Science of Ceramics, I, London, Academic Press, pp. 277-283 (1962)
- [21] Werkman J., Esmo G., Broudic J.C., Mater J. Sci., 28, pp. 5229-5236 (1993)

- [22] Kikuchi N., Sei T., Tsuchia T., Hayashi S and Haamizu K, J. Ceram. Soc. Jpn., Vol. 101, pp. 802-806 (1997)
- [23] Suzuki H., Saito H and Hayashi T., Eur J. Ceram. Soc., 9, pp. 365-371 (1992)
- [24] Awano M., Takagi H and Kuawahara Y., Am J. Ceram. Soc., 75 (9) pp. 2535-2540 (1992)
- [25] Suzuki H., Ota K and Saito H., Kyokaishi Y, 95, pp. 163- 175 (1987)
- [26] Yue Z., Zhou J., Zhang H., Gui Z and Longtu L., Mater J. Sci. Lett., 19, pp.213-215 (2000)
- [27] Knicherbocker S. H., Kumar A. H and Hetton L. W, AM. Ceram. Soc. Bull. 72 (1) p. ça (1993)
- [28] Glendenning M. D and Lee W. E, J. Am. Ceram. Soc., 79 (3) p. 705 (1996)
- [29] GuttvW., Russell A. D., Mater J. Sci., Vol. 12, pp. 1869-1878 (1977)
- [30] Topping J. A., Am J. Soc. Bull., 56 pp. 574-578 (1974)
- [31] Yang C. F., Mater J. Sci. Lett., 15, pp. 1618-1620 (1992)
- [32] Jean J. E., Shen J. I, Jpn. J. Apl. Phys., 35, pp. 3942-3946 (1996)
- [33]Watanabe K., Giess E. A and Shafer M. W, J. Mater. Sci., 20, pp. 508-515 (1985)
- [34] Fokin V. M., Yuritsin N. S., Filipovich V. N and Kalinia A. M, Journal of Noncrystalline Solids , Vol. 219 (11), pp. 37-41 (1997)
- [35] Mueller R. Journal Noncrystalline Solids, Vol. 919, pp. 110-118, (11) (1997)
- [36] Sung Y. Journal of Engineering and Applied Science, Vol. 23, N° 5,pp. 401-407 (1997)
- [37] Sumi K., Kobayatchi Y and Kato E, J. Am. Ceram. Soc., 81 (4) pp. 1029-1032 (1998)
- [38] Sumi K., Kobayatchi Y and Kato E, J.Ceram. Soc. Jpn., Vol. 106 (1) pp. 89-93 (1998)
- [39] Sumi K., Kobayatchi Y and Kato E, J.Am. Ceram. Soc., Vol. 77 (3) pp. 833-834 (1994)
- [40] Sumi K., Kobayatchi Y and Kato E, J.Ceram. Soc. Jpn., Vol. 105 pp. 723-727 (1997)
- [41] Cizeron G., " Le Frittage ", Institut de Céramique Française, pp. 1-17(1968).
- [42] Cizeron G. & Bouvard D., la Recherche, 270, 25, 1141-52 (1994).
- [43] Peyssou J., " Procédés d'Activation et de Régulation Durant le Frittage", Extrait de L'industrie Céramique", France, 18-23 (1968).
- [44] Pask J. A. & Tomosia A.P., J. Am. Ceram. Soc. 74 [20] 2367-73 (1991).

[45] Kingery W. D., Bowen H. K and Uhlmann D. R., “ Introduction to ceramics”., London: JohnWiley & Sons Inc., 1976, 1032 p.

[46] Bernache-Assollant D.,” Le frittage”., in Bernache-Assollant D ED. Chimie-physique du frittage, Paris : Editios Hermès, 1993, pp 163-327

[47] Boch P., «Frittage et microstructure des céramiques ». Matériaux et Processus Céramiques., Paris : Editios Hermès Sciences Publications, 2001, pp 75- 112.

CHAPITRE IV

PROCEDES RESULTAS ET DISCUSSION

A- PREMIERE METHODE

1- INTRODUCTION

D'après des études antérieures [1-4] entreprises au sein de notre laboratoire sur les céramiques à base de kaolin - dolomie, on a pu déterminer de façon précise les rapports de masses et les températures adéquates et nécessaires pour la formation de céramiques à base de cordiérite et d'anorthite.

Ainsi les rapports de masses entre kaolin/dolomie calcinée sont: 90/10, 86/14, 82/18. La première méthode d'élaboration est une méthode classique, le schéma des différentes étapes suivi est représenté sur la *figure IV-1*. Elle consiste à:

1- Activation de la dolomie : La dolomie ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) est calcinée pour une décarboxylation à une température de 900°C pendant 3h. Cette température et ce temps sont nécessaires pour s'assurer de la décomposition totale de la dolomie en oxydes (CaO MgO) dite dolomie calcinée. Après concassage, on obtient une poudre fine et hautement réactive avec l'eau. L'activation ou l'hydratation totale des oxydes est obtenue en les mélangeant (le plus longtemps possible) avec 80% en vol d'eau bouillante. Enfin la poudre blanche obtenue est dite dolomie éteinte, elle est broyée après refroidissement et emmagasinée.

2- Mélange des mixtures kaolin-dolomie éteinte : les bons mélanges entre le kaolin et la dolomie suivant les bons rapports ont été étudiés auparavant [2]. Les pourcentages massiques ajoutés sont 10% - 14% et 18% de CaO MgO , on les notera respectivement **10D**, **14D** et **18D**. Le mélange est effectué dans un milieu humide (avec de l'eau) pour une bonne homogénéisation avec un broyeur à billes d'alumine pendant 8h. Après séchage de la poudre on passe à la mise en forme.

3- La mise en forme : la poudre est uniaxialement pressée dans un moule cylindrique en acier dur de diamètre $\Phi=25$ mm. Les pastilles obtenues ont des hauteurs ne dépassant pas 10mm.

4- Traitement thermique : les pastilles en crus sont mises dans des fours électriques et traitées thermiquement à différentes températures [800°C-1300°C] avec une vitesse de montée de 10°C/min et un temps de maintien d'une heure. Le refroidissement se fait sous l'inertie du four.

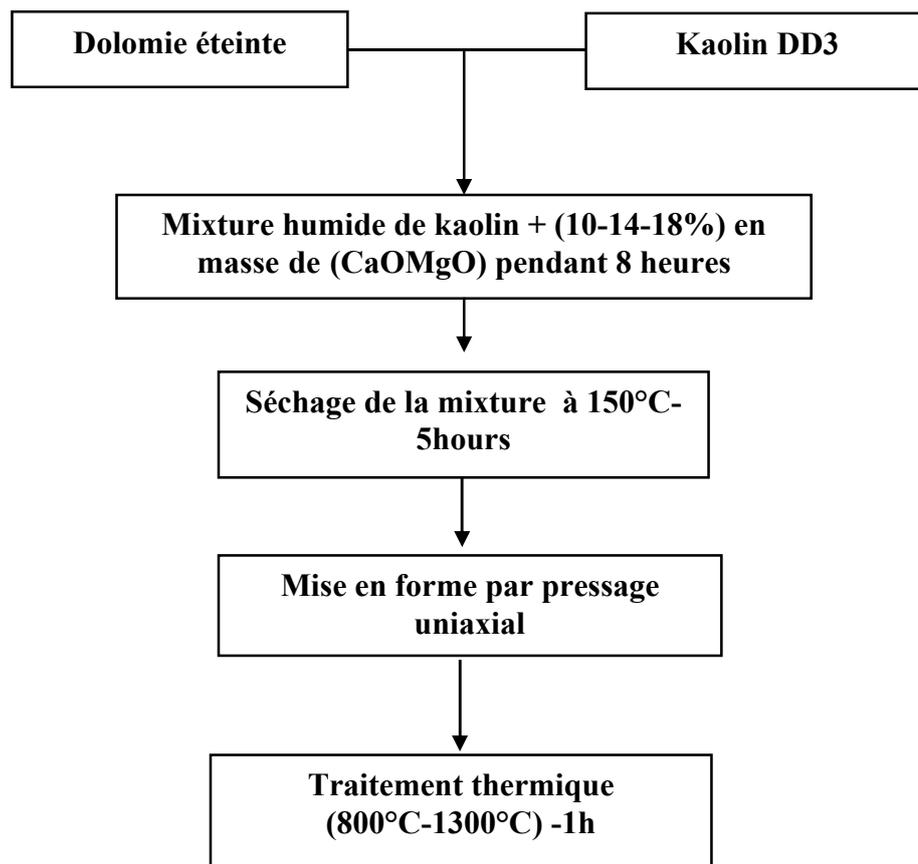


Figure IV-1 Schéma général des différentes étapes pour la préparation des échantillons étudiés.

2- COMPORTEMENT THERMIQUE DES MELANGES KAOLIN DOLOMIE

Les céramiques de grande diffusion ainsi que de nombreux réfractaires sont élaborés à partir de kaolin. Le kaolin a pour minéral principal la kaolinite qui subit des transformations structurales et microstructurales irréversibles lors du frittage.

Les transformations que peut subir la kaolinite sont à peu près du même ordre que ceux subit par ses différents polymorphes (l'halloysite, dickite, nacrite) du fait qu'à températures modérées ces derniers présentent la même composition chimique et la même structure que la kaolinite. Lors d'un traitement thermique, ils présentent tous un phénomène de déshydroxylation puis de recristallisation.

De nombreuses études ont porté sur la déshydroxylation de la kaolinite [3-5]. Pour la recristallisation ou réorganisation structurale de la métakaolinite, certains auteurs [6] proposent la formation de mullite à partir de zones localement riches en alumine, tandis que d'autres [7] proposent l'apparition d'une phase spinelle avant la mullite. Le processus suivi dépend surtout de la cristallinité du minéral de départ.

Qu'en est-il donc lorsque le kaolin et la dolomie sont associés ? C'est pour répondre à cette question que cette partie de nos travaux a été consacrée à l'étude du comportement thermique des mélanges kaolin et dolomie à rapports appropriés, pour obtenir les deux phases cordiérite et anorthite. Ainsi, après un bref rappel du procédé expérimental, les résultats obtenus seront présentés et discutés.

2-1 Matériaux et procédure expérimentale

Deux matières premières ont été utilisées comme source de kaolinite et de dolomie : le kaolin **DD3** qui provient de Guelma et la dolomie de Batna (région de Batna) indexée **D2**. Leurs compositions chimiques et minéralogiques sont données dans le chapitre II (*Tableau II-1*).

Les analyses ont été effectuées sur des mélanges de kaolin + 10%, 14% et 18% en masse de dolomie calcinée (**CaO MgO**), notées respectivement: **10D**, **14D** et **18D**. Les différents échantillons ont été caractérisés par dilatométrie, analyse thermique différentielle et analyse thermique gravimétrique.

Sur la base de la composition chimique de l'argile **DD3**, illustrée dans le *Chapitre II* (*tableau II-1*) et des pourcentages d'ajouts de la dolomite éteinte correspondant à **10D**, **14D** et **18D**, nous présentons sur le *tableau VI-1* les pourcentages massiques correspondant aux oxydes élémentaires du système **CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂**. La silice et l'alumine sont considérées les constituant unique du kaolin.

Tableau VI-1 Concentration des oxydes élémentaire dans le système **CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂**

Echantillons	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO
10D	48.47	41.35	05.91	04.26
14D	46.30	39.49	08.29	05.92
18D	43.84	37.4	11.15	07.61

2-1-1 Analyse Dilatométrique

Des échantillons des trois compositions **10D**, **14D** et **18D**, ont été caractérisés par dilatométrie. Des cylindres de 16 mm de diamètre et de 5 mm d'épaisseur ont été obtenus par pressage uniaxial (100 MPa). Des barreaux parallélépipédiques de section 5 x 5 mm² et de 10 mm de longueur ont été découpés dans ces cylindres. Les variations de dimension de ces échantillons suivant la direction perpendiculaire à celle du pressage ont été suivies à l'air au cours d'une montée en température à vitesse constante. Le dispositif expérimental utilisé était un dilatomètre à mesure différentielle DI10 de la société Adamel Lhomargy.

La *figure IV-2* présente le dilatogramme des trois compositions **10D-14D** et **18D** entre 20 et 1200°C, obtenu à la vitesse de chauffe de 10°C/mn.

Quelle que soit la teneur en ajout, l'allure générale des courbes et l'amplitude du retrait ne sont pas significativement modifiées. Les faibles différences observées sont inférieures à celles induites par le procédé de mise en forme. Cependant le retrait global à 900°C des échantillons **10D** - **14D** et **18D** (plus de 11% à 900°C) est notablement plus important que celui enregistré pour des argiles étudiés dans la littérature [8-13]. Sumi et al ont préparé des mélanges de kaolin et de composés de magnésium ou de calcium pour synthétiser, respectivement, la cordiérite et l'anorthite. La courbe de retrait de leurs mixtures suivi par TMA concorde très bien avec nos résultats [12]. Sur le *tableau VI-2* figure les valeurs associées au retrait global de différents matériaux.

Matériaux	Kaolin+CaOMgO.2(H ₂ O)	kaolin Kdd3	kaolin Kga-1b
$\Delta L/L$ (%)	-11.6	-3	-3.7
Référence	-	[8]	[9-10]
Matériaux	kaolin Kga-2	Kaolin+Ca(CO) ₃	Kaolin +Mg(OH) ₂
$\Delta L/L$ (%)	-3	-3.7	-13
Référence	[10]	[11]	[12-13]

Jusqu'à 460°C, on enregistre un léger retrait globale des constituants du mélange. Dans cet intervalle de température il y a déshydratation de la kaolinite et déshydroxylation de **Mg(OH)₂** [Chapitre : II-1-7 et II—2-3], ce qui contribue au tassement des particules.

A partir de 460°C et jusqu'à 560°C, lors de la déshydroxylation de la kaolinite on note une pente de retrait plus accentuée. Cet effet se superpose à la transformation de déshydroxylation de $Ca(OH)_2$ [Chapitre : II—2-3]. Après 560°C la pente de retrait se redresse légèrement et continue sa descente jusqu'à 840°C, le retrait moins marqué correspond à la migration des groupements OH et au dégagement des molécules d'eau reformées. Au delà de 860°C, le retrait s'accroît fortement, il correspond à la dégradation du réseau de la kaolinite suivi d'une densification du matériau. Au delà de 940°C le retrait atteint est plus de 17%, le poussoir du dilatomètre n'arrive plus à suivre le retrait rapide de l'échantillon.

Comme le dilatomètre utilisé est un dilatomètre différentiel la pente de la courbe enregistrée est celle de la dilatation de la tige d'alumine de référence. Le calcul du coefficient de dilatation entre 200°C et 800°C donne la valeur $\alpha = 8.10^{-6} K^{-1}$, qui correspond au coefficient de dilatation de l'alumine.

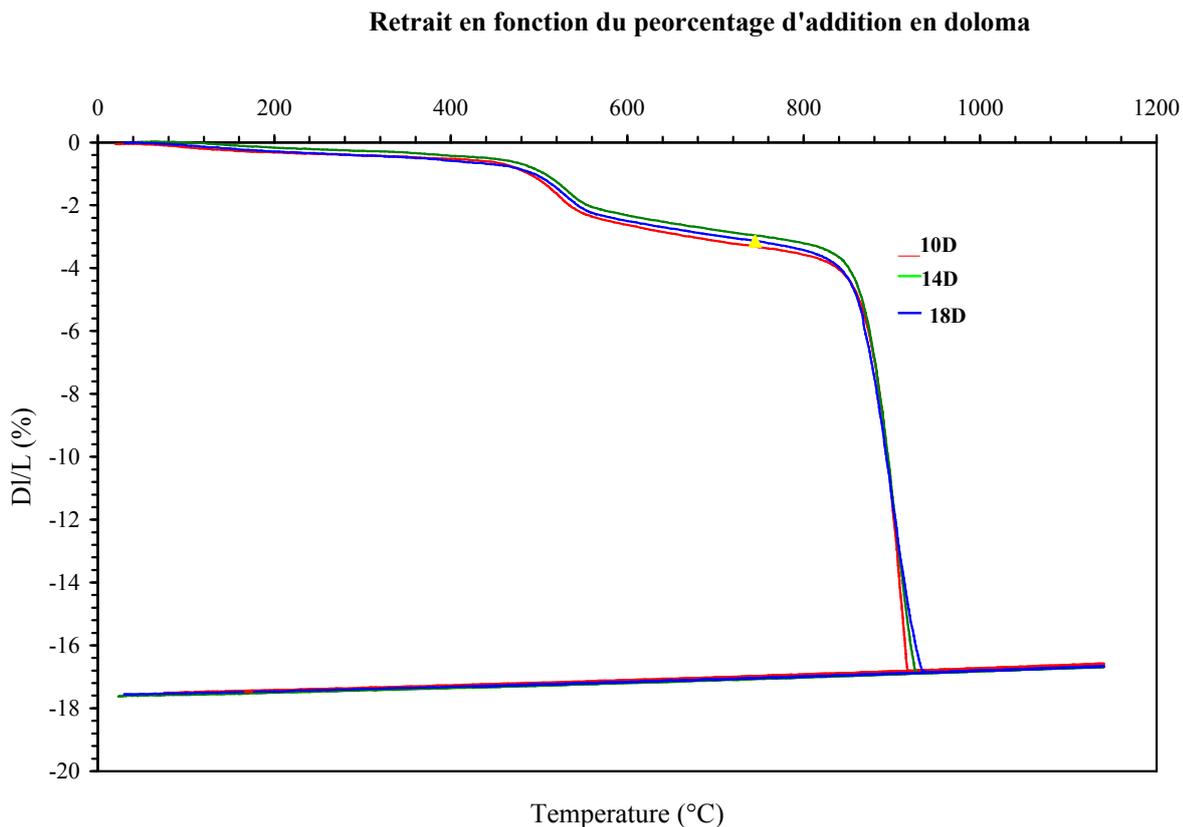


Figure IV-2 Dilatogramme de kaolin - dolomie entre 20 et 1200°C obtenu à la vitesse de chauffe de 10°C/mn.

2-1-2 Analyses Thermiques Différentielles

Toute transformation qui libère ou consomme de la chaleur entraîne une variation concomitante de l'évolution de la température de l'échantillon. L'analyse thermique différentielle a pour objet d'enregistrer la différence entre la température de l'échantillon et celle d'un témoin (la référence) qui, placé dans le même environnement, subit le même traitement thermique et ne présente aucune transformation ou réaction dans le domaine de température exploré. De par sa simplicité de mise en oeuvre, cette technique est l'une des plus utilisées pour caractériser les phénomènes thermiques susceptibles d'affecter les matériaux.

Les expériences d'analyses thermiques différentielles ont été réalisées à l'aide d'un appareil Setsys 2400 de SETARAM. La vitesse de montée en température est 10°C/mn. La référence utilisée dans ce cas est de l'alumine précalcinée à 1500°C, et à chaque fois, des masses identiques (70 mg) de référence et d'échantillon sont utilisées afin de garantir le respect de conditions expérimentales identiques.

Pour exploiter les résultats d'analyse thermique différentielle (ATD) nous avons utilisé l'approche de Kissinger dans le but d'évaluer les énergies apparentes d'activation mises en jeu au cours des processus de transformations exothermiques ou de cristallisation.

2-1-2-1 Aspect qualitatif

L'analyse thermique différentielle a été effectuée sur les trois compositions. Des courbes représentées sur les figures IV-3(a) et IV-4(b) on note quatre pics endothermiques et deux pics exothermiques. On note aussi un changement de pente de la ligne de base à partir de 860°C pour les trois compositions, ce ci est due au fort retrait de la poudre à cette température lors de la densification (voir la courbe de retrait figure IV-2) qui crée un vide entre l'échantillon et la nacelle modifiant ainsi les caractéristiques thermique du système [13-14].

Le premier pic endothermique est situé entre 40 et 300°C, il est constitué de trois petits accidents correspondants aux processus de déshydratations de la poudre. L'énergie de liaison de l'eau adsorbée par la surface des particules diffère en valeur d'une composition à une autre et puisque notre mixture est constituée de trois matériaux différent à savoir : la kaolinite, l'hydroxyde de calcium et l'hydroxyde de magnésium, il est évident qu'on enregistre trois accidents à différentes températures pour chacun d'eux. Le deuxième pic endothermique commence à 360°C et fini à 440°C pour les trois compositions. Ce pic endothermique est dû à la déshydroxylation de $Mg(OH)_2$. On remarque bien, que son intensité augmente avec le pourcentage de dolomie dans la composition.

Le troisième pic se situe entre 440°C et 600°C pour les trois compositions de dolomie, celui-ci est plus grand pour la composition **10D** et diminue au fur est à mesure que la quantité de kaolin diminue. Ce pic est dû à la déshydroxylation simultanée de la kaolinite et de l'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2$. Le début et la fin du pic de déshydroxylation sont peu influencés par le pourcentage de dolomie ajoutée, la prédominance quantitative de la déshydroxylation de la kaolinite l'emporte sur celle de l'hydroxyde de calcium. Cependant on enregistre un net décalage des maximums vers les basses températures lorsque la concentration en dolomie augmente.

A partir de 720°C un léger pic endo est observé sur les trois courbes d'ATD des trois compositions, il correspond à la décomposition de la calcite résiduelle. Un autre pic exothermique bien prononcé se situant entre 930°C et 1020°C est aussi révélé pour les trois pourcentages de dolomie ajoutées. Ce pic correspond à la réorganisation structurale du mélange mékaolin-dolomie et de la recristallisation de nouvelles phases [15-20]. La cristallisation de la composition **18D** se produit à des températures précoces par rapport aux autres compositions. A haute température d'autres pics endo et exothermiques existent mais moins intenses et assez larges. Dans le *tableau IV.3*, figure les valeurs des températures des différents pics endo et exothermiques pour les trois compositions.

Tableau IV.3 *Valeurs des températures des différents pics exo et endothermiques*

Composition	Température (°C)					
	maximum des pics exo				début endo	
10D	972	1057	1134	1155	1160	1237
14D	976	1082	1106	-	1205	1256
18D	957	1094	-	1240	1201	1275

Pour la composition **10D**, il existe deux pics exothermiques principaux à 1057 et 1137-1155°C. Un brusque affaissement est enregistré à partir de 1160°C correspondant à l'apparition d'une phase liquide, le maximum de ce pic endothermique est atteint à 1194°C. A 1237°C, le début de l'apparition d'une deuxième phase liquide est enregistré.

La composition **14D** présente deux pics exothermiques à peine décelables à 1082 et 1106°C. A 1204°C apparaît une phase liquide. Enfin la composition **18D**, présente deux pics exothermiques à 1094, 1240°C et à partir de 1201°C on enregistre l'apparition d'une phase liquide. Il faut noter enfin, que pour les trois compositions **10D**, **14D** et **18D** on enregistre respectivement un début d'apparition de la phase liquide aux températures 1237, 1256 et 1275°C.

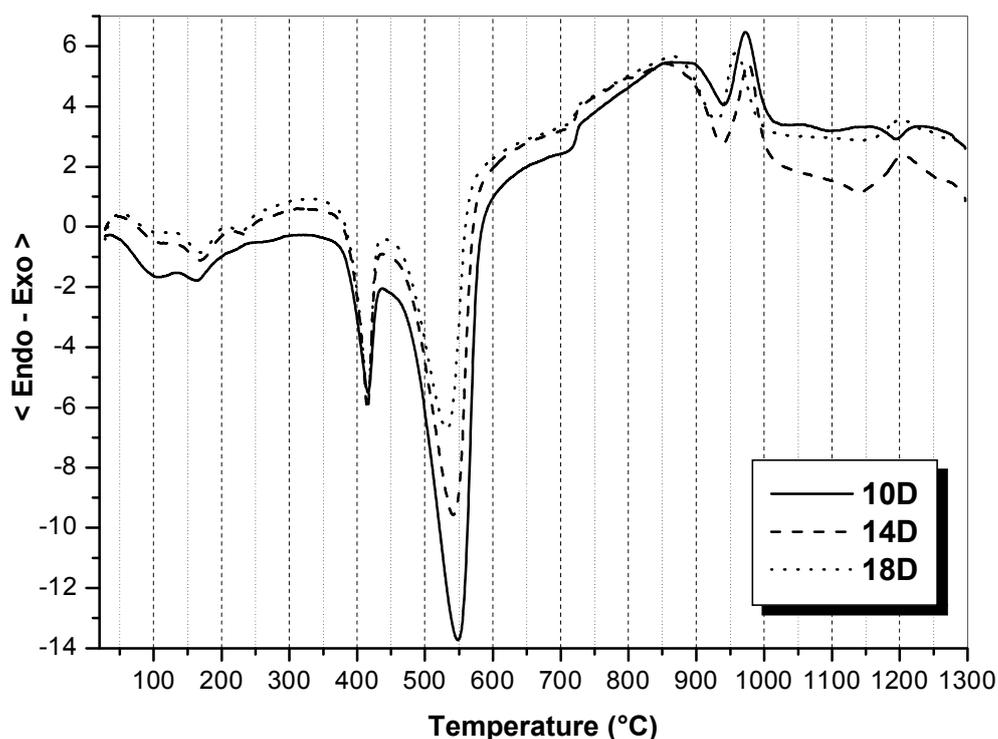


Figure IV-3(a). Courbe ATD des mélanges kaolin-dolomie hydraté pour les trois compositions massiques 10D, 14D et 18D. La vitesse de monter est 10°C/min

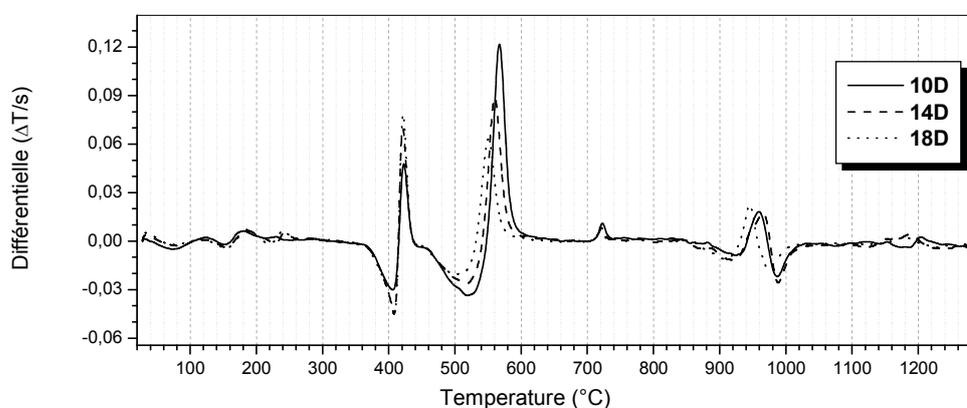


Figure IV-3(a). Courbes Dérivés du signal ATD relative aux mélanges kaolin-dolomie pour les trois compositions massiques 10D, 14D et 18D.

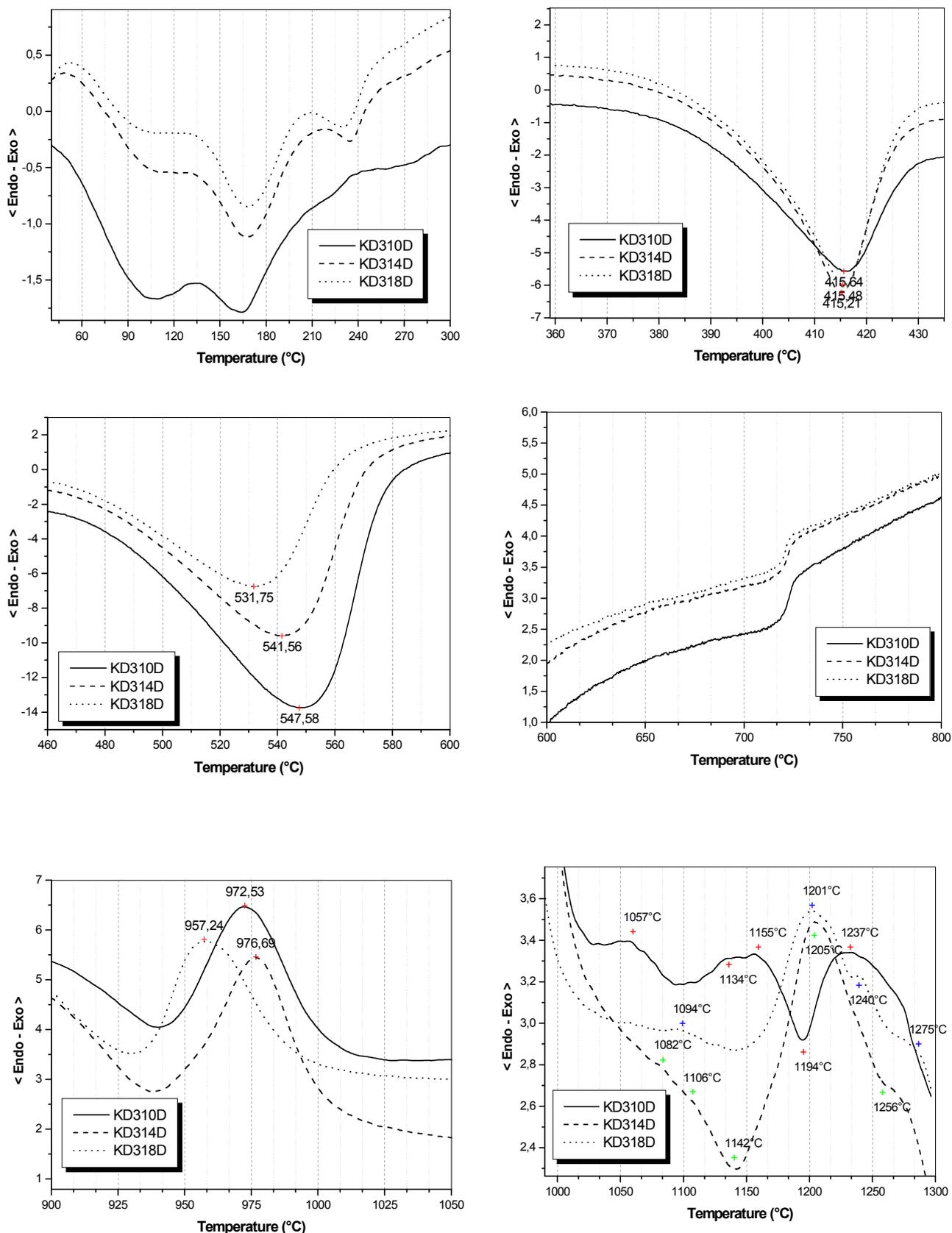


Figure IV-3(b). Evolution de la température du maximum des pics endothermique et exothermique en fonction du taux de dolomie (vitesse de chauffe : $10^{\circ}\text{C}/\text{mn}$).

L'analyse thermique gravimétrique (ATG) permet de suivre les variations de masse d'un échantillon lors d'un traitement thermique. Elle est utile pour l'étude des réactions qui se font avec volatilisation de certains constituants ou combinaisons avec une phase gazeuse. Sa mise en œuvre est également simple et les informations données sont très souvent complémentaires de celles de l'ATD. C'est pour cette raison que le développement de montages ATD – ATG couplés s'est accru ces dernières années.

Le traitement thermique des argiles entraîne l'élimination de matières organiques et la décomposition de certains minéraux souvent associés ainsi que le départ d'eau physiquement liée (déshydratation) et chimiquement liée (déshydroxylation). L'ATG peut donc être utilisée dans ce cas pour suivre l'influence du cycle thermique, de l'atmosphère et d'additifs sur la perte de masse d'un composé.

La variation de masse des trois compositions a été suivie par analyse thermogravimétrique (ATG). Les mesures ont été réalisées jusqu'à 1300°C en chauffant 70 mg à 10°C/min, sous un balayage d'air (*figure IV-4*). On remarque que les courbes de pertes massiques évoluent de la même manière pour les trois compositions. Cependant, à partir de 200°C la vitesse de perte de masse devient de plus en plus rapide que la concentration de dolomite est plus forte. Cela confirme les résultats de l'ATD ou la transformation de déshydroxylation dépend intimement de la nature et de la quantité de dolomite dans la mixture.

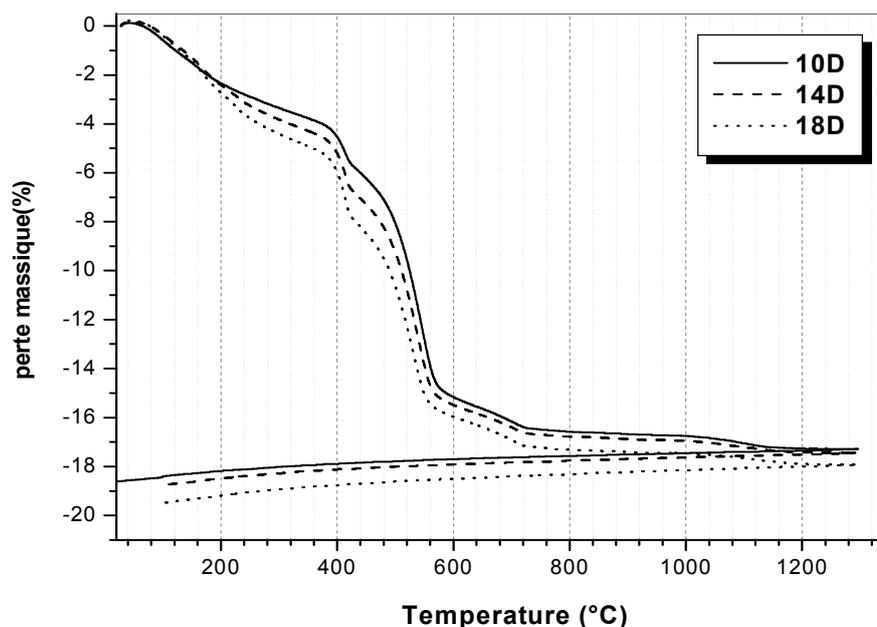


Figure IV-4. Courbe ATG des mélanges kaolin-dolomie pour les trois compositions massiques 10D, 14D et 18D. (Vitesse de chauffe : 10°C/min)

Sur le *tableau IV-4* sont représentées les valeurs de la pertes de masse totale déduites des courbes expérimentales de l'analyse thermogravimétrique et des calculs théoriques correspondant à la composition chimique de l'halloysite-dolomie éteinte à 10- 14 – et 18% de masse de CaOMgO . On remarque que les valeurs mesurées et calculée sont très proches

Tableau IV-4 Valeurs des pertes de masse

Composition	Perte de masse (%)	
	Valeurs expérimentales	Valeurs calculés théoriquement
DD3+10D	18.98	18.56
DD3+14D	19.59	18.97
DD3+18D	20.46	19.40

2-1-2-2 Analyse quantitative des courbes d'ATD

Plusieurs théories ont été développées en termes de transfert de chaleur à l'échantillon [21,22]. On utilise pour l'analyse quantitative la théorie de Kissinger présentée de façon détaillée au chapitre II-3-1-1. Néanmoins, il faut être très attentif aux conditions expérimentales lors de la conduite de mesures ATD pour que les résultats puissent être exploitables. En effet, cette technique est très sensible à divers facteurs [23] tels que :

- les paramètres liés à l'appareillage (dimensions, forme et nature du porte échantillon, disposition des thermocouples) ;
- l'atmosphère au sein de l'enceinte et l'action chimique éventuelle du gaz ;
- les propriétés thermiques, la nature physique et l'état de granulation de l'échantillon ;
- la similarité de l'échantillon et du corps de référence.

L'exploitation des résultats obtenus pour les mélanges kaolinite-dolomie sera présentée suivant le domaine de températures correspondant à la principale transformation exothermique observée : la réorganisation structurale du mélange kaolin-dolomie. En ce qui concerne le processus de déshydroxylation l'étude quantitative ne peut se faire, car plusieurs transformations s'effectuent dans la même zone de température.

Les courbes de la *figure IV-5* indiquent les positions du pic exothermique correspondant au processus de réorganisation structurale ou recristallisation, à des vitesses de chauffe β variables pour les trois compositions (**10D**, **14D**, **18D**). Une augmentation de la surface des pics est observée avec la vitesse de chauffe (*tableau IV-2*). De même, la température maximale de chaque pic croît lorsque la vitesse de chauffe augmente.

D'après les observations réalisées sur les courbes expérimentales et les valeurs d'enthalpies de transformations évaluées par la méthode de Kissinger (*tableau IV-5*) [voir Chapitre II-3-1-1], il apparaît clairement que l'énergie d'activation du processus de recristallisation est influencée par la quantité de dolomie présente.

La phase métakaolinite étant majoritaire dans les mélanges étudiés, la dolomie peut être considéré comme minéral susceptible d'influencer les évolutions structurales du kaolin de départ. On note, que jusqu'à 900°C, les deux types de minéraux n'interagissent pas (en accord avec la *figure IV-3*).

Le phénomène de réorganisation structurale ou de recristallisation dans les mixtures kaolin-dolomie est caractérisé par un pic exothermique situé entre 930 et 1020°C suivant les vitesses de montées en température utilisées. L'amplitude de ce pic dépend de l'organisation structurale du mélange [24-26].

Tableau IV.5 : Variation du maximum de la température et variations d'enthalpie liées à la réorganisation structurale dans les mélanges étudiés (méthode de Kissinger).

Composition	vitesse de chauffe β (°C/min)	Température T_m (°C)	$E_{\text{réorganisation}}$ (kJ.mol ⁻¹)
10D	5	948.18	440
	10	960	
	15	977.55	
	20	983.91	
14D	5	954.02	503
	10	969.39	
	15	977.18	
	20	988.87	
18D	5	943.17	521
	10	954.93	
	15	966.05	
	20	975.18	

Dans le cas de l'halloysite (kaolinite fortement désordonnée et de morphologie tubulaire) la valeur du maximum du pic exothermique est inférieure à 980°C et la valeur de l'énergie d'activation calculé est 840 kJ.mol⁻¹(voir chapitre II). En présence de la dolomie, ce pic se situe dans l'intervalle 950- 970°C pour un cycle thermique à 10°C/mn ; il est moins étroit et présente une intensité assez élevée, quand a l'énergie d'activation elle diminue considérablement.

L'ajout de dolomie influence considérablement sur la position et la forme du pic exothermique. Les maximums des températures du phénomène de réorganisation structurale obtenus pour les différentes compositions sont donnés dans le *tableau IV-5* extraits de la *figure IV-5*. Pour un traitement à 10°C /mn, il apparaît que le domaine de température de cet accident est légèrement décalé vers les hautes températures lorsque le taux de dolomie augmente à 14% puis diminue de façon considérable à 18% en masse dolomie.

Il n'apparaît aucun dédoublement de pic, ce fait est dû à la cristallisation de l'anorthite comme on le verra ultérieurement *figureIV-3* (b). Ces changements sont attribués à une interaction entre les feuillets de métakaolinite et les ions de dolomie. Nous proposons un processus de diffusion des ions calcium et de magnésium issus de la dolomie vers la métakaolinite qui influence fortement le phénomène de réorganisation structurale.

Les ions de calcium sont plus réactifs et interagissent avec le métakaolin en donnant l'anorthite [27] quand au magnésium, il se diffuse dans la phase amorphe.

Les valeurs de variations d'enthalpies obtenues par la méthode de Kissinger [$\ln\beta/T_p^2=f(1/T_p)$] (*figure IV-6* et *tableau IV-3*) montrent que l'ajout de dolomie entraîne une augmentation de l'énergie libérée lors de la réorganisation structurale. Elle passe de 440 kJ/mol pour le composé **10D** à 521 kJ/mol du composé **18D**. Ces valeurs concorde très bien avec les énergies d'activation des silicates de calcium préparés suivant différents procédés [28-33] : sol-gel , vitrocéramique ou à partir de mixture de kaolin et de composés de calcium. L'énergie d'activation de l'anorthite dépend de la composition du matériau de base et du procédé d'élaboration. Traoré et al[29], ont trouvé que l'énergie de cristallisation de l'anorthite est $E_a=743\text{KJ.mol}^{-1}$, correspondant à une mixture de kaolin et de calcite. Wu. Et al[32] montrèrent que l'énergie d'activation de la cristallisation de l'anorthite élaboré à partir d'une composition vitreuse à 3% en masse de **MgO** est dans l'intervalle 385-658KJ.mol⁻¹. Enfin, Loiseau et al[33] ont trouvé que l'énergie d'activation de l'anorthite cristallisé à partir d'une composition vitreuse est $E_a= 405\text{Kj.mol}^{-1}$

L'augmentation de l'énergie d'activation avec la concentration en **CaOMgO** peut être expliqué par le fait que l'ajout de la dolomie contribue à la formation d'un état structural trop désordonné par rapport à la métakaolinite seul, ce qui permet la cristallisation de la phase anorthite à faible énergie d'activation. En augmentant la quantité de dolomie ajoutée, on change l'environnement chimique et structural de la composition de tel sort que le milieu devient moins visqueux [28,35], ainsi l'énergie d'activation nécessaire à la formation de l'anorthite augmente.

Il faut signaler cependant que les calculs de Kissinger [23] introduisent des approximations et reposent sur certaines suppositions. En outre ils sont surtout applicables à des processus supposés homogènes. Les mesures faite sont donc d'ordre approximative, pour situer l'effet de la dolomie sur l'évolution de l'énergie d'activation.

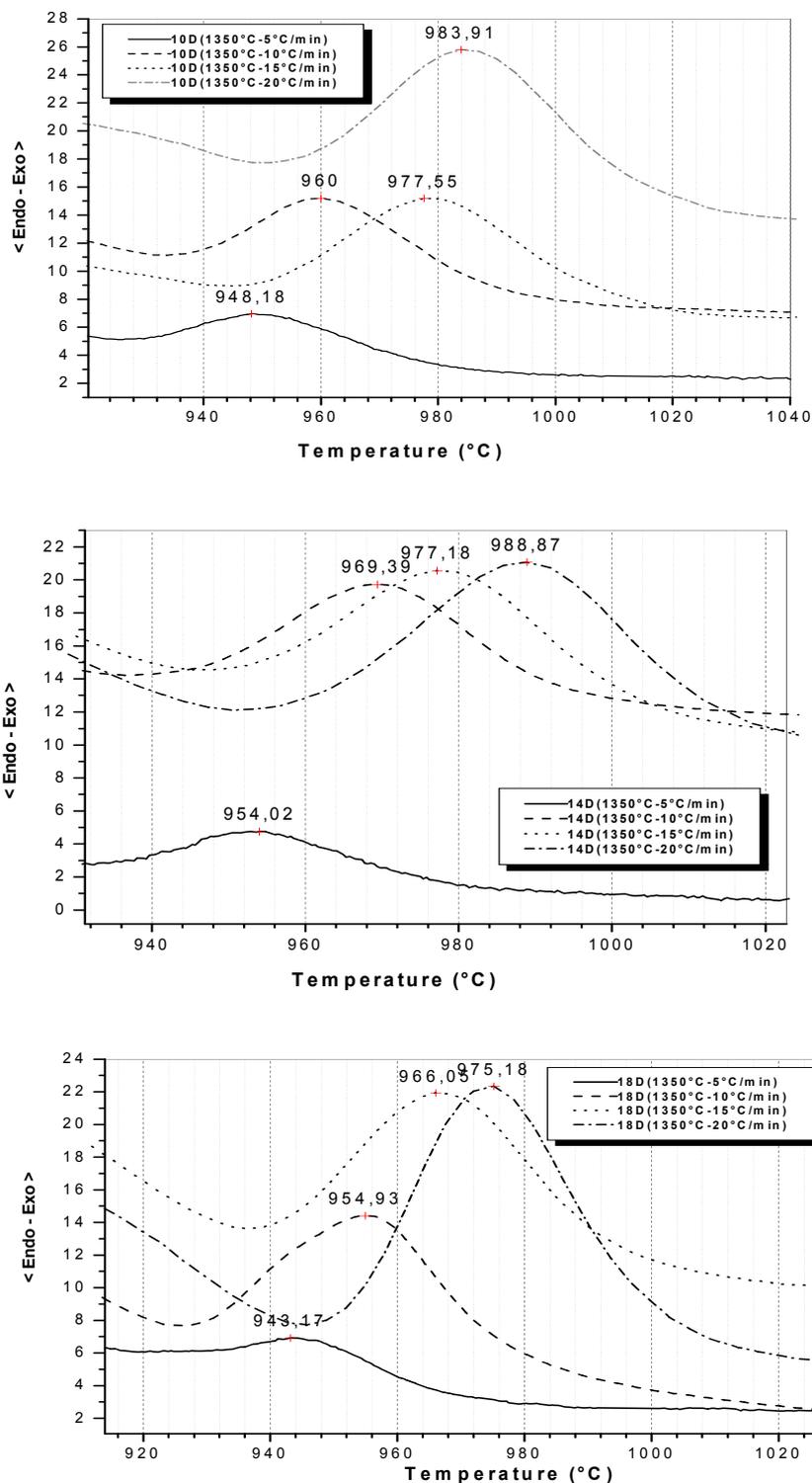


Figure IV-5. Courbe ATD des pics de recristallisation à différentes vitesses de chauffes pour les trois compositions 10D, 14D et 18D.

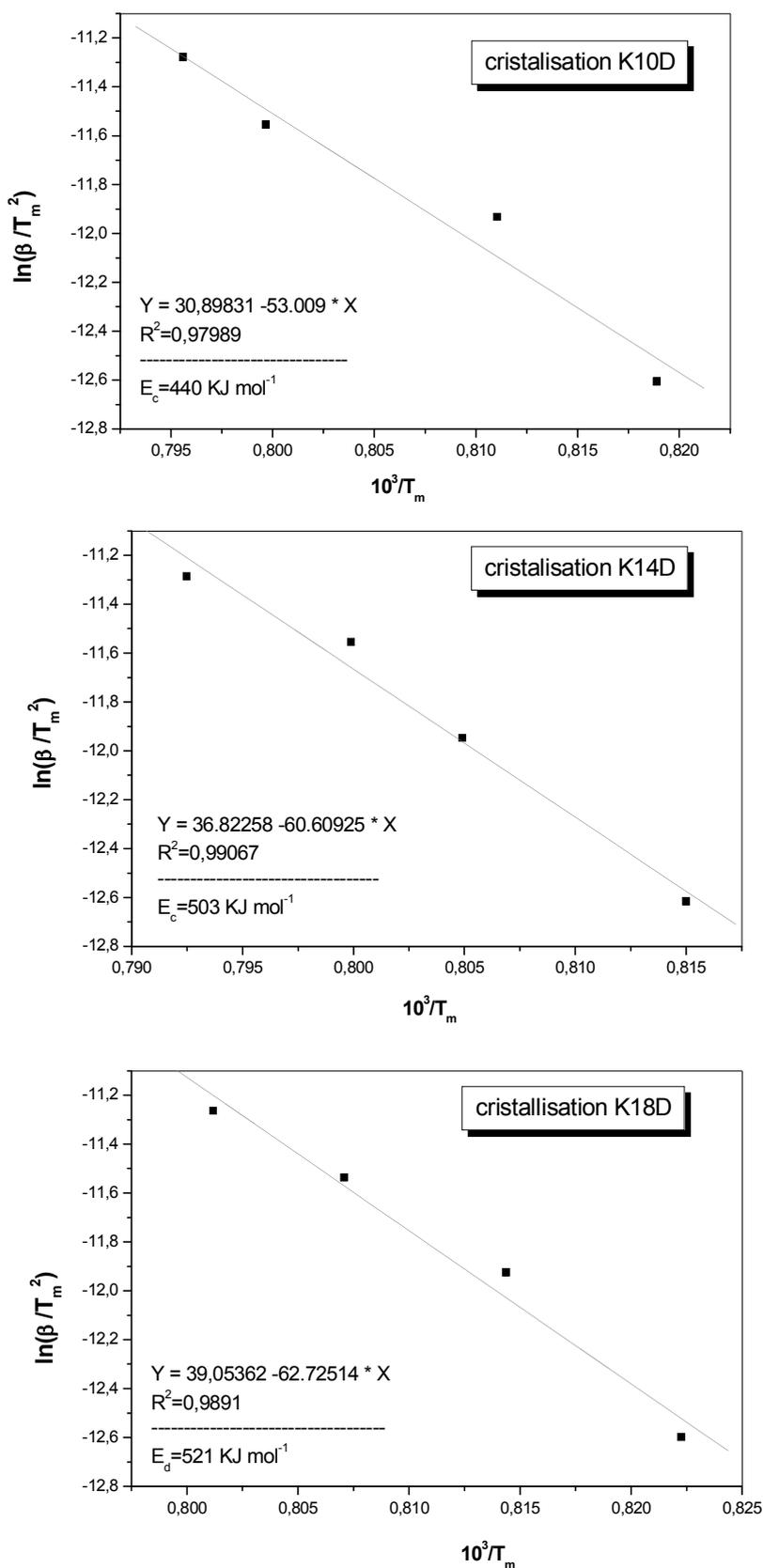


Figure IV-6 : Courbe de la fonction $\ln(\beta/T_m^2)=f(1/T_m)$ du processus de cristallisation

2-1-3 Analyse par diffraction X

Des analyses par diffraction de rayons X ont été effectuées afin d'identifier les phases cristallines à l'aide d'un diffractomètre équipé d'un détecteur courbe à localisation (INEL CPS 120-Curved Position Sensitive Detector).

L'analyse des spectres de diffraction des échantillons **10D-14D** et **18D** frittés à différentes températures pour un temps de maintien d'une heure montre ce qui suit *figure VI-7* et *VI-8*:

- A 850°C n'apparaît aucun pic de diffraction, la kaolinite est en phase de réorganisation constituant la métakaolinite [10-12] avec diffusion des ions de calcium et de magnésium dans celle-ci [13]. Le matériau est à l'état amorphe décrivant un halo sur le spectre de diffraction centré autour de $2\theta=25^\circ$. Plus la concentration de dolomie augmente plus le centre du halo se décale vers les grandes angles de diffractions.
- Dès 900°C le pic caractéristique de l'anorthite apparaît dans les trois compositions. On remarque aussi qu'entre les angles $2\theta = 14^\circ$ et 25° existe la bosse ou le halo caractérisant la structure amorphe, celle-ci est beaucoup plus prononcée que la précédente et est décalée vers les petits angles autour de $2\theta=18^\circ$.

Cela peut être due au fait qu'une certaine quantité de calcium a participé à la cristallisation de l'anorthite et que le reste seul ou en combinaison avec les autres oxydes **SiO₂**, **Al₂O₃** et **MgO** ont formé une nouvelle phase à structure amorphe[29-33].

- Dans toutes les plages de température étudiée la phase anorthite existe en forte concentration bien que mal cristallisé. Après son apparition à 900°C elle augmente en intensité avec la température et dès 1150°C elle commence à être bien plus cristallisé pour la composition **18D**.
- On remarque aussi l'apparition du pic caractéristique de la phase instable μ -cordiérite à partir de 900°C. L'intensité de cette phase évolue avec la température jusqu'à l'apparition de la phase plus stable α -cordiérite. Plus la concentration de la dolomie augmente plus la température de disparition de μ -cordiérite (apparition de α -cordiérite) diminue. **10D** :1250°C, **14D** :1200°C et **18D** :1250°C
- Les intensités des pics de la α -cordiérite augmentent avec la température et atteignent leur optimum à 1300°C, sauf cas de la composition **18D** ou à cette température la α -cordiérite diminue en favorisant l'augmentation de l'anorthite et l'apparition du spinelle.

- A 1350°C il y a disparition complète de la cordiérite due à une fusion incongruente de celle-ci en mullite et liquide. On remarque aussi de façon plus net les pics de la phase spinelle.
- A haute température la α -cordiérite est une phase majoritaire constituant les échantillons frittés. La température d'apparition dépend intimement du taux de dolomie ajoutée.
- L'apparition du spinelle est difficilement détectable est son évolution en fonction de la température ne peut être suivi. Cependant on a remarqué que : plus la concentration de la dolomie augmenté plus la phase spinelle est présente. De manière inverse la mullite se forme faiblement pour les hautes concentrations de dolomie et n'est presque plus détectable par DRX à haute température.

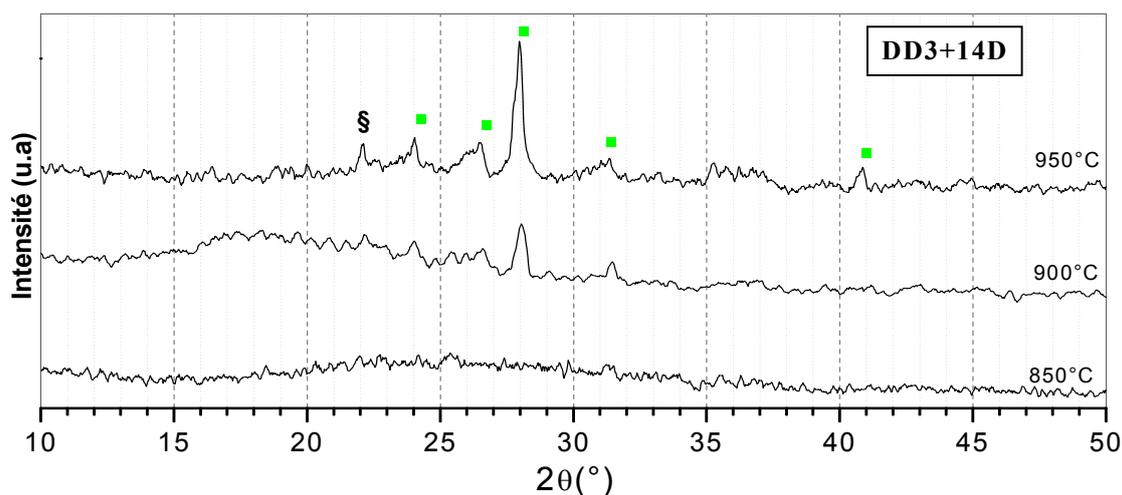


Figure IV-7. Spectre de diffraction de l'échantillon 14D traité à différentes températures. §: μ -cordiérite, ■: anorthite.

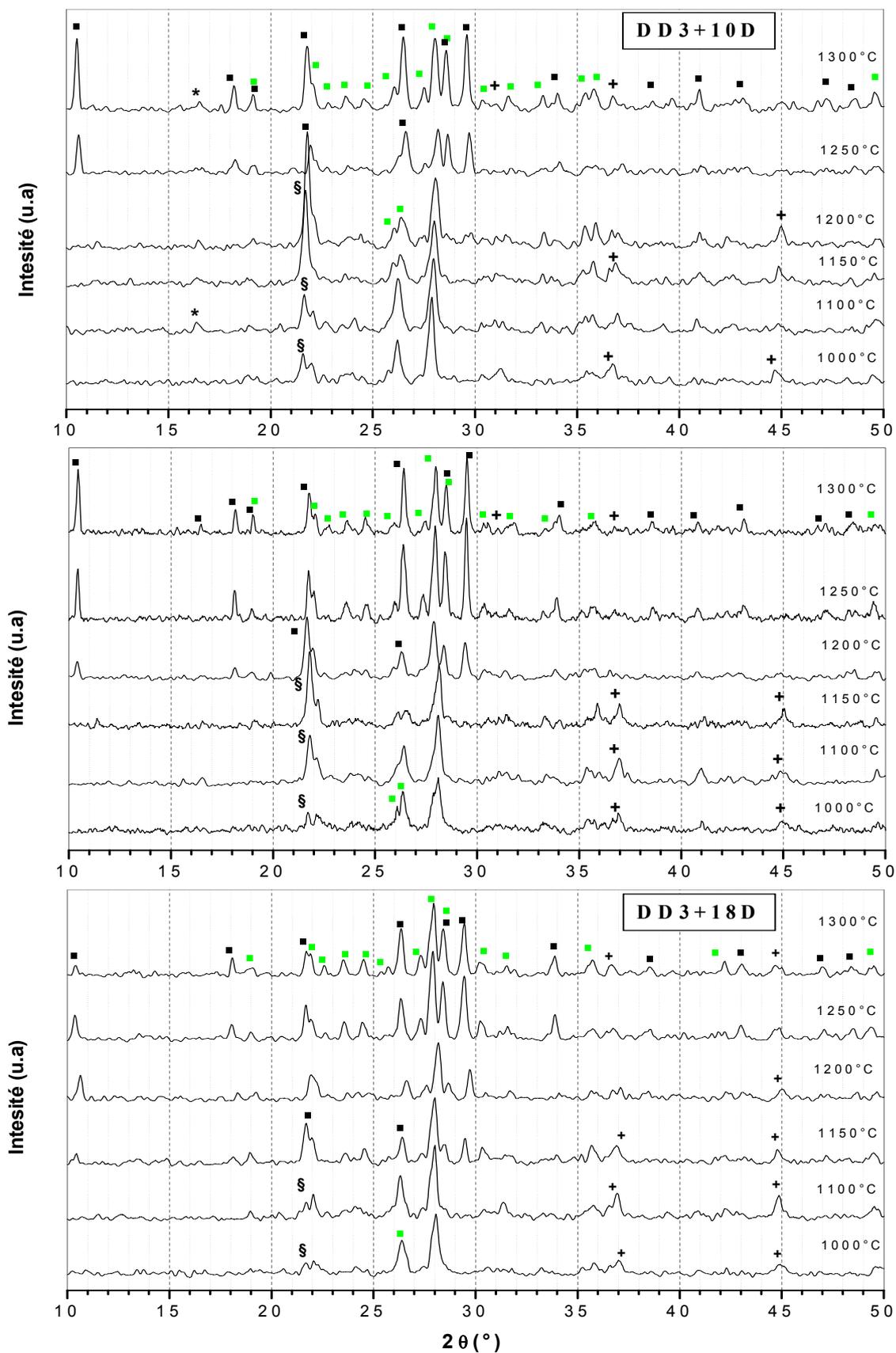


Figure IV- 8. Spectre de diffraction des échantillons 10D- 14D et 18D traités à différentes températures. ■ : α -cordierite, §: μ -cordierite, ■ : anorthite, * : mullite, + : spinelle.

2-1-3 Etude du frittage et variation des dimensions

On se propose dans cette partie l'étude de la variation des paramètres caractérisant le frittage en fonction de la température et de voir l'effet de la composition sur cette variation. Pour cela on utilise la mixture préparée précédemment, les poudres de compositions **10D**, **14D** et **18D** sont préalablement mises en forme par pressage uniaxial dans un moule de diamètre 25mm avec une charge égale à 10MPa. Les échantillons sont ensuite traités thermiquement à différentes températures dans l'intervalle [900-1300°C], la vitesse de chauffe est 10°C/min et le temps de maintien 1h.

Après frittage, on remarque qu'il y a eu un retrait très remarquable dans toutes les compositions induisant des microfissures sur la surface des échantillons massifs. Cela est sûrement dû au dégagement de l'eau - déshydroxylation - qui se produit à partir de 450°C.

Pour éviter ces fissurations, on fait une calcination primaire de nos poudres à 600°C pendant 3h, puis on prépare les échantillons comme précédemment.



Figure IV-9 : Mise en évidence des fissures due à la déshydroxylation d'échantillons frittés pendant 1h à différentes températures. a) échantillons non calcinés, b) échantillons préalablement calcinés à 600°C.

Sur les *graphes IV-10 (a) et (b)* sont représentés les variations de la masse volumique apparente MVA, de la masse volumique apparente de solide MVAS, de la porosité et du retrait en fonction de la température de l'échantillon **10D**. On remarque que la MVA augmente de la valeur 1.55 à 1.78g/cm³ entre les températures 900 et 1300°C soit une augmentation de 14.8%. La MVAS augmente légèrement à partir de 900°C de 2.66g/cm³ jusqu'à 2.7g/cm³ à 1100°C, cela est dû à l'élimination de la porosité ouverte au fur et à mesure du chauffage comme il est montré dans la même figure. Au delà de 1100°C la MVAS diminue atteignant 2.54g/cm³. Quand à la porosité elle diminue continuellement entre 900°C et 1300°C, variant entre les valeurs de 41 à 30% du volume, elle enregistre néanmoins une stabilité entre 1100° et 1200°C à la valeur 34%. Le retrait de l'échantillon **10D** diminue en fonction de l'augmentation de la température de frittage variant de 21 à 25.5%. On enregistre cependant une stabilité du retrait dans le palier de température 1100 – 1200°C.

Des *figures IV-10 (c) et (d)* on remarque aussi, que la MVA de la composition **14D** augmente légèrement de 1.58 à 1.64g/cm³ entre 900°C et 1050°C puis diminue avec la température de frittage atteignant la valeur de 1.51 g/cm³. La MVAS présente une certaine stabilité en valeur entre 900 et 1000°C, au delà de cette intervalle, elle augmente rapidement de 2.31 jusqu'à 2.55 g/cm³ et ne varie presque plus de cette valeur à partir de 1150°C. La porosité diminue légèrement entre 900 et 1000°C, ensuite elle augmente graduellement de 11% atteignant la valeur de 41% du volume. De la courbe de retrait, on n'enregistre presque pas de grand changement si ce n'est un retrait et une dilatation de 1%, respectivement entre 900 -1100°C et 1100 – 1300°C.

Pour la composition **18D**, *figures IV-10 (e) et (f)*, la variation de la MVA se départage en deux domaine, entre 900 et 1200°C ou la valeur reste constante au voisinage de 1.6 Kg/cm³ puis entre 1200 et 1300°C ou une augmentation très importante est enregistré et qui atteint 2.3g/cm³. La variation de la porosité en fonction de la température est inverse à l'évolution de la MVA, la porosité augmente jusqu'à 1200°C de 24 à 42.8% puis diminue d'une manière drastique pour les hautes températures et atteint 2% du volume. La MVAS quand à elle augmente considérablement de 2.1 à 2.69g/cm³ entre 900 et 1250°C puis diminue atteignant la valeur de 2.34 g/cm³. La composition 18D ne présente aucune variation de retrait entre 900 et 1200°C (24.1%), au delà de cette intervalle la valeur du retrait atteint 32.8% à 1300°C.

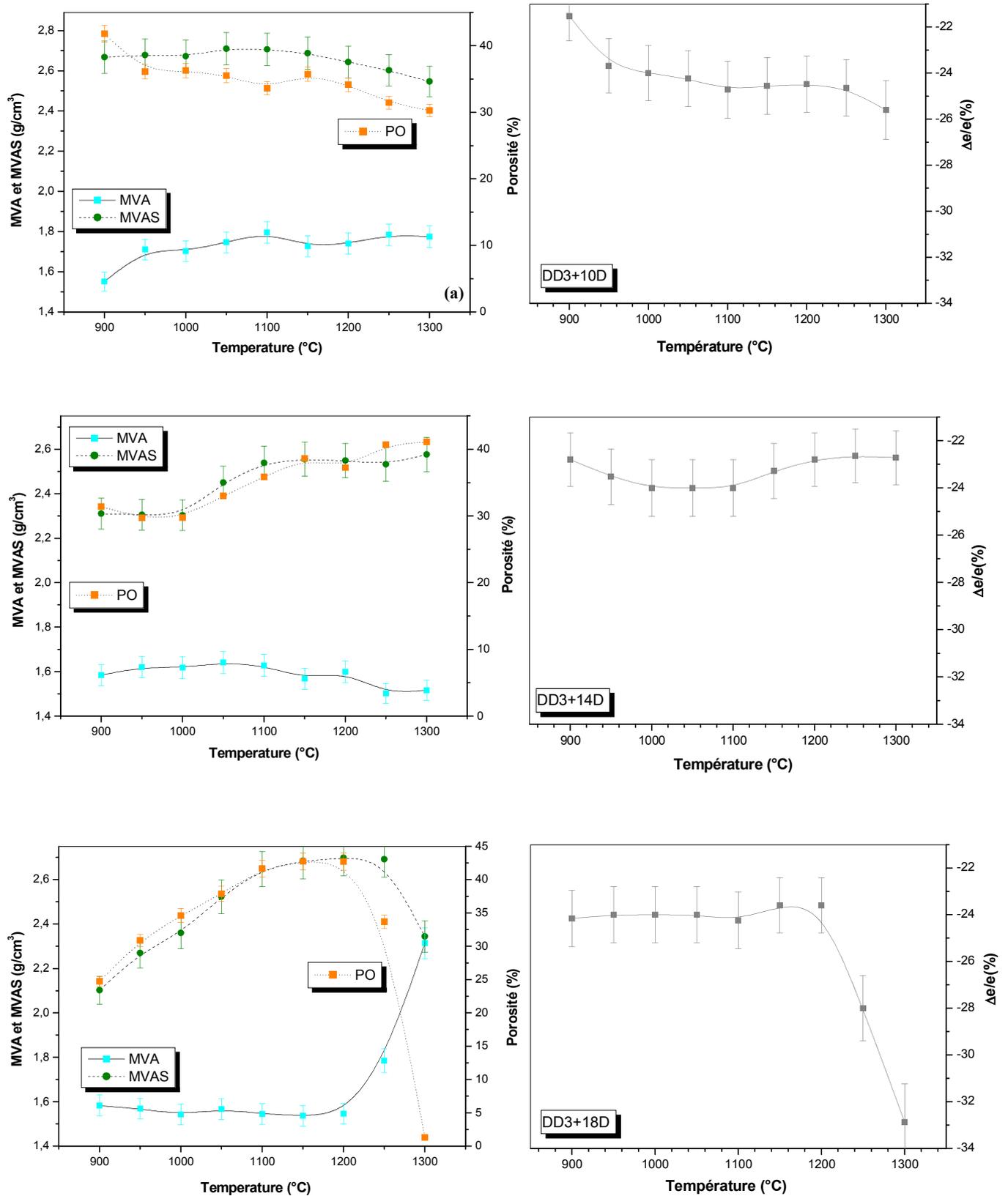


Figure VI-10. Variation de la MVA, MVAS, de la porosité du retrait en fonction des compositions et de la température de frittage d'échantillons pressé à 10MPa

Au cours du frittage jusqu'à 1300 °C les composés **10D**, **14D** et **18D**, présentent une cristallisation (à partir de 1000 °C) et une densification (au dessus de 850°C °C). La densification est due à la formation du flux visqueux à partir des produits de déshydroxylation de la dolomie éteinte et de la kaolinite. La cristallisation, quant à elle, se ferait en 2 étapes successives : la première impliquerait d'abord principalement le produit de déshydroxylation de la kaolinite et l'oxyde de calcium formant l'anorthite (entre 850 et 900 °C) et la seconde la métakaolinite et l'oxide de magnésium produisant la cordiérite. L'intervention concomitante de la densification et de la cristallisation affecte sérieusement le mécanisme de frittage [11-15].

Sur la *figure VI-11* est représentée la variation de la MVA des mêmes échantillons à la différence que cette fois ci les poudres sont fortement comprimées à la valeur de 75MPa, ceci dans le but d'activer le phénomène de densification par l'augmentation de la valeur des surfaces de contact entre les grains. En effet, après frittage à différente température on remarque que les différentes compositions atteignent une densité proche de 2.5 Kg/cm³, pour un frittage de 1000°C, la densité à augmenter de plus de 50% par rapport aux échantillons comprimés à 10MPa. Cependant, cette valeur reste presque inchangé malgré l'augmentation de la température de frittage et commence à diminuer à partir de 1200°C.

Plus la quantité de dolomie est grande plus la pente de diminution est accentué, sauf pour **18D**, où la pente de dédensification décroît. La diminution de la MVA peut être due au dégagement de quelques gaz renfermé à l'intérieur du matériau densifié de façon précoce, ou, à la formation de la cordiérite qui se fait à haute température.

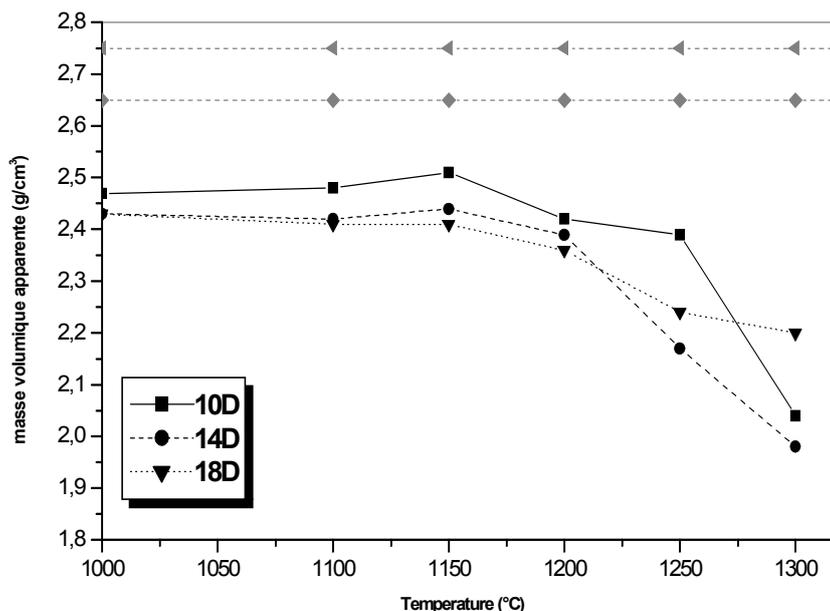


Figure VI-11. Variation de la (a) : MVA en fonction des compositions et de la température de frittage échantillons pressé à 75MPa

2-1-5 Microstructure et morphologie

La figure VI-12 représente l'image par microscope électronique à balayage de la surface polie de l'échantillon 14D fritté à 1100°C. On remarque l'existence de deux zones, distinguées l'une de l'autre par leur différence de contraste. En effet la surface de l'échantillon est caractérisée par des zones claires qui correspondent à la phase de l'anorthite et des zones beaucoup plus sombres correspondant à la cordiérite.

On remarque aussi que des microfissures à forte concentration s'étalent sur toute la surface de l'échantillon, cela est peut être due à la différence des propriétés thermique et élastique existante entre les différentes phases qui se cristallisent lors du frittage et qui engendrent des contraintes internes donnant ces microfissures.

Des pores de formes aciculaires de taille différentes sont distribués sur toute la surface de l'échantillon, les plus forte en concentration sont des micropores.

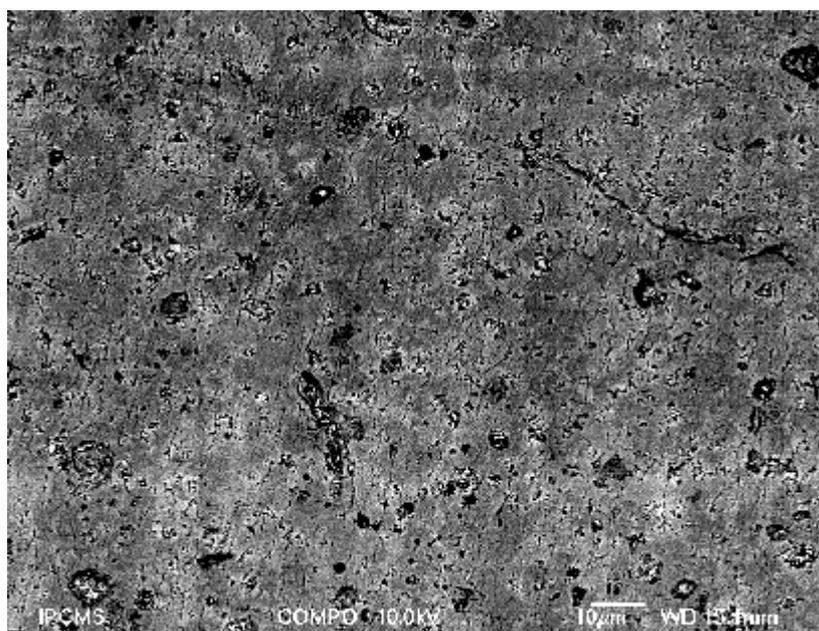


Figure VI-12. Image MEB de la surface polie de l'échantillon 14D, pressé à 75MPa et fritté à 1100°C pendant 1h .

CHAPITRE IV

PROCEDES RESULTAS ET DISCUSSION

B- DEUXIEME METHODE

1- INTRODUCTION

Comme on la vut, la première méthode d'élaboration engendre des matériaux à densités faibles et avec une microstructure fissurée. La présence de ces fissures diminue considérablement les propriétés mécaniques du matériau et induisent lors des cycles thermiques un endommagement significatif. Pour éviter ces fissurations nous suivons un deuxième mode d'élaboration, qui consiste en la calcination préalable de la mixture kaolin dolomie à des températures supérieures aux températures de cristallisations. Cela pour éviter la coexistence des processus de cristallisation et de frittage et toute contrainte résultante.

Le schéma des différentes étapes suivi pour l'élaboration est présenté sur la *figure IV-11*.

Le procédé consiste à :

1- Mélange des mixtures kaolin-dolomie éteinte : les bons mélanges entre le kaolin et la dolomie suivant les bons rapports ont été étudiés auparavant [2]. Les pourcentages massiques choisis sont (10–14- et 18% masse) de CaOMgO. Le mélange est effectué dans un milieu humide (avec de l'eau) dans un broyeur à bille pendant 8h, pour une bonne homogénéisation.

2- Calcination de la mixture entre [1100-1300°C] pendant 3heures. Pour dégager tous les gaz qui pourraient naître lors du frittage et pour faire une cristallisation des phases constituants le matériau et éviter leur effet négatif sur la densification.

3- Deuxième broyage planétaire pendant des temps différents puis séchage et mise en forme.

4- La mise en forme : la poudre est uniaxialement pressée dans un moule cylindrique en acier dur de diamètre $\Phi=25$ mm. Les pastilles obtenues ont des hauteurs ne dépassant pas 10mm.

5- Traitement thermique : les pastilles en crues sont mises dans des fours électriques et traitées thermiquement à différentes températures [1250°C-1350°C] avec des vitesses de montée de 10°C/min et un temps de maintien d'une heure. Le refroidissement se fait sous l'inertie du four.

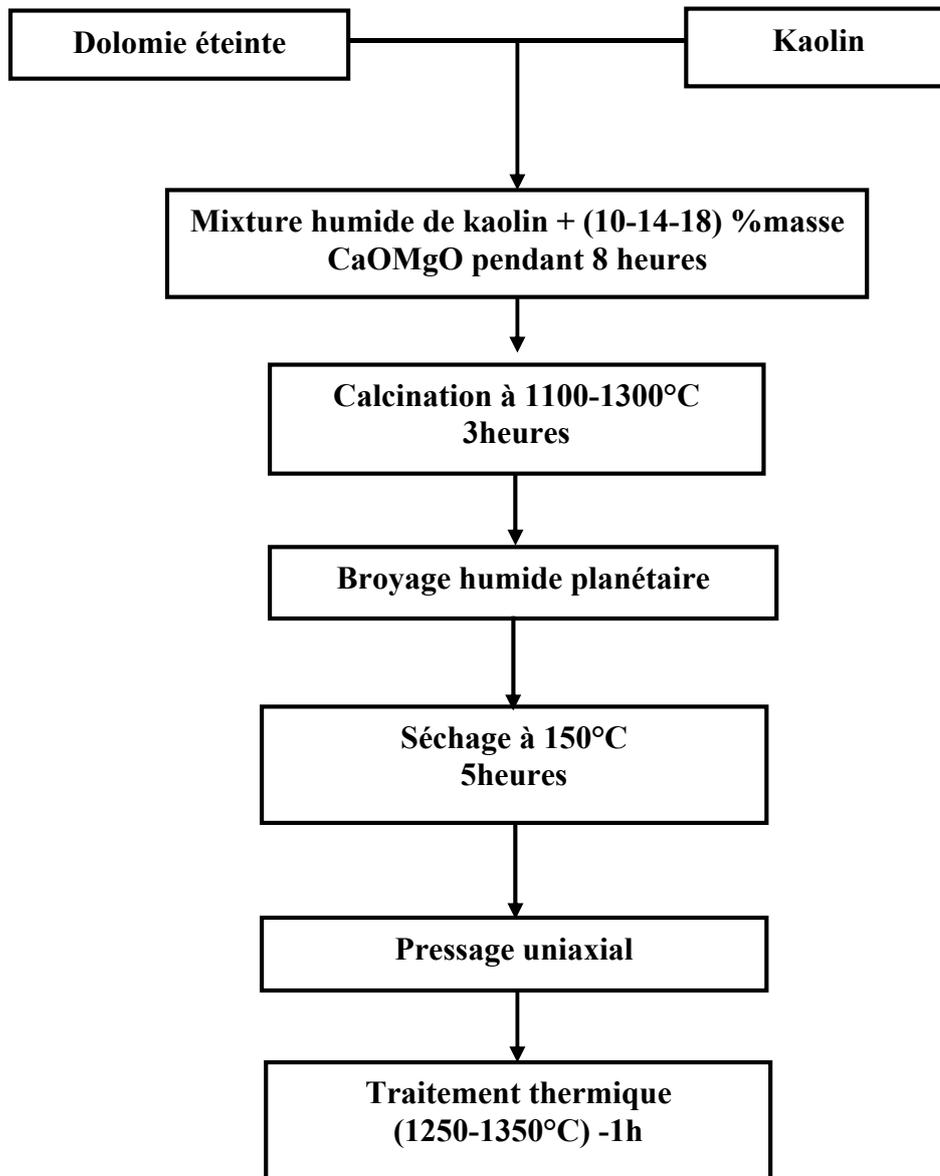


Figure IV-13 Schéma général des différentes étapes pour la préparation des échantillons étudiés.

2- CARACTERISATION DE LA POUDRE DE DEPART

Après mélange de la mixture kaolin et dolomie suivant les différentes compositions **10D**, **14D** et **18D**, la poudre séchée est mise dans un four électrique pendant 3heures, pour calcination à différentes températures [1100-1300°C], ensuite elle est broyée dans un broyeur planétaire pendant différents temps.

Le but principale de cette première étude et de voir l'effet de la température de calcination et du temps de broyage sur la structure cristalline de la poudre ainsi que sur leur distribution granulométrique et leur morphologie.

2-1 Effet du temps de broyage

Les poudres sont calcinées à 1300°C pendant 3h et broyées pendant différents temps dans un broyeur planétaire [2-4-12 heures]. Les spectres de diffractions, les mesures de densité ainsi que les distributions granulométriques sont montrés sur les *figures IV-14, IV-15 et IV-16*. Les courbes de distributions granulométriques montrent clairement que plus le temps de broyage est long plus ont obtient des tailles de grain beaucoup plus fines et cela pour les différentes compositions. Le *tableau IV-6* montre les différentes caractéristiques granulométriques extraites des courbes de distributions.

On remarque que pour 2 heures de broyage la taille des grains varie dans l'intervalle [10-25µm] pour les trois compositions 10D, 14D et 18D. A temps de broyage plus long 4h et 12 h la taille des grains diminue considérablement variant respectivement dans l'intervalle [6-18µm] et [3-9µm].

Composition	volume	Br2H	Br4H	Br12H
10D	$\Phi_{50\%vol} (\mu m)$	10.31	6.40	3.09
	$\Phi_{90\%vol} (\mu m)$	25.30	18.47	9.43
14D	$\Phi_{50\%vol} (\mu m)$	9.54	6.65	3.02
	$\Phi_{90\%vol} (\mu m)$	25.30	17.09	8.87
18D	$\Phi_{50\%vol} (\mu m)$	11.05	7.95	2.87
	$\Phi_{90\%vol} (\mu m)$	27.60	18.32	10.22

Sur les figures de distributions granulométriques sont mentionnées les valeurs de la densité des poudres calcinées et broyées, on remarque que le temps de broyage influe largement sur la densité de la poudre, la comparaison entre les différentes compositions est illustrée dans le *tableau IV-7*.

Les poudres à long temps de broyage présentent les plus grandes valeurs de densité pour les trois compositions **10D**, **14D** et **18D**, leur densité est supérieure à 3g/cm^3 . En comparaison, la densité des poudres pour les autres temps de broyage est plus petite que 2.82g/cm^3 . Cette variation en valeur de la densité peut être expliquée après identification des phases présentes dans chacune des compositions étudiées.

L'augmentation de la valeur de la densité des différentes compositions **10D**, **14D** et **18D** entre 2 et 4 heures de broyage, ne peut être expliqué que par la diminution de la concentration des porosités fermés qui sont éliminés au fur et à mesure que la taille des grains diminue avec le broyage.

En effet comme on peut le voir sur les *figures IV-17* et *IV-18* des pores aciculaires (fermés) sont mis en évidence après broyage.

Tableau IV.7 : Masse volumique des poudres en fonction de la composition et du temps de broyage

Composition	Densité	Br2H	Br4H	Br12H
10D	$\rho(\text{g/cm}^3)$	2.81	2.83	3.12
14D	$\rho(\text{g/cm}^3)$	2.69	2.83	3.04
18D	$\rho(\text{g/cm}^3)$	2.80	2.86	3.14

D'après les spectres de diffractions montrés sur les *figures IV-14 -15-16* on remarque la présence de la cordiérite et de l'anorthite comme phases majoritaires dans toutes les compositions et la mullite et/ou le spinelle comme phases minoritaires dans certaines d'entre elles. Le *tableau IV-8* présentes les différentes phases identifiées.

On remarque que le temps de broyage influe considérablement sur la position, l'intensité et la largeur des pics de diffraction, donc sur la cristallinité des phases. En plus, de nouveaux pics de diffractions apparaissent à long temps de broyage (12h), aux angles : 25.56° , 35.17° , $37,75^\circ$ et $43,30^\circ$ qui correspondent aux pics du corundum ($\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$) identifiés sur la fiche ASTM 43-1484.

Tableau IV.8 : phases identifiées en fonction de la composition et du temps de broyage

Composition	Temps	cordiérite	anorthite	mullite	spinnelle	Corundum Al ₂ O ₃ .α
10D	2h	nnn	rrr	bbb	vvv	-
	4h	nn	rr	bb	vv	-
	12h	n	r	b	v	v
14D	2h	nnn	rrr	vvv	bbb	-
	4h	nn	rr	vv	bb	-
	12h	n	r	v	b	v
18D	2h	vvv	nnn	-	rrr	-
	4h	vv	nn	-	rr	-
	12h	v	n	-	r	v

Les lettres représentent l'intensité des pics, de manière descendante: noir(n), rouge(r), bleu(b), vert(v).

Le broyage planétaire étant très énergétique, il est possible qu'à longue durée les parois de l'enceinte du broyeur soient altérées et dégagent ainsi une quantité du matériau la constituant, qui se trouve être le corundum. De ce fait on peut expliquer sa présence sur les diffractogrammes et les hautes valeurs de densité atteintes. En effet la densité du corundum est très élevée 3.98-4.1g/cm³ et la contamination de la poudre par celui-ci fait augmenter la valeur moyenne de la densité totale de la poudre.

Le fait que la durée du broyage influe sur la position, l'intensité et la largeur des pics de diffraction suppose que celle-ci induit de fortes contraintes au sein de la structure par la création de défauts et de désordres à petite échelle qui perturbent la structure et de ce fait contribuent à la diminution et au décalage de la position des pics de diffractions. Cependant l'élargissement des raies avec le temps de broyage est attribué à la diminution de la taille des grains.

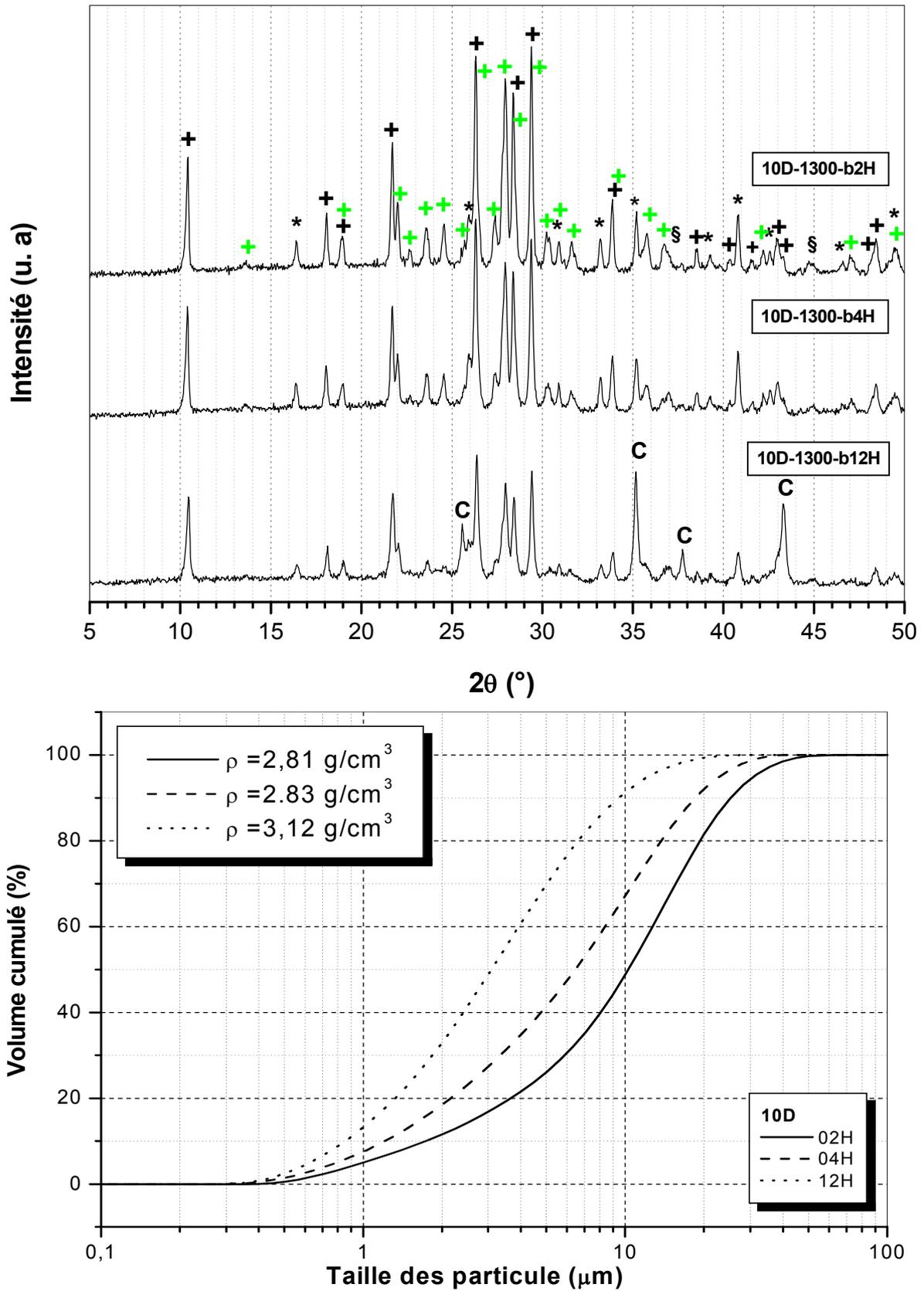


Figure IV-14 : A) Spectres de diffractions et B) Distribution granulométrique de la mixture 10D cristallisée à 1300°C-3H, broyage planétaire 2, 4, et 12H.
 + : cordierite, + : anorthite, * : mullite, § : spinelle, C : corundum.

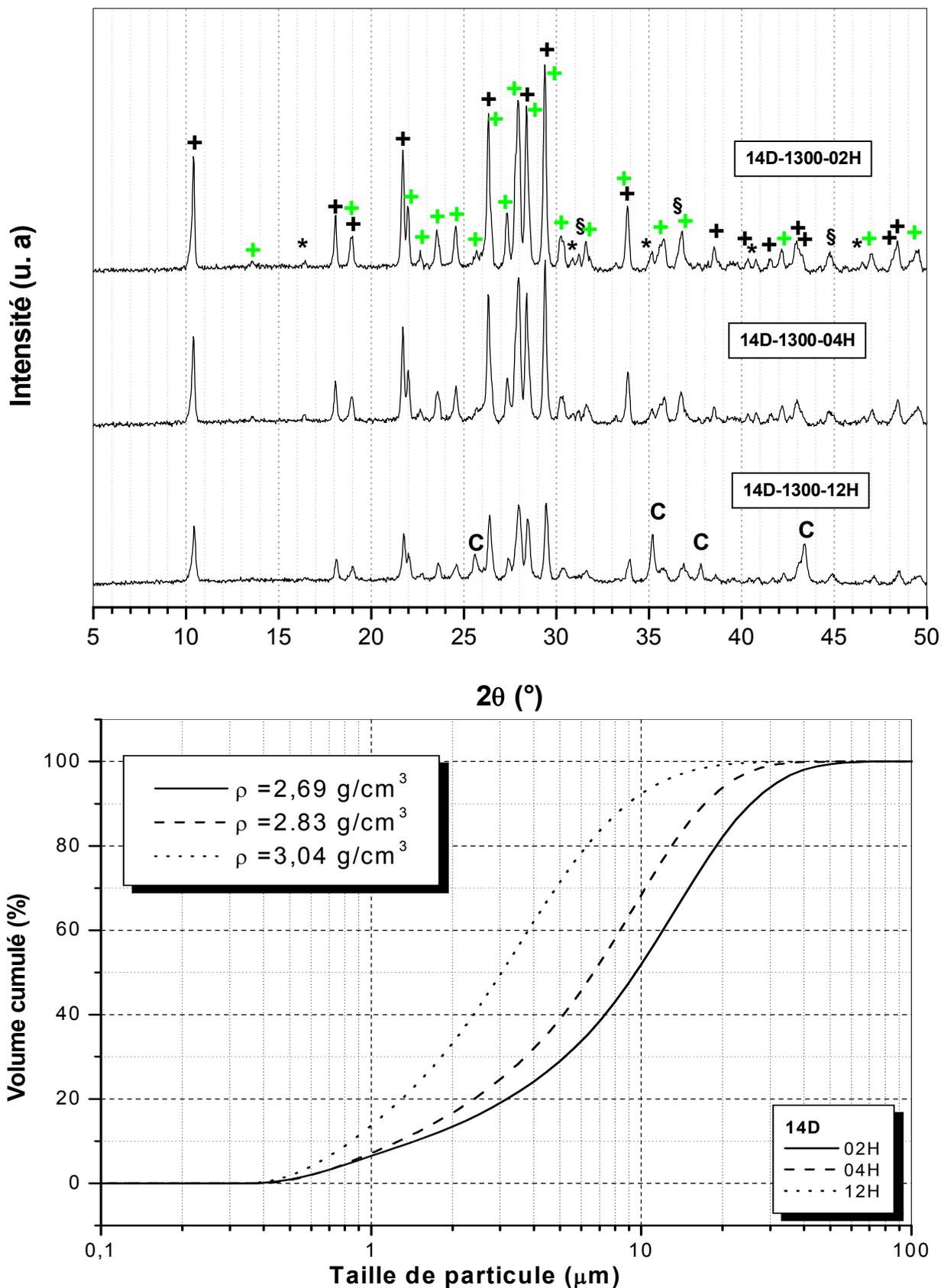


Figure IV-15 : A) Spectres de diffractions et B) Distribution granulométrique de la mixture 14D cristallisée à 1300°C-3H, broyage planétaire 2, 4, et 12H.
 + : cordierite, + : anorthite, * : mullite, § : spinelle, C : corundum.

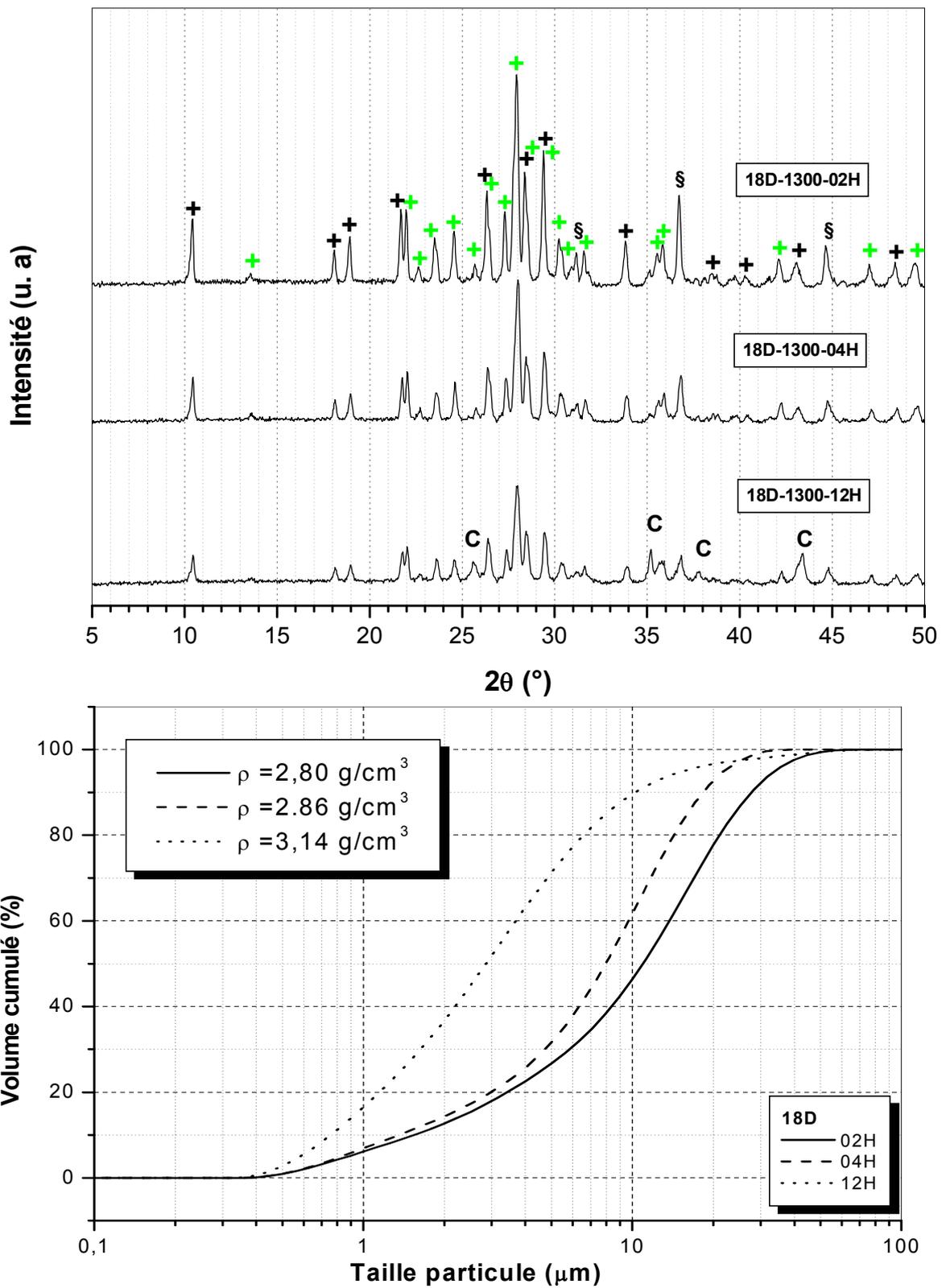


Figure IV-16 : A) Spectres de diffractions et B) Distribution granulométrique de la mixture 18D cristallisée à 1300°C-3H, broyage planétaire 2, 4, et 12H.
 + : cordiérite, + : anorthite, § : spinelle, C : corundum.

Dans ce qui suit, nous allons étudier l'effet de la composition et du temps de broyage sur la densification du matériaux fritté à 1300°C pendant 1h. Sur le *tableau IV-9* sont représentées les valeurs de la MVA, de la MVAS et de la porosité ouverte. On note que plus le temps de broyage augmente plus la densité apparente du matériaux augmente et que la porosité diminue, sauf pour la composition **18D** ou pour 12h de broyage la densité diminue considérablement et la porosité atteint son plus fort taux 42,5%, cela peut être attribué à la présence du corundum. La température de frittage 1300°C n'est pas suffisante pour densifier et éliminer toute la porosité ouverte des compositions **10D** et **14D**, cependant un traitement à 1280°C est suffisant pour densifier complètement la composition **18D**. Les valeurs de la MVAS varie entre 2.70-2.96 g/cm³, cela est compréhensible si on considère la composition du matériau : cordiérite (avec 2.65g/cm³), anorthite (avec 2.75g/cm³), mullite (avec 3.1g/cm³) et spinelle (avec 3.72g/cm³).

Tableau IV.9 Effet du temps de broyage sur l'aptitude au frittage des mixture 10D, 14D et 18D

Mixture	Temps de broyage	MVA (g/cm ³)	MVAS (g/cm ³)	PO (%)
10D-1300°C-3H <i>Fritté à 1300°C-1H</i>	02H	1,67569	2,73016	38,62312
	04H	1,87278	2,72776	31,34379
	12H	2,18066	2,9664	26,48788
14D-1300°C-3H <i>Fritté à 1300°C-1H</i>	02H	1,69685	2,7047	37,26307
	04H	1,76786	2,73239	35,29989
	12H	2,49407	2,88433	13,53053
18D-1300°C-3H <i>Fritté à 1280°C-1H</i>	02H	2,41729	2,77754	12,97
	04H	2,48852	2,74916	9,48052
	12H	1,67871	2,91962	42,50261

Sur les *figures IV-17 et IV-18* sont représentées les images des photos prises par microscopie électronique à balayage, de différentes compositions broyées à différents temps. On note une très grande inuniformité dans la morphologie des grains ainsi qu'une grande hétérogénéité dans la taille. Cependant pour 12h de broyage la taille des grains est beaucoup plus homogène et plus uniforme et plus fine. On remarque sur la *figure IV-17* que des pores de 1 à 2µm de diamètre sont toujours présents sur la face de quelques grains de grande taille.

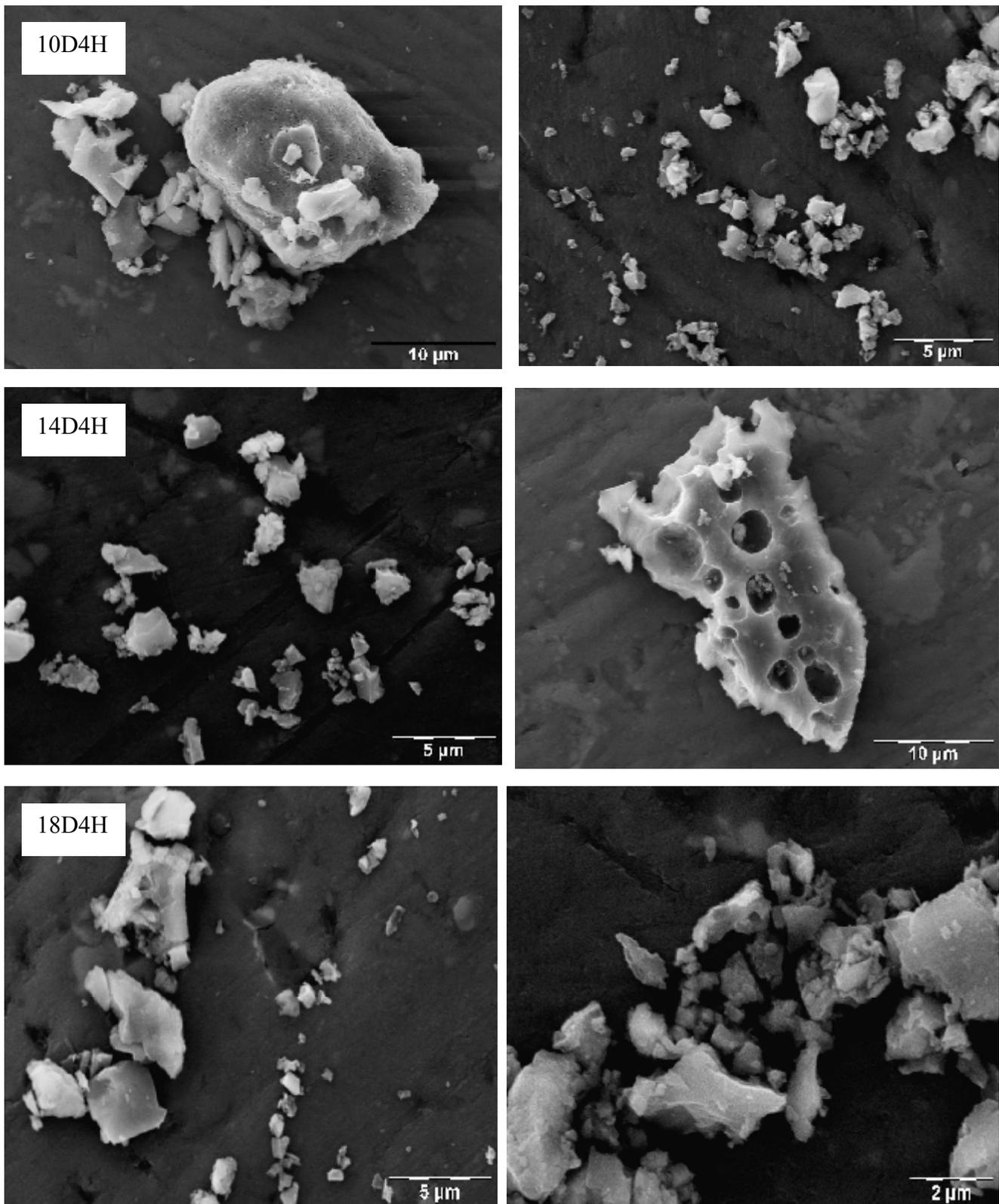


Figure IV-17 Observation au MEB des mixtures de 10D, 14D et 18D cristallisées à 1300°C pendant 3H et broyées par broyage planétaire pendant 4H.

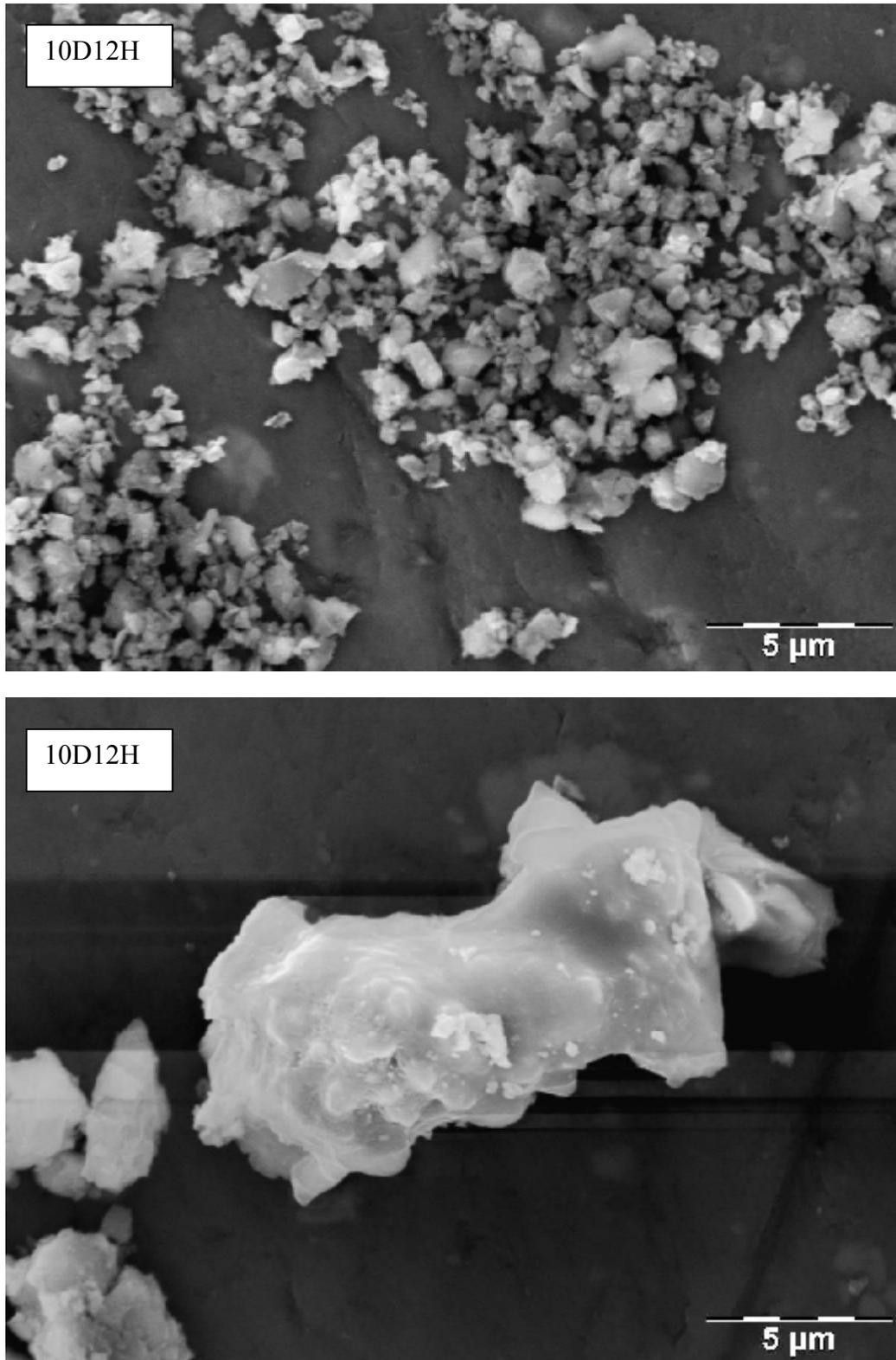


Figure IV-18 Observation au MEB des mixtures de 10D cristallisées à 1300°C pendant 3H et broyées par broyage planétaire pendant 12H.

2-2 Effet de la température de calcination

L'effet de la température de calcination sur les propriétés de la poudre à fritter a aussi été étudié. Les mixtures de kaolin-dolomie de différentes compositions ont été calcinées à trois différentes températures 1100-1200-1300°C pendant 3h puis ils ont été broyées pendant 4h dans un broyeur planétaire. Les distributions granulométriques après broyage sont illustrées dans les figures IV-19, 20 et 21.

Il est évident que la distribution ne change pas ou n'est pas influencée par la température de calcination mais beaucoup plus par le temps de broyage. En effet, malgré que la calcination à différentes températures produit des phases différentes en nature et en concentration, les poudres présentent la même allure de distribution granulométrique pour 4h de temps de broyage. Cela veut dire que le broyeur est assez énergétique et induit des contraintes plus fortes que la dureté des produits. La valeur moyenne de la taille des grains est $\sim 6\mu\text{m}$ pour toutes les compositions et toutes les températures de calcinations. On présente sur le tableau IV-10 les différentes caractéristiques granulométriques extraites des courbes de distributions.

Tableau IV. 10 : Taille des grains Φ correspondant à 50 et 90% en volume de la poudre

Composition	volume	1100°C	1200°C	1300°C
10D	$\Phi_{50\%vol} (\mu\text{m})$	7.44	6.72	6.40
	$\Phi_{90\%vol} (\mu\text{m})$	21.40	19.80	18.52
14D	$\Phi_{50\%vol} (\mu\text{m})$	5.57	5.85	6.66
	$\Phi_{90\%vol} (\mu\text{m})$	14.83	15.94	17.14
18D	$\Phi_{50\%vol} (\mu\text{m})$	6.80	5.09	7.97
	$\Phi_{90\%vol} (\mu\text{m})$	17.49	13.44	18.42

Le tableau IV-11 montre les valeurs de la densité de la poudre mesurées pour les différentes compositions et pour les différentes températures de calcinations pour le même temps de broyage 4heures.

Tableau IV.11 : Masse volumique des poudres en fonction de la composition et de la température de calcination

Composition	Densité	1100°C	1200°C	1300°C
10D	$\rho(\text{g/cm}^3)$	2.93	2.85	2.83
14D	$\rho(\text{g/cm}^3)$	2.97	2.94	2.83
18D	$\rho(\text{g/cm}^3)$	3.01	2.91	2.86

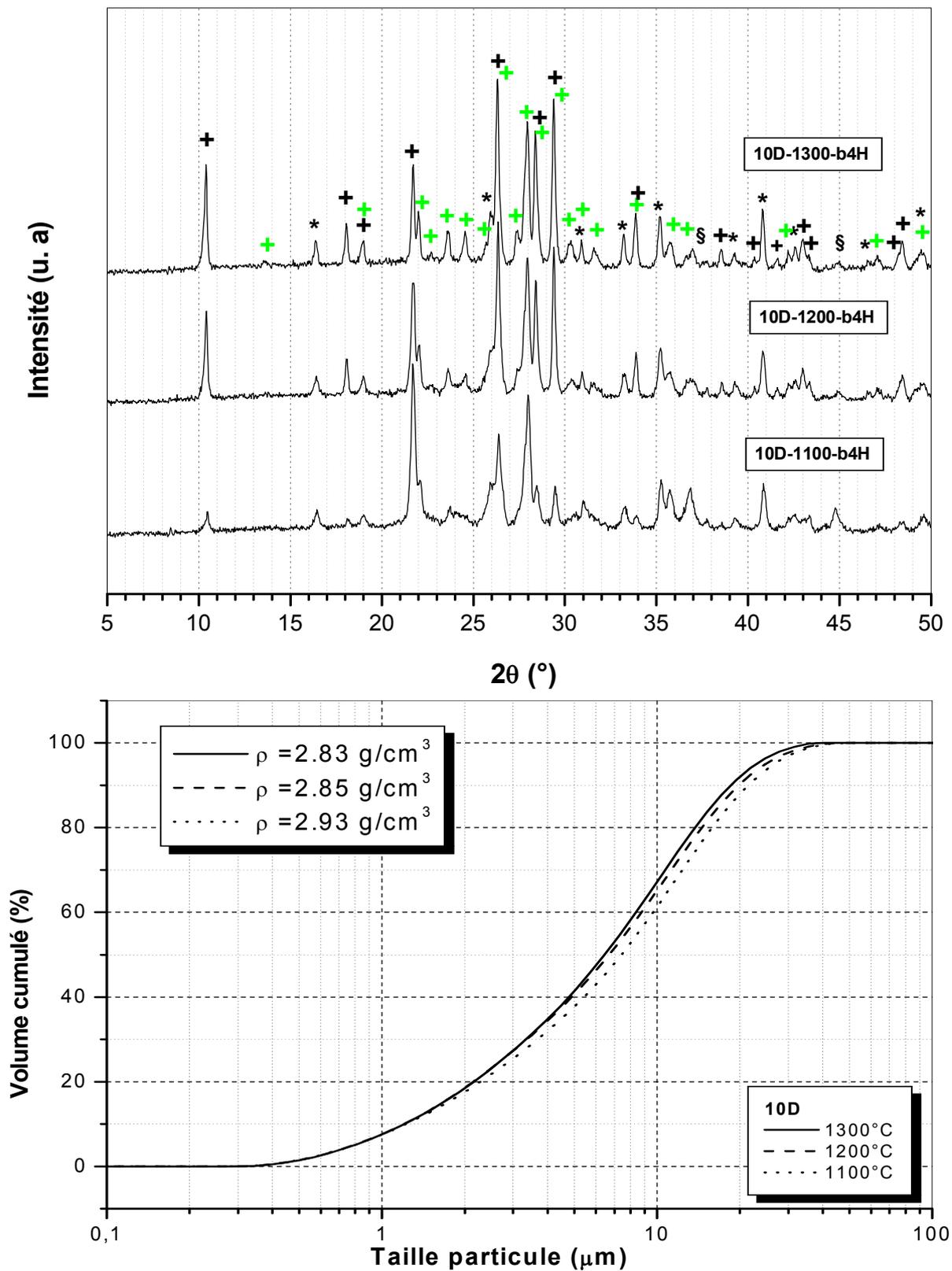


Figure IV-19 : A) Spectres de diffractions et B) Distribution granulométrique de la mixture 10D cristallisée à 1100-1200-1300°C pendant 3H et broyage planétaire 4H. + : cordierite, + : anorthite, * : mullite, § : spinelle.

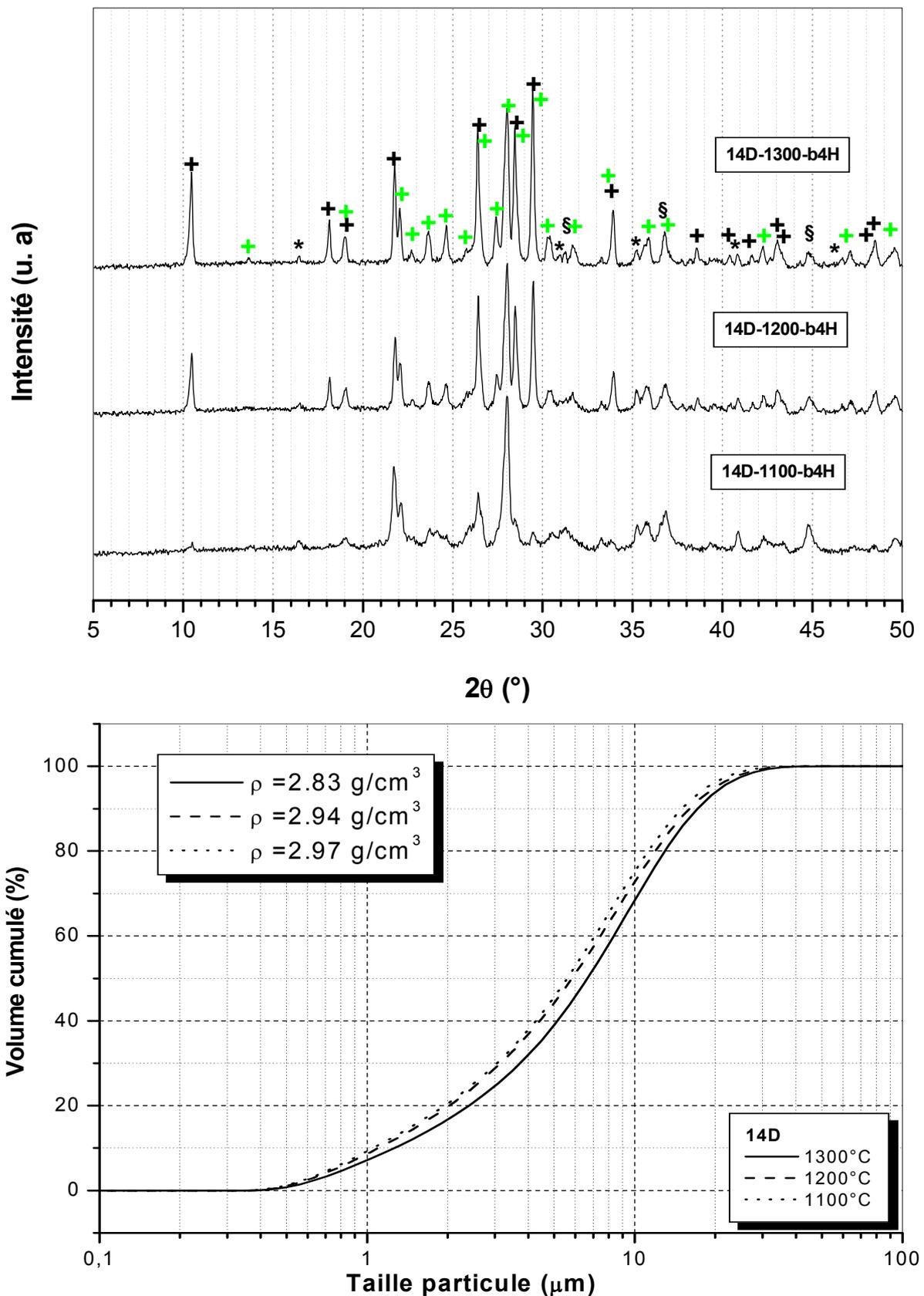


Figure IV-20 : A) Spectres de diffractions et B) Distribution granulométrique de la mixture 14D cristallisée à 1100-1200-1300°C pendant 3H et broyage planétaire 4H. + : cordierite, + : anorthite, * : mullite, § : spinelle.

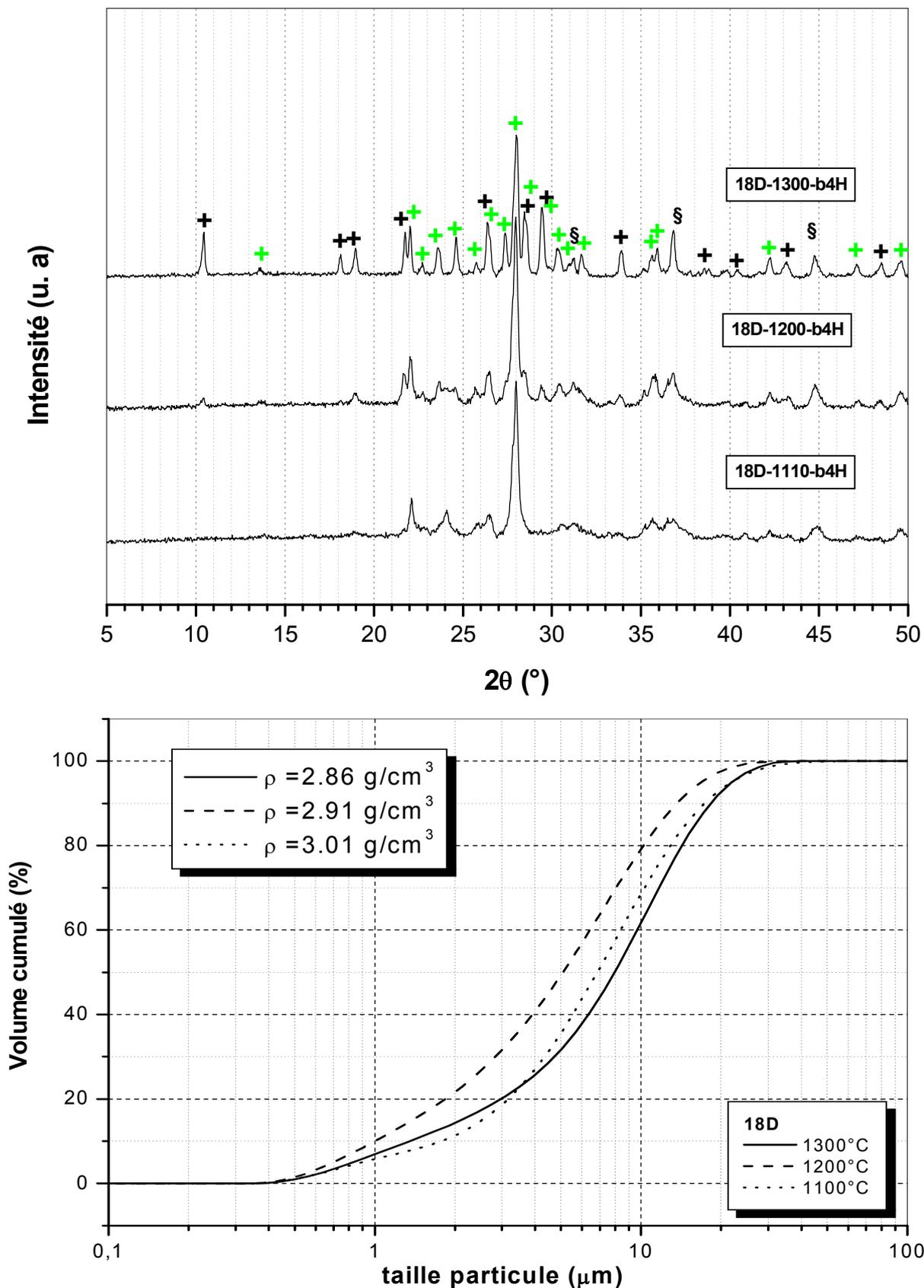


Figure IV-21 : A) Spectres de diffractions et B) Distribution granulométrique de la mixture 18D cristallisée à 1100-1200-1300°C pendant 3H et broyage planétaire 4H. + : cordiérite, + : anorthite, § : spinelle.

Les spectres de diffractions correspondant aux échantillons **10D-14D** et **18D** calcinés aux températures 1100-1200-1300°C pendant 3h sont illustrés respectivement sur les figures IV-19, 20 et 21. Les échantillons de différentes compositions présentent les mêmes phases majoritaires de cordiérite et d'anorthite pour les deux températures de calcination 1200 et 1300°C, mais une différence net est cependant signalée dans leurs rapport d'intensités. A 1300°C on remarque que la cristallisation des phases est complète. A 1100°C on remarque presque l'absence de la cordiérite pour les compositions **14D** et **18D**.

Pour illustré l'influence de la température de calcination sur le frittage, des échantillons à différentes compositions ont été mis en forme par pressage uniaxial et traités thermiquement à 1300°C. Sur le *tableau IV-12* sont enregistrés les paramètres caractérisant la densification.

On note que pour un broyage de 4 heures et une température de frittage de 1300°C, les températures de calcinations n'influent pas de façon considérable sur la MVA, MVAS ou le pourcentage de la porosité ouverte des compositions **10D** et **14D**. Cependant les échantillons de **14D** présentent une moindre aptitude à la densification puisque ils présentent la densité MVA la plus faible et le plus haut taux de porosité ouverte. La composition **18D** est la seule composition pour qui la température de calcination influe de façon notable sur la densification. En effet la porosité diminue considérablement à haute température de calcination.

Tableau IV-12: Effet de la température de cristallisation sur l'aptitude au frittage des mixture 10D, 14D et 18D. Le broyage planétaire a été effectué pendant 4H.

Mixture	T° calcination	MVA (g/cm ³)	MVAS (g/cm ³)	PO (%)
10D-1300°C <i>Fritté à 1300°C-1H</i>	1300°C	1,87278	2,72776	31,34379
	1200°C	1,93741	2,74919	29,528
	1100°C	1,9617	2,72521	28,0165
14D-1300° <i>Fritté à 1300°C-1H</i>	1300°C	1,76786	2,73239	35,29989
	1200°C	1,69954	2,7322	37,79582
	1100°C	1,67986	2,70798	37,96652
18D-1300°C <i>Fritté à 1280°C-1H</i>	1300°C	2,48852	2,74916	9,48052
	1200°C	2,40761	2,75175	12,50615
	1100°C	2,3081	2,78946	17,25654

3- ETUDE DU FRITTAGE

Dans ce qui suit nous étudierons le processus de frittage en fonction de la température et de la composition. Les échantillons étudiés sont préparés suivant la méthode de précalcination, ils ont été calcinés à 1200°C pendant 3heures puis ils ont été broyés pendant 4 heures dans un broyeur planétaire. La poudre obtenue a été pressée à 10MPa dans une presse hydraulique uniaxial.

Avant de faire l'étude du frittage nous avons voulu savoir quelles sont les transformations physico-chimiques qui pouvaient apparaître lors du traitement thermique, nous avons utilisé l'ATD et le dilatomètre.

Dans les *figures IV-22* et *IV-23* sont représentés les courbes de l'ATD et de la dilatométrie des compositions **10D**, **14D** et **18D** calcinées à 1200°C puis broyées dans un broyeur planétaire pendant 4h. On note qu'il n'existe aucun pic endo ou exothermique correspondant à une transformation quelconque jusqu'à 1100°C. A partir de cette température les choses commencent à changer.

Pour la composition **18D** on remarque la formation d'une phase liquide dès 1180°C. La composition à **10D** présente aussi la formation d'une phase liquide dès 1220°C et de même pour **14D**, la température de formation de la phase liquide est au voisinage de 1250°C, cependant cette dernière est beaucoup plus abrupte dans l'intervalle de température 1300°C-1350°C.

Dans la *figure IV-23* ou est représenté la variation relative de la longueur de l'échantillon on remarque qu'il y a retrait en fonction de la montée en température à partir de 1100°C pour la composition **18D** et à partir de 1200°C pour la composition **10D** et **14D** sauf que pour la dernière elle est moins rapide en premier temps.

Les courbes illustrant la variation du retrait en fonction de la température de frittage et de la composition sont représentées sur la *figure IV-24*. A partir de 1300°C et jusqu'à la température de frittage de 1325°C les composés **10D** et **14D** se densifient d'une façon assez appréciable, on note un retrait de plus de 15.2% pour **10D** et un retrait de plus de 14.6 % pour **14D**. Cependant le retrait de l'échantillon de composition **18D** diminue avec l'augmentation de la température de frittage. Cela peut être expliqué par le fait que l'intervalle de température de frittage de la composition **18D** est à plus basse.

En effet, on a mentionné précédemment que l'apparition de la phase liquide dans la composition 18D commence à 1180°C et que à partir de cette température le frittage de l'échantillon se faisait par voie liquide. Cette théorie est confirmée par la courbe de retrait visualisé sur la *figure IV-23* enregistré par dilatomètre, ou on observe que la pente de retrait est très abrupte à partir de 1180°C, fait que le frittage se réalise par voie liquide. Le frittage en phase liquide se fait dans un intervalle de température très limité et à plus haute température il peut y avoir croissance et coalescence des pores fermés qui induisent une expansion volumique de l'échantillon. Aussi il peut arrivé qu'une nouvelle phase se constitue ayant une structure beaucoup plus volumineuse. D'après les spectres de diffractions, on a enregistré la disparition de la cordiérite à partir de 1300°C et la cristallisation du spinelle et pour de plus haute température de la forstérite.

De la *figure IV-24* on remarque que le taux de retrait pour la composition **10D** est plus fort que celui de la composition **14D**. Des courbes d'analyse thermique et de dilatométrie on a vu que pour la composition **10D** la phase liquide apparaissait à plus basse température par rapport à **14D**. De là il est évident que le frittage de ces compositions dépend de la température d'apparition de la phase liquide, de la quantité mise en jeu lors du frittage et de sa viscosité. Des courbes de l'ATD des deux compositions **10D** et **14D** on voit qu'à partir de 1330°C la quantité de phase liquide dégagé est plus forte pour la composition **14D**, aussi des spectre de diffractions on a enregistré une diminution de la phase cordiérite dans l'échantillon. A haute température (plus de 1330°C), la composition **14D** est un système à forte concentration de liquide, cela induit une dédensification.

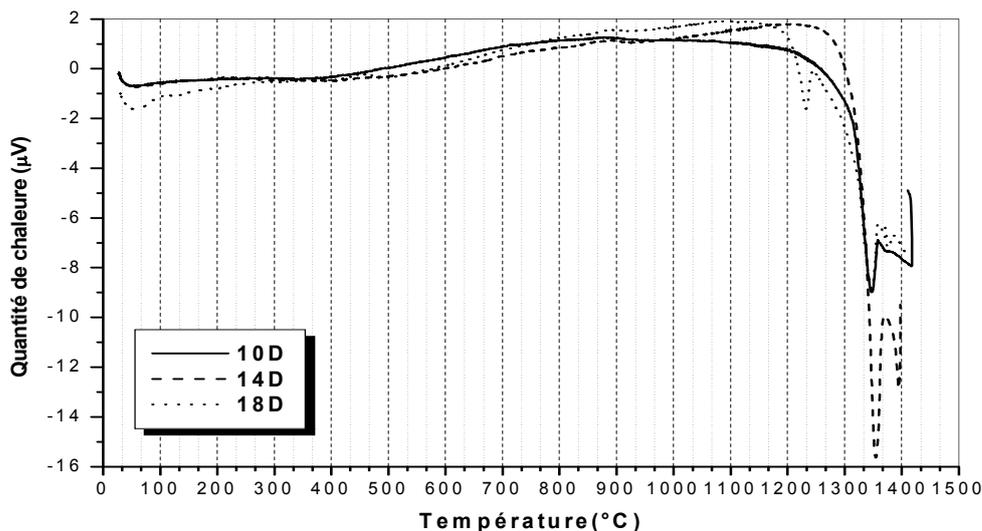


Figure IV-22 Analyse thermique différentielle des mixtures 10D, 14D et 18D cristallisées à 1300°C pendant 3H et broyées 4H.

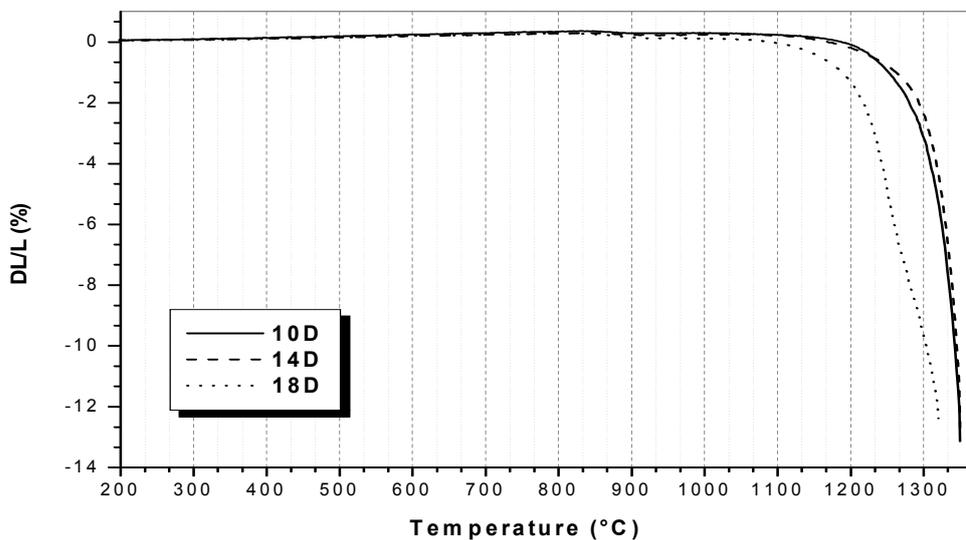


Figure IV-23 Analyse par dilatomètre du retrait des mixtures 10D, 14D et 18D cristallisées à 1300°C pendant 3H et broyées 4H.

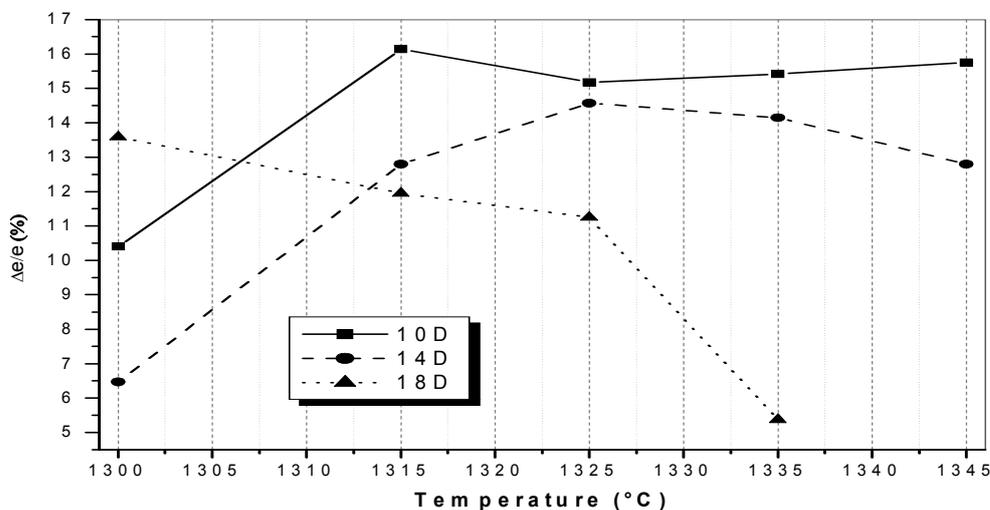


Figure IV-24 Retrait des échantillons en fonction de la température et de la

3-1 Etude du frittage de la composition 10D

3-1-1 Evolution en fonction de la température du frittage

Les échantillons étudiés sont mis en forme par pressage hydraulique uniaxial à une pression 10MPa. Ils sont ensuite mis dans des fours électrique et chauffés à différentes températures. Après refroidissement on mesure le retrait, la MVA, MVAS et la porosité des échantillons.

La *figure IV-25* représente l'évolution de la MVA, MVAS et de la porosité en fonction de la température, on note que la masse volumique apparente augmente avec la température de frittage. La pente de variation de la densité entre 1300 et 1320°C est beaucoup plus grande que celle de l'intervalle 1320 et 1340°C. On voit aussi que pour les mêmes domaines de températures la porosité diminue et atteint le zéro pour un frittage à 1320°C. Le fait que la porosité disparaît dans un intervalle de température aussi étroit indique que le frittage se produit soit par voie liquide ou par voie visqueuse.

Sur la *figure IV-26*, on montre la variation de la MVA et de la porosité en fonction de la température de frittage de la même composition **10D**, mais pour des échantillons mis en forme par pressage à 110MPa. Il est remarquable de constater que la MVA de ceux-ci atteignent la valeur maximum de 2,65 g/cm³ pour des températures très basses 1300°C ainsi que la disparition de porosité. En combinant les deux résultats de la *figure IV-25 et IV-26* on peut en déduire qu'il y a deux mécanisme induisant la densification du matériau un qui commence à avoir lieu à basse température donc par frittage solide-solide mais qui a besoin pour activation de son mécanisme d'une plus grande surface de contact entre les différentes particules de poudre, l'autre est due au frittage en phase liquide qui apparaît à haute température.

De la *figure IV-27* on voit bien que quelque soit la température de frittage les phase constituant la composition **10D** sont : la cordiérite, l'anorthite, la mullite et le spinelle. On ne remarque pas une grande différence sur le changement de la valeur de leurs intensités respectives.

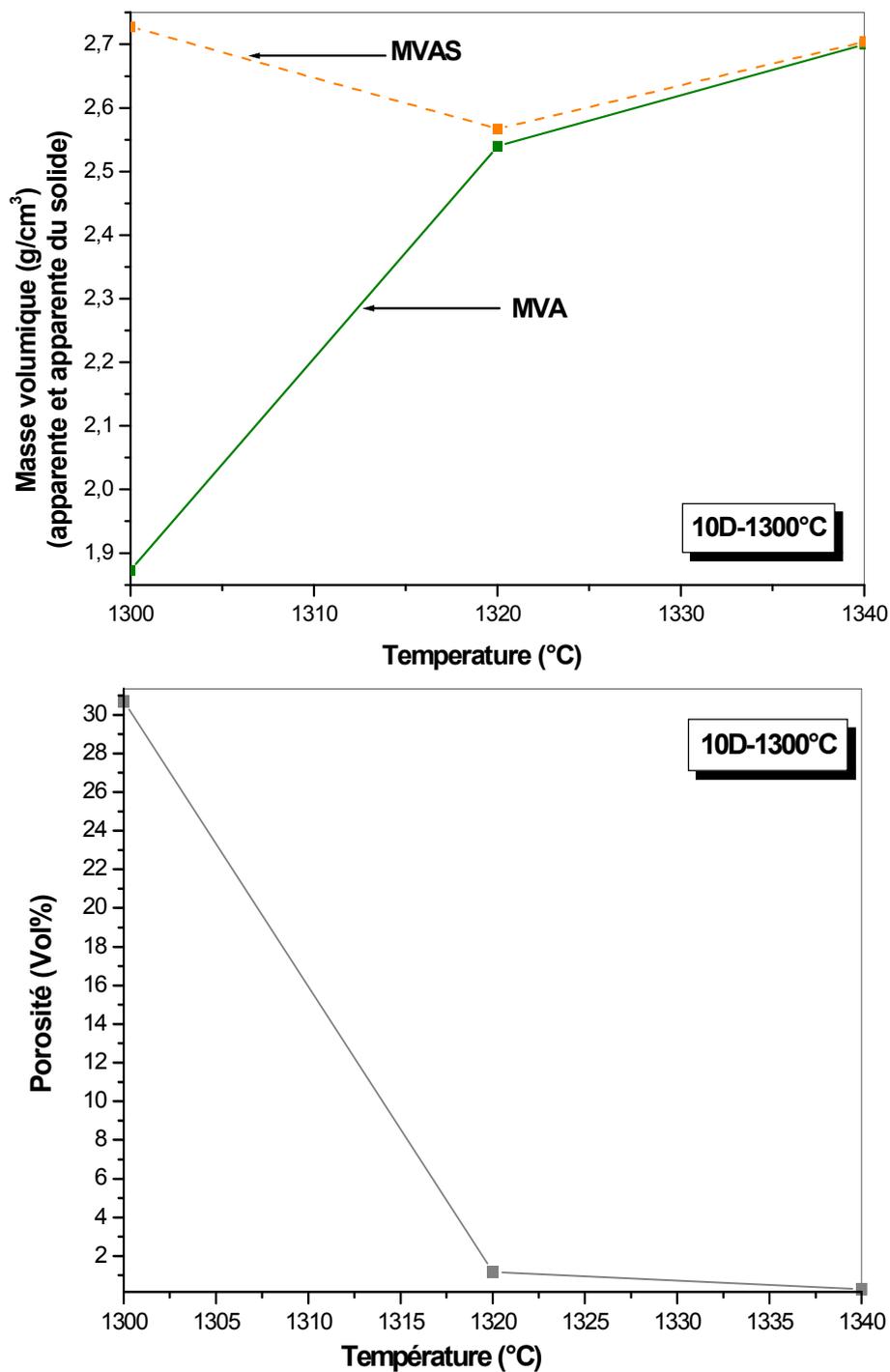


Figure IV-25 Variation en fonction de la température de la MVA, MVAS et de la porosité de mixtures K10D, cristallisées à 1300°C pendant 3H, broyées 4H et mis en forme sous 10MPa de pression.

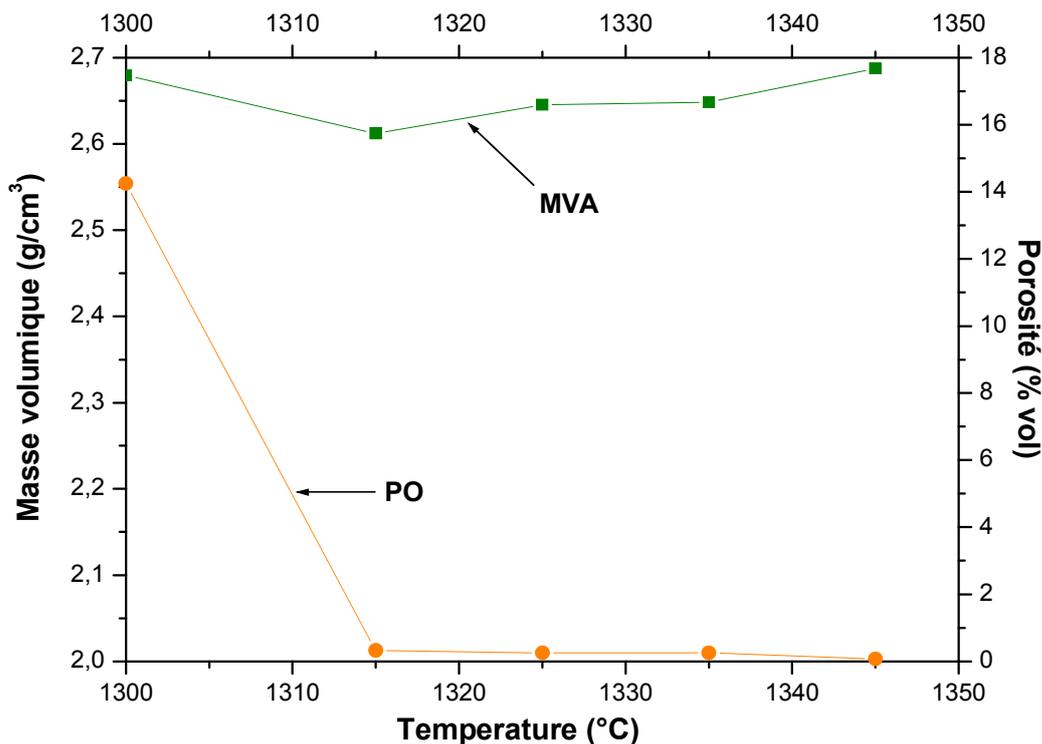


Figure IV-26 Variation en fonction de la température de la MVA, MVAS et de la porosité de mixtures K10D, cristallisées à 1300°C pendant 3H, broyées 4H et mis en forme sous 110MPa de pression.

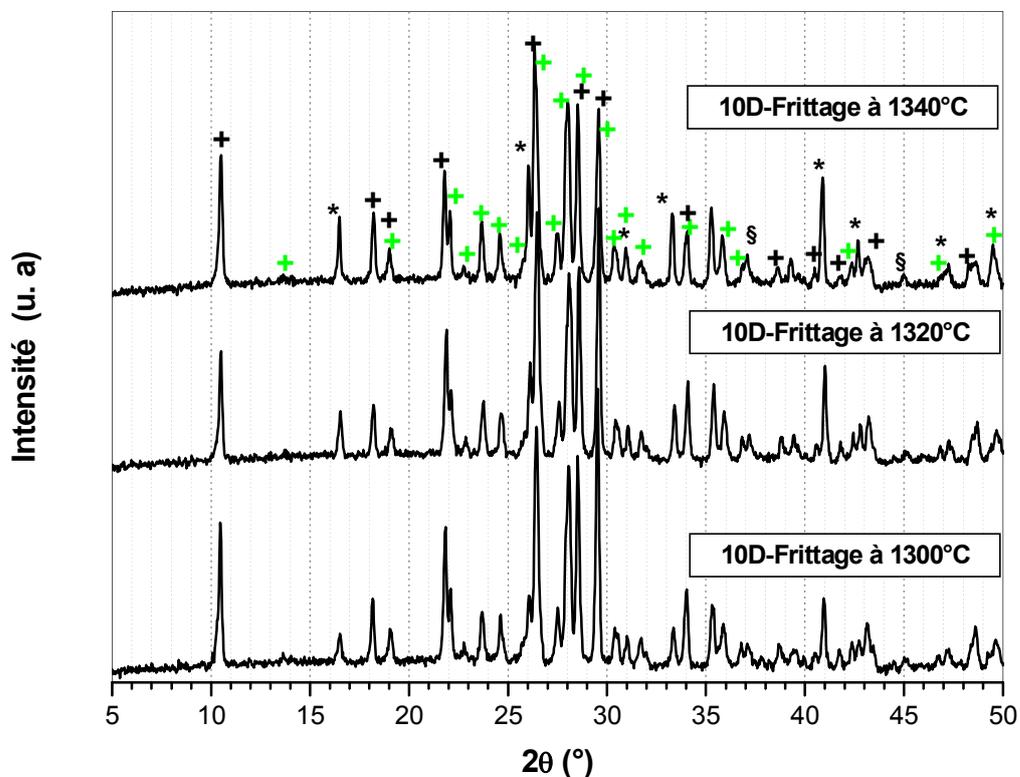


Figure IV-27 : Spectres de diffractions de la mixture 10D cristallisée à 1300°C-3H, frittée à 1300°C, 1320°C et 1340°C pendant 1h avec une vitesse de montée de 10°C/min. + : cordierite, + : anorthite, * : mullite, § : spinelle.

3-2 Etude du frittage de la composition 14D

3-2-1 Evolution en fonction de la température du frittage :

On note de la *figure IV-28* que la MVA de l'échantillon **14D** augmente rapidement avec la température jusqu'à 1320°C puis ralentit son évolution jusqu'à atteindre le maximum de la densité à savoir 2,67g/cm³, de même la porosité atteint le zéro % à partir de 1320°C. La disparition de la porosité dans la composition **14D** est plus rapide par rapport à celle de **10D**, car pour la première à 1300°C elle avait la valeur de 35 à 40% de volume de porosité alors que l'échantillon de **10D** avait 28 à 30%vol. Ceci confirme que l'échantillon **14D** à des températures supérieures à 1320°C présente une plus grande quantité de phase liquide ou alors un liquide avec une très faible viscosité. Ce qui dans les deux cas accélère le remplissage des pores.

De la même manière à ce qu'on a vu sur la composition **10D** la pression agit favorablement sur la densification à basse température (*figure IV-29*), cependant dans l'échantillon **14D** plus la température augmente plus la valeur de la MVA diminue, cela peut être relié au fait de la présence de grande quantité de phase liquide qui induit le processus de croissance.

On remarque d'après la *figure IV-30* que la quantité de phase dans l'échantillon **14D** est changeante à partir de 1320°C et qu'à 1340°C la phase cordiérite disparaît complètement. Ceci confirme l'existence d'une plus grande quantité de phase liquide qui dissout de façon rapide la cordiérite.

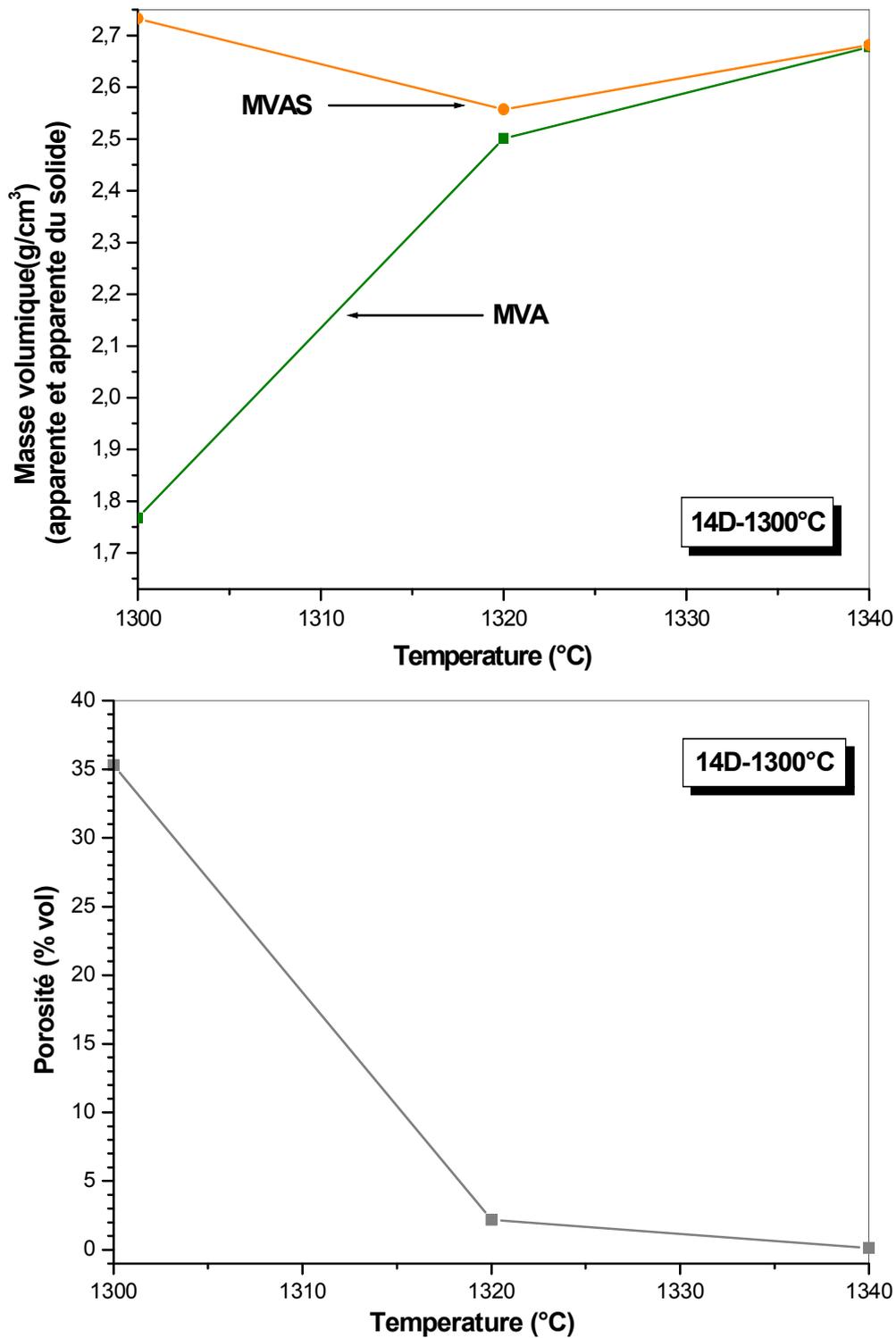


Figure IV-28 Variation en fonction de la température de la MVA, MVAS et de la porosité de mixtures 14D, cristallisées à 1300°C pendant 3H, broyées 4H et mis en forme sous 10MPa de pression.

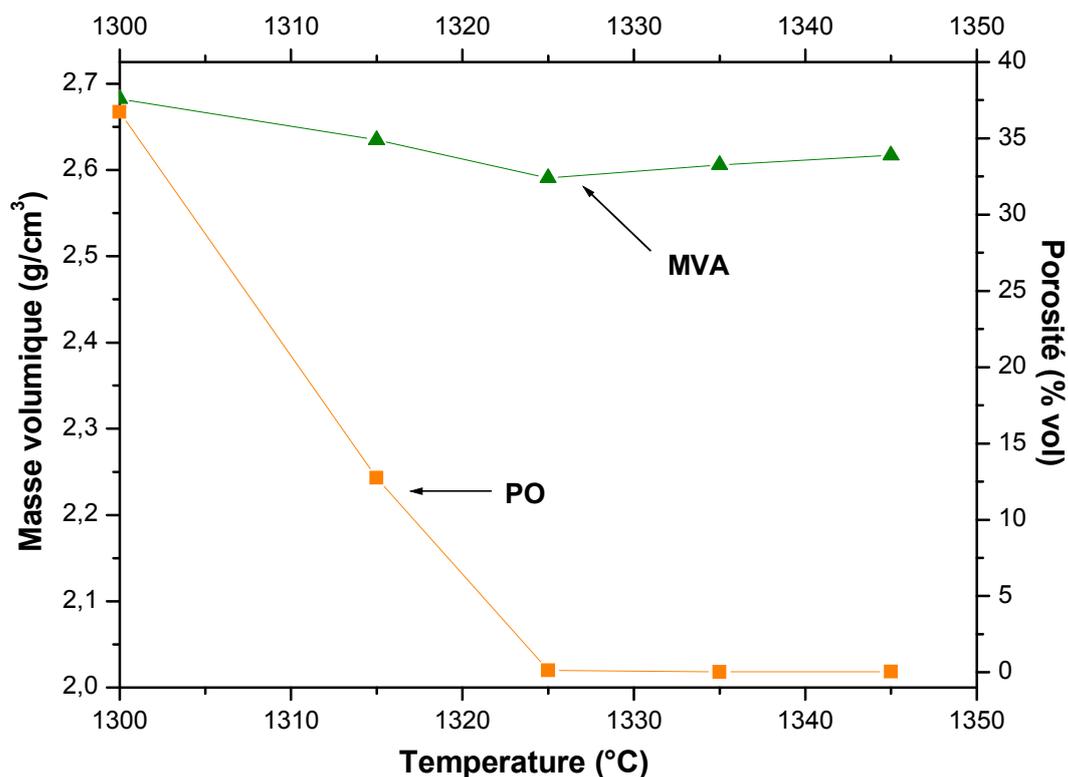


Figure IV-29 Variation en fonction de la température de la MVA, MVAS et de la porosité de mélanges K10D, cristallisés à 1300°C pendant 3H, broyées 4H et mis en forme sous 110MPa de pression.

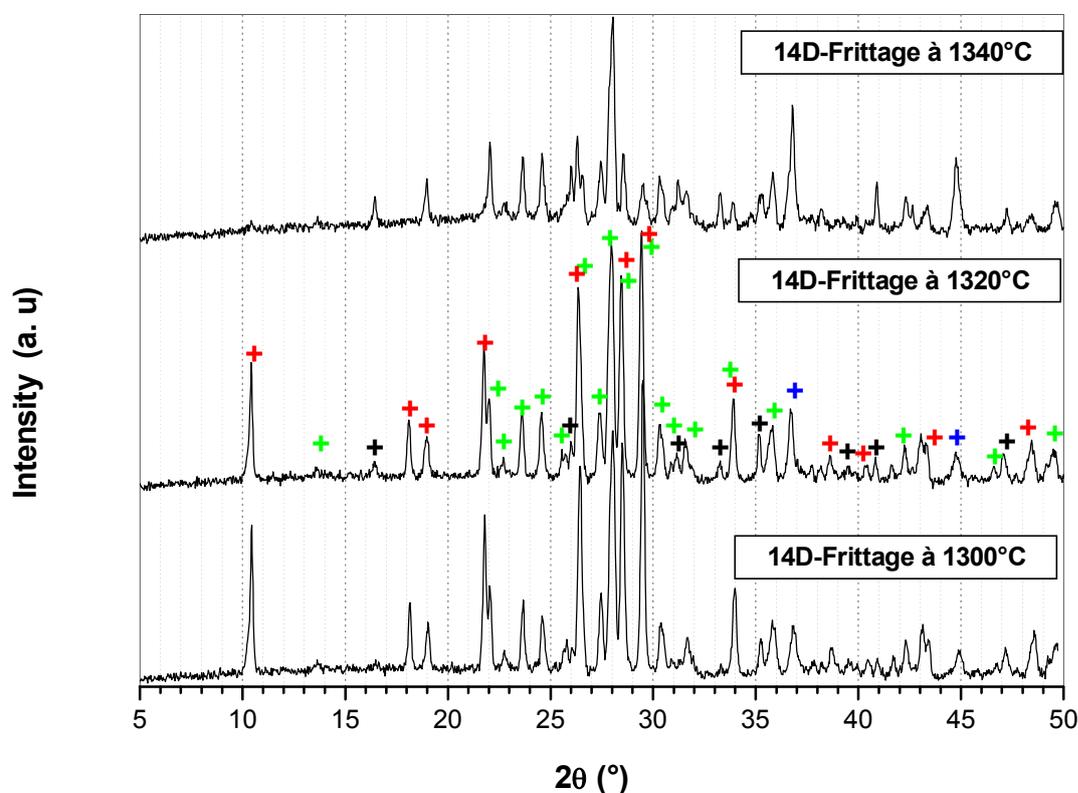


Figure IV-30 Spectres de diffractions de la mixture 10D cristallisée à 1300°C-3H, frittée à 1300°C, 1320°C et 1340°C pendant 1h avec une vitesse de montée de 10°C/min. + : cordiérite, + : anorthite, * : mullite, § : spinelle.

4- ETUDE DE LA MICROSTRUCTURE :

Les échantillons frittés ont été polis puis attaqués thermiquement à des températures appropriées pour mettre en valeur leurs microstructures par microscope électronique à balayage. Les *figures IV-31 : (a), (b) et (c)* représentent les images de surfaces des échantillon **10D** et **14D**.

On remarque sur les figures que la surface des l'échantillons est divisé en deux grande zones distinctes l'une de l'autre par leur contraste. En effet, il apparaît une zone très claire qui correspondrait à l'anorthite et une autre plus sombre qui serait la cordiérite.

Dans la *figure IV-31 : (b)*, image MEB de la surface polis de la composition frittée **10D**, on voit que des grains en forme d'aiguille sont réparties aléatoirement sur toute la surface de l'échantillon. Ceux-ci correspondent aux cristaux de la mullite secondaire. Leur épaisseur est nanométrique et ils ont des longueurs avoisinant 2 μ m. On voit la même chose sur l'échantillon **14D** (*figure IV-31 : (c)*) mais de moins forte concentration.

La composition **14D** présente aussi sur sa surface de petits cristaux de 1 μ m de diamètre de forme diverse qui correspondrait au spinelle, ceux-ci n'apparaissent pas sur la *figure IV-31 : (b)* de l'échantillon **10D**.

Sur la surface des deux compositions les pores sont en faible concentrations, aussi on note l'absence totale de toutes fissures. On voit cependant qu'il y a des zones qui paraissent avoir été vidée, cela peut être due à la phase vitreuse qui remplissait ces zones et qui disparurent lors de l'attaque thermique.

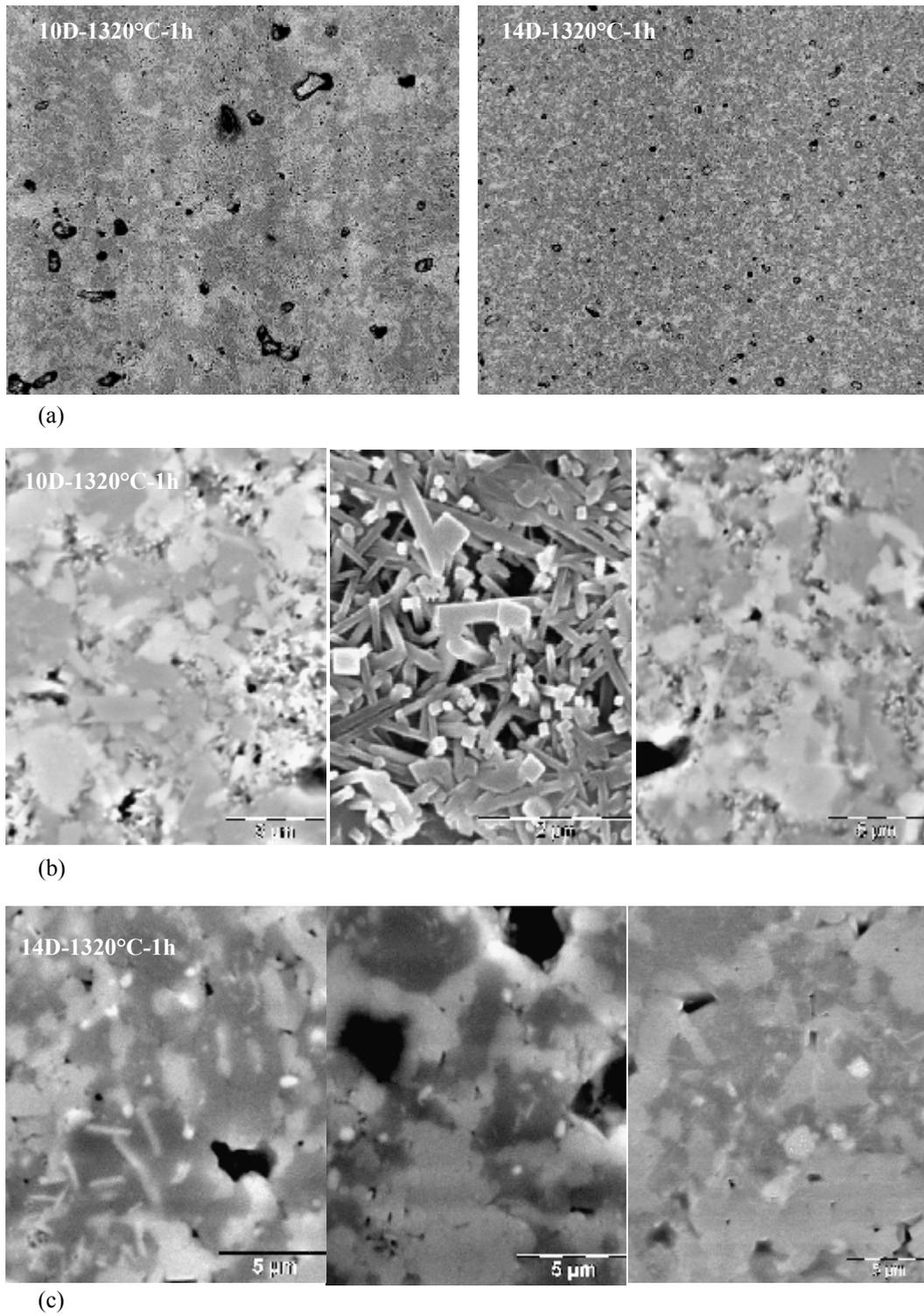


Figure IV-31 Image MEB de la surface des échantillons 10D et 14D, frittés à 1320°C pendant 1h.

5- PROPRIETES THERMIQUE ET MECANIQUES

5-1 Mesure du coefficient de dilatation thermique

L'étude de la dilatation thermique nous renseigne sur l'aptitude des matériaux frittés à résister aux chocs thermiques lors de cycle de chauffage et de refroidissement. Plus la valeur du coefficient de dilatation thermique est faible plus le matériau est résistant aux chocs thermiques [36].

Les matériaux à base de cordiérite ont des valeurs qui varient dans l'intervalle 1.5-4. $10^{-6}/^{\circ}\text{K}$ pour des température de chauffe de 20 à 1000°C. Nos échantillons frittés ont été placés dans un dilatomètre et traité thermiquement jusqu'à 1200°C.

On remarque sur la *figure IV-32* que l'évolution de la longueur relative des échantillons est linéaire et que la valeur du coefficient de dilatation thermique avoisine 3.5. $10^{-6}/^{\circ}\text{K}$. Le fait d'avoir de faible valeur implique que ces matériaux peuvent être utilisés en tant que support d'enfournement, il faut cependant étudier aussi leurs propriétés mécaniques.

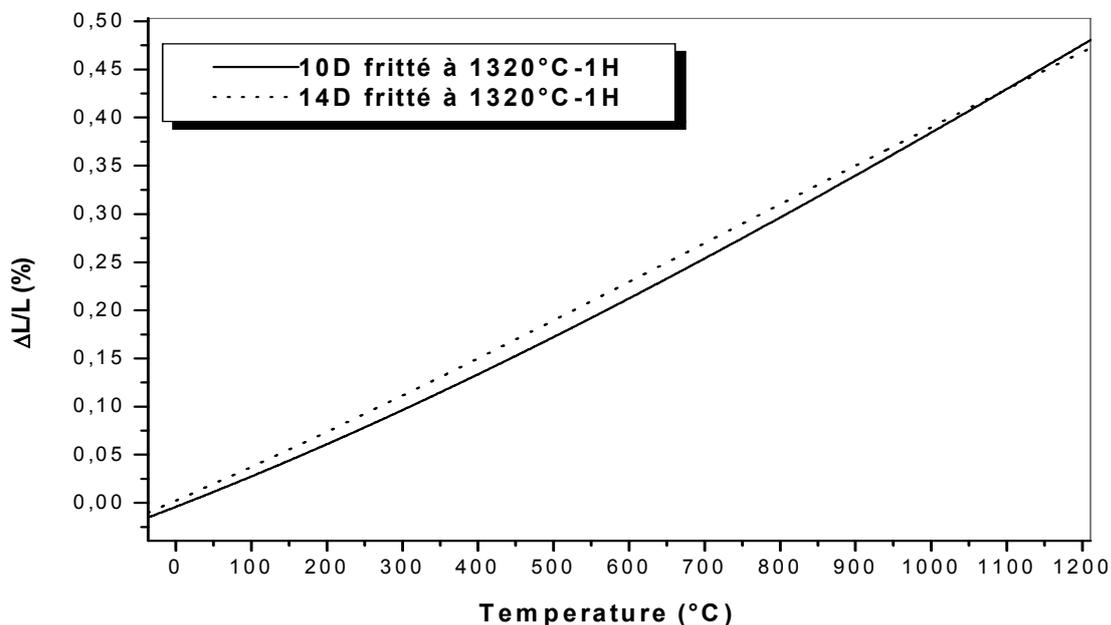


Figure IV-32 Variation relative de la longueur en fonction de la température des composés 10D et 14D, frittés à 1320°C pendant 1h

5-2 Evolution des propriétés élastiques

La mesure du module d'Young au cours d'un traitement thermique permet de suivre l'évolution microstructurale et certaines transformations au sein d'un matériau. En outre, d'un point de vue industriel, lorsqu'elle est couplée à des mesures de coefficient de dilatation, cela permet d'avoir des indications sur sa résistance aux chocs thermiques.

5-2-1 Définition du module d'Young

L'élasticité d'un matériau se caractérise par la proportionnalité entre les contraintes appliquées et les déformations induites. Ces dernières sont fortement dépendantes de la nature des liaisons interatomiques. Dans le cas d'un solide élastique linéaire, la relation de proportionnalité permet de définir, d'un point de vue macroscopique, les modules d'élasticité. Ainsi, en traction pure, le module d'Young (E) est défini par la relation suivante :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \quad \text{IV - 1}$$

Où σ est la contrainte de traction imposée au matériau et ε la déformation associée.

5-2-2 Détermination du module d'Young par échographie ultrasonore

La méthode repose sur la mesure de la vitesse de propagation d'ondes ultrasonores dans un matériau. Un transducteur pour ultrason émet des ondes longitudinales dans l'échantillon à tester. Elles se propagent alors jusqu'à la face arrière de l'échantillon, sont réfléchies, et sont ensuite réceptionnées sous forme d'échos.

Le mode de propagation dit en « barre longue » concerne le cas de barreaux dont les dimensions caractéristiques de la section (d) sont faibles par rapport à la longueur d'onde ultrasonore utilisée (λ_u). De manière générale, la relation suivante doit être vérifiée :

$$d / \lambda_u \leq 0,2 \quad \text{IV - 2}$$

Le module d'Young (E) est alors lié à la vitesse de propagation des ondes longitudinales (V_L) et à la masse volumique (ρ) par la relation IV-3.

$$V_L = \sqrt{E / \rho} \quad \text{IV - 3}$$

Il est à noter que la vitesse de propagation de l'onde est calculée à partir de la distance parcourue (l) par l'onde et le temps entre deux échos (t) :

$$V_L = 2.l/\tau \quad \text{IV - 4}$$

Le principe du montage de mesure à haute température est représenté sur la *figure IV-33*. Une tige d'alumine est liée d'un côté au transducteur et de l'autre, elle est couplée à l'échantillon par un ciment réfractaire. L'onde émise est longitudinale et la fréquence utilisée dans le cadre de ce travail est de 80 kHz.

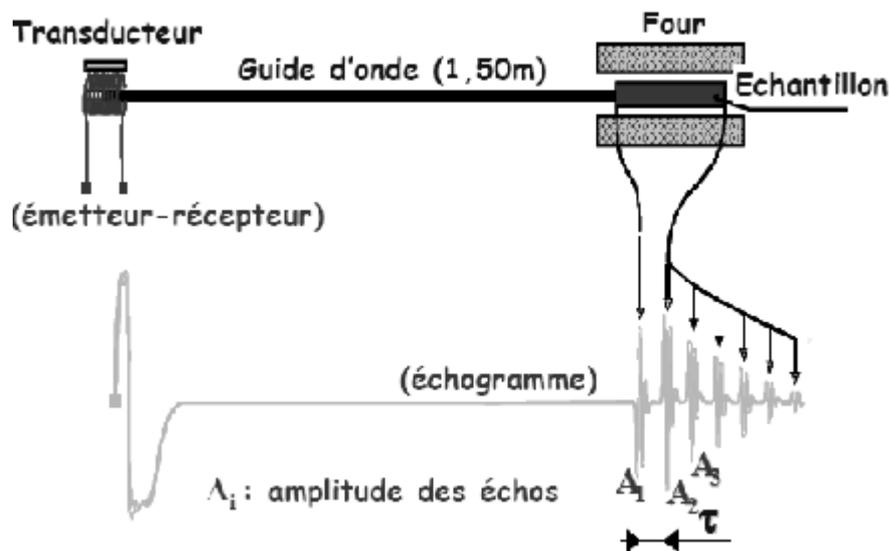


Figure IV-33 : Schéma de principe du montage utilisé pour l'échographie ultrasonore haute température [10]

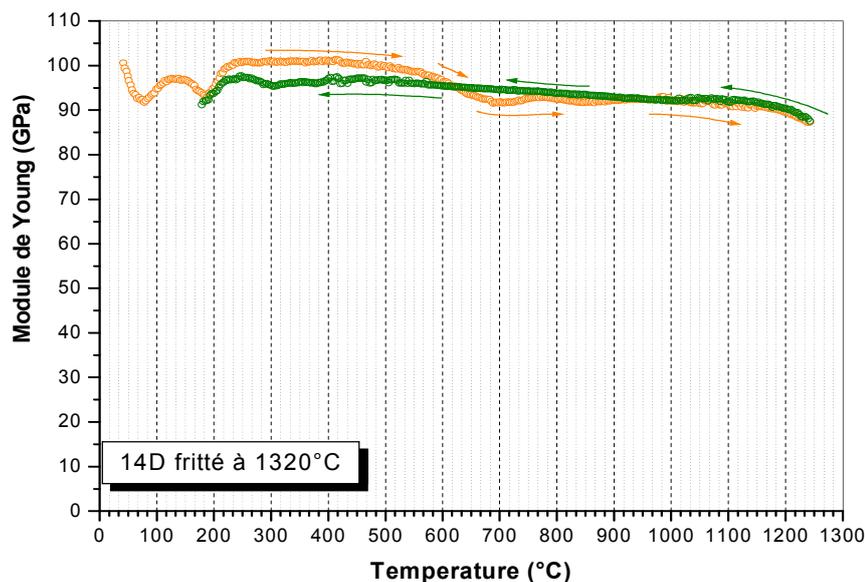
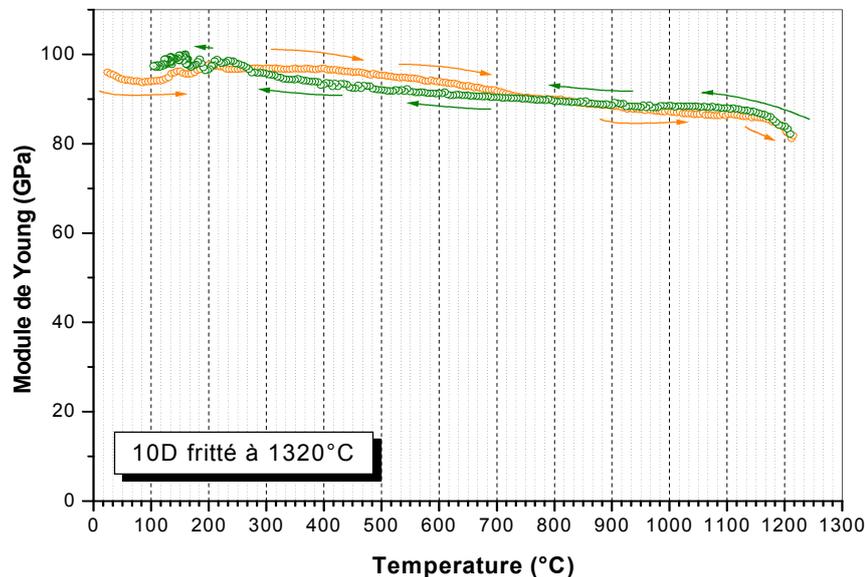
5-2-3 Evolutions des propriétés élastiques des céramiques à base de kaolin-dolomie

L'étude a été réalisée sur les compositions **10D** et **14D**. Deux carreaux ($50 \times 50 \times 120 \text{ mm}^3$) ont été pressés sous 50 MPa, puis préfrittés, une heure, à 1320°C (rampe de montée en température : $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). Les mesures de module d'Young ont été effectuées sur des barreaux parallélépipédiques de $3,8 \times 4,8 \times 120 \text{ mm}^3$ découpés dans ces carreaux. Les échantillons ainsi obtenus ont été couplés à un guide d'onde de 5 mm de diamètre.

Les mesures de module d'Young ont été effectuées au cours d'un cycle thermique, suivant une rampe de $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, jusqu'à 1200°C (sans palier) puis un refroidissement jusqu'à la température ambiante.

Lors du cycle thermique, le module varie peu jusqu'à environ 1150°C. A partir de cette température, la diminution de module s'accroît, ce qui est attribuable à un comportement visqueux. Ceci est probablement une conséquence de diminution de viscosité de la phase vitreuse au sein du matériau. Enfin, lors du refroidissement après le dernier cycle de cuisson, les valeurs du module restent sensiblement constantes sur toute la gamme de température. Cela correspond au comportement d'un oxyde fritté à grains fins qui ne présente pas d'endommagement [36-38].

Les mesures de module ont permis de confirmer le rôle de la cristallisation de l'anorthite et/ou de mullite à haute température sur l'augmentation des propriétés thermomécaniques car les valeurs atteintes [90-110GPa] sont considérées très appréciables.



IV-34 Variation du module de Young en fonction de la température pour les échantillons 10D et 14D fritté à 1320°C pendant 1h.

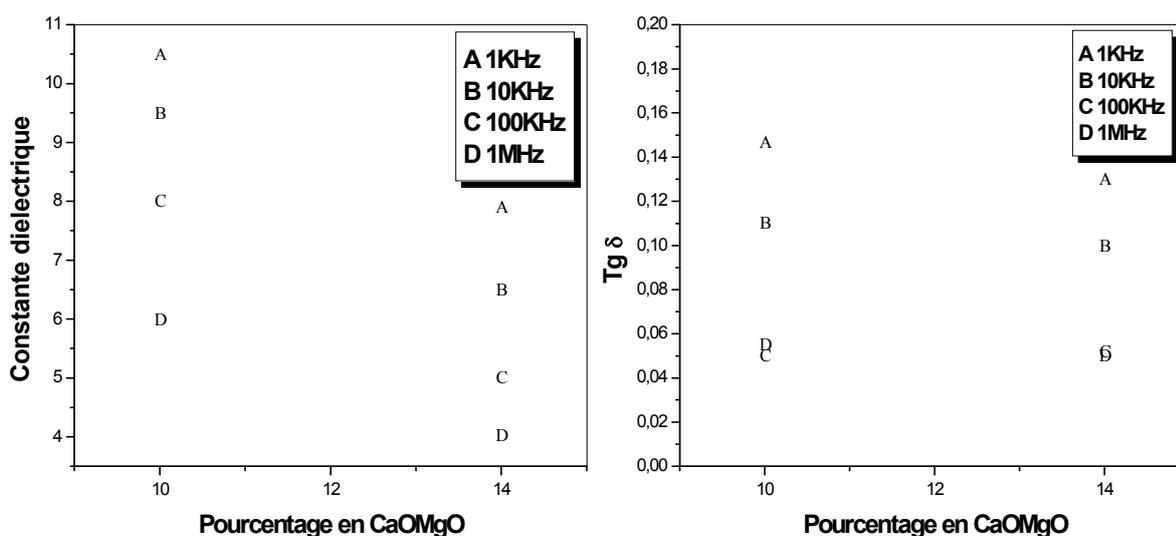
6- PROPRIETES DIELECTRIQUES

Des mesures de la constante diélectrique et de l'angle de perte ont été effectués pour les deux compositions **10D** et **14D** fritté à 1320°C pendant 1h. Les résultats sont illustrés dans la *figure IV-35*.

On remarque que la constante diélectrique des deux compositions varie pour les différentes fréquences dans l'intervalle [4-10]. Ces valeurs sont très faibles et concordent bien avec les valeurs trouvées pour la cordiérite [4.5-5.6] et l'anorthite 4.7 correspondant à une fréquence de mesure de 1MHz [39]. La valeur de l'angle de perte varie dans l'intervalle [0.05-0.2].

On remarque que la composition **14D** présente la plus faible valeur de la constante diélectrique qui vaut approximativement 4 et un angle de perte diélectrique avoisinant 0.05 à la fréquence 1MHz.

De la *figure IV-35* on s'aperçoit que plus la fréquence augmente plus la valeur de la constante diélectrique diminue, cela implique la possibilité de l'utilisation de ces matériaux dans des applications de hautes fréquences. Ces résultats concordent bien avec ceux obtenus par d'autres travaux [26,39] où la constante diélectrique d'un composé de cordiérite et d'anorthite égale la valeur de 5.1 à la fréquence de 1MHz. Cependant la perte diélectrique est assez grande dans nos mesures, cela peut être attribué à la présence d'impuretés au sein de nos matériaux du fait qu'il est à base d'argile naturelle. Les ions alcalins sont généralement la cause essentielle de l'augmentation de l'angle de perte car ils peuvent sous l'effet des hautes fréquences devenir mobiles.



IV-35 Variation de la constante diélectrique et de l'angle de perte en fonction de la fréquence pour les composés 10D et 14D.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bouzrara F., thèse de magistère, université de Constantine, 1998.
- [2] Boudchicha M. R., thèse de magistère, université de Batna, 1999
- [3] Kater A., thèse de magistère, université de Constantine, 2002
- [4] Cheridi A. E., thèse de magistère, université de Constantine, 2002
- [5] Brindley G.W., Sharp J.H., Patterson J.H. and Narahari B.N., The American Mineralogist, Vol. 52, 201 – 211, 1967
- [6] Horvath I., Thermochemica Acta, Vol. 85, 193 – 198, 1985
- [7] Dion P., Alcover J.F., Bergaya F., Ortega A., Llewellyn P.L. and Rouquerol F., Clay Minerals, Vol. 33, 269 – 273, 1998
- [8] Sahnoune F., Chegaar M., Saheb N., Goeuriot P., Valdivieso, Applied Clay Science, 38, 304-310, (2008).
- [9] Nana Koumtoudji L. G. L., thèse de l'Université de Limoges (2004).
- [10] Nibambin S. S., thèse de l'Université de Limoges (2003).
- [11] Traoré K., thèse de l'Université de Limoges (2000).
- [12] Sumi K., Kobayachi Y., & Kato E., J. Ceram. Soc. Jp, 106,89-93, 1998
- [13] Sumi K., Kobayachi Y., & Kato E., J. Ceram. Soc. Jp, 105,723-727, 1997
- [14] Kobayachi Y., Sumi K., & Kato E., Ceram. Inter, 26, 739-743, 2000
- [15] Srikrishna K., Thomas G., Martinez R., Corral M.P., De Aza S. and Moya J.S., Journal of Materials Science, Vol. 25, 607 – 612, 1990
- [16] Lee S., Kim Y.J., Lee H.J. and Moon H-S., Journal of the American Ceramic Society, Vol. 84, N°9, pp 2096 – 2098, 2001
- [17] Romero M., Martin-Martinez J., Rincon J. Ma., J. Eur. Ceram. Soc, 2005
- [18] Castelin O. Soulestin B., Bonnet J. P., Blanchart P., Ceram Int, 27, 517-522, 2001
- [19] Chen Y., Wang M., Hon M., J. Eur. Ceram. Soc, 24, 2389-2397, 2004
- [20] Traoré K., Kabré T. S., Blanchart P., Ceram Int, 29, 377-383, 2003
- [21] Bocharde H.J. and Daniels F., Application of Differential Thermal Analysis, Vol 79, 41 – 46, 1957
- [22] Rollet A-P. and Bouaziz R., T.2; Paris : Gauthier-Villars , 454 – 457,1972.

- [23] Rollet A-P. and Bouaziz R., T.1 Paris : Gauthiers-Villars , 357 , 1972
- [24] Shi-Hong. L, Chen Y., Ceram, Inter, 24, 139-144, 1998
- [25] Bara. B, sarikaya. Y, Alemdaroglu T, Onal. M., J. Eur. Ceram. Soc, 23, 2061-2066, 2003
- [26] Jean . J-H. & Shen. J-I., J. Appl. Phys, 35, 3942-3946, 1996
- [27] Traoré K., Kabré T. S., Blanchart P.,Cerm Int, 29, 377-383, 2003
- [28] Gdula. R. A., Ceram. Bull, 50, 555-557, (1971),
- [29] Alizadeh. P., Marghussian. V.K, J. Europ. Ceram. Soc, 20, 765-773 (2000).
- [30] K. Traoré., Kabré. T. S, Blanchart. P., Ceram. Inter, 29, 377-383 (2003),
- [31] Rezvani. M, Yekta. B. E, Marghussian V. K., J. Europ. Ceram. Soc, 25, 1525-1530 (2005),
- [32] Lo. C, Duh. J, Chiou. B, Lee. W., Mat. Res. Bull, 37, 1949-1960 (2002),
- [33] Wu. S, Hon. M, J. Ceram. Soc. Jap, 101, 611-614, (1993),
- [34] Loiseau. P, Caurant. D, Majerus. O, Baffier. N., J. Mat. Sci, 38, 853-864 (2003),
- [35] Tulyaganov. D.U, Ribeiro. M. J, Labrincha. J. A., Ceram. Inter, 28, 515-520, (2002)
- [36] Chotard. T, Soro. J, Lemercier. H, Huger. M, Gault. C., , J. Europ. Ceram. Soc, 28, 2129-2135, (2008)
- [37] Gault. C, Platon. F, and Le Bras. D, Mater, Sci and Eng, 74, 105-111, (1985)
- [38] Case. E. D., Smith. J. R. and Hunter. Jr. O, Mater. Sci. Eng., 1981, 51, 175-179.
- [39] Sumi K., Kobayachi Y., & Kato E., J. Am. Ceram. Soc, 77,833-834, 1994
- [40] Jean . J-H. & Shen. J-I., J. Appl. Phys, 35, 3942-3946, 1996

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Vu leurs excellentes propriétés mécaniques et diélectriques, les céramiques à base de cordiérite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) sont utilisées dans de diverses applications (mécaniques, thermiques et électroniques) de telles céramiques sont habituellement préparées par des méthodes d'élaboration compliquées et très coûteuse (sol- gel), par cristallisation contrôlée à des températures relativement élevées ($1500^\circ\text{C} - 1700^\circ\text{C}$).

Dans ce travail nous avons utilisé suivant des proportions adéquates des matières premières d'origine local : le Kaolin et la dolomite pour élaborer des céramiques denses contenant principalement la cordiérite et l'anorthite.

L'essentielle des résultats retenus sont :

1- Identification de l'argile kaolinitique de Djbel Dbagh par l'étude de sa composition minéralogique et chimique d'une part et d'autre part, par l'étude de son comportement thermique nous amène à définir notre kaolin comme étant de l'halloysite, minérale de taille nanométrique et de forme tubulaire.

2- Suivant les deux modes opératoires d'élaboration, il a été montré que la précalcination de la mixture kaolin-dolomite favorisé le frittage des échantillons et leurs conféraient des propriétés thermiques et mécaniques excellentes, en vue d'une utilisation industrielle comme support d'enfournement par exemple. En effet, les réfractaires à base de cordiérite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) sont utilisés comme support de cuisson dans les fours, du fait de leur faible coefficient de dilatation ($3-4 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$) qui leur confère une très bonne résistance aux chocs thermiques. Constitués de plusieurs phases présentant des coefficients de dilatation très différents ($1,5$ à $3 \cdot 10^{-6}$ pour la cordiérite et 6 à $7 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ pour la mullite), ces matériaux peuvent s'endommager au cours des cycles thermiques du fait des contraintes internes induites. L'étude présentée porte sur la caractérisation de l'endommagement généré par ce différentiel de dilatation, grâce à l'application de méthodes ultrasonores comme l'échographie. La présence d'une hystérésis importante traduit la création de contraintes internes, au fur et à mesure des cycles thermiques, d'où un endommagement progressif des pièces pouvant conduire à leur rupture. Par contre la variation du module de Young de nos échantillons préparés par la deuxième méthode *ne présente presque aucune hystérésis entre le cycle de chauffe et de refroidissement qui est une caractéristique de la très faible aptitude à l'endommagement de ce matériau.*

مخلص

الهدف من هذا العمل هو تحضير خزفيات مكونة أساسا من طوري الكورديريت و الإنورتيت انطلاقا من مواد أولية جزائرية : الكاولان و الدولوميت وفق النسب (10%، 14% و 18% وزنا من CaO MgO) كذلك تمت دراسة بعض الخصائص الفيزيائية و البنية المجهرية لهذه الخزفيات . في أول الأمر قمنا بتحليل موادنا الأولية وقد تم الكشف على أن الكاولان عبارة على صلصال الهالوزيت ذات الأبعاد النانومترية و البنية المرفلوجية الأيوبية. ثم قمنا بحساب طاقة التنشيط لكل من ظاهري فقدان الماء و التحول البنيوي و أعطى قيم كل منهما على التوالي 160 KJ.mol^{-1} و 844 KJ.mol^{-1} من أجل تحضير خزفيات ذات أساس كورديري و أنورتيني، قمنا بتكبع طريقتان للعمل. الأولى كلاسيكية و تتمثل في خلط الكاولان مع الدولوما، تجفيف المزيج، تشكيل العيقات تحت ضغط أحادي الاتجاه و المعالجة الحرارية للتثبيد. من أجل كل النسب المختارة (10%، 14% و 18% وزنا من CaO MgO) نحصل بعد التثبيد على عيقات ذات كثافة معتبرة مكونة أساسا من الكورديريت و الأنورتيت لكن بالمقابل يظهر على سطح العيقات فسخاخ و انشقاقات ميكرومترية دلالة على تراكب عملي التثبيد و البثور. الطريقة الثانية المتبعة تعتمد على كسنة أولية للمزيج كاولان دولوما عند درجات حرارة عالية (1100°C, 1200°C, 1300°C) وذلك حتى نتخلص من تراكب ظاهري التبلور و التثبيد. نسحق بعدها المركب سحقا قويا باستعمال جهاز السحق الكوكبي، يتم تجفيف المسحوق و تشكيله ثم تثبيده.

بالإضافة إلى الكثافة العالية المتحصلة عليها و خلو العيقات من الفراغات المفتوحة، تظهر هذه العيقات في بنيتها المجهرية حبيبات ميكرومترية، معامل تمدد حراري ضعيف و بالأخص و الأهم خصائص مرونية مميزة خلال عملية التسخين. إذ عند دراسة تغير معامل يونغ مع التسخين عن طريق جهاز الأمواج فوق الصوتية نلاحظ العدم ظاهرة الهسكرة خلال دورة التسخين و التبريد و هذه ميزة خاصة تشير إلى مدى مقاومة عيقاتنا للضرر أو التلف.

Résumé

Le but de ce travail est la préparation de céramiques à base de cordierite-anorthite à partir de matières premières algérienne, le kaolin et 10, 14 et 18% en masse de dolomite. Aussi on a fait l'étude de leurs propriétés physiques et microstructurales. En premier lieu nous avons caractérisé nos matériaux de départ, on a défini notre kaolin comme étant de l'hallowite, minérale de taille nanométrique et de forme tubulaire. Les énergies d'activation de la déshydroxylation ainsi que de la recristallisation du kaolin ont été mesurées par analyse thermique différentielle et correspondent respectivement aux valeurs : 160 et 844 KJ.mol^{-1} . Pour la préparation de céramiques à base de cordierite et d'anorthite, deux procédés d'élaboration ont été proposés. Le premier est classique, il consiste à faire la mixture et le broyage du mélange kaolin-dolomite, séchage, mise en forme par pressage hydrostatique et frittage à différente température. L'analyse quantitative du processus de recristallisation du mélange kaolin-dolomite a été abordée et les résultats sont en bon accord avec la littérature. Pour les trois compositions choisies (10, 14 et 18% en masse de dolomite) on obtient après traitement thermique des céramiques denses base essentiellement de cordierite et d'anorthite. La surface des échantillons présentent cependant des microfissures qui sont due à la simultanéité des processus de cristallisation et de frittage.

La deuxième méthode suivie consiste à faire une précalcination de la poudre pour éliminer l'influence négative de la cristallisation lors du frittage. Après calcination aux températures 1100°C, 1200°C et 1300°C les poudres obtenues sont broyées énergétiquement dans un broyeur planétaire, mis en forme et frittés. En plus du fort taux de densification obtenue et l'absence totale de porosité ouverte, ces matériaux présentent une très fine microstructure, un bas coefficient de dilatation et chose essentielle des propriétés élastique remarquable lors des cycles de chauffe. En effet le suivi de l'évolution du module de Young par échographie ultrasonore en mode barre longue ne présente presque aucune hystérésis entre le cycle de chauffe et de refroidissement, ce qui est une caractéristique de la très faible aptitude à l'endommagement de ce matériau.

Abstract

The aim of this work is the preparation of dense ceramics mainly based on cordierite and anorthite crystals from appropriate composition of kaolin and dolomite mixtures (10, 14 and 18wt% of CaOMgO); and the study of their physical properties and microstructures. The first step, we try to characterise our starting materials, kaolin has been found as hallowite, form of clay with are a mineral with nanometric sizes and tubular morphology. The activation energy of both deshydroxylation and recristallisation processes are respectively: 160 and 844 KJ.mol^{-1} .

To have ceramics with cordierite and anorthite as major phases, two methods of preparation has been followed, the first one is a classical method with the steps resume on, mixing and milling the starting materials, drying, forming on hydrostatic pressure and sintering at different temperatures. The qualitative analyses of the recristallisation process for kaolin and dolomite mixtures are on good agreement with the results of the literatures. For all the composition of dolomite addition we obtain after thermal treatment a dense ceramics with only two major phases cordierite ($2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$) and anorthite ($\text{CaO}\cdot \text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$). However, on the surface of the sintered sample exits a high concentration of microcracks with results from the simultaneous occurrence of sintering and crystallisation.

The second method of preparation consist of the precalcination of the mixture powder at different temperatures 1100, 1200 and 1300°C to eliminate the negative effect of crystallisation on the sintering processes. After calcinations the powder are energetically milled in a planetary ball milling, formed hydrostatically and sintered. Moreover the high density attained and the absence of open porosity. These materials present a very fine microstructure, a low thermal expansion coefficient and more important, a very good elastic properties on thermal cycles. Indeed, the assessment of the variation of The Young modulus with temperature by an ultrasonic pulse echography (US Echo) in long bar mode, show the absence of the hysteric loop between heating and cooling cycle, which characterize a good resistant of our materials for damage.