

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE CONSTANTINE 1
FACULTE DES SCIENCES EXACTES
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N°d'ordre :
Série :

THESE
PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES
EN PHYSIQUE

SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX

OPTION : CERAMIQUES

THEME

*IMPACT DES ADDITIONS EN PETITES & GRANDES
PROPORTIONS SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DE LA
PORCELAINE*

Par:

S.KITOUNI

Soutenu le 28/11/2013

Devant le jury :

Président :	Salah Eddine BARAMA	Professeur	U.Constantine 1
Rapporteur :	Abdelhamid HARABI	Professeur	U.Constantine 1
Examineurs :	Abdelhafid TRIKI	Professeur	U. Annaba
	Foudil SAHNOUNE	M.C.A	U. M'Sila
	Hocine BELHOUCHE	M.C.A	U. M'Sila
	Ramdane BOUZERARA	M.C.A	U.Constantine 1

REMERCIEMENT



Remerciements

Ma venue, à l'unité de recherche, a été riche à plus d'un titre. J'ai pu rencontrer des gens qui sont devenus plus que des collègues. Ce mémoire ne serait pas ce qu'il est sans la collaboration, l'aide et le soutien de nombreuses personnes. Ces années d'études ont été pour moi une expérience très enrichissante que ce soit au niveau du plan professionnel qu'au niveau des relations humaines.

Les peines endurées s'oublient, « heureusement », si le parcours est couronné de succès. Bons ou mauvais souvenirs, ceci fait partie de la vie de l'être humain, il n'y a que par la persévérance et l'endurance que l'on atteint un objectif. Cet objectif est atteint grâce à des personnes très chères et autres ... chères qui m'ont fait aimer la voie du savoir et donné l'énergie nécessaire pour mener à terme ce travail.

Le travail décrit dans ce mémoire s'est déroulé au laboratoire des céramiques du département de physique de la faculté des sciences exactes de l'université de Constantine 1, sous les directives du professeur A. Harabi qui s'est montré d'une disponibilité sans faille tout au long de cette étude et qui a su diriger mes travaux en restant parfaitement ouvert à mes initiatives et à qui je témoigne ma sincère reconnaissance pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire.

Enfin, Une myriade de mercis très affectueux à toutes les personnes qui méritent d'être remerciées et qu'ils sachent se reconnaître dans ces remerciements. Je ne pourrai jamais assez les en remercier.

OMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE
CHAPITRE 1 : *Etude Bibliographique*

1.1	La céramique	1
1.2	La porcelaine	2
1.3	Les matières premières	3
1.3.1	Les kaolins	3
1.3.1.1	Définition	3
1.3.1.2	Formation	3
1.3.1.3	Traitement du kaolin	4
1.3.1.4	Applications	5
1.3.2	Le quartz	6
1.3.2.1	Définition	6
1.3.2.2	Les transformations allotropiques du quartz	6
1.3.3	Le feldspath	7
1.3.3.1	Définition	7
1.3.3.2	Propriétés	8
1.3.3.3	Utilisations	9
1.3.4	L'alumine	9
1.3.5	La bauxite	11
1.3.6	Le Talc	12
1.3.6.1	Définition	12
1.3.6.2	Structure du talc	14
1.3.7	Le dioxyde de titane (TiO₂)	15
1.4	Matériaux diélectriques	18
1.4.1	Définition	18
1.4.2	Les différents types de diélectriques	18
1.4.3	La polarisation et constante diélectrique	19
1.4.4	Les pertes énergétiques	23
1.4.4.1	Les pertes diélectriques	23
1.4.4.2	La résistance d'isolement, La résistivité	25
1.4.5	Le coefficient de température	25
1.4.6	Traitement et métallisation des diélectriques	27
1.5	Les condensateurs	28
1.5.1	Définition	28
1.5.2	Les condensateurs céramiques	29
1.5.2.1	Définition	29
1.5.2.2	Technologie	31
1.5.2.3	Applications	33
1.5.3	Les condensateurs électrolytiques	34
1.5.3.1	Définition	34
1.5.3.2	Technologie	35
1.5.3.3	Applications	36
1.5.4	Les condensateurs à diélectriques souples	36

1.6	Description comportemental des condensateurs	37
1.6.1	Généralités	37
1.6.2	Modèle électrique simple	39
1.7	Techniques de synthèse & de caractérisation	41
1.7.1	Différentes techniques de synthèse des poudres	42
1.7.1.1	Synthèse par la voie solide « Mélangeage broyage »	42
1.7.1.2	Synthèse par voie liquide ou chimique	43
1.7.2	Calcination ou chamottage	43
1.7.3	Mise en forme : liantage et compactage des échantillons	44
1.7.4	Frittage	45
1.7.4.1	Définition	45
1.7.4.2	Intérêt technologique du frittage	46
1.7.4.3	Mise en œuvre des céramiques silicatées	47
1.7.4.4	Différents types de frittage	48
1.7.4.5	Mécanismes de diffusion	49
1.7.4.6	Paramètres influençant le frittage	50
1.7.4.7	Limitations de croissance des grains	51
1.8	Techniques caractéristiques de caractérisation, analyses & appareillages	53
1.8.1	Analyses thermiques	53
1.8.1.1	Analyse thermique différentielle « ATD »	53
1.8.1.2	Analyse dilatométrique « TMA »	53
1.8.2	Analyse radiocristallographie	54
1.8.3	Microscope électronique à balayage (MEB)	54
1.8.4	La spectroscopie Raman	56
1.8.5	Spectroscopie Infra rouge	57
	<u>CHAPITRE 2 : Matériaux étudiés & protocoles expérimentaux</u>	
II.1	Introduction	58
II.2	Matériaux support de l'étude	58
11.2.1	Kaolin de Djebel Debagh (DD3)	58
11.2.1.1	Définition	58
11.2.1.2	Composition chimique de kaolin DD3	58
11.2.2	Kaolin de Tamazert (KT)	59
11.2.2.1	Définition	59
11.2.2.2	Composition chimique et minéralogique de kaolin KT2	60
11.2.3	Feldspath	60
11.2.3.1	Définition	60
11.2.3.2	Composition chimique du feldspath	60
11.2.4	Quartz	61
11.2.4.1	Définition	61
11.2.4.2	Composition chimique et minéralogique du quartz	61
11.2.5	Alumine	61
11.2.6	Oxyde d'aluminium hydraté	61

II.2.7	Talc	62
II.3	Les méthodes d'analyse	62
II.3.1	Diffraction des rayons X (DRX)	62
II.3.2	Analyse thermique différentielle (ATD)	62
II.3.3	Microscopie électronique (MEB)	62
II.3.4	Spectrométrie Infrarouge (IR)	63
II.3.5	Spectrométrie Raman	63
II.3.6	Analyse dilatométrique	63
II.3.7	Densité volumique	63
II.3.8	Mesures mécaniques	65
II.3.9	Microdureté	66
II.3.10	Mesures diélectriques	66
II.3.11	Mesures rhéologiques	67
II.4	Conclusion	67
	<u>CHAPITRE 3 Partie I : Résultats & discussions</u>	
III.1.1	Introduction	68
III.1.2	Densité	68
III.1.3	Retrait	69
III.1.4	Propriétés mécaniques	71
III.1.5	Propriétés diélectriques	73
III.1.6	Propriétés rhéologiques	75
III.1.7	Propriétés thermiques	76
III.1.8	Analyse thermique différentielle (ATD)	78
III.1.9	Diffraction des RX	80
III.1.10	M E B	83
III.1.11	Conclusion	85
	<u>CHAPITRE 3 Partie II : Résultats & discussions</u>	
III.2.1	Introduction	86
III.2.2	Densité	88
III.2.3	Diffraction des RX des matières premières	97
III.2.4	Diffraction des RX des porcelaines élaborées	100
III.2.4.1	La composition feldspathique standard	100
III.2.4.2	La composition quartzitique standard	101
III.2.4.3	La composition aluminique	102
III.2.4.4	La composition stéatite	107
III.2.4.5	La composition stéatite & feldspathique standard	108
III.2.4.6	La composition avec le dioxyde de titane (en faible proportion)	111
III.2.4.7	La composition quartzitique standard avec deux types de kaolins	117
III.2.5	Spectroscopie infrarouge	118
III.2.5.1	Introduction	118
III.2.5.2	La composition feldspathique standard	119
III.2.5.3	La composition quartzique standard	120

III.2.5.4	La composition aluminique standard	122
III.2.5.5	La composition stéatite	123
III.2.5.6	La composition stéatite & feldspathique standard	124
III.2.6	Spectroscopie Raman	126
III.2.6.1	Introduction	126
III.2.6.2	La composition feldspathique standard	127
III.2.6.3	La composition quartzitique standard	128
III.2.6.4	La composition aluminique standard	129
III.2.6.5	La composition stéatite	130
III.2.6.6	La composition stéatite & feldspathique standard	130
III.2.6.7	La composition à base de deux types de kaolins (DD3 & KT2)	131
III.2.7	Propriétés diélectriques	132
III.2.7.1	Introduction	132
III.2.7.2	Isolants	132
III.2.7.3	Etude théorique	134
III.2.7.4	Permittivité diélectrique ϵ	135
III.2.7.5	Facteur d'angle de perte diélectrique $\tan \delta$	146
III.2.7.6	Conductivité électrique	154
III.2.7.7	Résistance électrique	163
III.2.7.8	Résistivité électrique	167
III.2.7.9	Conductance	170
III.2.7.10	Temps de relaxation	171
III.2.8	Domaine d'applications	174
III.2.9	Conclusions	175
	Conclusions & perspectives	
	Références	

INTRODUCTION

Introduction générale

La majorité des produits céramiques fabriqués à ce jour est encore obtenue à partir des matières premières minérales silico-alumineuses qui sont disponibles dans la nature en quantité importante formant l'essentiel de la croûte terrestre. La caractérisation de la matière première utilisée et leur comportement pendant les différentes étapes de préparation sont indispensables dans l'industrie des matériaux céramiques.

Les céramiques sont obtenues souvent par frittage, généralement entre 1000 et 1400°C selon la composition du mélange utilisé et les propriétés physico-chimiques de ses composés. Cette étape, essentielle au procédé de fabrication des céramiques s'accompagne d'une transformation des minéraux. Il s'agit des processus difficiles à appréhender en raison du caractère progressif et /ou transitoire de certaines transformations. Ces phénomènes, contrôlés par la cinétique du transfert de la matière, sont bien sûr dépendants des conditions du traitement thermique réalisé. Les phases créées dans les systèmes binaires silico-aluminates ont un rôle important sur les propriétés des céramiques de grande diffusion, mais aussi de certaines céramiques techniques et réfractaires. D'une part, les silico-aluminates sont couramment utilisés dans les compositions en raison de leurs propriétés spécifiques, et notamment la plasticité, lors de la mise en forme des céramiques. D'autre part, le groupe des silico-aluminates contient les minéraux silimanite, cyanite et andalousite ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ainsi que **le minéral mullite ($2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$), qui est la seule phase stable à la pression atmosphérique**. Bien que la mullite soit fréquemment présente dans les céramiques industrielles, son existence en tant que phase cristalline n'a été formellement reconnue que récemment par Bowen en 1924. Cette découverte tardive est due en partie à la rareté du minéral mullite dans la nature et au fait que les similarités structurales de la mullite avec la silimanite ont longtemps entretenu leur ressemblance. L'appellation mullite vient du nom de l'île de Mull au nord de l'Ecosse où il est possible de trouver des dépôts naturels du minéral, formé par le contact d'argiles avec un magma volcanique à haute température. La mullite est bien connue pour son importance dans les matériaux réfractaires et dans les matériaux composites dès lors qu'elle possède de très bonnes propriétés thermomécaniques, et notamment un fluage limité et une bonne résistance aux chocs thermiques. La mullite est un matériau très important à la fois dans le domaine des céramiques traditionnelles et dans celui des matériaux avancés. Du fait de ses propriétés thermomécaniques élevées, elle permet des applications comme matériau de structure dans le domaine des hautes températures telles que

les filtres, les catalyseurs, les isolants thermiques. La mullite montre des propriétés optiques intéressantes dans l'infrarouge moyen, est aussi un très bon isolant électrique et possède également des potentialités du développement comme substrat électronique dans les circuits hybrides multicouches. Les substrats céramiques jouent un rôle très important dans les performances élevées des produits électroniques et ce marché est actuellement dominé par les céramiques de type alumine.

Plusieurs études ont été faites au sujet du comportement de la porcelaine au cours d'un traitement thermique notamment **la réaction exothermique située dans la limite du 980°C**, elle représente un point d'inflexion chez les différents chercheurs, le premier groupe suppose que cette réaction est dû à la formation de l'alumine phase spinelle ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), mais d'autres supposent la nucléation de la mullite et spinelle en même, le deuxième groupe suppose uniquement la nucléation de la mullite mais la supposition du premier groupe est prédominante. Subséquemment, la transformation entre 1100-1200°C est due à la formation de la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), ne traduit pas que la formation de la mullite commence à partir de 1100°C mais peut être à des températures inférieures de 1100°C.

Dans le présent travail, nous avons proposé d'effectuer une étude expérimentale de la porcelaine comprenant deux parties complémentaires:

- L'étude et la caractérisation de la composition **37% kaolin, 35% feldspath et 28 % quartz** traitée thermiquement à 1200°C en présence mutuelle de la mullite primaire et la mullite secondaire.
- L'étude et la caractérisation des **différentes compositions** traitées thermiquement à 1100°C en présence unique de la mullite primaire.

Les campagnes de recherche en science des matériaux comprenant la conception, la prospection, la réalisation, puis la caractérisation des composites sont longues. Pour l'ingénieur ou le chercheur, lier la composition et les propriétés physiques macroscopiques des porcelaines, le plus en amont des développements, permet de réduire la durée et le coût de ces études. C'est l'objectif de notre travail, les matériaux étant des porcelaines à différentes formulations et les grandeurs macroscopiques étant leurs propriétés diélectriques. Les caractéristiques électriques des porcelaines en font la visée privilégiée des nombreuses études. D'autre part, depuis la première reconnaissance de la mullite, beaucoup de développements ont été poursuivis en vue d'applications intéressantes en relation avec les propriétés électroniques des céramiques de la mullite.

L'étude réalisée au cours de ce mémoire vise à élaborer des porcelaines, et à déterminer l'influence des oxydes sur les différents phénomènes intervenant pendant le traitement thermique. Il a été choisi d'élaborer une porcelaine de référence, et d'introduire des différents oxydes. Cette approche devait permettre d'une part, des réactions chimiques entre la porcelaine et les oxydes ajoutés et la répartition homogène du produit final d'autre part.

Dans l'élaboration des matériaux à base d'oxydes, la science des céramiques tient une place prépondérante directement corrélée à la nature même de ces composés et, malgré des nombreuses variantes, les différents procédés mis en jeu, une fois choisis les constituants, présentent souvent des étapes communes : homogénéisation des oxydes de départ, mise en forme (par moulage, pressage...) et traitements thermiques (frittage). L'ensemble des résultats de cette étude est présenté dans ce mémoire.

Ce document est constitué de trois chapitres principaux. Pour une meilleure compréhension, le troisième chapitre est séparé en paragraphe (sous chapitres). Les figures, micrographies et tableaux sont classés par ordre d'apparition.

Le premier chapitre est consacré à la présentation générale des porcelaines et de leurs propriétés diélectriques. Le deuxième chapitre quant à lui est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude. La porcelaine utilisée comme matériaux de référence ainsi que les différents ajouts nécessaires pour la préparation des composés sujets de cette étude, sont décrits dans ce chapitre.

Enfin la description des différents phénomènes intervenant au cours du traitement thermique et l'influence des additions sur la cristallisation et la densification font l'objet du troisième chapitre. Nous terminons par une conclusion et une liste des références bibliographiques sur laquelle notre étude a été basée.

CHAPTER I

I.1 La céramique

Le terme céramique évoque souvent des objets comme des poteries, des briques et des tuiles cependant ce terme signifie plus généralement un solide qui n'est ni un métal ni un polymère. Une céramique est un matériau solide de synthèse qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir des poudres consolidées (mise en forme) et sont densifiées par un traitement thermique (le frittage). La plupart des céramiques sont des matériaux polycristallins, c'est-à-dire comportant un grand nombre de microcristaux bien ordonnés (grains) reliés par des zones moins ordonnées (joins de grains) [1].

Kingery et al. [2] a proposé la définition suivante d'une céramique : « une céramique est un produit solide composé essentiellement de matériaux non métalliques et non organiques obtenu par cuisson, frittage ou calcination », telles les poteries, porcelaines, réfractaires, abrasif, émaux, verres, matériaux magnétiques....

Les céramiques classiques résistent très bien à la compression, médiocrement à la traction, mal aux chocs (fragilité) et elles ne sont pas ductiles (absence de déformation plastique, sous contrainte, avant la rupture). Elles sont dures, donc pratiquement impossible à usiner, et mauvaises conductrices de la chaleur et de l'électricité. Leurs propriétés mécaniques médiocres s'expliquent en partie par la liaison céramique qui se distingue de la liaison métallique : elle est souvent un mélange de liaison ionique et de liaison covalente.

Les liaisons céramiques, obtenus par des cuissons appropriées à haute température sont à la base des produits industriels réfractaires, et constituent le moyen fondamental et complémentaire de tous autre mode de liaison pour obtenir une structure minéralogique du matériau lui permettant les diverses sollicitations en service.

On peut distinguer [3]:

- L'auto liaison due aux impuretés, qui forment au refroidissement, un composé vitreux très dur, assurant la cohésion de produit.
- La liaison directe due au frittage et au grossissement des grains, dans le cas des produits très purs, frittés à très haute température. Il se produit une recristallisation des grains avec formation des liaisons inter-granulaires.

Des nombreux efforts ont été déployés pour améliorer telle ou telle caractéristique des céramiques en fonction d'une application déterminée. Ils imposent l'abandon de la technique du moulage d'une pâte au profit du frittage d'une poudre fine ou d'un mélange de poudre.

La poudre ainsi comprimée est sommairement agglutinée dans un moule, puis portée à haute température. Sous l'effet de la température et de la pression, des atomes diffusent entre les grains adjacents, ce qui assure leur cohésion ; la diffusion peut être accélérée par une petite quantité de fondant interstitiel.

I.2 La porcelaine

La production de la porcelaine a commencé dans le nord de la Chine au cours des sixième et septième siècles et dans le sud de la Chine au cours du 10^{ème} siècle. Une partie majeure des études des porcelaines dans les différentes régions de la Chine ont été élaborées à partir des différents types d'argile. Ainsi, la porcelaine du nord de la Chine est riche en argiles minérales. En revanche, la porcelaine du sud de la Chine est riche en quartz et en mica sous sa forme potassique. Par conséquent, les porcelaines du sud sont moins plastiques et moins réfractaires que les porcelaines du nord. Les porcelaines de Xing et Ding du nord de la Chine ont été élaborées en utilisant un kaolin avec une teneur élevée en alumine. En revanche, les porcelaines produites à Jingdezhen, dans le sud de la Chine pendant la dynastie Yang (1279-1368) ont été produites à partir de la porcelaine pierreuse qui est constituée des agrégats fins de quartz, de la muscovite (mica potassique), de l'albite (feldspath sodique) et parfois la kaolinite. Initialement, la porcelaine pierreuse à base de la kaolinite a été utilisée seule et par la suite a été ajoutée à cette porcelaine le kaolin. A partir du 15^{ème} siècle, les porcelaines Chinoises ont été importées en Europe. La première porcelaine européenne a été produite en Italie en 1575 par la famille Medici. Les études des porcelaines des Médicis ont indiquées qu'ils étaient élaborées à partir d'un mélange d'environ 60% de quartz, 25% d'argile blanche et 15% marzacotta, qui est un mélange fritté de sable et des alcalins [4]. Le premier succès de la production de la porcelaine européenne a vu la lumière à St Cloud, près de Paris, à la fin du 17^{ème} siècle. Comme la porcelaine Médicis, la porcelaine Parisienne était tendre et produite à partir d'un mélange de quartz, des alcalins et de l'argile, en plus, dans certains cas, des fillers calcaires. Peu de temps après, en 1708, la première Européenne porcelaine réussie a été produite à Meissen, par une équipe de recherche sous la direction de Johann Friedrich Böttger. Cette porcelaine a été produite à l'aide de kaolin et de gypse calciné aux environs de 1400°C. Après la mort de Böttger en 1719, le gypse a été remplacé par un faible pourcentage de feldspath, qui a été ajouté comme un flux, avec une réduction consécutive de la température de cuisson. En Angleterre, un large éventail de types de porcelaine, à la fois

doux, dur étaient produite au cours de la seconde moitié du 18^{ème} siècle. Il s'agit d'une porcelaine vitreuse, qui avait une composition semblable à celle produite en France; porcelaines stéatite, qui utilisaient le talc, des cendres et plus tard le phosphate de calcium dérivée de l'os. La première porcelaine dure en Angleterre a été produite à Bristol en 1768, à partir d'un mélange de sable de quartz, l'argile Chinoise et la pierre Chinoise, qui contiennent toutes les deux kaolinite et feldspath [4].

1.3 Les matières premières

Les matières premières origine de l'élaboration des porcelaines sont très fréquentes dans la nature, ce qui explique en partie l'importance de leurs utilisations : parmi ces matières, on trouve les kaolins, les quartzites (source de silice) et les feldspaths. Les matières premières sont rarement pures et à coté des phases principales, par exemple la kaolinite dans les argiles et les kaolins, se trouve d'autres composés avec des pourcentages qui peuvent être élevés, par exemple le quartz et les micas dans les kaolins et les argiles [5].

Les composés de faible concentration, le plus souvent des oxydes métalliques, sont considérés comme des impuretés. La concentration et la nature de ces impuretés jouent un rôle très important sur les propriétés thermodynamiques et microstructurales des porcelaines élaborées, et cela d'autant plus que leurs éliminations sélective ou totale est le plus souvent difficile et onéreuse.

1.3.1 Les kaolins

1.3.1.1 Définition

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 plastique a été exploitée à partir de 210 avant Jésus-Christ.

1.3.1.2 Formation

Les kaolins primaires ou kaolins résiduels

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation des silicates primaires ou des roches volcaniques, sous l'influence des processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre.

Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenzie [6], ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse tripler les vitesses de la décomposition des feldspaths potassiques et de la formation de la kaolinite. Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite [7].

Les kaolins résiduels sont généralement situés à la surface de la roche mère. Ils sont relativement purs, avec peu d'intrusion en leur sein [8].

Les kaolins secondaires ou sédimentaires

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils se mélangent alors au sable et se déposent dans des fosses. Ils constituent alors des kaolins dits secondaires ou sédimentaires.

Il existe deux zones possibles pour la formation de ces dépôts :

En eau douce

Si les argiles, généralement chargées négativement dans l'eau, ne rencontrent pas de cations susceptibles de favoriser leur floculation, elles restent longtemps en suspension. Il s'ensuit un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à sédimenter. Les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite. Les micas, formés de feuillettes qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent alors généralement mélangés à la kaolinite.

En eau de mer

Au contact de l'eau de mer, riche en cations, près de 90% des argiles chargées négativement flocculent. Ces dépôts, qui forment alors des bouchons constitués de la kaolinite impure, sont communément appelés argiles kaolinitiques (mélange avec d'autres éléments tels que micas, quartz, pyrites, etc.)

1.3.1.3 Traitement du kaolin

Compte tenu, de la sensibilité du processus de la kaolinisation à la modification des niveaux de la circulation hydrothermale, aux variations de la température dans la masse granitique et aux hétérogénéités de la composition du granite, un kaolin présente généralement des caractéristiques différentes dans un même gisement. Pour avoir un produit commercialisable,

aux propriétés constantes, il faut donc lui faire subir après extraction toute une série de traitement. Un kaolin commercialisé, satisfait généralement les conditions suivantes :

- Rester blanc après cuisson à 1400°C.
- Présenter un diamètre maximum des grains (généralement de 20 µm), qui n'excède pas 50-63 µm.
- Contenir au moins 80% en poids de kaolinite.

Plusieurs études ont été faites au sujet du comportement du kaolin au cours d'un traitement thermique [9], la première étape dans cette série de transformation est la réaction endothermique situer dans le domaine de température entre 450-600°C chez la majorité des auteurs elle est due en effet au dégagement de la totalité de l'eau de structure compris dans la kaolinite contenu dans le kaolin avec la formation d'une kaolinite déshydroxylée définit comme le métakaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [10]. S'agissant de la réaction exothermique située dans la limite du 980°C, elle représente un point d'inflexion chez les différents chercheurs, le premier groupe suppose que cette réaction est dû a la formation de l'alumine phase spinelle ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) [9,11], mais d'autres supposent la nucléation de la mullite et la spinelle en même temps [12,13], le deuxième groupe suppose uniquement la nucléation de la mullite [14,15] mais la supposition du premier groupe est prédominante [9,16].

Donc la transformation entre 1100-1200°C est due à la formation de la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [10], ne traduit pas que la formation de la mullite commence à partir de 1100°C mais peut être à des températures inférieures à 1100°C [10,17].

1.3.1.4 Applications

Au niveau microscopique, le kaolin est composé de cristaux qui ont une forme feuilletée.

Ce type de structure cristalline est à l'origine des propriétés (comme la viscosité) du kaolin, qui en font un minéral utile à usages multiples.

- Le kaolin fond à des températures élevées; par conséquent, on l'utilise comme isolant thermique.
- La structure particulière du kaolin permet de l'utiliser comme pigment de couche dans le papier, ce qui augmente la brillance, le lissé et la blancheur du papier tout en prévenant le dégorgement de l'encre. Le kaolin est également utilisé comme matière de charge et revêtement pour les articles en carton et les encres.

- En raison de sa plasticité, de sa couleur pâle et de sa résistance, le kaolin est utilisé dans la fabrication de la porcelaine.

En raison des propriétés spécifiques des argiles notamment les kaolins, l'utilisation de ces matières est très vaste dans l'industrie céramique. L'étude décrite dans ce mémoire va donc concerner des kaolins locaux utilisés dans l'industrie céramique ce sont le kaolin de Tamazert (KT) et le kaolin de Djebel Debbagh (DD).

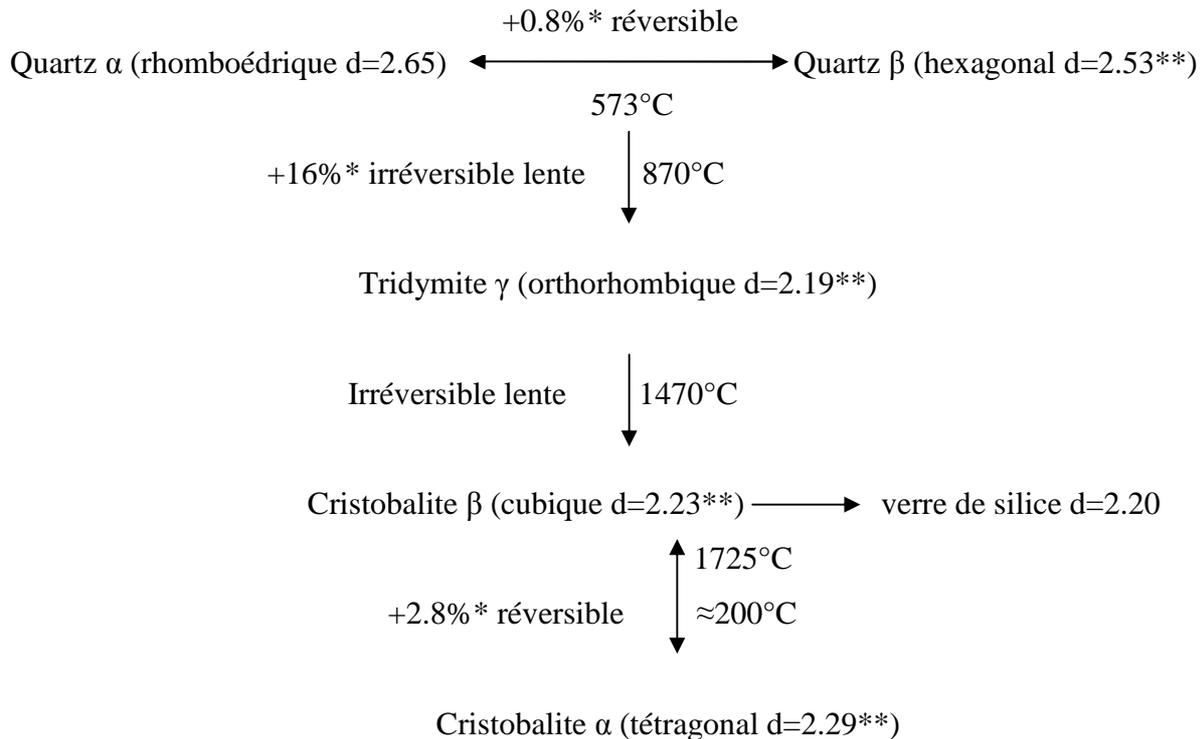
1.3.2 Le quartz

1.3.2.1 Définition

Le quartz, la silice minérale principale, est un constituant des roches ignées comme le granite et des roches métamorphiques. Il représente environ 12% de la masse de la croûte terrestre. La Silice (SiO_2) est une matière première importante pour la céramique. Une source majeure de silice est le sable. Les sables industriels et les sables de la silice sont deux termes utilisés dans l'industrie céramique pour les sables ayant des pourcentages élevés en SiO_2 . Les Etats-Unis est le plus grand producteur du sable dans le monde. Le quartz est la silice à l'état cristallisé, il se trouve sous la variété allotropique, quartz α dite de basse température. S'il n'était pas cristallisé on pourrait dire qu'il est une sorte de « verre naturel » cependant les conditions de sa formation (refroidissement lent) en on fait un cristal. En le faisant fondre de nouveau on peut le transformer, selon la convenance, en verre, en jouant sur le temps de refroidissement.

1.3.2.2 Les transformations allotropiques du quartz

La transformation quartz \rightarrow tridymite à 870°C ne se produit que lorsque le quartz est libre et nécessite une vitesse de cuisson extrêmement lente (condition de réversibilité thermodynamique). La cuisson du quartz α entraîné de la transformation de la structure cristalline selon le schéma suivant :



* = Expansion en volume.

** = Les densités sont données au voisinage du point de transformation.

Figure I.1: Transformation allotropiques du quartz [18]

I.3.3 Le feldspath

I.3.3.1 Définition

Les feldspaths constituent un groupe minéral abondant et représente environ 60% de la croûte terrestre. En combinaison avec d'autres minéraux, ils forment des granites, des diorites, des syénites. Ils sont présents dans des nombreux dépôts sédimentaires et se trouvent dans presque toutes les roches ignées et métamorphiques. L'industrie du verre utilise la plupart du feldspath produit. Le feldspath est une source d'alumine, ce qui améliore les propriétés mécaniques du verre et sa résistance aux chocs thermiques. Il est également utilisé dans la porcelaine. La république de Corée est le plus grand producteur de feldspath dans le monde.

La procédure typique du traitement des gisements de feldspath est : le forage et le dynamitage des carrières.

Dans le processus de flottation par mousse, l'air est soufflé dans une suspension de l'eau contenant des minéraux broyés pour former une mousse. Les particules mouillées (ceux qui sont hydrophiles) restent dans la suspension aqueuse, alors que les particules hydrophobes se

groupent à l'interface bulle d'air / eau. Divers agents, tels que les acides aminés (ayant un poids moléculaire élevé), peuvent être utilisés pour améliorer la mouillabilité dans un mélange, ces agents sont adsorbés sélectivement à la surface par certaines espèces dans le mélange. Le procédé est réalisé en plusieurs étapes:

1. Retirer le mica.
2. Retirer les minéraux ferri-fères, en particulier le grenat.
3. Séparer le feldspath du résidu constitué principalement de quartz
 - a) Le transport à un broyeur pour le broyage et de meulage.
 - b) La flottation par moussage pour séparer les minéraux selon leur mouillabilité dans la solution aqueuse.
 - c) Le séchage.
 - d) Le broyage avec une maille n° 20 (ouverture de maille = 841 µm) pour la verrerie et en dessous d'une maille n° 200 (ouverture de maille = 74 µm) pour la plupart des autres applications céramiques [19].

A partir d'une roche magmatique, la concentration plus ou moins élevée de la silice peut déterminer la formation du feldspath [20].

Un feldspath est un minéral à base de silicate, d'aluminium, de potassium, de sodium ou de calcium. Les feldspaths se présentent sous forme de cristaux blancs, gris ou roses, généralement opaques [20]. Les feldspaths sont des ensembles de deux, quatre ou six molécules de silice liées à une molécule d'alumine et un oxyde de métal alcalin (potassium, sodium, calcium ou lithium). Ils sont peu colorés, mises à part les impuretés. Comme toutes les roches siliceuses, dans certains cas, les feldspaths peuvent, à la suite d'un échauffement, devenir cristallins [21]. Les feldspaths sont considérés comme des roches mères de l'argile puisque suivant un cycle géologique naturel, les feldspaths sont destinés à se transformer en argile en libérant leurs métaux alcalins. Par exemple, le feldspath réagit avec de l'eau pour donner de la kaolinite [22].

1.3.3.2 Propriétés

Formule brute : KAlSi_3O_8 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$

Couleur : variable, incolore, blanc, rose, vert, bleu, marron

Système cristallin : triclinique ou monoclinique

Indice de réfraction : 1.518 – 1.588

Densité : 2.5-2.8

I.3.3.3 Utilisations

Le feldspath est très abondant et coûte à peu près le même prix que le sable. Le feldspath est un matériau de base, utilisé surtout dans la fabrication du verre et de la céramique telles que les tuiles pour murs, planchers et les articles sanitaires. Il est également utilisé pour produire les glaçures, les émaux et la porcelaine. Le feldspath est utilisé pour traiter les eaux métallifères en particulier le plomb et autres métaux lourds [22]. Les feldspaths contiennent du calcium, du potassium et du sodium. Ces trois ions sont appelés les ions "échangeables". Lorsqu'une eau entre en contact avec le feldspath, le plomb qu'elle contient va remplacer ces ions au sein du feldspath. C'est la même chose pour les autres métaux lourds. Les feldspaths diffèrent par leur capacité à fixer plus facilement tel ou tel métaux lourds. Cela est dû aux différentes quantités relatives de ces trois ions échangeables.

I.3.4 L'alumine

La phase stable d'alumine aux conditions ambiantes de température et de pression est le corindon ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Le corindon monocristallin est appelé saphir (Fig. I.2).

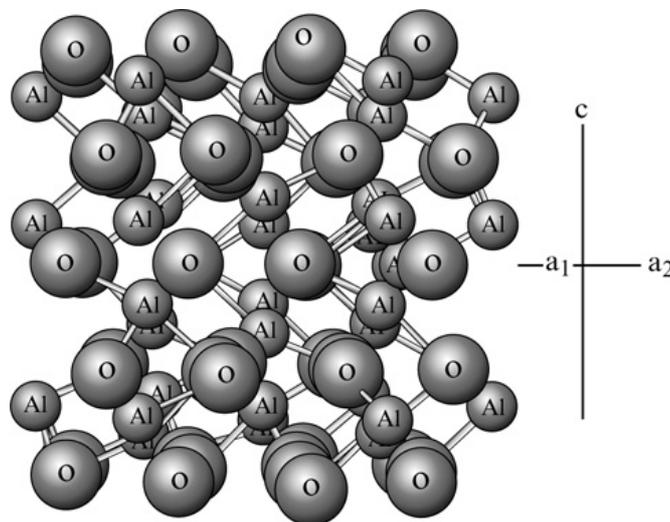


Figure I.2: Structure du $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [23]

D'après la figure I.2, les atomes d'aluminium occupent les deux tiers des interstices octaédriques dans un groupe hexagonal fermé encombré par des atomes d'oxygène qui est déformé à cause des côtés octaédriques faisant face deux à deux.

L'oxyde d'aluminium (Al_2O_3 , l'alumine, le corindon) est le plus largement utilisé dans les produits chimiques inorganiques de la céramique et est produit à partir de la bauxite minérale selon le procédé Bayer. Le procédé Bayer produit 99.5% Al_2O_3 . L'alumine peut être préparée avec des différentes nuances selon des applications spécifiques. Ces nuances diffèrent par la taille des cristaux, leur forme et leur teneur en impuretés. L'impureté dominante, représentant jusqu'à 0.5%, est Na_2O . La taille des cristaux varie entre 0.1 μm et 25 μm .

La figure I.3 montre une raffinerie qui produit l'alumine à partir de la bauxite selon le procédé Bayer.



Figure I.3: Raffinerie Alcoa dans Wagerup, Ouest de l'Australie qui fournit 15% de l'alumine dans le monde

Les étapes du procédé Bayer sont les suivantes:

- En provenance de la mine, la bauxite assez grossière est broyée pour obtenir des particules avec des tailles < 1 mm.
- La bauxite broyée grossièrement est traitée avec un hydroxyde de sodium (NaOH) à 150-160°C. La plupart de l'alumine hydratée se transforme en tant que solution à l'aluminate de sodium:



- Les impuretés solides, principalement SiO_2 , TiO_2 et Fe_2O_3 , restent non dissous et sont séparés par filtration.
- Après refroidissement, l'aluminate de sodium filtrée en solution est dispersée avec la gibbsite très fine (comme résultat de la réaction, nous obtenons l'alumine hydratée, $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$ et à des basses températures l'hydroxyde de l'aluminium se présente comme une phase stable. La réduction du pH par barbotage du CO_2 dans la solution favorise la précipitation.
- Pour réduire la quantité de sodium, le précipité est filtré et lavé.
- Pour transformer l'hydroxyde en oxyde, la poudre est calcinée entre $1100\text{-}1200^\circ\text{C}$ suivant la réaction :



A ce stade, l'alumine est sous forme d'agglomérats de petits grains ayant un diamètre compris entre 5 et 10 μm .

- Ensuite, la poudre est broyée pour obtenir la taille et la distribution voulus des particules. A ce stade, la quantité produite de l'alumine est $\geq 99.50\%$ et comme indiqué précédemment l'impureté majeure est le Na_2O . Néanmoins, la poudre peut aussi contenir d'autres petites quantités d'impuretés comme le SiO_2 de l'ordre de 0.001% . Ce degré d'impuretés est suffisant pour plusieurs applications. Un minutieux contrôle des conditions de précipitation et de calcination/broyage peut donner une alumine avec un degré d'impuretés supérieur à 99.99% **[19]**.

1.3.5 La bauxite

La bauxite est un mélange d'oxyde d'aluminium hydraté en présence de l'oxyde de fer (Fe_2O_3), la silice (SiO_2) et le dioxyde de titane (TiO_2) comme impuretés. La bauxite est le nom du minerai qui est la principale source d'alumine; la bauxite contient gibbsite, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, qui est la phase stable du $\text{Al}(\text{OH})_3$ aux conditions ambiantes de température et de pression. Elle résulte de la dégradation et l'érosion des roches alumineuse souvent, dans des conditions tropicales. Le kaolin, la bauxite se présente en deux dépôts primaires et secondaires. 95% des mines de la bauxite sont transformés en alumine. La production mondiale est environ 50 Mt/an. La quantité majeure de l'alumine (90%) est utilisée pour la production de l'aluminium et le reste est utilisé pour des applications nonmétalliques comme le domaine des céramiques **[19]**.

I.3.6 Le Talc

I.3.6-1 Définition

Le talc est un minéral naturel utilisé dans le monde entier dans des nombreuses applications industrielles. Sa lamellarité est une des propriétés essentielles pour son utilisation comme charge minérale dans les domaines du papier, des polymères, des peintures, de l'alimentation animale et humaine, de la céramique, des engrais, des cosmétiques et produits pharmaceutiques et des caoutchoucs. Les propriétés du talc, aussi bien structurales que chimiques, lui confèrent une utilisation dans des nombreux domaines industriels. Les applications industrielles se servent en fait de ces nombreuses caractéristiques. En tout premier lieu, la première qualité du talc est sa grande inertie et sa stabilité chimique, ce qui permet de le mélanger à la plupart des produits organiques et minéraux. Le talc résiste à des fortes attaques chimiques et à des températures avoisinant les 900°C. Sa structure en feuillet, induisant une orientation préférentielle (plan (a, b)) lui confère une de ces propriétés les plus connue : l'onctuosité. En effet, les feuillets sont reliés entre eux par des forces de Van der Waals, ce qui permet aux feuillets de glisser les uns sur les autres, conférant ainsi au talc ce toucher « gras » caractéristique. En outre, le talc est hydrophobe, il peut aussi fixer les molécules organiques puis les relâcher progressivement sans les altérer. Le talc est donc régulièrement utilisé, dans des proportions variables, dans de nombreuses applications comme charge minérale ou comme additif technologique (Fig. I.4).

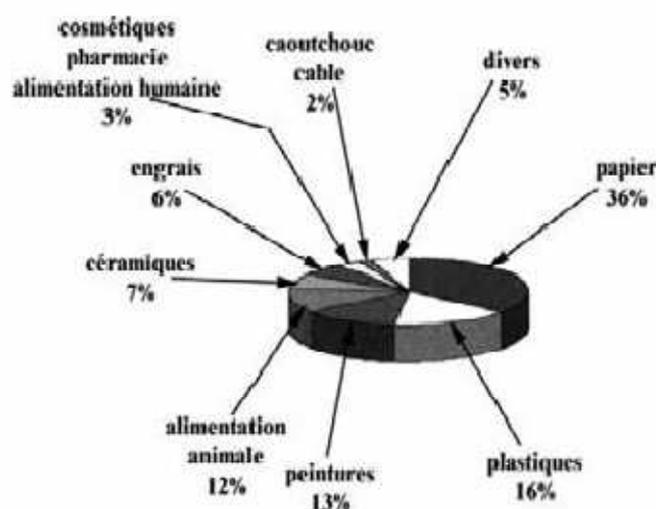


Figure I.4: Répartition des % de talc commercialisé par secteur industriel [24]

Parmi les trois polymorphes méta-silicate de magnésium possibles : la protoenstatite, l'ortoenstatite et la clinoenstatite, le premier est thermodynamiquement stable à haute température (jusqu'à 985°C), et c'est la principale phase cristalline dans les porcelaines stéatites, car elle est stabilisée par la présence de la phase vitreuse; la taille moyenne des cristaux de la protoenstatite est normalement inférieure à 10 µm. Toutefois, si les cristaux de la protoenstatite ne sont pas convenablement stabilisés, la transformation à la température ambiante du polymorphe, la clinoenstatite, se produit et cette transformation de type martensitique implique un changement de volume qui conduit à des fissuration importantes **[24]**.

Les applications industrielles du talc sont les suivantes :

Papier : L'utilisation du talc en papeterie est due à sa forme lamellaire, son affinité avec la cellulose et sa lipophile. La charge minérale dans un papier oscille autour de 20%, et donne des qualités indispensables pour l'impression et l'écriture, évite les déformations du papier lors des variations d'humidité et surtout abaisse le prix du revient de la feuille. De plus le talc confère au papier une couleur blanchâtre avec des tendances bleu-vert, une excellente rétention sur machine, et une conservation des propriétés mécaniques de la cellulose. Enfin, une certaine catégorie de talc (granulométrie) permet d'empêcher les résines naturelles du bois, libérées lors de la fabrication de la pâte ou du papier, de s'agglomérer sous forme de masses poisseuses, occasionnant des défauts dans le papier et l'obturation des canalisations. N'oublions pas le rôle important du talc aussi pour les papiers couchés.

Plastiques : Employé en raison de sa lipophile et de sa lamellarité, le talc améliore les propriétés mécaniques et notamment la rigidité ainsi que la résistance mécanique des polypropylènes, permettant ainsi la réalisation de pièces techniques tels que les pare-chocs et tableaux de bord de voiture, les carcasses de machine à laver, les emballages alimentaires thermoformables. A faible taux, il résout des problèmes de blocking et facilite l'extrusion des films de PEHD et à forte teneur, il améliore les propriétés mécaniques du PVC ou des PEHD.

Peintures : C'est son inertie chimique, sa lamellarité et sa lipophile qui en font un élément essentiel des peintures (entre 1 et 5%). Il permet de modifier les propriétés d'écoulement et facilite l'application, d'améliorer la résistance aux intempéries et à la corrosion, de renforcer le pouvoir couvrant en aidant à la dispersion des pigments, d'obtenir des effets satinés ou mats.

Alimentation animale et humaine : Employé pour sa lamellarité, son onctuosité et son pouvoir lubrifiant ainsi que sa lipophile, le talc joue le rôle d'anticollant dans l'alimentation humaine (confiserie, riz, etc...) ainsi que dans l'alimentation animale où il permet l'écoulement des tourteaux de soja, l'antimottage des granulés à forte teneur en mélasse, et un meilleur passage en filière.

Céramiques : C'est la seule utilisation où le minéral talc est détruit par cuisson et se transforme en protoenstatite. Il est alors utilisé dans les faïences (entre 5 et 45%), leur conférant une forte dilatation thermique, supprimant la rupture de l'émail. Aussi son usité dans des porcelaines électrotechniques (stéatites) très solides et isolantes, son taux d'incorporation peut avoisiner les 90%. Incorporé à haute température avec des argiles, il forme la cordiérite, composé à bas coefficient de dilatation, composant des pièces réfractaires résistantes aux brusques variations de températures (support de cuisson, résistances électriques, pots catalytiques). Une autre utilisation du talc est le renforcement de l'action fondante que ce dernier a sur les feldspaths dans les grès en permettant de baisser les températures de cuisson (avec 4% de talc).

Engrais : Utilisé en raison de son hydrophobie, de son onctuosité, de sa forme lamellaire et de son inertie chimique, il permet l'enrobage des engrais après pulvérisation d'essence et d'amine. Ceci empêche la prise en masse et facilite la manutention et l'épandage. Il dilue en outre les ammonitrates ce qui écarte le danger d'explosion en abaissant la concentration en azote.

Cosmétique et produits pharmaceutiques : Son onctuosité et son inertie chimique ont été les meilleurs supports publicitaires pour l'utilisation du talc (poudre de bébés, laits de toilette). Il permet pour les parfums une meilleure rémanence car il possède une bonne rétention d'odeur. En pharmacie, le talc est utilisé comme excipient, car étant inerte chimiquement, il n'altère pas les matières actives et ne perturbe pas les fonctions biologiques. Il limite l'usure des moules de fabrication lors du pressage des comprimés.

I.3.6-2 Structure du talc

Le talc, silicate magnésien hydraté, de formule $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ est le pôle le plus simple des phyllosilicates 2:1. Dans le cas idéal, les feuillets 2:1 sont neutres et donc aucun élément n'est présent dans l'espace interfoliaire. La figure I.5 représente un feuillet « idéal » de talc.

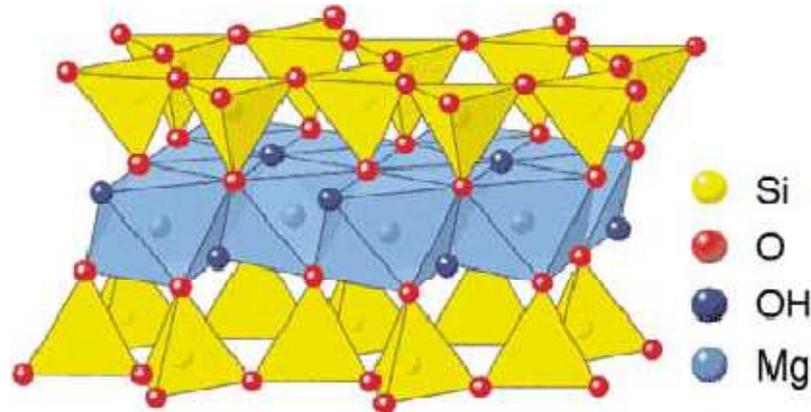


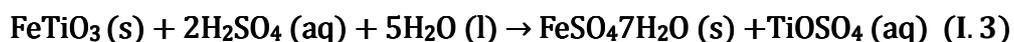
Figure I.5: Schéma d'un feuillet de talc (3D) [24]

I.3.7 Le dioxyde de titane (TiO₂)

Ce matériau est utilisé dans une large gamme d'applications technologiques. C'est un matériau bon marché, chimiquement stable et non toxique. En conséquence, des recherches dans de différents domaines sont consacrées au dioxyde de titane sous ses diverses formes telles que les cristaux, les céramiques et les couches minces.

Les oxydes des métaux de transition sont toujours non stœchiométriques. En raison de son déficit en oxygène qui résulte de l'existence de lacunes anioniques ou de la présence d'atomes de titane en sites interstitiels, la conductivité de TiO₂ dépend de sa non stœchiométrie : plus il est déficitaire en oxygène, plus il est conducteur [25].

L'oxyde de titane est produit par la réaction d'ilménite FeTiO₃ avec de l'acide sulfurique à 150-180°C pour former le sulfate de titanyle TiOSO₄:



Le sulfate de titanyle est soluble dans l'eau et peut être séparé à partir des impuretés non dissoutes et le précipité du sulfate de fer par filtration. L'hydrolyse à 90°C cause la précipitation.



L'hydroxyde de titanyle est calciné aux environs de 1000°C et produit le dioxyde de titane TiO₂ [19].

Le dioxyde de titane (TiO₂) se présente sous différentes formes cristallines dans des conditions ambiantes : l'anatase, le rutile et la brookite, dont les plus courantes sont l'anatase, et le rutile ; la brookite est très rare [26].

Le rutile est présent en tant que constituant des roches ignées comme le granite et en dérivés métamorphiques telles que le gneiss. Il se produit en forme d'aiguilles fines dans le mica, le quartz et le feldspath. Le rutile est la structure la plus connue et la plus étudiée, elle est aussi la phase la plus stable thermodynamiquement de TiO_2 [27]. Le rutile a un réseau tétraédrique de cations (Fig. I.6). Des octaèdres d'oxygène TiO_6 entourent les cations. Ils sont liés entre eux par des arêtes et des sommets. La distance inter-ionique moyenne [28] dans le rutile est de 1.959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2.96 Å et 3.57 Å pour les liaisons Ti-Ti. Par l'ajout de petites quantités de Ti^{3+} , le rutile peut devenir conducteur [29].

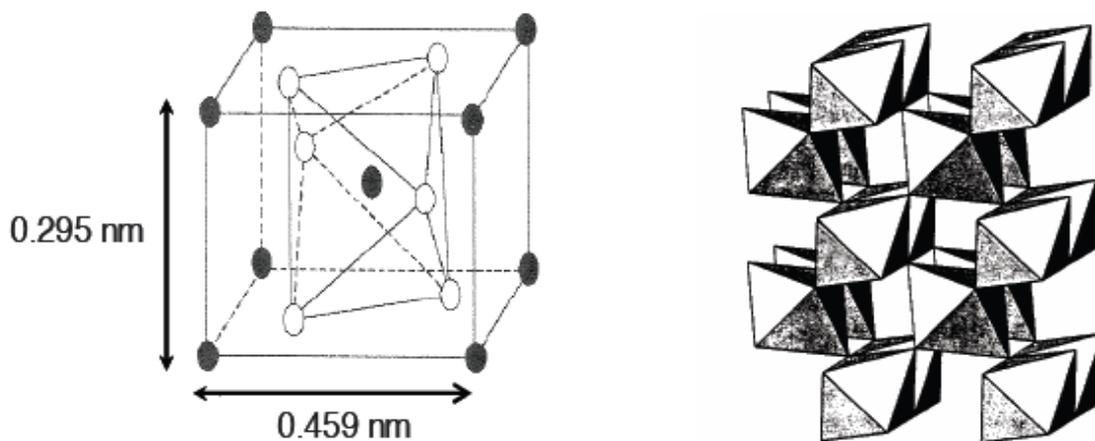


Figure I.6: Structure cristalllographique du rutile [27]

L'anatase est une phase métastable. Elle possède une structure tétraédrique allongée [30] (Fig. I.7) où les octaèdres TiO_6 sont liés entre eux par uniquement des arêtes. Les distances Ti-O (1.917 Å de moyenne) sont sensiblement égales à celles du rutile.

La brookite est une phase difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, elle a une structure orthorhombique [31]. Bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres deux structures, sa structure est plus complexe.

La transformation anatase/rutile a lieu entre 875°C et 1000°C. Selon les conditions de préparation, le dioxyde de titane cristallise dans l'une ou l'autre des phases. Il existe une différence d'énergie de la bande interdite entre le rutile et l'anatase. Dans le cas du rutile, la structure est plus dense, la bande interdite a une largeur de 3.02 à 3.05 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3.2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à

413.7 nm pour le rutile et 387.8 nm pour l'anatase **[32]**, c'est-à-dire que le domaine spectral sensible du TiO₂ est dans l'ultraviolet.

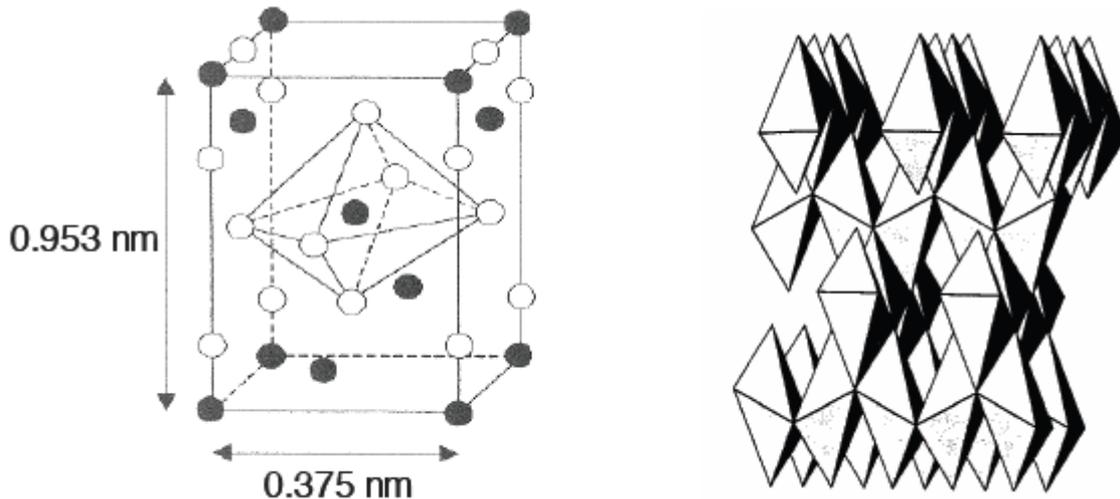


Figure I.7: Structure cristallographique de l'anatase **[30]**

Les propriétés structurales, optiques et électriques du dioxyde de titane sont regroupées dans le tableau I.1:

Tableau I.1: Les propriétés de TiO₂

	Rutile	Anatase	Brookite
Structure	Tétraédrique P42/mmm	Tétraédrique I41/amd	Orthorhombique Pcab
Paramètres de maille (Å)	a=b= 4.59 c=2.95	a=b= 3.75 c=9.53	a=9.18 b=5.44 c=5.14
La liaison Ti-O (Å)	1.959	1.917	1.9
La liaison Ti-Ti (Å)	2.96	/	/
Densité	4.25	3.89	4.12
Indice de réfraction $\lambda = 600$ nm [33]	\perp axe C : 2.60 // axe C : 2.89	\perp axe C : 2.55 // axe C : 2.48	\perp axes a ou b : 2.57 // axe C : 2.48
Constante diélectrique	\perp axe C : 89 // axe C : 173	\perp axe C : 31 // axe C : 48	78
[34-36] Gap d'énergie (eV)	\perp axe C direct : 3.04 // axe C indirect : 3.05	\perp axe C direct : 3.04 // axe C indirect : 3.05	3.14
[37, 38]			

I.4 Matériaux diélectriques

I.4.1 Définition

Les matériaux diélectriques sont classiquement assimilés aux matériaux isolants. Les isolants sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Ils sont caractérisés par une largeur importante de la bande interdite (4 eV); l'énergie cinétique due à l'agitation thermique est par conséquent insuffisante. Les isolants sont essentiellement des matériaux à liaisons ioniques ou covalentes, dans lesquelles les électrons de liaison sont fortement localisés.

A la différence d'un métal ou d'un milieu conducteur contenant des charges libres, les isolants et les semi conducteurs ont des charges liées qui sont susceptibles d'effectuer que de faible déplacement par rapport à leur position d'équilibre. Dans un isolant, le champ électrique pénètre au cœur du matériau et agit sur les porteurs de charges en déplaçant le centre de gravité des charges positives par rapport aux charges négatives. Macroscopiquement, cela se traduit par l'apparition dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire électrique ; c'est le phénomène de polarisation.

La polarisation diélectrique est, par définition, le moment dipolaire électrique par unité de volume. Tout matériau diélectrique, possède une telle polarisation lorsqu'il est placé dans un champ électrique extérieur. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de charges que l'on peut accumuler sur les armatures d'un condensateur.

I.4.2 Les différents types de diélectriques [39]

Sous l'action d'un champ électrique les charges positives, de certains matériaux diélectriques, se déplacent selon la direction du champ et les charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux paraélectriques.

D'autres propriétés peuvent être observées pour des matériaux polarisables ayant une symétrie particulière. En effet, l'agencement des charges, qui est régie par la symétrie du matériau, influe sur les possibilités du mouvement de ces charges. Ainsi les caractères piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux **[40]**. Les matériaux diélectriques sont donc classés en différentes catégories selon qu'ils sont uniquement polarisables par un champ ou par d'autres

contraintes.

Les piézoélectriques sont des matériaux polarisables également par contrainte mécanique, le plus célèbre d'entre eux est le PZT ($\text{Pb}(\text{ZrTi})\text{O}_3$ [41-43]. Environ 50% de ces piézoélectriques sont caractérisés par une polarisation permanente spontanée (matériaux polaires).

Les pyroélectriques sont capables sous l'effet de la chaleur d'émettre un courant. Les matériaux pyroélectriques les plus couramment utilisés sont : BaTiO_3 [44-46] et LiTaO_3 [47-49]. La polarisation des céramiques pyroélectriques est une fonction monotone de la température.

Enfin, les ferroélectriques sont des matériaux pour lesquels l'intensité et la direction de la polarisation peuvent être changés de façon réversible par application d'un champ électrique. BaTiO_3 est le matériau ferroélectrique le plus utilisé [50,51]. Dans le tableau I.2, sont résumés les différents types de matériaux diélectriques et leurs caractéristiques.

Tableau I.2 : Les différents types de matériaux diélectriques

Type	Permittivité	Caractéristiques	Propriétés
I	< 300	Paraélectrique	Très stable en température et fréquence
II	> 300	Ferroélectrique	Peu stable en température et fréquence
III	> 10000	Mixte	Peu stable en température et fréquence
		Isolant/Conducteur	

I.4.3 La polarisation et constante diélectrique [52-54]

Lorsqu'un matériau est soumis à un champ électrique, le déplacement des charges positives et négatives provoque l'apparition des dipôles. A des fréquences suffisamment faibles, tous les dipôles se réorientent selon la direction du champ. La polarisation est alors maximale et est égale à P_t . La connaissance de l'origine des différents moments dipolaires électriques dans un matériau est fondamentale pour l'étude des propriétés diélectriques. Ces moments dipolaires, de par leur nature, réagissent différemment sous l'action du champ électrique extérieur. D'une manière générale, la polarisation totale d'un matériau diélectrique résulte de la contribution de ces divers mécanismes :

$$\mathbf{P}_t = \mathbf{P}_e + \mathbf{P}_i + \mathbf{P}_d + \mathbf{P}_s \quad (\text{I.5})$$

Où P_e , P_i , P_d et P_s représentent respectivement la polarisation électronique, ionique, par orientation et par charges d'espace. Ces polarisations apparaissent à différentes fréquences car elles ont pour origine différents phénomènes. Ces différents phénomènes de polarisation sont représentés dans le tableau I.3 [55,56].

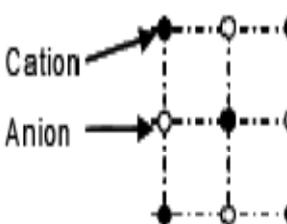
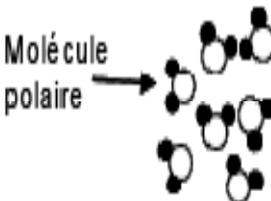
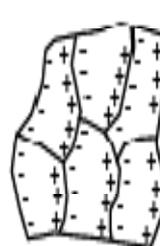
- La polarisation électronique est présente dans tous les diélectriques, sans exception. Elle apparaît quand le centre de masse du noyau et du nuage électronique des atomes ne sont plus les mêmes (déformation du nuage électronique des atomes). Elle s'établit en un temps extrêmement court (10^{-15} s) et est donc indépendante de la fréquence jusqu'au domaine de l'ultraviolet. La déformation de l'orbite qui l'accompagne est élastique, c'est-à-dire que le travail nécessaire à son apparition n'est pas converti en chaleur, mais est intégralement restitué une fois le champ électrique annulé. La polarisation élastique électronique ainsi que les dipôles induits disparaissent donc lorsque le champ est supprimé.

- La polarisation ionique est due au mouvement des ions autour de leur position d'équilibre. Lorsqu'un cristal ionique est plongé dans un champ électrique, les forces coulombiennes qui s'exercent sur les ions de signes opposés sont en sens inverses, de sorte que les ions tendent à s'écarter les uns des autres, cette action étant contrebalancée par les forces de cohésion du cristal. Le modèle classique des oscillateurs harmoniques permet de rendre compte de ce phénomène.

- La polarisation par orientation (dipolaire), (appelée polarisation de Debye), consiste en l'orientation, sous l'action du champ électrique, des molécules polaires, c'est-à-dire celles qui possèdent un moment dipolaire permanent. La structure de ces molécules est asymétrique: le centre de gravité résultant de toutes les charges négatives d'une telle molécule ne coïncide pas avec celui de toutes ses charges positives. La molécule est un dipôle électrique. Le caractère dipolaire est généralement propre aux molécules des composés chimiques ayant des liaisons ioniques, mais également aux composés ayant des liaisons covalentes qui ont une structure asymétrique (exemple H_2O). Ce phénomène de polarisation décrit le comportement des condensateurs électrochimiques.

- La polarisation interfaciale est liée aux mouvements des charges électroniques libres à des grains des matériaux hétérogènes. Ces charges s'accumulent autour des défauts présents dans la structure comme les joints des grains. Chaque grain du matériau devient alors un dipôle où les charges s'accumulent sur les parois opposées de celui-ci.

Tableau I.3: Les différents types de polarisation

Durée d'établissement	Type de Polarisation	En l'absence de champ $E=0$	Sous champ électrique $E \rightarrow$	Description
10^{-14} à 10^{-16} s	Electronique	<p>Nuage électronique</p>  <p>Noyau</p>		Déplacement du centre d'inertie du nuage électronique par rapport au centre d'inertie du noyau des atomes
10^{-10} à 10^{-13} s	Ionique ou Atomique	<p>Cation</p> <p>Anion</p> 		Déplacement relatif d'ions de charges opposées les uns par rapport aux autres créant des dipôles
10^{-9} à 10^{-3} s	Dipolaire	<p>Molécule polaire</p> 		Déplacement de dipôles permanents (molécules par exemple) qui s'orientent pour être parallèle au champ (rare dans le cas de matériaux cristallins)
10^{-5} à 10^{+3} s	Charge d'espace ou Interfaciale	<p>Grain</p> 		Déplacement de porteurs libres qui se concentrent aux défauts, lacunes, impuretés, joints de grains, surfaces, etc... créant une polarisation aux interfaces

Comme les polarisations varient en fonction de la fréquence, alors ces phénomènes sont plus ou moins efficaces en fonction de celle-ci. Cela signifie que ces phénomènes ne sont pas parfaits et sont en grande partie à l'origine des pertes dans le matériau.

Pour des matériaux linéaires, la polarisation est proportionnelle au champ appliqué (s'il n'est pas trop important) :

$$\mathbf{P}_t = \epsilon_0 \chi_{kj} \mathbf{E}_j \quad (\text{I. 6})$$

Où : χ_{kj} est le tenseur de la susceptibilité électrique et ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$). Ce tenseur se réduit à un scalaire χ_e pour des matériaux isotropes et homogènes (cas d'une céramique non orientée) et l'équation (I.6) devient :

$$\vec{\mathbf{P}}_t = \epsilon_0 \chi_{kj} \vec{\mathbf{E}}_j \quad (\text{I. 7})$$

La susceptibilité diélectrique représente la facilité avec laquelle le matériau peut se libérer sous l'influence d'un champ électrique. La permittivité relative ϵ_r^* s'obtient en combinant cette équation avec la définition du vecteur induction électrique (déplacement électrique des dipôles) $\vec{\mathbf{D}}$:

$$\left\{ \begin{array}{l} \vec{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}} \quad (\text{I. 8}) \\ \vec{\mathbf{D}} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{\mathbf{E}} + \vec{\mathbf{P}} \quad \text{Si on pose } \epsilon_r^* = 1 + \chi_e \\ \vec{\mathbf{D}} = \epsilon_0 \epsilon_r \vec{\mathbf{E}} \quad (\text{I. 9}) \end{array} \right.$$

La permittivité diélectrique ϵ_r^* appelée aussi constante diélectrique, est le produit de la permittivité du vide ϵ_0 par la permittivité relative :

$$\epsilon^* = \epsilon_0 \epsilon_r^* \quad (\text{III. 10})$$

La permittivité ϵ^* est une grandeur complexe ($\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$), ce qui rend compte d'un déphasage entre la réponse du matériau et un champ excitateur. La permittivité absolue ϵ finalement définie comme le produit de la permittivité relative ϵ_r par la permittivité du vide ϵ_0 ($\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$) : (ce qui correspond à la partie réelle de ϵ^*). Mais la permittivité relative ou constante diélectrique relative (ϵ_r) est plus souvent mentionnée pour caractériser un matériau diélectrique. La permittivité dépend de la température, de la tension appliquée et de la fréquence. Par convention, les valeurs de la permittivité sont classiquement données à la température ambiante, à une fréquence de 1 kHz, sous une tension de polarisation nulle et une tension d'oscillateur de quelques volts. Le tableau I.4 donne quelques exemples de permittivités relatives pour des isolants courants.

Tableau I.4: Constante diélectrique relative de quelques matériaux à 20°C [57]

Matériaux isolants	ϵ_r	Matériaux isolants	ϵ_r
Vide	1 (par convention)	Porcelaine	6 - 8
Air	1.00059	Alumine	9
Téflon	2.1	SiO ₂	3 - 9
Polyéthylène	2.25	Si ₃ N ₄	9
Polystyrène	2.4	MgO	9
Parafine	2.1-2,5	Eau	80
Papier	3.5	Céramique type I*	15 à 400
Verre pyrex	4	Céramique type II*	1000 à 25000
Verres	4 à 19	Céramique type III*	20000 à 100000

I.4.4 Les pertes énergétiques

I.4.4.1 Les pertes diélectriques

Les pertes diélectriques correspondent à l'énergie dissipée dans le matériau lorsque celui-ci est soumis à un champ électrique [58,59]. La grandeur caractéristique des pertes diélectriques est classiquement introduite à l'aide du diagramme de Fresnel (Fig. I.8) explicitant le déphasage entre l'intensité et la tension alternative aux bornes du condensateur. L'angle δ est défini comme étant égal à $\frac{\pi}{2} - \varphi$. L'angle φ (ou $\cos \varphi$) traduit les pertes. Dans le cas le plus fréquent où les pertes sont très faibles, $\tan \delta \approx \cos \varphi$. En utilisant le diagramme de Fresnel appliqué à la loi d'Ohm, la tangente de l'angle des pertes s'exprime par la relation :

$$\tan \delta = \frac{I_r}{I_c} \quad (\text{I. 11})$$

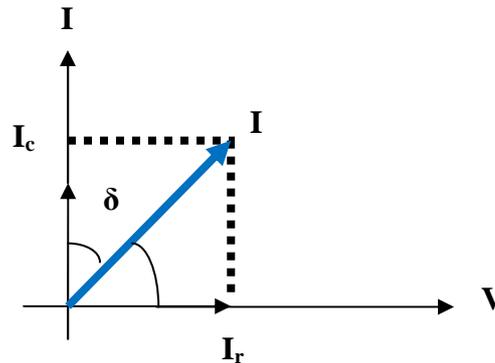


Figure I.8: Diagramme de Fresnal

Où : I_r est le courant capacitif de la charge du diélectrique et I_c est le courant de fuite (composante réelle). $\tan \delta$ définit l'écart par rapport à l'idéal du déphasage courant-tension.

On définit aussi les pertes diélectriques comme étant le rapport de l'énergie dissipée $W_{\text{dissipée}}$ à l'énergie maximum stockée W_{totale} d'après Kittel [59], où constitue le déphasage (le retard) entre la polarisation induite $\vec{P}_t = \vec{P}_0 e^{i(\omega t - \delta)}$ et le champ électrique sinusoïdal $\vec{E}_t = \vec{E}_0 e^{i(\omega t - \delta)}$ appliqué, lors de l'excitation d'un matériau diélectrique avec un champ E , (ω est la pulsation). L'induction électrique sera sinusoïdale avec le même retard par rapport au champ appliqué.

$$\vec{D}_t = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} = \epsilon_r^*(\omega) \vec{E} \quad (\text{I.12})$$

Et d'après Huber [40], le rapport de $\epsilon_r''(\omega)$ par $\epsilon_r'(\omega)$, qui sont les composantes imaginaire et réelle de la permittivité diélectrique ϵ_r^* (grandeur complexe), exprime un coefficient de pertes (en %) qui est le rapport de l'énergie dissipée et celle apportée par le travail électrique.

Ces deux énergies sont données par les équations (I.13) à (I.14) [59,60],

$$W_{\text{dissipée}} = \int_{\text{cycle}} \mathbf{E} d\mathbf{D} dV \Rightarrow W_{\text{dissipée}} = V \epsilon'' \frac{E_0^2}{2} \quad (\text{I.13})$$

Où : V est le volume du diélectrique et dV est un élément de volume.

$$W_{\text{totale}} = C \frac{U_{\text{max}}^2}{2} \quad (\text{I.14})$$

$$\text{Où } C = \epsilon' \frac{S}{e} \text{ et } U_{\text{max}} = eE_0 \Rightarrow W_{\text{totale}} = V \epsilon' \frac{E_0^2}{2} \quad (\text{I.15})$$

$$\text{Ainsi le coefficient des pertes} = \frac{W_{\text{dissipée}}}{W_{\text{totale}}} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \tan \delta \quad (\text{I. 16})$$

L'inverse de $\tan \delta$ est appelée le facteur de qualité Q ou facteur de surtension et il est souvent utilisé pour caractériser les matériaux diélectriques possédants de très faibles pertes.

$$Q = \frac{1}{\tan \delta} \quad (\text{I. 17})$$

Ce facteur de surtension est surtout utilisé pour la caractérisation des résonatrices hyperfréquences **[61]**. On définit aussi le facteur de mérite $Q \times f$ qui est le produit du facteur de surtension par la fréquence de résonance. Comme les pertes augmentent linéairement avec la fréquence de résonance, le facteur de mérite demeure pratiquement constant quelque soit la fréquence **[62]**.

I.4.4.2 La résistance d'isolement, La résistivité

La résistance d'isolement R_i traduit une imperfection du matériau diélectrique isolant qui présente une certaine conductivité électronique et ionique. Elle dépend de la température, qui accroît la mobilité ainsi que la concentration des porteurs de charges, de la tension continue appliquée et du temps écoulé après la mise sous tension. Les impuretés au sein du matériau, les pollutions de surface et les effets de bord influencent fortement la valeur et le comportement de la résistance d'isolement d'un condensateur.

La résistivité électrique ρ_i est déduite directement de la valeur de la résistance R par la relation.

$$R_i = \rho_i \frac{e}{S} \quad (\text{I. 18})$$

La résistivité est le deuxième paramètre avec $\tan \delta$ qui rend compte des pertes énergétiques dans le matériau diélectrique **[64]**. L'ordre de grandeur des résistivités des matériaux utilisés pour des applications des condensateurs doivent avoir une valeur supérieure à 10^{11} ohm cm. Les matériaux considérés comme très performants ont des valeurs de résistivité d'isolement de 10^{13} ohm cm à 10^{14} ohm cm.

I.4.5 Le coefficient de température

Le coefficient de température, calculé par Havinga **[63]**, exprime la variation de la

partie réelle de la permittivité en fonction de la température. Notée τ_ϵ cette propriété diélectrique est définie comme suit:

$$\tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} = \frac{d \ln(\epsilon)}{dT} \quad (\text{I.19})$$

Cette dépendance en température est attribuée à divers phénomènes intervenant directement sur la constante diélectrique des matériaux soumis à une variation de température. D'un point de vue macroscopique, pour des matériaux à symétrie cubique et pour des matériaux isotropes, l'équation de Clausius-Mosotti relie la constante diélectrique ϵ_r à la polarisabilité α_m (en $F m^2$) d'une petite sphère de volume V (en m^3), ce volume étant nettement plus important que le volume d'une maille élémentaire **[64]**.

$$\frac{\epsilon_r - 1}{\epsilon_r + 2} = N \frac{\alpha_m}{\epsilon_0} \quad (\text{I.20})$$

la polarisabilité α_m est certes proportionnelle au nombre des mailles élémentaires contenues par la sphère de volume V et également fonction de la polarisabilité individuelle des ions, elle-même dépendante des interactions ioniques au sein de la structure du matériau diélectrique.

En différenciant l'expression de Clausius-Mosotti, cette dépendance en température est scindée en trois composantes A, B et C **[63,65,66]** auxquelles peuvent s'ajouter deux contributions supplémentaires D **[66,67]** et E **[66]**

$$\tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon} \frac{d\epsilon}{dT} \frac{(\epsilon - 1)(\epsilon + 2)}{\epsilon} ((A + B + C) + D + E) \quad (\text{I.21})$$

Les termes A, B, C, D et E représentent les diverses contributions à la variation de la constante diélectrique en fonction de la température et sont définis comme suit :

- $A = - \frac{1}{3V} \left[\frac{dV}{dT} \right]_P$: ce terme exprime la diminution du nombre des particules polarisables par unité de volume lorsque la température augmente, ceci étant une conséquence directe de l'expansion volumique provoquée par l'augmentation de la température. Dans le cas d'un matériau isotrope, $A = -\alpha_1$ puisque: $\frac{dV}{dT} = 3 \frac{dl}{l}$, (α_1 est le coefficient de dilatation linéaire).

- $B = \frac{1}{3\alpha} \left[\frac{\delta \alpha_m}{\delta V} \right] T \left[\frac{\delta V}{\delta T} \right]_P$: ce terme rend compte de l'augmentation de la polarisabilité d'un nombre constant des particules polarisables lors de l'accroissement du volume

disponible pour chaque dipôle, dû à l'augmentation de la température.

- $C = \frac{1}{3\alpha} \left[\frac{\delta\alpha m}{\delta T} \right]_{P,V}$: ce terme représente la dépendance en température de la polarisabilité, à volume et pression constants. Ceci provient du déplacement des ions de leur position d'équilibre, dû à leur agitation thermique.

- $D \approx 0,05 \tan \delta$: un terme qui provient des différentes hétérogénéités telles que des défauts ou des lacunes présents au sein du matériau. Ce terme étant proportionnel au facteur de pertes, il est négligeable pour les matériaux présentant des faibles pertes diélectriques.

- E : ce terme provient de certains dipôles permanents dont les temps de relaxation sont spécifiques (tels que dans le cas des matériaux ferroélectriques). Mais, en l'absence de dipôles permanents, cette contribution n'existe pas, et n'est, par conséquent, pas prise en compte.

D'un point de vue pratique, dans le cas des matériaux dont la permittivité relative varie linéairement en fonction de la température, et en tenant compte de la permittivité à température ambiante, le coefficient de température est donné par :

$$\tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon_r(T = 25^\circ\text{C})} \frac{d\epsilon_r}{dT}$$

$$\text{Soit } \tau_\epsilon = \frac{1}{\epsilon_r(T = 25^\circ\text{C})} \frac{d\epsilon_r}{dT} 10^6 \text{ en ppm}/^\circ\text{C} \text{ (I. 22)}$$

1.4.6 Traitement et métallisation des diélectriques

Un certain nombre de traitements sont envisageables pour renforcer la tenue du diélectrique. Le diélectrique ainsi traité reçoit une fine couche de métal, de l'ordre de quelques nanomètres. La métallisation peut être composée soit uniquement du zinc ou d'aluminium ou d'une structure mixte :

- d'une couche d'argent sous forme de trace dont le rôle est de faciliter l'accrochage des autres métaux.
- d'une couche de zinc d'une épaisseur d'environ 15 nm.
- d'une couche protectrice d'aluminium qui se corrode en présence d'air en Al_2O_3 (Alumine) pour protéger le zinc (épaisseur Alumine <10 nm).

I.5 Les condensateurs

I.5.1 Définition

Le condensateur appartient à la famille des composants passifs [68]. Il est principalement caractérisé par sa capacité $C = \frac{Q}{\Delta V}$, Q étant la charge portée par l'armature du condensateur, exprimée en Coulomb, et V étant la différence du potentiel imposée entre les deux armatures, exprimée en Volts. L'unité de C est le Farad.

Le condensateur permet d'emmagasiner une énergie électronique entre les deux électrodes de surface (S) séparée par un corps possédant les propriétés isolantes et diélectriques d'épaisseur (e) (Fig. I.9) et de permittivité relative (ϵ) [69]. Les performances électroniques dépendent de la nature du diélectrique, de la structure électrode-isolant-électrode, de la forme et de la position des connexions. La capacité d'un tel condensateur est donnée par :

$$C = \frac{\epsilon S}{e} \quad (I.23)$$

Les condensateurs sont utilisés dans tous les domaines de l'électronique, télécommunication, informatique, automobile, électrotechnique, spatial, etc. Ils sont classés en trois grandes familles technologiques :

- Condensateurs électrochimiques,
- Condensateurs à diélectriques ; souple (papier, film),
- Condensateurs céramiques.

Le choix du type de condensateur à utiliser selon l'application visée s'effectue non seulement en tenant compte de la valeur de la capacité désirée mais aussi du comportement du diélectrique et des électrodes en fonction de la température, de la fréquence, de l'amplitude du signal à traiter, de la tension de polarisation, du courant efficace, des contraintes climatiques, etc.

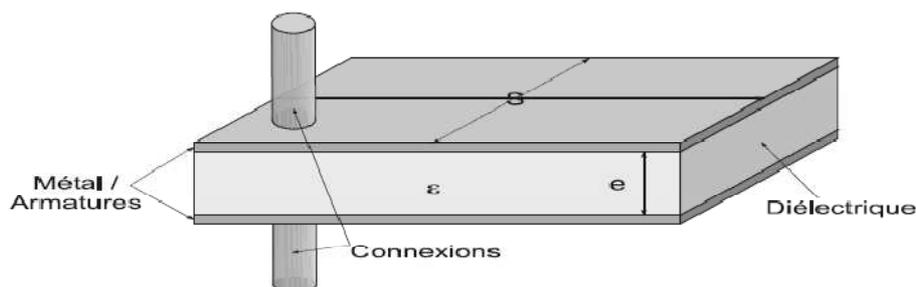


Figure I.9: Représentation simple d'un condensateur plan [68]

Nous allons brièvement présenter quelques unes des grandes familles de condensateurs, et leurs principaux domaines d'application. Nous parlerons plus précisément du condensateur métallisé, but de notre étude **[68]**.

I.5.2 Les condensateurs céramiques

I.5.2.1 Définition

Le condensateur céramique est un condensateur pour lequel le diélectrique est un matériau inorganique fritté à haute température (une céramique). Ces matériaux sont généralement des composés à base d'oxyde de structure souvent dérivées de la pérovskite (titanates de baryum, strontium, calcium, plomb) **[70-72]**.

Les condensateurs céramiques présentent de nombreux avantages tels que leurs caractéristiques diélectriques (pertes diélectriques réduites, importante résistivité d'isolement, capacités relativement élevées...) et leur large plage d'utilisation en fréquences. La diminution de leur résistivité en milieu humide est en revanche un inconvénient **[73]**. Indépendamment de la géométrie de ces différents condensateurs céramiques (disque, multicouche, lames, tubes ...), ceux-ci ont été classés dès 1958 par l'I.E.A (Electronic Industries Application) selon trois types (I, II, III) par référence aux performances du matériau diélectrique employé ainsi qu'au phénomène à l'origine de la constante diélectrique. Nous distinguons trois types de diélectriques :

- Le diélectrique de type I : la valeur de la permittivité relative est comprise entre 10 et 100, et varie linéairement avec la température.
- Le diélectrique de type II : la valeur de la permittivité relative est comprise entre 2 000 et environ 20 000. Le matériau utilisé est le titanate de baryum qui est sensible à la température, aux non linéarités du champ électrique, et au temps.
- Le diélectrique de type III : la valeur de la permittivité relative peut atteindre 100 000 mais sous une tension réduite, en général inférieure à 25 V. Pour obtenir une telle permittivité, le diélectrique utilisé est de type I ou II, le cœur de chaque grain est rendu semi-conducteur. L'isolation est effectuée sur une épaisseur très faible, de l'ordre de quelques micromètres. La permittivité électrique est ici « apparente ».

De même les applications sont directement liées au type de diélectrique utilisé lors de la synthèse **[74]**. Les différentes caractéristiques des condensateurs céramiques sont résumées dans le tableau I.5.

Tableau I.5: Les différentes caractéristiques des condensateurs céramiques [74]

Caractéristiques	Type I « Linéaires Ou paraélectriques »	Type II « Non-linéaires Ou ferroélectriques »	Type III
ϵ_r (25°C)	15 à 400	1000 à 25000	20000 à 100000
$\epsilon_r = f(T)$	Assez stable avec la température (T), Variation linéaire	Forte variation non linéaire présentant un maximum	Variation non linéaire avec T, de forte amplitude
Tan δ (25°C)	$< 3 \cdot 10^{-3}$ stable en fréquence	$3 \cdot 10^{-3}$ à $3 \cdot 10^{-2}$ instable en fréquence	$> 10^{-2}$ très instable en fréquence
Tan $\delta = f(T)$	Relativement stable	Instable	Instable
$\rho_i(T)$	Variation faible avec T (au maximum d'un facteur 10 entre 25 et 125°C)	Variation forte avec T (d'un facteur 100 au moins)	-
Matériau « Type »	Structure pérovskite dérivée de BaTiO ₃ composés définis ou solution solides	Dérivés de BaTiO ₃ , pérovskite au plomb	Matériaux de type II dont l'exploitation de phénomènes de barrières aux joints de grains accroît la constante diélectrique apparente
Circuits (Fréquences d'utilisation)	Tous types de circuits	Basse et moyenne fréquence (<1MHz)	Basse fréquence (<30kHz)
Application	Condensateurs d'accord de fréquence pour circuits oscillants, condensateurs à grande réactive, résonateurs	Eléments miniaturisés, condensateurs de couplage, découplage ou filtrage	Circuits de découpage et discrimination de fréquence

Il existe également un sous-classement des céramiques de types I et II permettant de préciser quelques unes de leurs caractéristiques et de «normaliser» leur utilisation. Les diélectriques de type I sont dits «NPO» lorsque leur coefficient de température défini entre «-55 et +125°C» est inférieur à 30 ppm/°C, en valeur absolue. Les diélectriques de types I

dits Pxxx ou Nxxx présentent des coefficients de température respectivement positif ou négatif, «xxx» renseignant sur la valeur du coefficient. Les diélectriques de type II présentent quant à eux deux principales familles, dites X7R ou Z5U lorsque leurs permittivités relatives sont respectivement comprises entre 1500 et 4000 avec un coefficient de température inférieur à 15% (défini entre -55 et +125°C), et entre 5000 et 25000, avec un coefficient de température compris entre -56% et 22% (également défini entre -55 et +125°C).

1.5.2.2 Technologie

Le condensateur peut être fabriqué en considérant deux technologies distinctes qui aboutissent à deux principaux types de condensateurs céramiques: les condensateurs monocouches et les condensateurs multicouches.

Condensateur monocouche : Le condensateur monocouche est constitué d'un disque céramique dont les deux faces sont métallisées. Ce disque de céramique est constitué à partir d'une poudre rendue homogène et cristalline par un traitement thermique par voie humide. On incorpore par la suite un liant organique puis le matériau subit un traitement à haute température (1100°C à 1400°C) appelé frittage. Les électrodes sont déposées par sérigraphie d'encre à base d'argent.

Etant donnée la géométrie d'un condensateur monocouche (équivalent à un condensateur plan), sa capacité est donnée par la relation suivante :

$$C_0 = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S}{e} \quad (1.24)$$

Où : ϵ_r : la permittivité relative de la céramique diélectrique

S : la surface des électrodes

e : l'épaisseur de la céramique diélectrique.

Ces condensateurs sont aujourd'hui utilisés pour des applications sous très haute tension (> 500 V) et pour des fréquences supérieures à 1 GHz. Environ 20% des condensateurs monocouches sont utilisés dans le cadre de programmes de recherche gouvernementaux et pour certains radars, c'est-à-dire pour des applications de très haute technicité. Les 80% restants sont essentiellement utilisés dans les moniteurs à tube cathodique, application beaucoup moins contraignante en termes de tension et de fréquence.

Pour augmenter la capacité d'un tel condensateur indépendamment des performances du matériau diélectrique qui le compose, la surface (S) des électrodes peut être augmentée

et la distance inter électrodes (e) diminue. L'augmentation de la surface va à l'encontre du but recherché qui est la miniaturisation du composant électronique, tandis que la diminution de l'épaisseur du condensateur est limitée par la tension de claquage du matériau diélectrique et de la tension d'utilisation. Vu ces contraintes géométriques la capacité d'un condensateur ne peut augmenter que par l'augmentation de la constante diélectrique du matériau qui le constitue, c'est ainsi que le condensateur multicouche a été conçu.

Condensateur multicouche : Il est constitué d'un empilement alterné du matériau diélectrique (dans notre cas de la céramique) et d'armatures métalliques (les électrodes) débouchant alternativement d'un bord et de l'autre du condensateur (Fig. I.10). La technologie multicouche permet de superposer plusieurs condensateurs monocouches de faible épaisseur montés en parallèle, ainsi les valeurs des capacités s'additionnent pour donner la valeur de la capacité du nouveau composant. Pour une monocouche diélectrique d'épaisseur (e) la monocouche diélectrique est remplacée par $(N+2)$ couches diélectriques d'épaisseur (e') séparées par $(N+1)$ électrodes d'épaisseur (e'') et de surface $(S-\delta S)$ pour tenir compte des parties non débouchantes des électrodes internes, le composant formé contient N condensateurs de capacité unitaire C_i .

$$C_i = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{S-2\delta S}{e'/N} \quad (I.25)$$

En première approximation, la perte de surface δS sur une électrode peut être négligée. De même, si l'épaisseur de l'électrode est faible devant celle du diélectrique (rapport de 10 entre les deux), et si le nombre de couches est important (une centaine), nous pouvons faire l'approximation :

$$e' \approx \frac{e}{N} \quad \text{D'où} \quad C_i = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{SN}{e} \quad (I.26)$$

Etant donné le montage en parallèle, Les capacités C_i s'ajoutent dans le composant final et la capacité globale du condensateur multicouche devient

$$C_{\text{tot}} = N^2 C_0 \quad (I.27)$$

offrant ainsi un énorme gain de place susceptible de répondre au besoin de miniaturisation du composant.

La méthode classique de fabrication d'un condensateur multicouche comprend 14 étapes [76].

1. Préparation d'un mélange de poudres précurseur
2. Calcination du mélange.
3. Réduction de la taille des particules par broyage
4. Mise en suspension de la poudre et d'un liant organique
5. Coulage en bandes quelques microns d'épaisseur de la suspension et découpe de feuilles par la méthode « doctor blade » **[76]**
6. Sérigraphie des feuilles avec une pâte /encre métallique
7. Empilement des feuilles en quinconce, pour réaliser l'alternance des électrodes
8. Mise sous (pression) presse
9. Découpe des empilements pour obtenir les composants
10. Chauffage pour éliminer les liants
11. Le premier frittage pour densifier la céramique et les électrodes internes
12. Dépôt des électrodes externes (terminales)
13. Deuxième frittage pour densifier les électrodes terminales et assurer le contact entre les électrodes internes et externes, formation des peignes métalliques
14. Dépôt d'une barrière électrolytique en nickel/étain

1.5.2.3 Applications

Les applications sont directement liées au type du diélectrique utilisé :

Type I : fonction d'accord pour les circuits oscillants, fonction de résonateur. Ils sont aussi utilisés comme condensateurs à grande puissance réactive, grâce à une très bonne stabilité du diélectrique en fonction de la tension, de la température et de la fréquence.

Type II : possèdent une constante diélectrique très élevée, ces condensateurs sont utilisés pour le découplage, le filtrage et pour la miniaturisation.

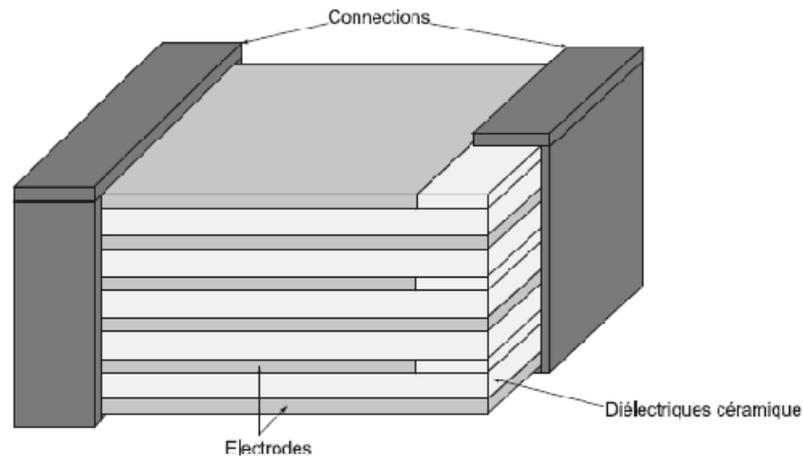


Figure I.10: Structure d'un condensateur céramique multicouche

I.5.3 Les condensateurs électrolytiques

I.5.3.1 Définition

Un condensateur électrolytique ou électrochimique est constitué de trois éléments **[77,78]**:

- Une anode métallique (armature positive jouant le rôle d'armature positive) en aluminium ou en tantale (dont la surface a été augmentée par gravure électrochimique).
- Une couche diélectrique en oxyde d'aluminium ou l'oxyde de tantale (Ta_2O_3).
- Une armature négative composée de l'électrolyte conducteur lui-même et de la cathode, celle-ci ne servant que de liaison entre l'électrolyte et le circuit extérieur.

Le composant est polarisé. Le diélectrique est fabriqué in situ. Sa rigidité diélectrique (de l'ordre de 850 V/m) **[79]** ainsi que sa faible épaisseur (de 0.9 à 1.7 nm/V) d'anodisation confère au condensateur électrolytique une capacité volumique importante.

La nature de l'électrolyte varie en fonction du métal constituant les électrodes. Il peut être liquide, solide ou gélifié. La conductivité ionique y est privilégiée. L'électrolyte doit présenter une faible résistivité, une faible réactivité avec les électrodes, mais doit aussi privilégier la formation d'oxyde métallique (Al_2O_3 ou Ta_2O_3) au fur et à mesure de l'utilisation du condensateur. Du fait de sa conception, ce type de condensateur est polarisé, c'est-à-dire qu'il impose un sens de branchement et ne doit donc être utilisé qu'en courant continu.

I.5.3.2 Technologie

Condensateurs à l'aluminium à électrolyte liquide : Le condensateur (Fig. I.11) est constitué d'un isolant, l'oxyde d'aluminium dont les performances sont exceptionnelles ($\epsilon_r = 8.5$, rigidité diélectrique = 850 V/m):

- D'une anode constituée d'aluminium très pur.
- D'une cathode constituée d'un complexe de papiers absorbants imbibés d'électrolyte et d'une feuille d'aluminium.

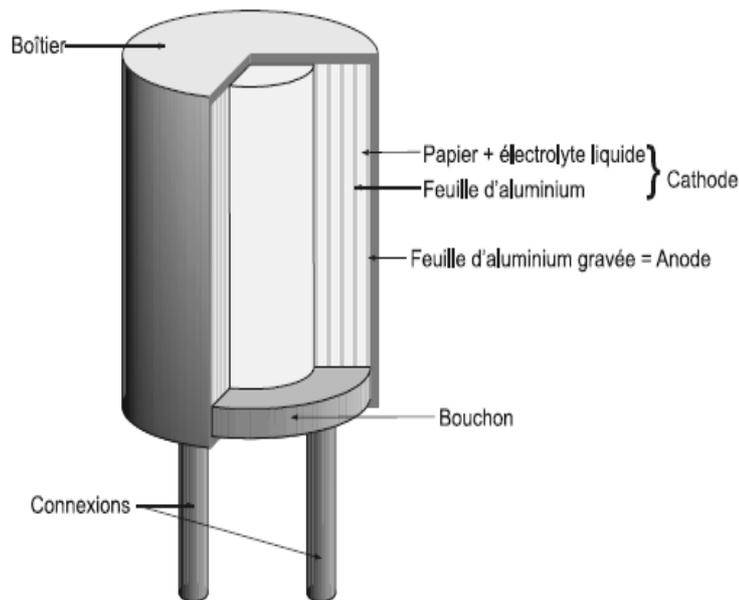


Figure I.11: Structure d'un condensateur électrolytique à l'aluminium à électrolyte liquide

Ces caractéristiques permettent d'obtenir des condensateurs d'une énergie volumique d'environ 400 J/L, sous des tensions de 350 à 600 V, ce qui permet de les utiliser sur des appareils de fortes puissances (plusieurs kW). Cependant leur domaine d'utilisation en fréquence est très limité. Il s'étend rarement au-delà des 500 kHz. De plus, ces composants possèdent une tenue au vieillissement plus faible que les autres condensateurs. Ceci est dû à l'évaporation de l'électrolyte, ce qui rend ce type de composant responsable d'un grand nombre de pannes par exemple dans les alimentations.

Condensateurs à l'aluminium à électrolyte solide : Le diélectrique est ici constitué par du dioxyde de manganèse. Ce qui confère au condensateur une très bonne tenue à la température (150°C à 175°C).

Condensateurs à tantale à électrolyte gélifié : Le diélectrique utilisé est l'oxyde de tantale Ta_2O_5 . On utilise une feuille de tantale comme anode (obtenue par de la poudre de tantale frittée à une température de l'ordre de $1500^\circ C$), d'un électrolyte gélifié (mélange de silice et d'acide sulfurique) et une cathode (boîtier) parfois au tantale dans les applications spatiales.

Condensateurs à tantale à électrolyte solide : On utilise comme diélectrique le dioxyde de manganèse recouvert d'une couche de graphite colloïdal et de laque d'argent comme collecteur de courant.

I.5.3.3 Applications

Les condensateurs électrolytiques sont utilisés pour le filtrage des tensions continues, pour le stockage de l'énergie ainsi que pour le découplage. Les condensateurs à électrolyte solide de par leur grande résistance aux hautes températures, sont très utilisés dans le secteur de l'automobile.

En raison de leur grande énergie volumique, ces condensateurs peuvent être utilisés sur des appareils de fortes puissances. Cependant leur domaine d'utilisation en fréquence est très limité (< 500 kHz). De plus leur tenue au vieillissement est plus faible que les autres condensateurs. Ceci est dû à l'évaporation de l'électrolyte, ce qui rend ce type de composant responsable d'un grand nombre de pannes (exemple dans les alimentations). Cette catégorie englobe également une gamme de composants spéciaux: les condensateurs à double couches, plus communément appelés supercondensateurs. Ces derniers utilisent les ions de l'électrolyte pour former une couche sur chacune des électrodes - d'où l'appellation « double couche » - et permettent d'atteindre de très fortes capacités, de l'ordre de la dizaine de farads **[80]**.

I.5.4 Les condensateurs à diélectriques souples

Nous pouvons classer les condensateurs à diélectrique souple suivant la nature du diélectrique utilisé, la technique de métallisation du film, la structure du condensateur, la nature de l'électrode, voire éventuellement de l'imprégnant (Tableau I.6).

Ces condensateurs sont réalisés à partir des films diélectriques métallisés ou à armatures. Mais en fonction de l'utilisation, plusieurs types de diélectriques et de technologies sont envisageables. Les condensateurs à diélectriques souples peuvent être classés suivant la nature du diélectrique utilisé, la technique de métallisation du film, la

structure du condensateur et la nature de l'électrode et de l'imprégnant (Tableau I.6). Ce type de condensateur est destiné à diverses applications :

- Filtre passe-bas pour éliminer les ondulations de tension des filtres d'entrée/sortie des convertisseurs.
- Protection des semi-conducteurs (circuit d'aide à la communication en absorbant le courant qui circule dans l'interrupteur au moment de son ouverture.
- Mise en forme des signaux impulsionnels associant condensateurs et inductance.
- Convertisseurs à résonance dans l'utilisation par exemple du chauffage par induction.

Tableau I.6: Type de classification des condensateurs à diélectrique souple

Nature du diélectrique	Papier, polypropylène, ployster, polystyrène, polycarbonate, polyéthylène naphtalate (PEN), polytéréphtalate d'éthylène
Structure du condensateur	Forme rectangulaire, bobinée ou empilée
Nature de l'électrode	Electrode sous la forme d'une armature ou un film directement métallisé par dépôt (épaisseur de l'ordre de 20 nm)
Nature de l'imprégnant	Gaz, huile minérale, de ricin, de castor...

I.6 Description comportemental des condensateurs

I.6.1 Généralités [81,82]

Une fois choisi le type de condensateur, l'électronicien de puissance doit posséder un modèle électrique équivalent du composant qui puisse être utilisé dans les logiciels de simulation (SimCAD, SPICE etc...). Un condensateur ne peut être uniquement représenté par sa capacité. Il existe des pertes dues à l'isolant, aux armatures, aux schoopages, aux connexions, etc... qui modifient sensiblement le comportement du composant. Une mesure d'impédance en fonction de la fréquence (Fig. I.12) effectuée avec un analyseur d'impédance montre immédiatement un comportement bien loin d'une modélisation par un seul élément (C).

Sur l'exemple de la figure I.12, nous observons deux zones de fonctionnement bien distinctes:

- Une zone au comportement capacitif, de 10^2 Hz à $1-3 \times 10^5$ Hz.
- Une zone inductive au-delà de la première fréquence de résonance série, marquée par quelques variations brutales et localisées d'impédance (fréquences de résonance

et d'antirésonance).

La densité de courant qui traverse le condensateur est à l'origine de deux types de problèmes que l'on peut rencontrer :

Du point de vue interne : si d'éventuelles inhomogénéités apparaissent dans la densité de courant, causées par exemple par des défauts dans le composant, ou par la structure elle-même etc..., elles soumettent les métallisations et le diélectrique du condensateur à des contraintes pouvant amener à une dégradation précoce (claquages), voire dans certains cas extrêmes à la destruction du composant. En haute fréquence, les schoopages et les métallisations sont le siège de répartition de courants non homogènes par effet de peau et/ou courants induits, influant grandement sur les pertes du composant. Ces mêmes inhomogénéités induisent des échauffements localisés qui provoquent un vieillissement accéléré du condensateur.

Du point de vue externe : le condensateur est traversé par un courant qui génère un champ magnétique, qui est à l'origine de l'inductance parasite L . Elle dégrade le comportement du condensateur et éventuellement celui du système qui y est associé (surtension, réamorçage des composants, etc...). Cette même densité de courant peut être la source d'un champ électromagnétique éventuellement présent à l'extérieur du composant. Ce champ rayonné influence les composants qui sont dans son environnement proche et, dans les convertisseurs et contribue aux problèmes de compatibilité électromagnétique (CEM). Dans le modèle simple que nous présentons plus loin, le champ magnétique rayonné n'est pas pris en compte.

Les connexions dont nous n'avons pas encore parlé, influencent elles aussi grandement la répartition du courant à l'intérieur, par la taille, la forme et la position qu'elles occupent autour du composant. En effet, les connexions sont traversées par le courant qui est amené au composant, celui-ci crée un champ magnétique à l'extérieur, qui va induire un courant dans les métallisations du condensateur. Il va donc naturellement provoquer des inhomogénéités dans le courant qui est déjà présent à l'intérieur du condensateur. La difficulté d'évaluer correctement cette influence rend encore plus problématique la détermination analytique de cette densité, et donc le comportement du composant. Il existe cependant quelques modèles simples, représentant les connexions par une résistance et une inductance. La détermination expérimentale de la résistance est facile à effectuer. Cependant, évaluer la valeur de l'inductance des connexions reste beaucoup plus problématique. Celle-ci dépend fortement de la position spatiale des connexions, ne rendant sa détermination analytique possible que dans certains cas géométriques simples, et lorsque la densité de courant qui les traverse reste

homogène. Dans tous les autres cas, il faudra avoir recours à des logiciels de simulation de champ électromagnétique en 3 dimensions (Maxwell3D, Flux3D, etc...) afin d'obtenir la valeur numérique de l'inductance pour une topologie donnée.

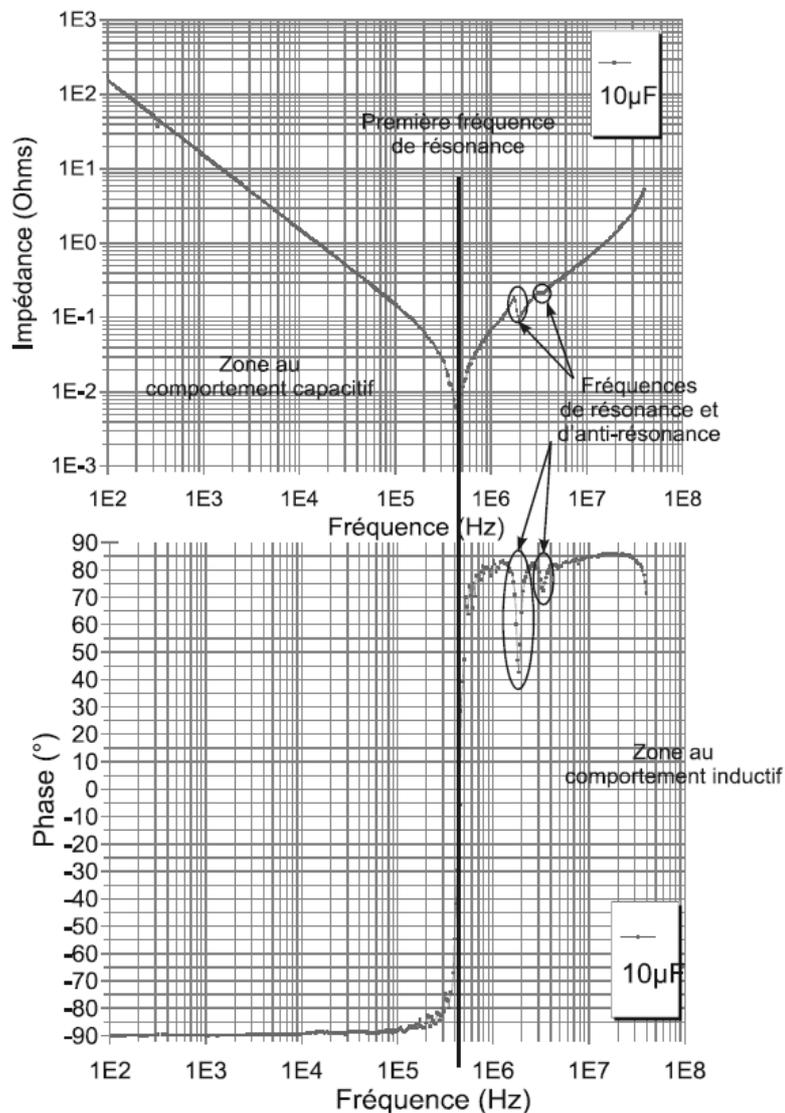


Figure I.12: Mesure sur un condensateur de 10 μF de l'impédance et de la phase [81,82]

I.6.2 Modèle électrique simple

Ces considérations nous amènent à une représentation électrique simple possible, liant les effets physiques à une représentation électrique correspondante (Fig. I.13):

Résistance série R_s : La résistance série tient compte des pertes Joule dans les connexions et les électrodes. Elle dépend de la fréquence (effet de peau).

Résistance de fuite R_f : Le terme de résistance de fuite correspond à la résistance électrique du diélectrique. On utilise parfois le terme de résistance d'isolement. Ce paramètre ne dépend que de la nature du diélectrique et, en aucun cas, de la surface du diélectrique. Son expression, liée directement à la surface et à l'épaisseur du diélectrique, est donnée par :

$$R_f = \rho_{\text{diélectrique}} \frac{e}{S} \quad (\text{I. 28})$$

La détermination expérimentale de la valeur de R_f peut se faire de la manière suivante, on charge un condensateur sous une tension donnée, on déconnecte le composant de la source puis on mesure sa constante de temps de décharge. Il est alors possible d'en déduire la valeur de R_f par :

$$R_f = \frac{\tau}{C} \quad (\text{I. 29})$$

A titre d'exemple, la constante de temps est de l'ordre de 10^4 à 10^5 s pour un condensateur au polypropylène, soit un peu plus d'une journée. Cette constante de temps peut varier de quelques jours (condensateurs à films plastique) à quelques secondes (condensateurs électrolytiques). La valeur de R_f est en général très grande et son influence est la plupart du temps négligée dans les modèles.

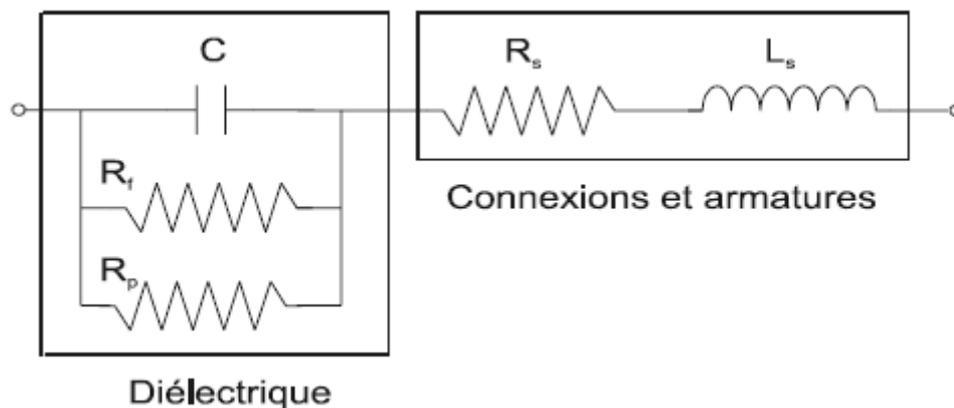


Figure I.13: Modèle électrique simple série

(C : la capacité du condensateur parfait)

Pertes diélectriques : R_p représente les pertes dissipées dans le diélectrique. Elle est reliée à l'angle de perte par :

1

$$\tan\delta = \frac{C\omega}{R_p} \quad (\text{I. 30})$$

L'angle de perte dépend de la nature du diélectrique, de la tension, de la fréquence et de la température. Les pertes diélectriques s'expriment par le rapport de la partie complexe sur la partie réelle de la permittivité électrique du diélectrique :

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (\text{I. 31})$$

ε'' et ε' sont des paramètres dépendant fortement de la température, de la tension et de la fréquence.

Inductance parasite L_s : Cette inductance produit une chute de tension transitoire qui peut être importante par rapport à la tension d'utilisation du condensateur. Pratiquement il est nécessaire de ne pas utiliser un condensateur à une fréquence supérieure au 1/5 de sa fréquence de résonance. Comme nous l'avons montré sur la figure I.12, nous distinguons deux zones de fonctionnement, (la zone capacitive (A), la zone inductive (B)), et un point particulier où l'impédance du condensateur est minimale et que l'on appelle couramment la pulsation de résonance du condensateur. Elle peut s'exprimer par :

$$\omega_D = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad (\text{I. 32})$$

A partir de la mesure de l'impédance du condensateur et de la détermination de la pulsation de résonance, il est possible de calculer cette inductance parasite.

Une deuxième manière d'obtenir la valeur de cette inductance est d'effectuer le calcul à partir de l'énergie magnétique dans le composant :

$$\iiint_V \frac{1}{2} \mu_0 B^2 = \frac{1}{2} L I^2 \quad (\text{I.33})$$

Cependant ces deux techniques de détermination ne sont pas suffisantes pour pouvoir tenir compte des pulsations de résonance secondaires et des pulsations d'antirésonance. Il nous faut donc connaître parfaitement la répartition de la densité de courant à l'intérieur du condensateur afin de pouvoir éventuellement prévoir ces fréquences.

I.7 Techniques de synthèse & de caractérisation

La fabrication de la céramique fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupé en quatre parties :

- Préparation ou synthèse des poudres
- Calcination ou chamottage : un traitement thermique
- Mise en forme
- Frittage

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique. En effet, les caractérisations de la céramique dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage.

I.7.1 Différentes techniques de synthèse des poudres

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories :

- La synthèse par la méthode solide.
- La synthèse par la méthode liquide ou chimique.

I.7.1.1 Synthèse par la voie solide « Mélangeage-broyage »

L'opération du mélange permet l'homogénéisation de la préparation. Elle combine une désagglomération puis un mélange intime des constituants. Le broyage permet d'affiner la gaussienne de répartition de la taille des grains et de la déplacer vers une taille moyenne plus petite de l'ordre du micron. Une taille réduite de grains et une surface spécifique élevée sont recommandées si l'on veut avoir une grande réactivité et une densification élevée du produit [83]. En effet, lorsque l'action mécanique divise une particule en deux par exemple, il y a création de nouvelles surfaces, ce qui augmente la surface de contact et donc de réaction au cours du frittage. En revanche, si le matériau final doit être poreux, il est souhaitable d'avoir une taille de grain élevée et une surface spécifique faible. Comme dans la plupart des broyages effectués aux laboratoires, l'attrition est la technique la plus utilisée. L'appareil utilisé est un attritor. Il se compose d'un moteur électrique. Le broyage est assuré grâce à l'addition de billes d'alumine (Al_2O_3). Pendant le broyage : lorsque le moteur est mis en rotation, les billes sont animées d'un mouvement de rotation sur elle mêmes, d'un mouvement de rotation de l'ensemble dans le même sens que celui de l'axe, et d'un mouvement de convection lent du haut vers le bas vers le centre. Tous ces mouvements soumettent les particules solides à des contraintes de

cisaillement, de frottement et de compression qui vont réduire leurs tailles jusqu'à l'obtention d'une granulométrie faible et homogène. Cette méthode de broyage met en œuvre des fortes énergies **[84,85]**. Ce qui la rend plus efficace vis à vis des méthodes plus classiques utilisant des grosses billes et des jarres ou des pulvérisâtes traditionnelles. En plus, elle peut aussi dans certains cas permettre de travailler avec des quantités plus conséquentes. Même s'il est bien connu que l'efficacité du broyage dépend de plusieurs paramètres dont le temps de broyage, la vitesse, etc. Il faut aussi garder à l'esprit, que l'usure des billes de broyage peut soulever d'autres problèmes notamment celui de la pollution du mélange.

A la fin du broyage du mélange, la barbotine est récupérée après séparation des billes à l'aide d'un tamis dans un grand plat en porcelaine afin d'éviter la ségrégation par sédimentation lors du séchage. Une fois séchée, la poudre est récupérée et désagglomérée manuellement dans un mortier.

I.7.1.2 Synthèse par voie liquide ou chimique

La synthèse par voie liquide ou chimique est très développée ces dernières années. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- Le mélange du précurseur à décomposer.
- L'élimination du solvant avant ou pendant la calcination.

Parmi les procédés les plus courants citons la synthèse par la coprécipitation, la synthèse hydrothermale et la synthèse sol-gel.

Coprécipitation d'oxalates et d'hydroxydes

Cette technique est la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes **[41]**. Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisation par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre des précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ou de dioxydes **[86-88]**.

I.7.2 Calcination ou chamottage

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau dont

on veut maîtriser la nature chimique, la nature cristalline et la réactivité [89]. En effet ce matériau doit correspondre à l'élément constitutif principal de la céramique finale. La calcination consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase cristalline recherchée ou tout du moins former un mélange de phases différent du mélange initial. Le chamottage joue un double rôle très important. Il sert tout d'abord à décomposer les précurseurs de départ (les alcools, acétates, les hydroxydes...). Sans cette étape préalable les gaz de décomposition seraient libérés pendant le frittage, remettant ainsi en cause la cohésion du produit fritté. Il sert également à démarrer la réaction entre les différents constituants. En effet, cette réaction se produit partiellement ou totalement pendant la calcination ; des agrégats de petites cristallites sont alors formés, ce qui est très favorable pour la seconde étape de la synthèse. De plus, on ne peut souvent maîtriser l'introduction d'ajout que si ceux-ci sont mélangés avec le matériau déjà formé. Les caractéristiques de la poudre obtenue dans cette étape sont décisives du point de vue de l'évolution microstructurale des céramiques frittées. Elle ne sera maîtrisée que si la physico-chimie du chamottage est bien établie.

1.7.3 Mise en forme : liantage et compactage des échantillons

A l'issue du chamottage, les poudres sont désagglomérées manuellement dans le but de détruire les éventuels agglomérats ou agrégats. Un liant peut être ajouté. Le rôle d'un liant est d'améliorer la coulabilité de la poudre lors du pressage, en favorisant l'agglomération des grains et de limiter les problèmes d'adhérence sur les parois du moule en acier. Le choix adéquat du liant a une grande influence sur la résistance à cru.

Harvey [90] a montré qu'il existe une limite supérieure de la concentration en liant, pour une pression donnée, à laquelle on obtient une résistance à cru maximale. De manière générale, il n'est pas conseillé de dépasser 3% massique d'addition de polymère. En effet, une faible quantité sera insuffisante, l'échantillon peut subir des fissures durant le pressage ou pendant le frittage. De même une grande quantité conduit à une structure poreuse. Ces matières organiques sont éliminées par traitement thermique, et si l'on veut éviter l'emprisonnement du gaz lors du frittage, pendant la fermeture des pores, leur concentration ne doit pas être trop grande [91].

I.7.4 Frittage

I.7.4.1 Définition

Le frittage, terme générique englobant tous les processus physiques permettant le passage d'un matériau pulvérulent à un matériau ayant une certaine tenue mécanique, peut dans certains cas, s'établir naturellement, sans l'action d'une contrainte extérieure, simplement par augmentation de la température. Il peut être considéré comme une opération qui consiste à transformer un matériau mis en forme en une céramique (dense ou poreuse) présentant une certaine tenue mécanique. Il s'agit d'une consolidation s'effectuant sans fusion totale (Fig. I.14). La consolidation est souvent accompagnée d'une densification (élimination des pores) et d'un grossissement des grains (diminution du nombre de grains).

Le frittage peut être décrit comme étant la consolidation par action de chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants [92-94]. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité qui se traduit par un retrait volumique et une croissance de la taille des grains (Fig. I.15). Au cours du traitement, si l'agitation thermique est suffisante pour permettre la diffusion de la matière, deux phénomènes coexistent simultanément : le soudage des grains et le grossissement, responsable de la réduction de surface.

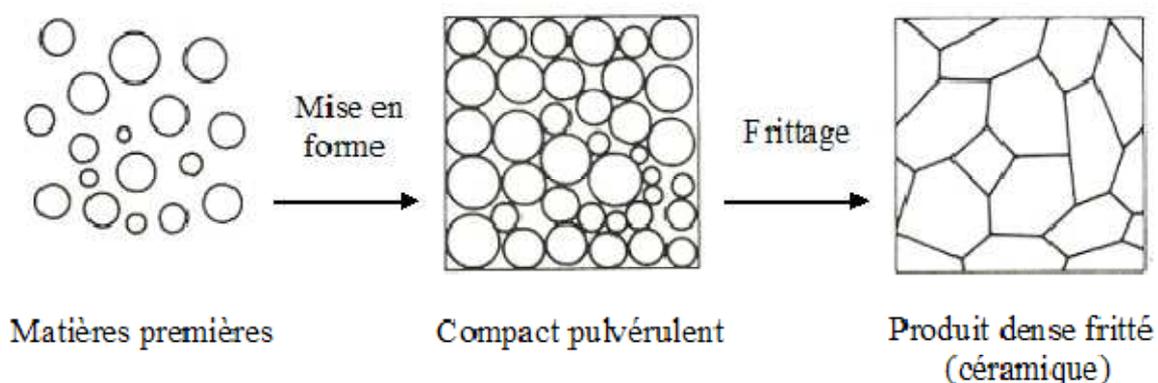


Figure I.14: Schéma illustrant le frittage densifiant [92,93,99]

Le phénomène de frittage induit des modifications physico-chimiques irréversibles du matériau de départ. Dans le cas des céramiques silicatées, les produits obtenus sont constitués des phases inorganiques à liaisons covalentes.

La densification se manifeste par un retrait de frittage et correspond à une réduction de la porosité (Fig. I.15). Ce retrait peut être isotrope ou non.

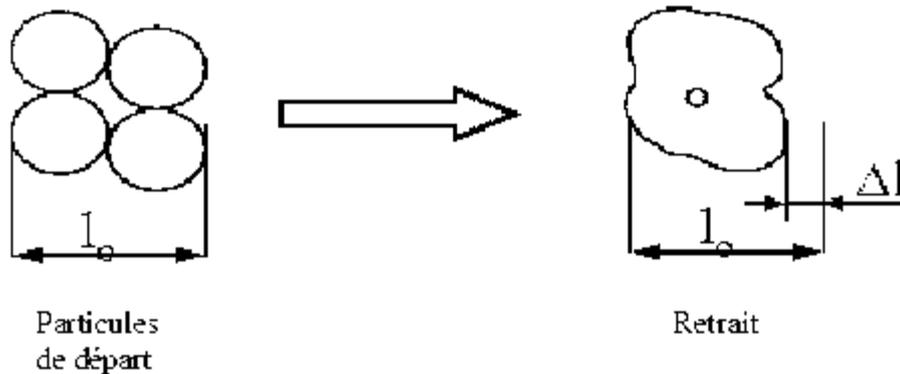


Figure I.15: Frittage associé à une densification du matériau (l_0 =longueur initiale du compact; Δl = retrait absolu dans la direction considérée, après chauffage) [92,93,39]

Les deux types de frittage les plus utilisés sont:

Frittage en phase solide (conventionnel) : lorsqu'il n'y a pas fusion, ce sont alors uniquement les défauts ponctuels qui interviennent.

Frittage en phase liquide : lorsqu'une partie de la matière atteint la fusion, on a alors des phénomènes de viscosité et de mouillabilité qui entrent en jeu.

I.7.4.2 Intérêt technologique du frittage

En même temps qu'il permet la consolidation d'un matériau, le frittage favorise l'organisation de la microstructure (taille, forme et distribution des grains, taux, nature, géométrie et distribution de la porosité...). Les performances du produit fritté étant pour une large part conditionnées par la microstructure, le développement de cette dernière nécessite une attention particulière.

À partir d'un empilement granulaire, obtenu en général par application d'un procédé de mise en forme adéquat, le frittage contribue à l'obtention d'objets présentant des propriétés particulières. Il permet ainsi :

- d'obtenir des matériaux durs mais fragiles, à porosité contrôlée, inertes chimiquement (faible réactivité chimique et bonne résistance à la corrosion) et thermiquement.
- de contrôler les dimensions des pièces produites.

- de maîtriser la densité du matériau et la taille des grains; ces paramètres peuvent être contrôlés à partir de la morphologie des grains de poudre, de la température, de la compacité initiale, de l'utilisation de dopants et/ou de liants...

I.7.4.3 Mise en œuvre des céramiques silicatées

L'étape de mise en forme des pièces crues précède le frittage. Selon les dimensions et la complexité de la pièce à produire, différentes techniques de mise en forme peuvent être utilisées :

Le pressage : il se fait par compaction d'une poudre sous l'effet d'une pression appliquée. Il permet l'élaboration de pièces avec des faibles tolérances dimensionnelles en utilisant des granules sphériques de diamètres $\geq 50 \mu\text{m}$. Le pressage peut être isostatique, semi-isostatique ou uniaxial (pour les formes simples cylindriques).

Le coulage pour les pièces creuses et les formes très complexes.

L'injection pour les pièces de précision et les formes complexes.

L'extrusion pour les profilés creux de forme simple.

Un protocole d'élaboration d'une céramique silicatée est résumé dans la figure I.16

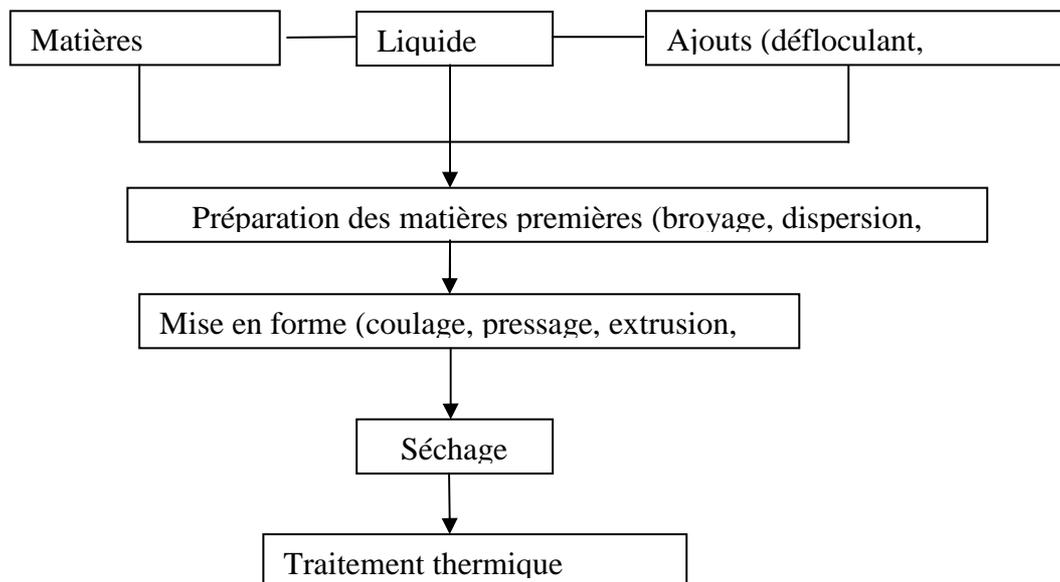


Figure I.16: Principales étapes de l'élaboration d'une céramique silicatée par frittage

I.7.4.4 Différents types de frittage

D'un point de vue technologique, on distingue : le frittage naturel, réalisé sans application d'une contrainte mécanique, et le frittage sous charge, effectué en appliquant une pression extérieure au cours du chauffage. Le frittage naturel présente l'avantage de la simplicité tandis que celui sous charge est particulièrement utilisé pour les matériaux difficiles à densifier ou pour obtenir des céramiques exemptes de porosité.

D'un point de vue physico-chimique, on distingue le frittage en phase solide, le frittage en présence d'une phase liquide et le frittage par flux visqueux.

Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent d'obtenir un échantillon compact possédant une densité relative allant de 40 à 60% de la densité théorique.

Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau. Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau (Fig. I.17).

Stade initial : pour une densité relative inférieure à 65% ($D_r < 65\%$) de la densité théorique, des liaisons (joints de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte).

Stade intermédiaire: pour $65\% < D_r < 92\%$, les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée).

Stade final : pour $92\% < D_r < 100\%$, les pores étant isolés dans la matrice, cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée.

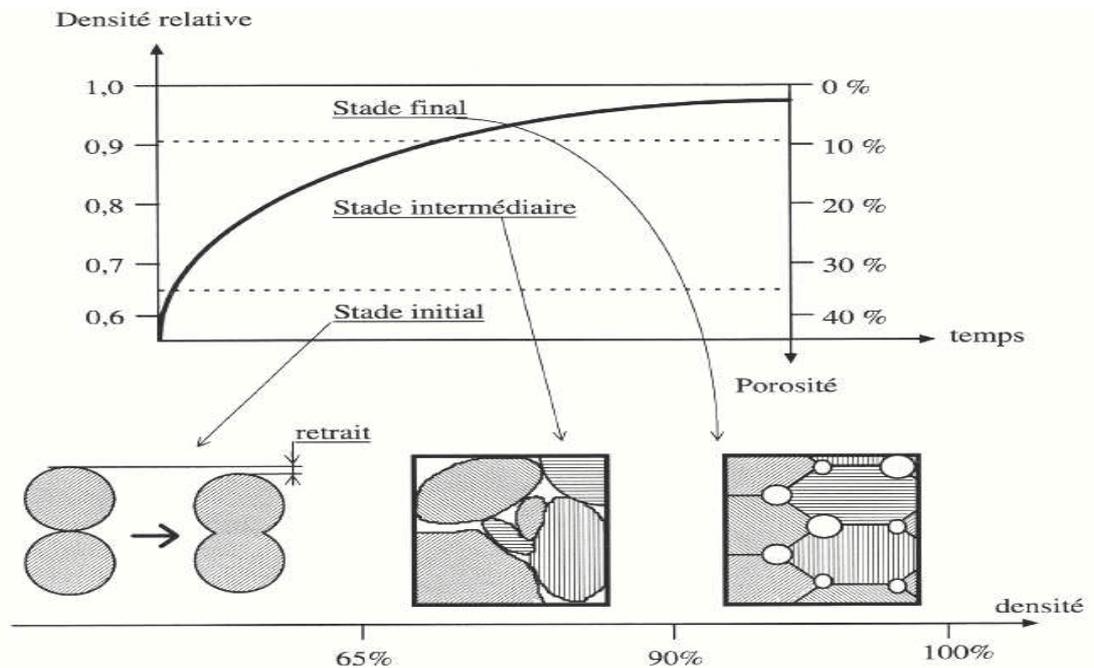


Figure I.17: Les différents stades du frittage [94]

I.7.4.5 Mécanismes de diffusion

Le frittage résulte de la minimisation de l'enthalpie libre ΔG [92, 93,96] de surface d'un solide et fait intervenir plusieurs mécanismes de transfert de la matière.

En effet, si nous considérons deux sphères liées (joint de grains, souvent assimilé à un tore), il existe des gradients de contraintes aux interfaces, qui agissent en faveur du frittage. Il se produit alors un transfert de matière. La diffusion n'aura pas les mêmes conséquences sur l'évolution microstructurale de l'échantillon suivant le chemin privilégié par la matière.

Deux types d'effet peuvent être mis en évidence [94].

la coalescence : à densité constante, due à la diffusion superficielle (diffusion en surface depuis la surface et diffusion en volume depuis la surface) ou à la diffusion en phase gazeuse; la consolidation se fait par formation de joint de grains, sans changement de dimension (le centre des grains reste immobile) sans retrait.

la consolidation : avec retrait, due à la diffusion aux joints de grains ou à la diffusion en volume; la matière vient du centre des joints, imposant peu à peu les centres à se rapprocher: il y a à la fois consolidation et retrait volumique.

Trois sources de matière sont envisageables :

♦ Le volume → ♦ la surface → ♦ les joints de grains

L'évaporation-condensation : à la surface des sphères, il existe un excès de pression, tandis qu'au joint de grain, on a un défaut de pression : il s'établit un transfert d'atomes en phase gazeuse depuis la surface de la sphère vers la surface du joint de grain.

La diffusion surfacique (diffusion en surface depuis la surface) : au voisinage du joint de grain entre les sphères, il existe un excès de lacune. Par contre, loin du joint de grain à la surface des sphères, il ya un défaut de lacune. Ce gradient de lacunes provoque un flux de lacunes et donc un flux de matière. Les atomes excédentaires à la surface des sphères migrent en surface de façon à combler les lacunes du joint de grain. La diffusion de la matière se fait de la surface convexe vers la surface concave, ce qui entraîne une diminution de la surface globale des particules.

La diffusion en volume : ce mécanisme est également basé sur la présence de gradient de lacune entre le voisinage des sphères loin du joint de grain et le joint de grain. La matière diffuse cette fois dans le volume de la sphère, de la surface de la sphère vers le joint de grain.

La diffusion intergranulaire (diffusion au joint de grain depuis le joint de grain) Le centres des particules se rapprochent progressivement. La densification augmente, les grains grossissent et la porosité diminue. Dans les céramiques massives, le retrait peut atteindre jusqu'à 15% et la densification 99%.

Pour optimiser le frittage, il faut donc privilégier les mécanismes de diffusions en volume et aux joints de grains. Cependant, densification et croissance de grains sont deux phénomènes en compétition lors du frittage, le grossissement de grains étant inévitable.

1.7.4.6 Paramètres influençant le frittage

Le frittage, phase de la consolidation des céramiques, est une étape primordiale dans l'élaboration des céramiques. Le frittage est une opération essentielle mais délicate dans l'élaboration des céramiques. Elle dépend essentiellement de la granulométrie des poudres de départ, du profil de température (cinétique et palier) et de l'atmosphère de frittage. Ces paramètres influent directement sur la densité, la taille des grains et l'homogénéité de la composition du matériau [96-99]. Ceci peut sans doute expliquer l'abondance de la littérature sur ce sujet. Beaucoup d'auteurs [98,100-102] ont largement travaillé sur la compréhension des différents mécanismes et paramètres de frittage.

a) Caractéristiques des poudres de départ

La morphologie des poudres joue un rôle particulier. L'utilisation de particules de très petites tailles accélère la cinétique de frittage (la diffusion est plus facile). Par contre, la présence de fines particules favorisent la formation d'agglomérats, qui peuvent être mal dispersée dans le mélange de poudres. L'emploi de poudre de forte granulométrie est déconseillé aussi : en effet l'arrangement des grains sera plus difficile et la porosité sera plus élevée. Donc l'empilement est maximal pour des poudres de granulométrie régulière.

b) Température

Le choix de la température joue un rôle déterminant dans le frittage. La maîtrise de la pente et de la durée du frittage est également essentielle. Les divers mécanismes décrits précédemment sont réalisés à différentes températures. A basse température, l'établissement de contact intergranulaire est prépondérant ; une prolongation abusive de celle-ci favorise les diffusions de surface (il n'y a pas de densification). Cela entraîne des hétérogénéités dans la céramique, ce qui provoque des trous au cours de la densification. De plus, si la durée de frittage (le temps) est exagérée, la croissance des grains devient trop importante, ce qui est défavorable aux propriétés mécaniques et électriques de la céramique.

1.7.4.7 Limitations de croissance des grains

La maîtrise de la microstructure des céramiques et, en particulier, celle d'une microstructure fine et homogène est une préoccupation essentielle des céramistes en raison de l'impact important de cette caractéristique sur la plupart des propriétés. Plusieurs démarches ont été adoptées pour limiter la croissance des grains lors de la densification : le frittage traditionnel, favorise les mécanismes de diffusion en volume et aux joints de grains conduisant à la densification et limite les mécanismes de diffusion en surface favorables à la croissance cristalline. Pour cette raison, la diminution de la température du frittage a été recherchée afin d'aboutir à des microstructures voir même des structures nanométrique. Différentes techniques de frittage sont employées pour densifier les céramiques denses, citons :

a) Technique d'aide au frittage (frittage en phase liquide)

Les additifs, appelés parfois fondants, sont généralement des oxydes. Leur teneur dans

les céramiques peut atteindre plusieurs pourcents en masse. A la température de frittage, leur présence conduit éventuellement à la formation d'une phase liquide qui améliore le transfert de matière et qui permet la densification de la céramique tout en limitant la croissance exagérée des grains.

b) Technique de frittage sous pression (Hot Pressing HP, Hot Isostatic Pressing HIP), utilisée généralement pour limiter la croissance des grains lors de la densification de poudres microniques.

D'autres techniques non conventionnelles comme **La consolidation par explosion** «shock or dynamic consolidation », les techniques plus récentes de **frittage assisté par champ électrique** (Field Assisted Sintering Technology FAST, Spark Plasma Sintering SPS) et également **frittage micro-ondes [103]** qui, par réduction importante du temps de frittage (quelques secondes ou quelques minutes), permettent de limiter voire d'éviter le phénomène de croissance de grains.

c) Le micro onde laser hybride « micro-wave laser hybride » a été utilisé pour le frittage de particules nanométriques de zircone de 23 nm jusqu'à une densité finale proche de la densité théorique pendant 3 mn à 1700°C **[103]**. Le frittage de la même poudre par frittage micro-onde seul nécessite un temps plus long de 20 à 30 mn aux températures de 1500 et 1400°C respectivement. Néanmoins, la taille des grains obtenus par ces frittages micro-onde augmente jusqu'à une taille submicronique **[104]**.

D'autre part, la technique de **frittage en deux étapes** a été appliquée suite aux travaux de Chen et Wang **[105]** sur le frittage de poudres nanométriques d' Y_2O_3 . Les compacts sont dans ce cas traités initialement à une température élevée (1250 ou 1310°C) pendant un temps très court puis refroidis rapidement à une température plus basse (1150°C) et maintenus jusqu'à densification complète du compact, ce palier pouvant atteindre 20 heures. Aucune croissance cristalline n'a lieu lors du second palier alors que la densification se poursuit.

Ajoutons à ces différentes techniques les travaux récents de Bernard Granger & al. sur les poudres nanométriques de l'alumine **[106]**. Dans leur étude, ils ont montré qu'il existe une relation densité relative-taille des grains, indépendante du chemin de frittage suivi.

I.8 Techniques caractéristiques de caractérisation, analyses & appareillages

Dans ce chapitre nous présentons également les différentes techniques de caractérisation des échantillons au cours du processus d'élaboration.

I.8.1 Analyses thermiques

Généralement, l'analyse thermique est définie comme «la mesure de la variation de certains paramètres et de certaines propriétés physiques en fonction de la température» ; les méthodes que nous avons utilisées pour la caractérisation de nos matériaux sont :

- L'analyse thermique différentielle « ATD »
- L'analyse dilatométrique « TMA ».

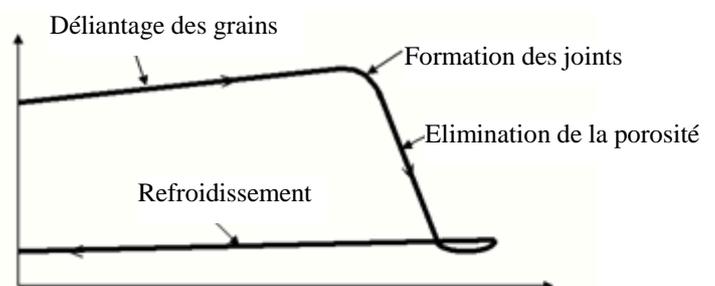
I.8.1.1 Analyse thermique différentielle « ATD »

L'ATD consiste en la mesure de la différence de température entre l'échantillon à analyser et un échantillon de référence en fonction du temps. Tout phénomène thermique au sein de l'échantillon fait naître une différence de température avec le creuset de référence qui lui ne subit pas de transformation. Le maximum d'écart en température est atteint en fin de réaction et s'annule plus ou moins lentement jusqu'à ce que l'équilibre de la température soit de nouveau atteint. L'ATD est sensible à la décomposition des hydrates, une perte d'eau accidentelle, les décarbonations, le départ d'eau de constitution des minéraux argileux et les transformations allotropiques.

I.8.1.2 Analyse dilatométrique « TMA »



(a)



(b)

Figure I.18: (a) Dilatomètre (b) Courbe de dilatométrie type d'un compact de poudre

Les analyses dilatométriques permettent principalement de suivre, au cours d'un cycle thermique, les transformations physico-chimiques du matériau (Fig. I.18).

I.8.2 Analyse radiocristallographie (Fig. I.19)

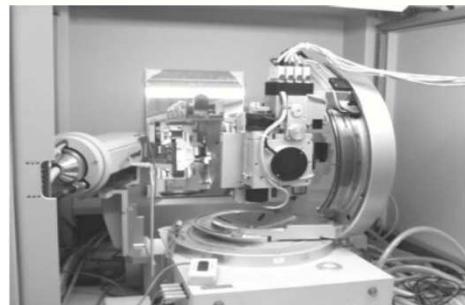
Les rayons X sont émis en bombardant une anode de cuivre par des électrons sous une tension d'accélération de 40 kV. Le dépouillement des diffractogrammes obtenus permet donc d'identifier le matériau et sa structure cristalline, d'apprécier sa pureté en identifiant d'éventuelles phases secondaires, et de déterminer les paramètres de maille.

Lorsqu'un matériau polycristallin est soumis à un rayonnement monochromatique X, ce rayonnement est diffracté par les plans réticulaires du matériau. Chaque famille de plans donne lieu à un pic de diffraction pour un angle entre les rayons X incidents et les rayons diffractés, relié à la distance inter-réticulaire par la formule de Bragg :

$$n = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{I.34})$$



(a)



(b)

Figure I.19 : (a) Diffractomètre (b) tube RX et goniomètre

L'intensité du pic de diffraction dépend de la multiplicité du plan qui diffracte, des atomes contenus dans ce plan par leurs positions et leurs facteurs de diffusion respectifs. Un diagramme présentant les intensités diffractées en fonction de l'angle est donc caractéristique du matériau et sa structure cristalline.

I.8.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Il est utilisé pour grouper des informations sur la surface des matériaux en agrandissant l'image à l'échelle microscopique de la surface du matériau à analyser.

En MEB, un faisceau d'électrons est produit, accélérés et focalisés pour attaquer la surface du matériau à analyser. Lorsque le faisceau attaque l'échantillon, les électrons se divisent en quatre groupes: les électrons arrêtés qui s'arrêtent sur des spécimens remarquables en l'excitant par donation de leur énergie aux électrons du matériel; les électrons absorbés qui absorbent les électrons du matériau les éjectent sur celui-ci; les électrons déviés et réfléchis. Tous ces électrons sont détectés par des détecteurs différents et en conséquence une image est produite représentant les détails de forme de la surface et de la rugosité du matériau à une échelle micro- métrique [107].

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'analyse qui permet d'observer la micrographie des échantillons à l'état de poudre ou à l'état massif. Son principe est basé sur les interactions électrons-matière. Les échantillons sont placés dans la chambre sous vide secondaire. Le faisceau électronique incident est accéléré par une tension pouvant aller de 3 à 30 kV entre le filament de tungstène et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de lentilles électromagnétiques. La surface de l'échantillon est le siège de divers phénomènes tels que l'émission d'électrons secondaires, rétrodiffusés et de photons X, (Fig. I.20).

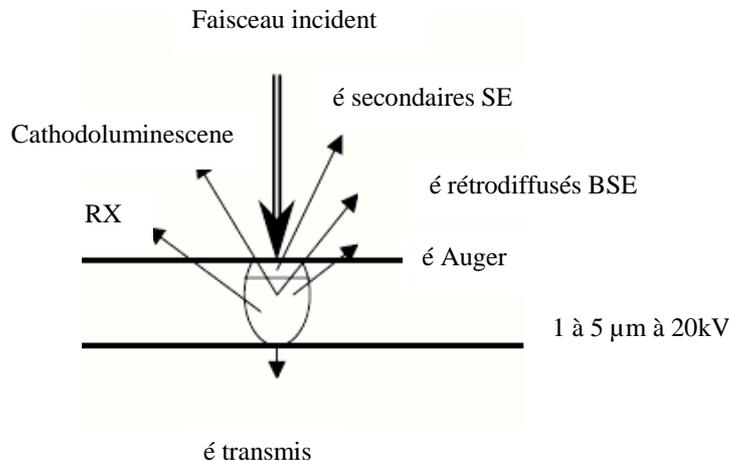


Figure I.20: Schéma de pénétration du faisceau d'électron dans un matériau en MEB et les signaux émis

Chacun de ces effets permet, par l'utilisation d'un détecteur adapté, de reconstituer une image de la surface. Les électrons secondaires (SE) de faible énergie, issus de chocs inélastiques entre le faisceau incident et la matière, sont déviés sur un détecteur spécifique. Ces électrons arrachés aux atomes par le faisceau sont de faible énergie (< 50 eV). Ils ont donc un libre parcours moyen dans la matière très faible (10 nm). Les

images présentent une bonne résolution et permettent d'appréhender le contraste topographique de l'échantillon dans une large gamme de grossissement.

Les électrons du faisceau primaire qui subissent des chocs quasi-élastiques sont rétrodiffusés (BSE) dans la direction inverse à l'émission et sont détectés par un autre dispositif placé au-dessus de l'échantillon. Les électrons proviennent d'un volume plus important autour du point d'impact (taille caractéristique 100 nm) du fait de leur plus grande énergie. Les électrons rétrodiffusés de forte énergie offrent des images ayant une faible profondeur de champ mais un contraste de phase important, si bien que les zones de l'image comportant les éléments chimiques les plus lourds apparaissent plus claires **[108]**. On parle donc de contraste chimique ou de numéro atomique.

1.8.4 La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman, du nom du physicien indien qui publia les premières expériences sur l'analyse de liquides dans les années 30– l'application aux solides fut faite quasi simultanément par Y. Rocard – repose sur le phénomène d'absorption de la lumière par la matière et sa modulation par les vibrations des atomes (et donc de leur nuage électronique). L'amplitude et la fréquence des vibrations dépendent des masses respectives de chaque atome, de la nature des liaisons chimiques inter-atomiques, de la température... La mesure du spectre Raman selon différentes conditions optiques (géométrie, polarisation de la lumière d'excitation) permet de déterminer la structure cristalline car les symétries cristallines imposent un nombre fini, et calculable, de modes de vibration. Un spectre Raman se présente comme une succession de bandes – ou modes – d'intensité et largeur variables, véritable empreinte digitale du matériau analysé. Usuellement, l'unité de mesure n'est pas la fréquence f (de l'ordre des téraHertz, 10^{12} Hz) mais le nombre d'onde $\nu = 1/\lambda$ (en cm^{-1}). Les mouvements les plus énergétiques correspondent aux vibrations des atomes le long de la liaison chimique appelée mode d'élongation (stretching) ou de respiration, et ils sont observés à haute valeur du nombre d'onde. Cette valeur est fonction de la masse respective des atomes en jeu, la fréquence augmentant quand la masse en mouvement diminue. Ainsi, le nombre d'onde du mode d'élongation d'une liaison Si-O sera observé vers $900\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, et celui d'une liaison O-H pourra aller de 800 à $3\,700\text{ cm}^{-1}$, selon la force de cette liaison.

Les spectroscopies vibrationnelles utilisant différentes sources de « lumière » (infrarouge, visible (effet Raman), neutrons, électrons) ont des avantages et contraintes différentes. L'interaction se faisant avec les dipôles électriques, les spectres IR sont larges, les phases

minoritaires peu observables, mais les spectres IR sont faciles à obtenir ; par contre, les possibilités d'optique IR étant réduites, l'analyse ne peut être locale, la zone analysée par un « microscope IR » est de l'ordre de la centaine de microns alors qu'un microscope Raman a une résolution de l'ordre du micron.

La spectroscopie Raman est une technique non destructive. Elle ne nécessite que de très petites quantités d'échantillon dans le cas de la spectroscopie micro-Raman (quelques μm^3) et aucune préparation particulière n'est nécessaire. Le spectre est caractéristique de l'échantillon et peut être obtenu à partir de n'importe quel état de la matière : gazeux, liquide ou solide (amorphe ou cristallin).

I.8.5 Spectroscopie Infra rouge

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une technique d'analyse de matériaux en donnant des informations sur leur structure. Elle peut également être utilisée pour des mesures quantitatives et l'identification des composés. Généralement, elle est utilisée pour identifier les composés organiques, mais dans certains cas, des composés inorganiques peuvent également être identifiés. Dans cette technique, l'échantillon soumis à l'essai, est exposée à un rayonnement infrarouge (Fig. I.21). L'échantillon absorbe les fréquences qui correspondent aux fréquences de vibration de ses atomes. Le spectre infrarouge obtenu est alors comparé aux courbes standards stockées dans des bibliothèques informatisées de référence pour identifier le matériel. Le rayonnement infrarouge s'étend sur une portion du spectre électromagnétique dont le nombre d'ondes est entre 13000 à 10 cm^{-1} , ou des longueurs d'onde de $0,78$ à $1000\ \mu\text{m}$. Le mécanisme d'un spectromètre IRTF typique est représenté à la Fig. I.21 [107].

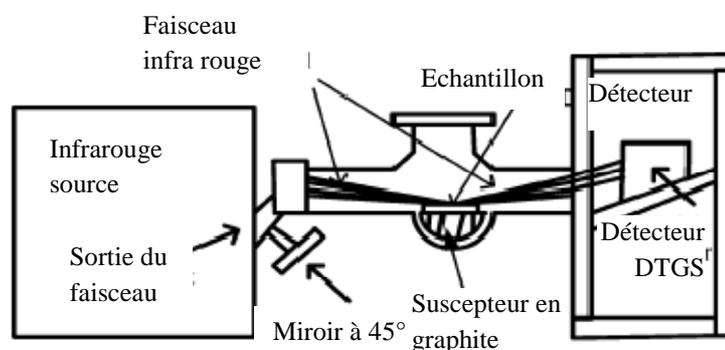


Figure I.21: Mécanisme typique de la spectrométrie de l'IRTF

CHAPTER 2

II.1 Introduction

La détermination de la nature et de la cristallinité des phases qui composent les porcelaines et la connaissance de la répartition des impuretés présentes en leur sein constituent un préalable à l'interprétation du comportement de ces produits pendant un traitement thermique.

Les caractéristiques chimiques et cristallographiques des phases présentes dans les porcelaines, vont être définies à partir des résultats obtenus en utilisant les différentes techniques de caractérisation.

II.2 Matériaux support de l'étude

II.2.1 Kaolin de Djebel Debagh (DD3)

II.2.1.1 Définition

Les kaolins utilisés comme matériaux de référence (DD3) nous parviennent du gisement de Djebel Debagh qui se trouve à 35 Km au nord-ouest de la ville de Guelma, l'altitude au dessus de la mer varie de 700 à 1060 m, avec une réserve estimée à six millions de tonnes. Le kaolin DD de Djebel Debagh est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle. La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extraction. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métallique inférieurs à 1% en poids et parfois des concentrations inférieurs à 0.5% en poids (kaolin DD 1^{ère} nuance), ce type de kaolin a une apparence très blanche. Les tailles des grains sont inférieures à 2 μm [18]. Il est considéré comme un produit de bonne qualité. D'autres filons, par contre, donnent des kaolins de puretés inégales, avec des concentrations d'impuretés de 2 à 5% selon la catégorie [18]. La catégorie qui peut renfermer jusqu'à 5% d'impuretés, perd totalement l'aspect d'un kaolin, elle est d'apparence noirâtre.

II.2.1.2 Composition chimique de kaolin DD3

Les principaux constituants du kaolin utilisé sont montrés dans le tableau II.1.

Tableau II.1: Composition chimique du kaolin DD3 (% en poids)

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	MnO	P.F
I.C.P	44.90	36.49	0.40	0.41	0.07	0.44	0.42	0.87	16.00

Ce kaolin est défini par sa couleur grise due à la présence du MnO avec 0.87%, sa densité apparente est estimée à 2.53 g/cm³. Le kaolin contient des quantités de SiO₂ et Al₂O₃ relativement importantes, notons que le rapport massique SiO₂/Al₂O₃= 1.23, ce qui coïncide pratiquement avec la composition théorique de l'halloysite [109].

II.2.2 Kaolin de Tamazert (KT)

II.2.2.1 Définition

Ce type de kaolin est extrait d'un gisement situé à El-Milia dans la wilaya de Jijel (Algérie), le gisement de kaolin de Tamazert, découvert en 1925, est exploité depuis 1932. La taille du gisement est considérable, mais la roche brute est si pauvre en kaolinite que certains n'hésitent pas à l'appeler sable de Tamazert, précisément à cause de la concentration très élevés en quartz (Tableau II.2).

Tableau II.2: Composition chimique du kaolin de Tamazert brut (% en poids) [18] [1].

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P. F
I.C.P	71.51	18.48	0.58	0.15	0.22	0.26	3.15	0.10	5.55

La roche primaire, du feldspath orthose, s'est décomposée en donnant différents minéraux, principalement de la silice libre, du mica, de la kaolinite et des impuretés d'oxydes métalliques, avec une proportion appréciable d'oxyde de fer, ce qui contrarie, son utilisation par l'industrie locale. La qualité de ce kaolin, à l'état brut, est donc très médiocre.

Le kaolin (T) brut ne peut être analysé en l'état car les diffractogrammes des RX comportent alors l'ensemble des raies des différentes phases présentes, ce qui entraîne des chevauchements et des interférences entre les différentes raies. Il est possible d'utiliser des méthodes simples de traitement du minerai brut, qui fournissent des phases plus enrichies en minéraux principaux et des spectres de diffraction des RX plus exploitables.

Les méthodes utilisées consistent en un tamisage mécanique et une lévigation. Ces méthodes ayant une efficacité limitée, nous aboutissons non pas à une séparation complète des phases mais plutôt, à un enrichissement, qui est une étape intermédiaire.

II.2.2.2 Composition chimique et minéralogique de kaolin KT2

La composition chimique du kaolin enrichi (KT2) donné par le centre de recherche pétrographique et géochimique dans le service d'analyse des roches et des minéraux, est portée sur le tableau II.3.

Tableau II.3: Composition chimique de kaolin enrichis (KT2) (% en poids) [18]

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	FeO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	CaO	MgO	P.F
I.C.P	48.85	33.07	2.53	2.92	0.07	0.28	0.06	0.38	11.84

I.C.P : induction de couplage par plasma.

P.F : perte au feu à 1000°C.

Les résultats d'analyse minéralogique du même kaolin (KT2) ont présentés sur le tableau II.4.

Tableau II.4: Analyse minéralogique du kaolin enrichis (KT2) [18].

kaolinite	illite	quartz	goethite	autres
61.43	25.07	11.10	2.23	0.17

II.2.3 Feldspath

II.2.3.1 Définition

Le feldspath potassique est un minéral couramment utilisé dans les porcelaines standards. Les ressources de haute qualité des feldspaths ont récemment commencé à s'épuiser. Le feldspath est le groupe minéral le plus abondant dans le monde, formant environ 60% de la croûte terrestre, et se trouve dans les dépôts métamorphiques et sédimentaires dans la plupart des pays. Ils sont utilisés dans la production du verre, la céramique et l'industrie du papier [110]. Le feldspath est extrait du gisement d'Ain Barbar (Guelma) fourni à l'état finement broyé.

II.2.3.2 Composition chimique du feldspath

La composition chimique du feldspath, déterminée par fluorescence X, et quantifiée sous forme d'oxydes, est reportée dans le tableau II.5.

Tableau II.5: Analyse chimique du Feldspath (% en poids)

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	Na ₂ O	TiO ₂	MgO	P.F
I.C.P	73.41	13.93	0.64	10.42	0.22	0.82	0.05	0.01	0.50

II.2.4 Quartz

II.2.4.1 Définition

La silice est souvent associée au feldspath sous forme de quartz dans les dépôts pegmatiques et sous forme de sable de silice dans les dépôts feldspathiques. Ils sont généralement séparés par des méthodes à voie humide, et des méthodes par flottation et séparation magnétique sont utilisés pour éliminer les minéraux en surplus des feldspaths [110]. Le quartz utilisé est le sable d'El oued.

II.2.4.2 Composition chimique du quartz

La composition chimique du quartz, déterminée par fluorescence X, et quantifiée sous forme d'oxydes, est reportée dans le tableau II.6.

Tableau II.6: Analyse chimique du quartz (% en poids)

Eléments	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	MgO	TiO ₂	P.F
I.C.P	86.68	0.91	0.78	4.57	6.43	0.09	0.26	0.12	0.16

II.2.5 Alumine

L'oxyde d'aluminium (Al₂O₃, l'alumine) est le plus largement utilisé dans les produits chimiques inorganiques de la céramique. La résistance électrique de l'alumine est élevée, de sorte qu'il peut être utilisé pur ou en tant que composant dans les isolants électriques.

La densité de α -Al₂O₃ à 25°C est 3.96 g/cm³.

II-2-6 Oxyde d'aluminium hydraté

L'oxyde d'aluminium hydraté est un minéral d'aluminium hydraté contenant comme impuretés l'oxyde de fer (Fe₂O₃), la silice (SiO₂) et le de dioxyde de titane (TiO₂).

II.2.7 Talc

Le talc est un minéral de silicate de magnésium hydraté avec la formule chimique $3\text{MgO}_4\text{SiO}_2\text{H}_2\text{O}$. L'utilisation du talc dans la production de la céramique n'est pas nouvelle. Cette précieuse matière première est utilisée pour la production de différents corps en céramique ainsi que dans le papier, les cosmétiques, les produits médicaux, etc. Le talc est utilisé dans des proportions variant de 20 à 90% en masse.

II.3 Les méthodes d'analyse

II.3.1 Diffractométrie des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX est effectuée à l'aide d'un diffractomètre muni d'une anticathode de Cu ($\lambda=1,542\text{\AA}$) avec un filtre de nickel, une fente de divergence de 1° et une fente de réception de 0,1 mm. Les rayons X diffractés par l'échantillon sont détectés par un compteur proportionnel à gaz (Xe) et les impulsions électriques délivrées par le compteur sont traitées et comptées par une chaîne électrique de comptage. Pour l'indexation des spectres de diffraction des RX, on utilise des méthodes conventionnelles de recherche des distances inter-réticulaires des plans (d_{hkl}) diffractant correspondants à chaque raie de diffraction. Les angles de diffraction des différents plans réticulaires de chaque phase sont comparés avec les fichiers A.S.T.M.

II.3.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

L'ATD a été effectué simultanément entre 20 et 1200°C sous balayage d'air. Le matériau de référence était l'alumine préalablement calcinée à 1500°C . L'échantillon et la référence étaient placés dans deux creusets identiques en Pt. La chaleur spécifique est une propriété thermique dépendante de la masse d'un matériau. Celle des poudres utilisées pouvant fluctuer avec la température (des variations importantes pouvant être observées pour les températures les plus élevées). La vitesse de chauffe était de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

II.3.3 Microscopie électronique

L'intensité du signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au

point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée. La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé.

II.3.4 Spectrométrie Infrarouge (IR)

Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr avec un rapport massique de 1% environ.

II.3.5 Spectrométrie Raman

Les spectres Raman ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre sur une gamme de 200 à 1400 cm^{-1} sans préparation des échantillons et sans contact.

II.3.6 Analyse dilatométrique

Le retrait linéaire de chaque matériau a été suivi à l'aide d'un dilatomètre. Les échantillons utilisés sont des pastilles de dimensions (une longueur de 8.13 mm et de 13 mm de diamètre). Les mesures ont été réalisées pendant des chauffages à $5^\circ\text{C}/\text{min}$ sous air statique.

II.3.7 Densité volumique

Pour l'étude de la variation de la densité en fonction de la température et la composition, le procédé des différentes étapes suivies pour l'élaboration consiste à :

Mélange des mixtures : les mixtures choisies sont (Tableau II.7) :

- **37% kaolin, 35% feldspath et 28% quartz** : sans additions et avec des faibles additions à savoir TiO_2 sous ces deux transformations allotropiques : le rutil et l'anatase d'une part et d'autre part l'alumine, avec des teneurs de 2% & 8%.
- **La composition feldspathique standard**: Elle contient une fourchette de 45-50% kaolin, 20-25% quartz, 25-30% feldspath.
- **La composition quartzitique standard** : Elle contient une fourchette de 45-50% kaolin, 27-31% quartz, 17-22% feldspath.

- **La composition aluminique** : Elle contient une fourchette de 45-50% kaolin, 27-31% alumine, 17-22% feldspath.
- **La composition stéatite** : Elle contient une fourchette de 45-50% stéatite, 20-25% quartz, 25-30% feldspath.
- **La composition stéatite & feldspathique standard** : Elle contient un mélange de 45-50% stéatite & kaolin, 20-25% quartz, 25-30% feldspath.

Vingt un (21) formulations de la porcelaine ont été préparées à partir de matières premières provenant de gisements locaux.

Le mélange de chaque mixture est effectué dans un milieu humide (avec de l'eau) dans un broyeur à bille pendant 8h, pour une bonne homogénéisation.

Mise en forme : les poudres des compositions sont préalablement mises en forme par un pressage uniaxial dans un moule cylindrique en acier avec une charge égale à 1 T. les poudres sont fortement comprimées sous cette charge, ceci dans le but d'activer le phénomène de densification par l'augmentation de la valeur des surfaces de contact entre les grains. Les pastilles obtenues ont des épaisseurs ne dépassant pas 10 mm et de diamètre de 13 mm.

Traitement thermique : Pour la composition 37% kaolin, 35% feldspath et 28% quartz sans additions, les pastilles en crus sont mises dans des fours électriques et traitées thermiquement à différentes températures [1125°C-1250°C] avec des vitesses de montées de 5°C/min et un temps de maintien de 2h. Une partie des échantillons a été calciné à 1000°C pendant 4h, puis nous avons préparé les échantillons comme précédemment.

Pour les autres compositions, les échantillons sont traités thermiquement à 1100°C, la vitesse de chauffe est 5°C/min et le temps de maintien 2h.

Le refroidissement se fait sous l'inertie du four.

Par définition, la masse volumique d'un compact correspond au rapport entre sa masse et son volume (squelette et pores ouverts et fermés).

Tableau II.7 : Compositions des différentes formulations (% en poids)

	Kaolin DD3	Kaolin KT2	Feldspath	Quartz	Alumine	Al(OH) ₃	Talc	TiO ₂ (Anatase & Rutile)
1	45.00%	-	30.00%	25.00%	-	-	-	-
2	47.00%	-	22.00%	31.00%	-	-	-	-
3	47.00%	-	22.00%	-	31.00%	-	-	-
4	-	-	30.00%	25.00%	-	-	45.00% (100%)	-
5	45.00% (50%)	-	30.00%	25.00%	-	-	45.00% (50.00%)	-
6	45.00% (90.00%)	10.00%	28.00%	27.00%	-	-	-	-
7	49.00%	-	21.00%	-	-	30.00%	-	-
8	47.50%	-	28.50%	24.00%	-	-	-	-
9	45.00%	-	28.00%	27.00%	-	-	-	-
10	49.00%	-	21.00%	-	30.00%	-	-	-
11	49.00%	-	21.00%	30.00%	-	-	-	-
12	-	45.00% (100%)	28.00%	27.00%	-	-	-	-
13	-	45.00% (45.00%)	28.00%	27.00%	-	-	-	-
14	-	45.00% (20.00%)	28.00%	27.00%	-	-	-	-
15	-	45.00% (15.00%)	28.00%	27.00%	-	-	-	-
16	50.00%	-	25.00%	25.00%	-	-	-	-
17	37.00%	-	35.00%	28.00%	-	-	-	-
18	37.00%	-	35.00%	28.00%	2.00%	-	-	-
19	37.00%	-	35.00%	28.00%	8.00 %	-	-	-
20	37.00%	-	35.00%	28.00%	-	-	-	2.00%
21	37.00%	-	35.00%	28.00%	-	-	-	8.00%

II.3.8 Mesures mécaniques

La résistance à la traction (respectivement à la flexion) que peut développer les échantillons sous l'effet d'une charge appliquée a été déterminée. Les résultats de cette étude sont présentés sur un graphe.

II.3.9 Microdureté

La mesure de la micro dureté Vickers s'effectue avec une pointe en diamant de forme pyramidale normalisée de base carré et d'angle au sommet entre faces égal à 136°. Il en résulte une empreinte de forme carrée correspondant à la pénétration de l'indenter dans le matériau. Le calcul de la dureté Vickers, exprimée en unité H_v équivalente à une pression, s'effectue de la manière suivante :

$$H_v(\text{ en GPa}) = \frac{1.8544P}{d^2} \quad (\text{II. 1})$$

Où P : la masse appliquée en kg

d : la longueur de la diagonale en mm

Dans le cas où les deux diagonales d_1 et d_2 ne sont pas égales, la valeur de d utilisée est leur moyenne arithmétique jusqu'à une différence maximale de 30% entre les valeurs des deux diagonales.

II.3.10 Mesures diélectriques

Pour les mesures diélectriques, les échantillons ont été polis à l'aide du papier abrasif sur les deux faces parallèles. Ces deux faces ont été enduites à l'aide de la laque d'argent pour constituer les deux armatures d'un condensateur plan. Les échantillons ainsi obtenus ont été, ensuite, traité dans un four à 200°C pendant 20 minutes afin d'obtenir un contact ohmique entre le métal et la céramique.

Les mesures diélectriques ont été réalisées à l'aide d'un RLCmètre relié à un four programmable qui lors du chauffage affichera les valeurs de la capacité (C) des frittés.

La permittivité relative a été calculée à l'aide de la relation suivante:

$$\epsilon' = \frac{C}{C_0} = \frac{C l}{\epsilon_0 A} \quad (\text{II. 2})$$

Où C : est la capacité mesurée par le RLC mètre

ϵ_0 : la permittivité du vide = 8.85×10^{-12} (F/ m)

l : distance entre les deux électrodes (m)

A : la surface des électrodes (m^2)

Les valeurs de la perte diélectrique sont données directement par le RLC mètre.

II.3.11 Mesures rhéologiques

La coulabilité est la propriété d'une porcelaine à être coulée dans un moule : sa dispersion dans l'eau forme une barbotine qui doit être coulée dans un moule en plâtre qui absorbera l'eau par effet de succion. Après un certain temps, la pâte dans le moule se raffermi et se détache tout en gardant la forme de celui-ci. Parfois le mélange d'eau et de la porcelaine forme des flocons. Pour éviter ce phénomène, on ajoute un défloculant, tel que le NaCl. Dans une barbotine composée de 60% (en masse) de la porcelaine et 40% d'eau, on ajoute progressivement des quantités croissantes du défloculant; à chaque dosage on laisse agiter pendant 15 minutes, puis, on mesure la viscosité de la barbotine. L'attaque doit être arrêtée quand la viscosité est stable et minimale. Les résultats de cette étude sont présentés sur un graphe.

II.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de présenter l'origine des matériaux utilisés comme supports aux travaux réalisés pendant cette thèse. Les différentes techniques de préparation d'échantillons et de caractérisation chimique, structurale, microstructurale, thermique et mécanique ont été également décrites.

CHAPTER 5

PARTIE II

III.1.1 Introduction

Les matières premières à l'origine de l'élaboration des porcelaines sont très fréquentes dans la nature, ce qui explique en partie l'importance de leurs utilisations : parmi ces matières, on trouve les kaolins, les quartzites (source de silice) et les feldspaths. Les matières premières sont rarement pures et à côté des phases principales, par exemple la kaolinite dans les argiles et les kaolins, se trouve d'autres composés dans des pourcentages qui peuvent être élevés, par exemple le quartz et les micas dans les kaolins et les argiles [5].

III.1.2 Densité

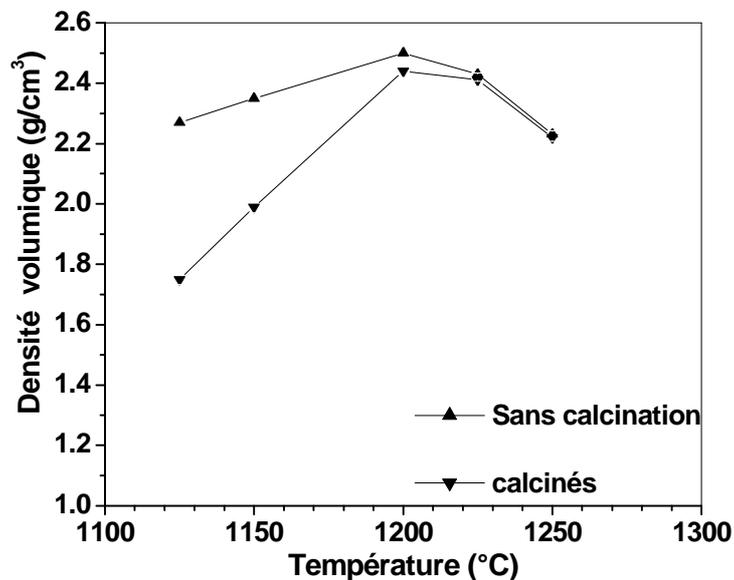


Figure III.1.1: Variation de la densité volumique des échantillons calcinés & sans calcination en fonction de la température

Les différents rôles structurels des composants atomiques ou moléculaires peuvent être fortement influencés par la concentration de chaque composant d'une part et d'autre part par la température. Les relations densité-température-composition sont présentées et expliquées en relation avec les variables et leur dépendance [11]. Dans cette partie, on étudie la variation des paramètres caractérisant le frittage en fonction de la température.

3

La figure III.1.1 montre la variation de la densité volumique des échantillons calcinés et sans calcination en fonction de la température. On remarque que la densité augmente de la valeur 2.27 à 2.50 g/cm³ entre les températures 1125 et 1200°C soit une augmentation de 10.13%, cela est dû à l'élimination de la porosité ouverte au fur et à mesure du chauffage. A 1150°C notre porcelaine a la densité comparable à la valeur de 2.375 g/cm³ densité des silicates d'aluminium fritté à 1350°C [112]. Les résultats obtenus sont en accord avec les conclusions de Correia et al. [113] qui, basée sur une modélisation statistique, a suggéré que pour des teneurs relativement égales du feldspath et kaolin le produit fritté a la masse volumique la plus élevée.

Au delà de 1200°C la densité diminue atteignant 2.23 g/cm³. Au cours du frittage jusqu'à 1200°C, les échantillons présentent une cristallisation et une densification. La densification est due à la formation du flux visqueux à partir du feldspath. 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 la seconde la production de la mullite primaire. L'intervention concomitante de la densification et de la cristallisation affecte sérieusement le mécanisme de frittage.

D'après la figure III.1.1, il est évident que la densité n'est pas influencée par la calcination.

III.1.3 Retrait

La figure III.1.2 montre la variation du retrait des échantillons calcinés et sans calcination en fonction de la température. Le retrait représente un comportement similaire à la densité. La courbe illustre la variation du retrait en fonction de la température, à partir de 1125°C et jusqu'à la température de frittage de 1200°C, les échantillons se densifient d'une façon assez appréciable, on note un retrait de 11.38%. La diminution du volume du matériel est généralement due à la disparition progressive de la porosité. L'évolution du volume apparent dépend de la dilatométrie qui met en évidence une diminution du volume qui à son tour entraîne une compaction du matériau par disparition des vides inter-granulaires.

Dans le palier de température 1200 – 1225°C, on enregistre une stabilité du retrait puis une diminution d'une manière drastique au-delà de 1225°C. Cette diminution est peut être due au dégagement de quelques gaz renfermé à l'intérieur du matériau densifié de façon précoce. En plus, à partir de cette température, le frittage des échantillons se fait par voie liquide. Le

3

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 arriver qu'une nouvelle phase se constitue ayant une structure beaucoup plus volumineuse.

On remarque que le taux du retrait pour les échantillons sans calcination est supérieur à celui des échantillons calcinés. Nous pouvons avancer que la phase liquide apparaissait à plus basse température pour les échantillons sans calcination par rapport aux échantillons calcinés. De là il est évident que le frittage dépend de la température d'apparition de la phase liquide, de la quantité mise en jeu lors du frittage et de sa viscosité. On peut en déduire qu'il y a deux mécanismes 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.

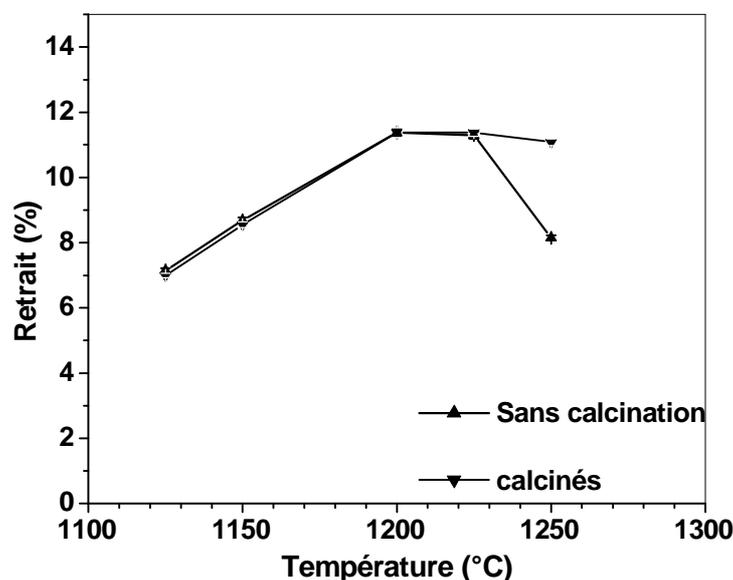


Figure III.1.2: Variation du retrait des échantillons calcinés & sans calcination en fonction de la température

III.1.4 Propriétés mécaniques

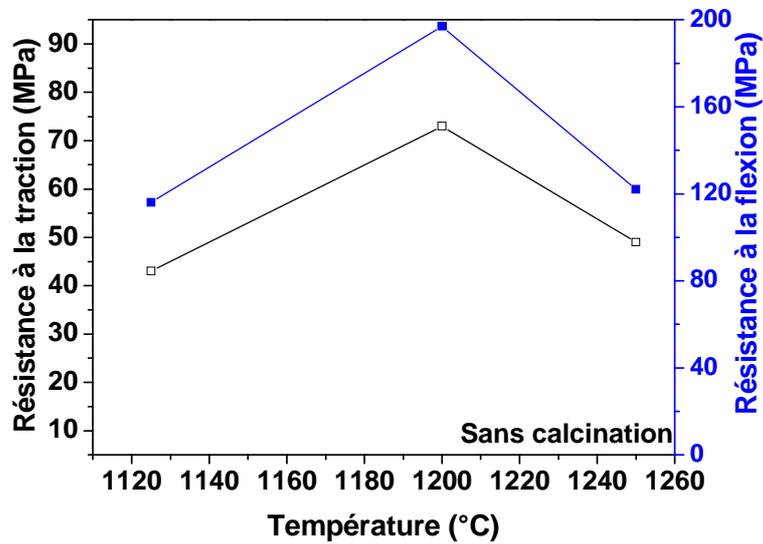


Figure III.1.3: Evolution de la résistance à la traction & flexion des échantillons sans calcination en fonction de la température

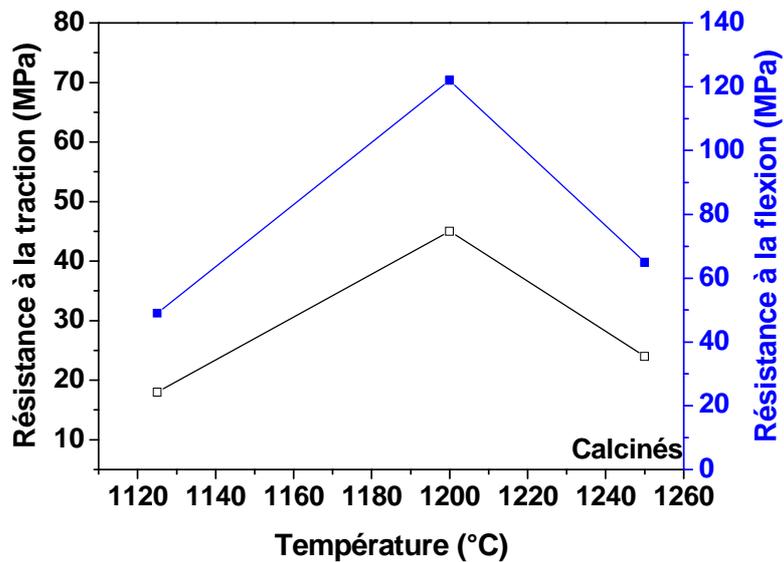


Figure III.1.4: Variation de la résistance à la traction & flexion des échantillons calcinés en fonction de la température

3

Les propriétés mécaniques d'une céramique sont donc sous la dépendance des défauts qu'elle contient, notamment en surface. Elles sont très variables en fonction des conditions de mise en œuvre. Parmi les facteurs influençant la résistance mécanique citons:

- Le taux de la porosité (ceci dépend de la mise en forme et de l'atmosphère)
- La température de frittage
- Les contraintes internes
- La microstructure
- La composition de la matrice
- L'état de surface

Les figures III.1.3 & III.1.4 montrent la variation de la résistance à la traction & flexion des échantillons calcinés et sans calcination en fonction de la température. L'essai a été réalisé sur des échantillons frittés à 1125°C, à 1200°C et à 1250°C. Comme on pouvait s'y attendre, la résistance mécanique à la traction (respectivement à la flexion) augmente jusqu'à une certaine température où elle est maximale. Pour les deux échantillons calcinés et sans calcination, la température à 1200°C représente cette limite à la résistance mécanique à la traction (respectivement à la flexion). A des températures supérieures, le développement de la porosité fermée décroît la densité du matériel, et on obtient des produits ayant une résistance mécanique plus faible. D'après ces résultats, ces échantillons peuvent être utilisés dans le domaine de la fabrication des carreaux sols et les produits sanitaires sans être rompues ou détériorées par des contraintes locales. Mais il faut toujours vérifier les valeurs des autres essais technologiques, en particulier l'essai de dilatométrie.

Les propriétés mécaniques des céramiques sont des caractéristiques importantes notamment la dureté. Leur grande dureté est liée essentiellement aux fortes liaisons ioniques et/ou covalentes présentes dans le matériau. Ces liaisons sont fortement directionnelles et confèrent à la céramique un comportement spécifique par rapport à une sollicitation mécanique. Les céramiques possèdent en général un module d'Young et une dureté très élevés, et une déformation à la rupture de même qu'une ténacité très faibles. Ainsi, les tests de dureté, notamment l'indentation permettent de mesurer les propriétés mécaniques des porcelaines.

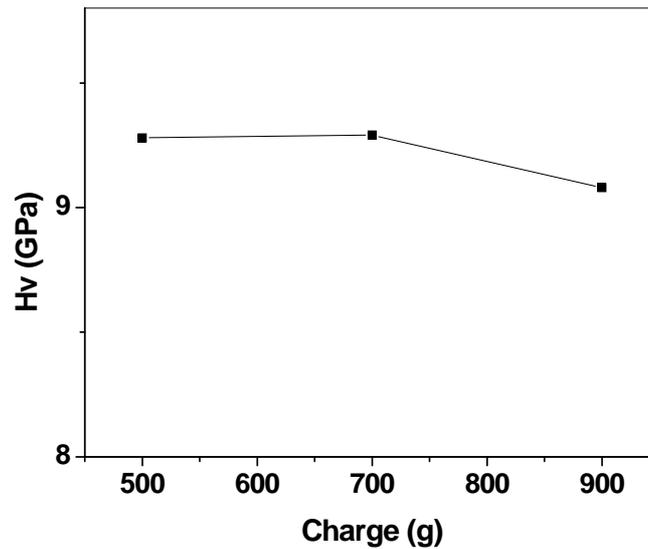


Figure III.1.5: Variation de la micro-dureté Vickers des échantillons frittés à 1200°C en fonction de la charge

La figure III.1.5 montre la réponse des échantillons à l'indentation. Ces observations montrent clairement la simultanéité des processus de transformation de phase et les propriétés mécaniques ainsi que la forte dépendance de ces phénomènes de la température et du temps. Cela signifie que la quantité de la mullite, qui est effectivement cristallisée a donné une densité et une dureté assez acceptables. La dureté des phases cristallisées présentent une apparence parallèle à celle de la densité.

III.1.5 Propriétés diélectriques

Des mesures de la constante diélectrique et de l'angle de perte ont été effectués pour les échantillons sans calcination et frittés à 1200°C pendant 2h. Les résultats sont illustrés dans les figures III.1.6 et III.1.7. La figure III.1.6 montre la variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1200°C en fonction de la température. L'absence de maxima dans la partie réelle de la permittivité complexe dans la plage de température étudiée indique le comportement non ferroélectrique de la porcelaine. Le comportement habituel de l'augmentation de la permittivité diélectrique avec la température peut être dû à une variation

3

de la polarisabilité de différents cations ou à la modification de la densité des cations polarisables [114].

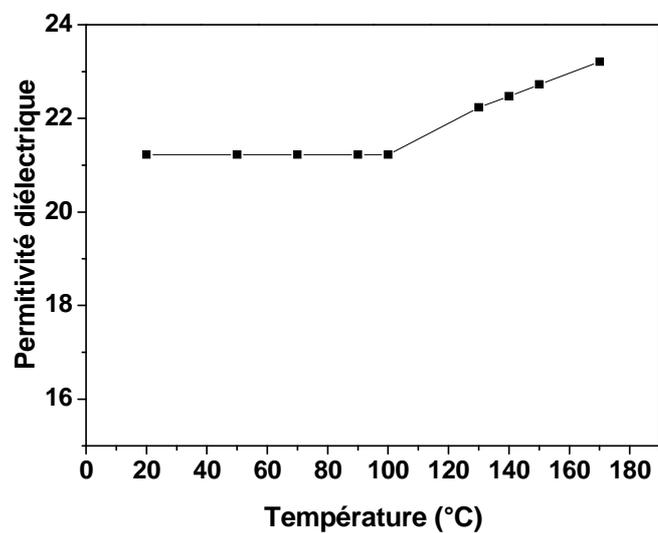


Figure III.1.6: Variation de la permittivité diélectrique des échantillons frittés à 1200°C en fonction de la température

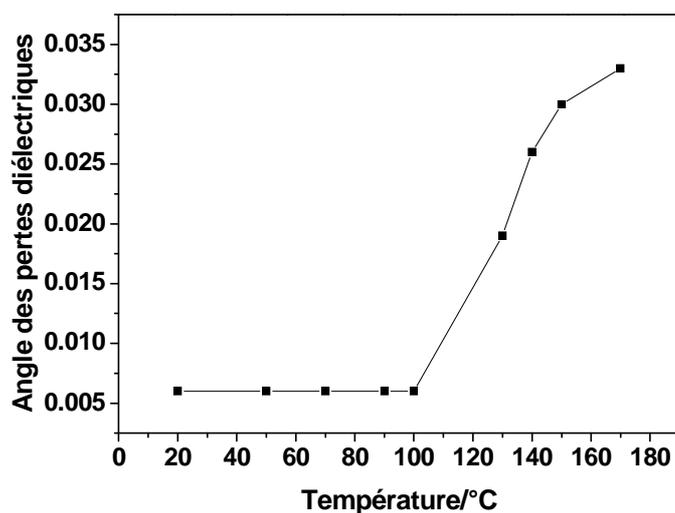


Figure III.1.7: Variation de l'angle des pertes diélectrique des échantillons frittés à 1200°C en fonction de la température

3

La figure III.1.7 montre la variation de l'angle des pertes diélectrique des échantillons frittés à 1200°C en fonction de la température.

III.1.6 Propriétés rhéologiques

La rhéologie se situe entre la physique des solides et la physique des liquides. Elle étudie l'écoulement ou la déformation des corps sous l'effet des contraintes qui lui sont appliquées.

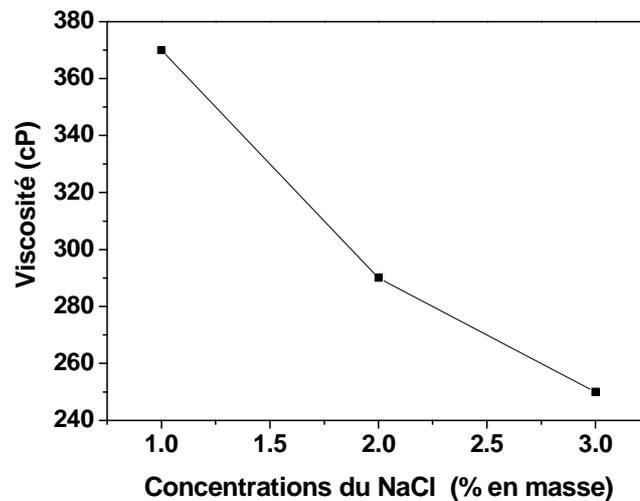


Figure III.1.8: Variation de la viscosité en fonction de la concentration du NaCl

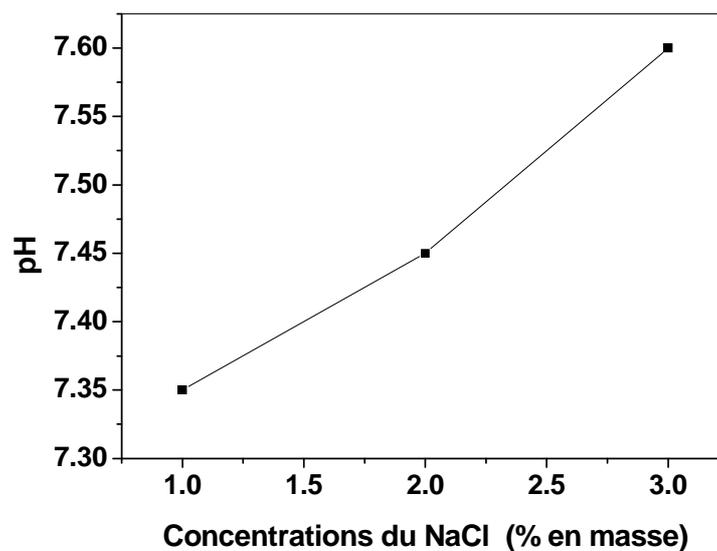


Figure III.1.9: Variation du pH en fonction de la concentration du NaCl

3

Les figures III.1.8 & III.1.9 représentent la viscosité et le pH en fonction de la concentration du NaCl. Au cours de cette étude, il a été constaté, que pour 3% du contenu en défloculant (NaCl), la viscosité est minimale. On peut en déduire que notre barbotine peut présenter une coulabilité optimale à 3% du défloculant. Néanmoins, l'augmentation du pH est d'autant plus importante que le taux du NaCl augmente.

III.1.7 Propriétés thermiques

L'étude de la dilatation thermique nous renseigne sur l'aptitude des matériaux frittés à résister aux chocs thermiques lors des cycles de chauffage et de refroidissement. Plus la valeur du coefficient de dilatation thermique est faible plus le matériau est résistant aux chocs thermiques. Les figures III.1.10 & III.1.11 représentent la variation du retrait en fonction de la température des échantillons calcinés et sans calcination frittés à 1200°C. Nos échantillons frittés ont été placés dans un dilatomètre et traité thermiquement jusqu'à 1000°C. On remarque que l'évolution de la longueur relative des échantillons est relativement linéaire. La valeur du coefficient de dilatation thermique avoisine $6.64 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ pour les échantillons calcinés et $7.29 \times 10^{-6} \text{C}^{-1}$ pour les échantillons sans calcination pour des températures de chauffe de 20 à 1000°C. Le fait d'avoir des valeurs relativement faibles implique que ces matériaux peuvent être utilisés en tant que support d'enfournement.

L'interprétation des deux figures III.1.10 & III.1.11 est la suivante :

- Entre 200 et 700°C, la courbe correspond à une dilatation des échantillons étudiés qui s'opère de façon quasi-linéaire.
- A partir de 700°C, la courbe évolue de façon linéaire jusqu'à 950°C sous l'effet du frittage qui renseigne sur l'aptitude des grains à réagir entre eux pour devenir cohésifs et se densifier : c'est le début de l'apparition de la phase fusible.
- La phase fusible bien développée permet le frittage complet et la contraction du matériel, c'est le retrait. Au cours de cette phase et vers 1000°C, on peut avoir la formation de la mullite.
- La phase de refroidissement et d'achèvement de l'opération de cuisson est généralement quasi linéaire.

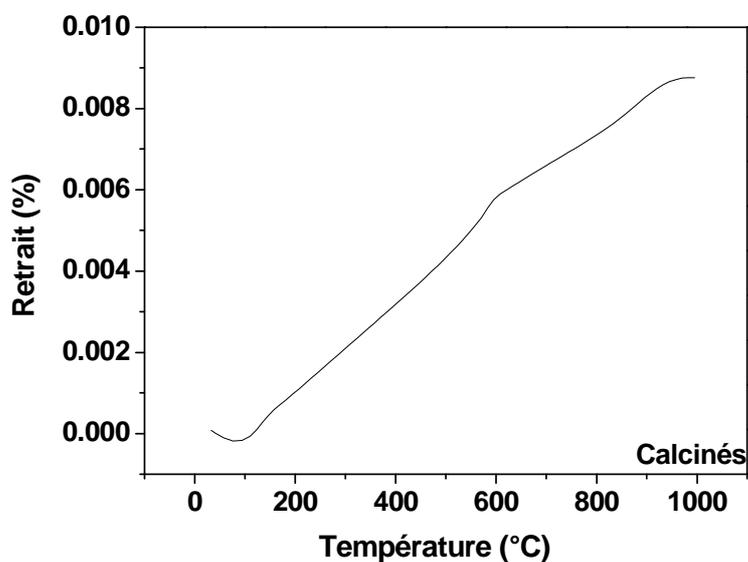


Figure III.1.10: Variation du retrait en fonction de la température des échantillons calcinés frittés à 1200°C

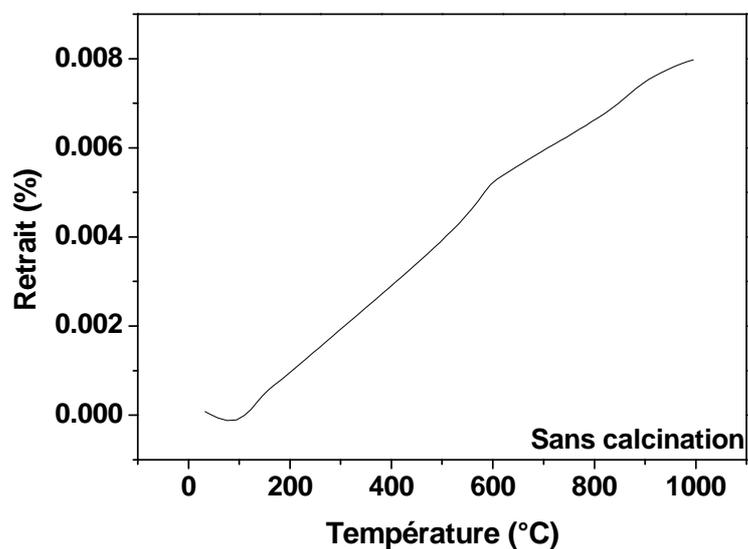


Figure III.1.11: Variation de l'expansion thermique en fonction de la température des échantillons sans calcination frittés à 1200°C

III.1.8 Analyse thermique différentielle (ATD)

Pour la détermination de la température de transformation de phase de différents matériaux, la technique ATD peut être employée. Pour la porcelaine, la cristallisation cinétique de la formation de la mullite peut être déterminée par cette technique.

L'ATD permet de suivre l'évolution au cours d'un chauffage continu (traitement anisotherme) de la température ambiante à 1200°C. La courbe de l'ATD obtenue durant le chauffage avec une vitesse de 5°C/min de la formulation 37% kaolin 35% feldspath 28% quartz est illustrée sur la figure III.1.12. Cette figure représente la série de réactions au cours des stades de chauffage de la porcelaine. Si les températures associées à ces différentes réactions sont bien connues et admises de tous, il n'en est pas de même, de la nature de certaines des transformations qui les accompagnent. Trois pics endothermiques caractéristiques aux gammes de température 266°C, 503°C et 520°C sont observées. Ces pics sont associés à l'élimination des eaux adsorbées, élimination de l'eau de cristallisation et la déshydroxylation du réseau de silicate qui conduit à la formation du métakaolin [115]. Un large exothermique pic aux environs de 325°C due à la décomposition des matières organiques est observée [116].

Les porcelaines sont caractérisés par des réactions endothermiques aux environ de 520°C et exothermiques à 1000°C qui sont similaires de celles de la kaolinite. Les études sur la porcelaine basée sur l'analyse thermique différentielle (ATD) ont révélé que le pic endothermique dans l'intervalle de température 500-600°C correspond à la fois à la réaction de déshydroxylation du kaolin et à la transformation α - β du quartz [117]. La transformation associée au pic exothermique observé au voisinage de 950-980°C fait l'objet d'un certain nombre de controverses liées aussi bien à son mécanisme qu'à la composition chimique de l'éventuelle phase cristalline formée. La nature de la transformation exothermique du métakaolin observée vers 980°C a fait, et fait encore, l'objet de nombreuses études. Un grand nombre de techniques ont été utilisées pour caractériser ce phénomène (diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire, microscopie électronique en transmission, spectroscopie infrarouge ...). Toutefois l'état quasi amorphe du matériau dans ce domaine de température rend l'interprétation des résultats souvent délicate. Trois phénomènes différents ont été ainsi proposés pour expliquer l'origine du phénomène exothermique :

- Formation d'une phase de structure spinelle et /ou nucléation de la mullite [118]

3

- Evolution de l'aluminium vers la coordinence VI la plus stable [119]
- Extraction de la silice amorphe [120]

Il s'agit en fait de trois aspects différents d'une même réalité. Ainsi selon Gualtieri et al [118], la kaolinite bien ordonnée, conduirait à une ségrégation entre des zones riches en silice et des zones riches en alumine. Ces dernières seraient à l'origine d'une phase intermédiaire de la structure spinelle. Les matériaux très désordonnés conduiraient eux directement à la formation de la mullite. Des vitesses de traitement thermique très faibles favoriseraient aussi la ségrégation au sein du métakaolin et la formation de la phase intermédiaire de la structure spinelle. En revanche lors d'une montée en température rapide, la ségrégation restant très limitée, la mullite pourrait se former directement. Selon ce schéma, le rapport entre les quantités de phase de la structure spinelle et mullite formées pendant le phénomène exothermique dépendrait de l'importance de la ségrégation au sein du métakaolin.

A des températures supérieures à 1000°C, nous observons une descente endothermique indiquant la formation d'une phase liquide essentiellement dérivée du feldspath. La silice amorphe libérée lors de la décomposition du métakaolin ou les impuretés contenues dans les matières premières pourrait également contribuer à la formation de cette phase [121].

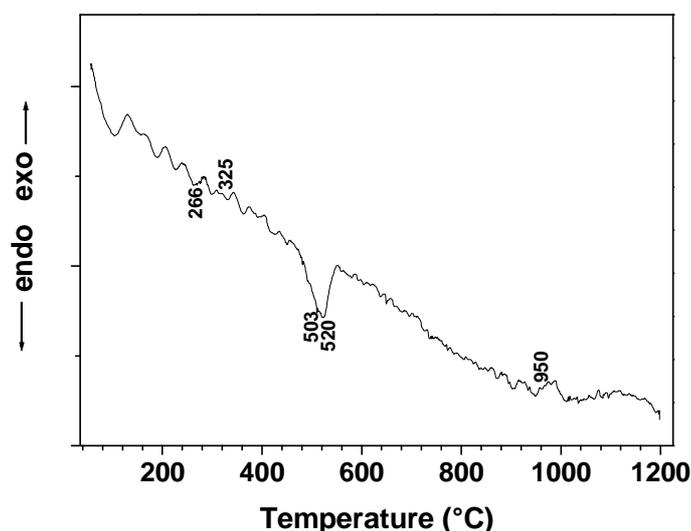


Figure III.1.12: Courbe de l'ATD de la poudre de la porcelaine (37% kaolin 35% feldspath 28% quartz)

3

En raison de leur progressif frittage / fusion, les feldspaths ne développent pas des pics au cours du traitement thermique et spécifiquement à une température $> 500^{\circ}\text{C}$ et la différence de l'intensité des pics endothermiques doit être attribués à la teneur en kaolin et aux différentes réactions de la mullite pour les pics exothermique qui tiennent en compte également la formation de la mullite secondaire qui n'est pas seulement du au contenu du kaolin, mais aussi à la réactivité de la matrice après formation de la mullite primaire [122]. L'effet endothermique causé par la fusion du feldspath et de la dissolution partielle du quartz, s'étend sur l'intervalle $1170\text{-}1190^{\circ}\text{C}$ [123].

III.1.9 Diffraction des RX

La porcelaine frittée contient la mullite ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), des cristaux non dissoutes du quartz (SiO_2) noyés dans une phase vitreuse. Chaque phase a une influence spécifique sur les propriétés mécaniques et diélectriques de la porcelaine en fonction de sa concentration et ses caractéristiques microstructuraux. Les caractéristiques microstructuraux et la concentration des phases sont largement influencées par les différents traitements thermiques et de composition [124]. La fusion des matières premières composant la porcelaine est partielle et durant le processus de frittage leur cristallisation est très compliquée, ce qui leur confère une microstructure complexe. La phase vitreuse est initialement fournie par les matières premières ayant la plus basse température de fusion telles que le feldspath. D'autres matières premières peuvent se dissoudre dans la phase vitreuse et aussi des nouvelles phases cristallines peuvent se développer. La figure III.1.13 montre le spectre DRX de la composition 37% kaolin 28% quartz 35% feldspath des échantillons frittés à 1200°C .

Pour l'élaboration de la porcelaine, Les matières premières utilisées peuvent être divisées en deux familles: les matériaux argileux et les flux inertes. En conséquence du chauffage, les argiles sont soumises à une réaction topotactique qui détruit leurs structures. Lors du traitement thermique, les matériaux argileux réagit donnant lieu à la réaction endothermique : la déshydroxylation. Pour une température plus élevée, de l'ordre de 1000°C , les produits résultant de la déshydroxylation forment des différentes phases qui aboutissent à la rapide cristallisation de la mullite [125]. La teneur de la mullite augmente progressivement avec la température, à partir de 7-10% (1100°C) jusqu'à 12-20% (de 1180 à 1200°C) [126]. Une

3

phase amorphe est directement formée à partir de la silice libérée lors de la décomposition de la phase réactive métakaolin et forme, à 990°C avec le feldspath potassique et à 1050°C [12] avec le feldspath sodique [127] un mélange eutectique [9,16]. Cette phase amorphe est responsable de la fermeture des pores ouverts, en particulier à la surface des échantillons. Sa quantité et sa viscosité à différentes températures sont importantes [128].

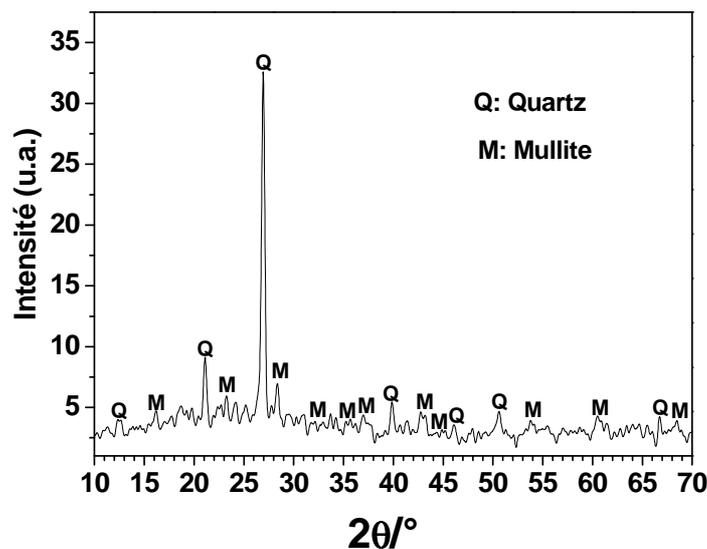


Figure III.1.13: Spectre DRX du de la composition 37% kaolin 28% quartz 35% feldspath des échantillons frittés à 1200 °C

La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) n'existe pas dans la nature en grandes quantités et peut être produite synthétiquement.

Pour la production de mullite, il existe deux approches commerciales:

- Le frittage.
- La fusion.

La mullite frittée peut être obtenu à partir d'un mélange de Kyanite (Al_2OSiO_4), un minéral naturel qui se trouve dans les roches métamorphiques, la bauxite et le kaolin. Ce mélange est frittée à des températures allant jusqu'aux environs de 1600°C. La quantité frittée contient 85-90% de la mullite et le reste étant constitué principalement du verre et de la cristobalite. L'andalousite et la sillimanite sont d'autres aluminosilicates minéraux, semblables au kyanite,

3

qui peuvent être utilisés comme matière première pour produire la mullite. Par fusion des quantités appropriées d'alumine et du kaolin dans un four à arc électrique à environ 1750°C une mullite avec une grande pureté peuvent être produites. Le produit fondu de la mullite contient une quantité > 95%, le reste étant un mélange d'alumine et de verre.

A cause de sa faible densité (3.17 g/cm³), sa faible conductivité thermique ($k = 2.0 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$), son coefficient de dilatation thermique faible (20-200°C = $4 \times 10^{-6}\text{K}^{-1}$), sa faible constante diélectrique ($\epsilon = 6.5$ à 1 MHz) et ses excellentes propriétés mécaniques à haute température, la mullite a été constamment considéré comme un matériau prometteur pour les applications classiques et avancées (y compris électriques et structurelles) en céramique [5]. Subséquemment, des considérables efforts ont été fait pour synthétiser la mullite sous sa forme poudreuse mais ces méthodes présentent des coûts élevées et des techniques de transformation non adaptées pour une production à grande échelle commerciale. Cependant, en utilisant des matières premières comme la kaolinite, la sillimanite, l'alumine, la gibbsite et la boehmite, d'autres méthodes de synthèses moins chères représentent un fréquent sujet de recherche.

Mullite primaire : La mullite formée à basse température à l'intérieur des feuillets du kaolin est généralement dite primaire [129-131]. Elle se présente sous forme de petits cristaux aciculaires [132-134]. Il s'agit d'une phase riche en aluminium ; des stoechiométries alumine-silice de 2 pour 1 [135], voire même de 10 pour 1 [136] ont été rapportées. Sa température de formation varie énormément selon les auteurs. Liu et al [131] n'ont observé des cristaux de 20-30 nm de la mullite qu'après 4 heures de traitement à 1150°C alors que Lee et Moon [120] ont pu mettre en évidence par microscopie électronique de transmission et avec un filtre d'énergie la présence de cette phase dès 940°C. Les OH- résiduels encore présents au sein du métakaolin pourraient jouer un rôle primordial lors de la formation de cette mullite primaire [120].

Mullite secondaire : A haute température, une autre forme de la mullite apparaît dite secondaire. La différence entre cette dernière et la mullite primaire réside dans la morphologie et la taille des cristaux [137]. Selon cet auteur, seules les aiguilles de la mullite secondaire peuvent grossir et être observables au microscope optique, tandis que la mullite primaire est constituée d'agrégats de cristaux aciculaires de l'ordre de 100 Å. Même si Schüler [129] n'a

3

détection aucune différence entre les spectres de diffraction des rayons X de ces deux mullites, des différences d'absorption en infrarouge ont été rapportées [138]. Lorsque la température augmente, alors que les grains de mullite primaire croissent légèrement, ceux de la mullite secondaire tendent à se dissoudre dans la phase vitreuse [138]. Il a aussi été remarqué qu'en présence d'une abondance de la phase vitreuse, les grains de la mullite primaire, restés intacts à haute température et pourraient servir de centre de nucléation pour la mullite secondaire.

La formation de la mullite commence à partir du kaolin dans le système triaxial de la porcelaine aux environs de 950°C par une réaction à l'état solide et se poursuit jusqu'à ce que le feldspath fonde [139].

Les particules de quartz forment le squelette dans la porcelaine frittée. Dans une composition, la grandeur de la taille des grains de quartz influe négativement sur le frittage et conduit à une porosité plus élevée dans le produit fini [140]. Il existe une concurrence entre la formation de la mullite et la cristallisation de la silice amorphe présente dans la matrice lors du frittage. En outre, la proportion et la nature du quartz utilisé dans la composition de la porcelaine influence la proportion du quartz résiduel non-réactif durant le frittage. La formation de la mullite dépend principalement du type et des proportions de kaolin utilisés. Une kaolinite pure et bien cristallisée donne de bons résultats de la mullitisation au dessus de 1000°C, tandis que la kaolinite désordonnée forme la mullite à des températures plus élevées, supérieures à 1200°C [122].

La teneur de la phase amorphe de la porcelaine joue un rôle important dans l'optimisation des propriétés. La température et le temps de chauffage sont directement proportionnels à la formation de la phase vitreuse. Outre la teneur de la phase amorphe, la quantité de phases cristallines telles comme le quartz, la mullite et de la cristobalite influencent les propriétés d'un matériau céramique. Il est toujours souhaitable de posséder une plus faible teneur de la phase amorphe et une teneur élevée des phases cristallines pour obtenir de meilleures propriétés.

III.1.10 M E B

La microscopie électronique à balayage peut-être utilisée pour deux analyses microstructurale et fractographique. Ces analyses facilitent l'explication du comportement de la fracture de

3

chaque matériau par l'étude des changements de la microstructure. Les observations fractographiques des surfaces de rupture ont été effectuées en utilisant le microscope à balayage électronique (Fig. III.1.14).

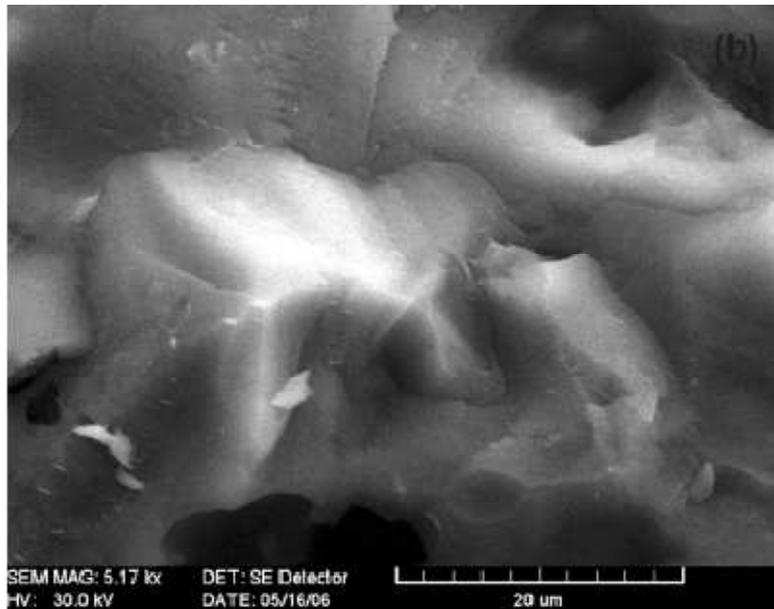


Figure III.1.14: Faciès de rupture des échantillons frittés à 1200°C-2h

Sur la figure III.1.15, on voit clairement la présence des pores. On rappelle qu'une structure de porosité est liée directement à la quantité des phases existantes, à la distribution en taille des particules et à leur répartition autour des particules céramiques. Malgré la présence de pores, on observe une parfaite densification des espaces entre les pores. Après le frittage, les porcelaines standard sont privées de la porosité ouverte, mais ils contiennent constamment un nombre considérable des pores fermés (6-10% en volume) à cause de la viscosité élevée, la faible mobilité des atomes dans la grande quantité d'aluminosilicates fondue créée durant le frittage de la porcelaine grâce à la combinaison chimique des composants fondants avec l'alumine et la silice. On suppose que pour la phase liquide, la plupart des mouvements des atomes nécessairement pour le mouvement des pores sont concentrés le long des joints de grains. Dans ce cas, un haut degré de densification ne peut pas être atteint parce que, à la température de refroidissement, les pores seront piégés à l'intérieur de la phase vitreuse ou dans les joints de grains et ne pourront pas migrer vers la surface. La présence de pores

3

fermés dans la porcelaine réduit sa résistance mécanique (sa densité) car les pores peuvent être considérés comme une phase friable ayant une résistance nulle [141].

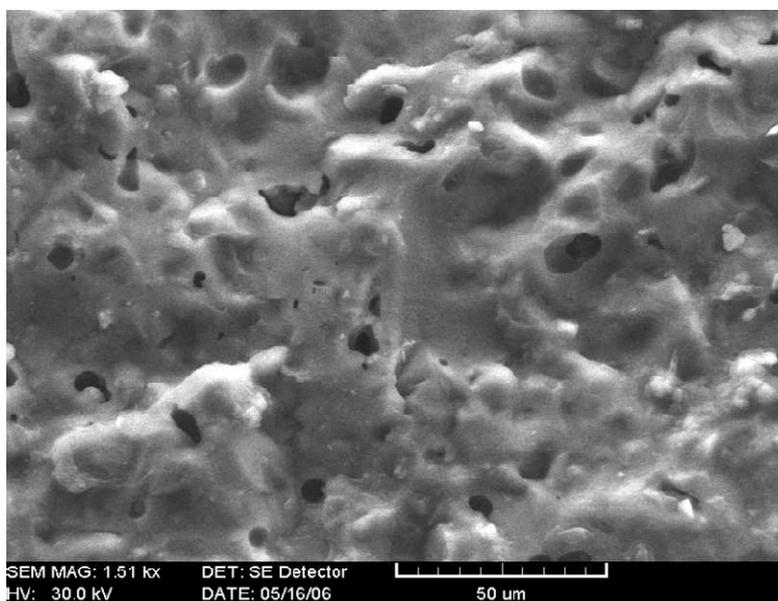


Figure III.1.15: Micrographie MEB des échantillons frittés à 1200°C-2h

III.1.11 Conclusion

Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont permis la compréhension de certains phénomènes, notamment le comportement de la porcelaine élaborée vis-à-vis du traitement thermique. La mise au point d'une formulation d'une pâte à base de cette composition peut conduire à l'élaboration de supports céramiques par frittage. Les matières premières locales utilisées présentent l'avantage de pouvoir être consolidé à la température de 1200°C.

CHAPTER 5

PARTIE III

III.2.1 Introduction

Les matières premières naturelles du système silice-alumine sont très fréquentes dans la nature. Elles sont recherchées du fait de leurs propriétés assez communes : parmi elles, se trouvent les kaolins et argiles, les quartzites (source de la silice) et des matières premières riches en alumine tel les silimanites, andalousites, et bauxite. Les kaolins et les argiles sont constitués communément de la kaolinite comme phase principale. A l'état naturel, la kaolinite pure n'existe pas, elle est souvent associée à d'autres minéraux. La présence du quartz est fréquente selon le processus géologique de formation des argiles, pour les mêmes raisons, on rencontre des micas et / ou des feldspaths dont les pourcentages peuvent être élevés [142]. En plus, on rencontre souvent des impuretés mais à faibles concentrations sous forme d'oxydes métalliques, des hydroxydes cristallins ou amorphes et des carbonates. La concentration et la nature des impuretés jouent un rôle très important sur les propriétés thermodynamiques et microstructurales des matériaux élaborés, et cela d'autant plus que leur élimination sélective ou totale est le plus souvent difficile. Le manque des réserves des matières premières utilisées dans la céramique a une forte influence sur le coût des produits finis. Des efforts ont été déployés pour étudier des nouvelles matières qui peuvent remplacer les matières traditionnelles sans changement dans le processus ou la qualité des produits finis. Les technologues dévoilent un intérêt particulier pour reformuler la composition du mélange du produit par remplacement partiel ou total d'un ou de plusieurs composants des matières premières naturelles ou conventionnelles avec des matières disponibles non-conventionnelles ou des déchets. L'utilisation de ces matériaux est viable si le processus industriel est essentiellement inchangé et les propriétés ultimes des produits et leur qualité ne sont pas détériorées. L'incorporation des matières premières non-conventionnelles à savoir la wollastonite, le talc, la pyrophyllite, etc. dans les formulations est devenue fréquente pour aboutir à un frittage rapide et réduire sa température.

La porcelaine est un des produits les plus remarquables que les céramistes ont découvert.

Afin de choisir les matières premières appropriées, les propriétés du produit final doivent être prises en considération. Traditionnellement, les porcelaines sont des matériaux céramiques utilisés pour la fabrication des dispositifs isolants. Deux grandes familles peuvent être distinguées dans les compositions de la porcelaine: d'une part, la porcelaine élaboré à partir du kaolin et / ou de l'argile, du feldspath et du quartz ou de l'alumine et les autres porcelaines stéatites à base de talc, du kaolin et / ou de l'argile, le feldspath et le quartz.

3

Les kaolins sont caractérisés par une faible plasticité et une grande quantité de la kaolinite est fondamentale pour la formation de la mullite. Une quantité suffisante du feldspath est nécessaire pour obtenir la phase vitreuse. Comme dans toutes les céramiques traditionnelles, la présence du quartz est nécessaire. La présence d'alumine est très utile pour augmenter la micro dureté de la phase vitreuse. L'ajout du talc à la porcelaine augmente la quantité de la mullite. Les stéatites sont basées sur la formation d'une phase cristalline du minéral méta-silicate de magnésium provenant du talc selon la réaction suivante [24]:



Comme trois principales matières premières, les porcelaines sont composées du feldspath, du kaolin et du quartz. Le kaolin avec sa formule chimique générale ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), octroie la plasticité au mélange céramique, le quartz, (SiO_2), agit comme un matériau inerte qui aide à maintenir la forme du mélange et le feldspath, ($\text{K}_x\text{Na}_{1-x}(\text{AlSi}_3)\text{O}_8$), collabore comme une matière fondante. En faisant varier les proportions des ces trois éléments principaux, il est possible de faire valoir certaines propriétés, telles que la résistance au choc thermique, la rigidité diélectrique, la résistance mécanique. Les porcelaines sont largement utilisées dans les applications industrielles. La dépendance des propriétés physiques des porcelaines des différentes compositions chimiques et la procédure d'élaboration sont importantes pour les optimiser pour une application donnée à des très bas coûts.

La microstructure de la porcelaine est caractérisée par la présence de petits cristaux fortement imbriqués de la mullite noyés dans une phase vitreuse amorphe. La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) est un constituant important. En raison de sa température stable, des ses propriétés mécaniques élevées, son faible coefficient de dilatation thermique et sa faible conductivité thermique, la mullite est largement utilisée comme un isolant thermique et électrique. Habituellement, les particules cristallines de la mullite sont entourées d'une phase vitreuse et une certaine quantité de pores. Cette phase vitreuse contrôle le frittage et a, elle aussi, une grande influence sur les propriétés mécaniques et diélectriques de la porcelaine [24]. Pour les porcelaines stéatites, en présence de la phase liquide, leur microstructure est composée après le frittage par des grains cristallins de méta-silicate de magnésium enfermés dans une matrice vitreuse.

Selon le but et les exigences imposées, les matériaux céramiques devraient prescrire des propriétés particulières ; électromécaniques, thermo-physiques. Les matériaux électro céramiques sont utilisés pour produire certains types d'isolants utilisés dans une bande très large de température. L'avantage de la porcelaine électrique par rapport aux autres isolants

3

céramiques est le fait qu'elle permet de produire avec des configurations complexes, une large gamme d'isolants à haute tension. Les porcelaine électrotechniques peuvent être classés en fonction de ses utilités et ses propriétés comme suit: la porcelaine normale à haute tension utilisée dans la production des lignes à haute tension et les appareils isolants; la porcelaine à haute tension avec une teneur accrue en quartz donc des meilleure propriétés électromécaniques utilisée pour fabriquer des appareils isolants à haute tension; la porcelaine alumineuse avec des résistances mécaniques élevées pour les appareils isolants à haute tension; la porcelaine à basse tension utilisée dans la production des isolants et les parties isolantes des implantations jusqu'à 500 V pour produire des isolants pour des courants continu et alternatif; la porcelaine à base de la zircone et de la ascharite avec des résistances de chocs thermiques élevées destinée à la production des isolants.

Trois types de compositions sont actuellement utilisés pour produire la porcelaine électrotechnique: la composition feldspathique contenant 45-50% des matières argileuses, 20- 25% du quartz et 25-30% due feldspath, la composition quartzitique contenant 27-31% du quartz, 45-50% des matériaux argileux, et 17-22% du feldspath et la composition alumineuse avec une teneur accrue de l'alumine à une diminution du contenu du quartz [143].

Dans le présent travail, nous étudierons l'impact des différentes matières premières dans l'élaboration de la porcelaine. Une partie est liée à la substitution des matières premières traditionnelles dans la composition (quartz, feldspath et kaolin) avec d'autres, comme le talc, l'alumine et l'autre partie est consacrée à étudier l'impact sur certaines propriétés physiques de certaines additions à savoir le dioxyde de titane et l'alumine.

III.2.2 Densité

La densité et la variation de la densité d'un système est une fonction des pourcentages des poids moléculaires des composants, des positions structurales, des énergies de liaison des espèces atomiques, de la température et de la dilatation thermique. En outre, les différents rôles structurels des composants atomiques ou moléculaires peuvent être fortement influencés par la concentration de chaque composant d'une part et d'autre part par la température. Les relations densité-température- composition sont présentées et expliquées en relation avec les variables et leur dépendance [111].

3

Dans la formule Seger, les oxydes sont disposés en trois colonnes: des oxydes basiques, qui sont monovalents (R_2O), les oxydes divalent (RO); les oxydes intermédiaires ou trivalents (R_2O_3), les oxydes tétravalent (RO_2) et les oxydes pentavalent (R_2O_5) avec R est le symbole général pour l'atome métallique et O représente l'oxygène [124]. L'effet des additions sur la formation prématurée du mélange aluminosilicate de viscosité réduite, est accompagné par la consolidation du matériau à des basses températures et améliore les processus de diffusion. Ces processus contribuent à la formation de la mullite primaire, la recristallisation de la mullite secondaire et la conversion du quartz, ce qui modifie la structure de la porcelaine.

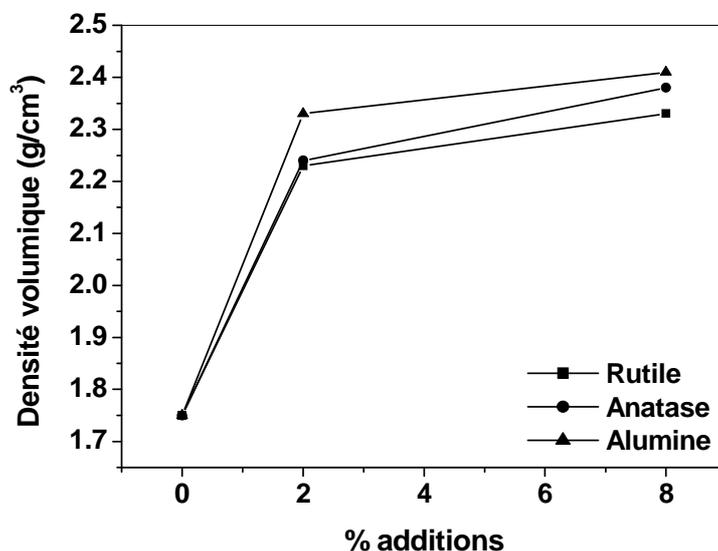


Figure III.2.1: Variation de la densité volumique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du TiO_2 et du % de Al_2O_3 (à des faibles teneurs)

La figure III.2.1 montre la variation de la densité volumique en fonction du % TiO_2 et Al_2O_3 . La densité augmente avec l'augmentation du taux d'additions. Une telle augmentation reste néanmoins inférieure à la densité théorique des phases cristallisées. L'influence de l'addition des oxydes pourrait s'expliquer en partie par l'action des catalyseurs sur la densification. La présence des catalyseurs réduit la viscosité et la tension superficielle de la phase vitreuse dans les zones de joints de grains durant le frittage augmentant ainsi la mobilité des atomes au niveau des joints de grains et facilite par conséquent le déplacement des pores vers la surface

3

de la porcelaine, ce qui augmente sa densité. Ces deux suites causent la diminution de la porosité fermée à moins de 1.0% en volume. Les petites quantités d'oxydes ajoutés agissent comme des catalyseurs de densification et diminuent ainsi le point de fusion de la matière fondante à savoir le feldspath potassique d'environ 100 à 150°C. Cependant, selon certains points de vue opposés, pour la porcelaine, une addition n'est pas nécessaire, mais il est très important de réduire la taille des grains des matières non plastiques à moins de 10 μ pour minimiser les impuretés dans le quartz et le kaolin et par suite ajuster les conditions de frittage [141]. Lors de l'étape finale du frittage, la densification agit par la suppression de pores fermés résultante de la croissance des grains, fondamentalement en présence d'une faible quantité de la phase liquide. Dans ce cas, le contact entre les grains solides et la phase liquide dépend des forces de tension de surface et du degré d'humidification. Le degré d'humidification est défini comme étant l'angle de contact (angle dièdre) entre la phase liquide et les grains solides. Au cours de la vitrification des céramiques, avec un faible angle de contact, le liquide entrera en contact avec les grains solides ou les humidifiera plus facilement et créant ainsi leur croissance. L'addition de petites quantités de certains oxydes métalliques produit une phase liquide avec un faible angle de contact ce qui augmentera la proportion des cristaux (grains solides). Dans le cas de la densification de la porcelaine, ce mécanisme pourrait être en partie lié à la cristallisation de la mullite secondaire résultante de la phase vitreuse, mais la croissance de ces cristaux se limitera à une taille optimale. Ce mécanisme pourrait ne pas être accepté comme prédominant dans la densification de la porcelaine en raison de la création d'une grande quantité de la phase liquide qui entoure complètement les grains à la température de frittage maximale. En plus de l'influence des oxydes ajoutés sur les propriétés de la phase vitreuse, ils influencent aussi la formation des phases cristallines. Ces deux processus peuvent influencer positivement la densification de la porcelaine [141].

L'augmentation significative de la densité avec le % de TiO_2 (Fig. III.2.1) pourrait être due à la cristallisation accrue (mullitization) et la formation de la phase vitreuse [139]. D'autre part, La densité volumique augmente avec le % de Al_2O_3 (Figs. III.2.1 & III.2.2). Les teneurs en Al_2O_3 diminuent la quantité de la phase liquide dans la porcelaine, ce qui conduit à l'augmentation de la densité. En présence de l'alumine, la variation de la densité peut aussi résulter de la coalition de deux facteurs : l'expansion thermique et les changements

3

proportionnels dans la coordination des ions Al^{3+} . La preuve expérimentale de ce dernier postulat peut être dérivée de la recherche effectuée sur la mullite [111].

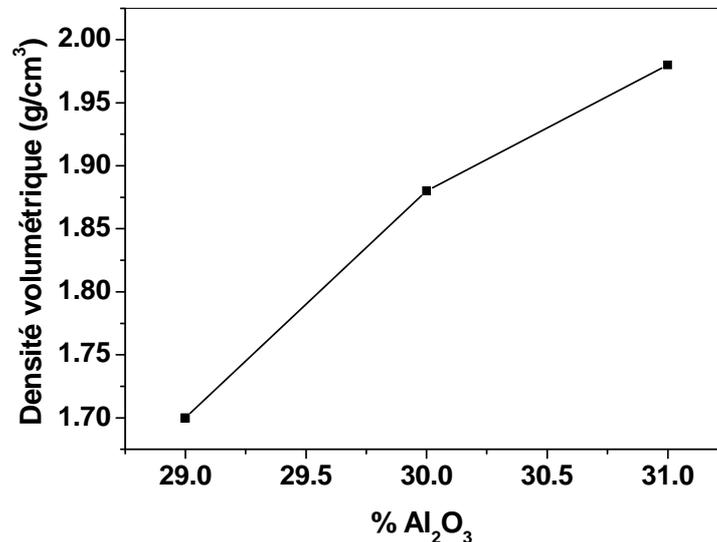


Figure III.2.2: Variation de la densité volumétrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % de Al_2O_3 (à des grandes teneurs)

Communément, la densité volumétrique augmente avec la progressive addition d'alumine. Cette augmentation résulte d'une formation moindre des pores fermés et à une nette formation des nucléons du corindon (la densité théorique du $\alpha-Al_2O_3$ est égale à $3.99 g/cm^3$). En conséquence, l'augmentation de la densité avec l'augmentation de la teneur de l'alumine est attribuée à [144]:

- L'absence du quartz.
- La formation de la mullite.
- La présence de la deuxième phase insoluble (le corindon).

La figure III.2.3 montre la variation de la densité volumétrique en fonction du % du kaolin (DD3). La densité volumétrique montre une faible variation avec le % du kaolin. Dans l'intervalle du % du kaolin [45-50], la densité volumétrique varie de $2.11 g/cm^3$ à $2.28 g/cm^3$, c.à.d. pour une augmentation du kaolin de 5%, la densité a augmenté uniquement de $0.17 g/cm^3$.

3

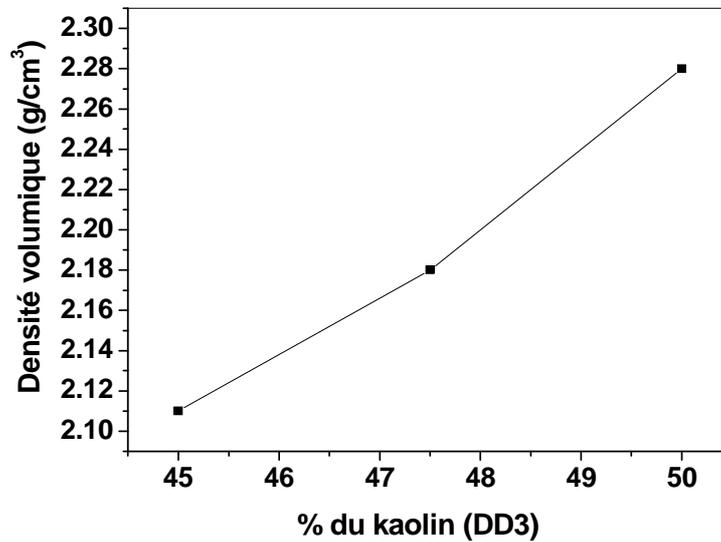


Figure III.2.3: Variation de la densité volumique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin (DD3)

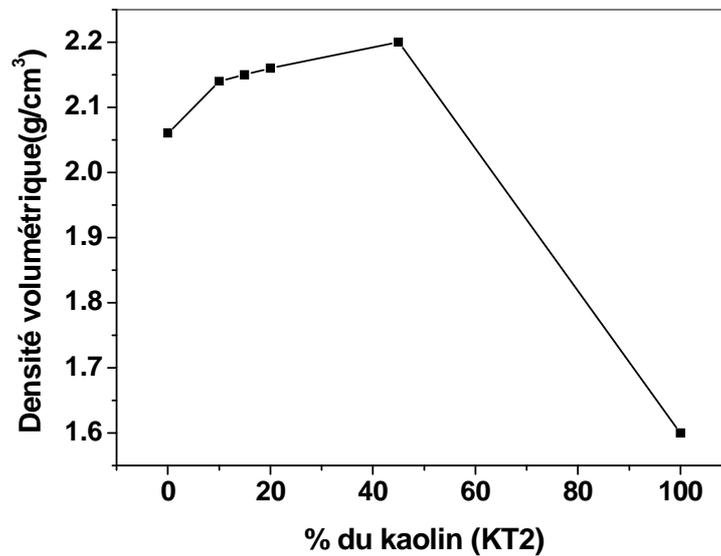


Figure III.2.4: Variation de la densité volumique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % des kaolins (DD3) & KT2

3

Une combinaison optimale de divers kaolins est un ingrédient essentiel de la composition des céramiques, ce qui peut fournir une plasticité lors des étapes de formation. La figure III.2.4 montre la variation de la densité volumique en fonction du % des kaolins DD3 et KT2. Il est intéressant de remarquer que cette courbe présente un maximum. Pour des teneurs inférieures à 45% en masse, la densification est globalement dominée par le comportement de la kaolinite. Cette tendance doit être favorisée par la quantité importante du kaolin DD3 par rapport à celle du KT2 et par l'apparition d'une phase liquide transitoire dès 985°C, en accord avec l'évolution à l'équilibre du domaine de composition de deux kaolins sur le diagramme ternaire $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$. Compte tenu du degré d'hétérogénéité de deux kaolins, nous pouvons aussi envisager l'accentuation de la quantité de la phase liquide aux interfaces kaolinite-illite. D'après le diagramme ternaire, ce processus est possible dès 1100°C. La phase liquide aura pour rôle d'accélérer la densification des compacts des mélanges kaolinite-illite et de favoriser la formation de la mullite. Au-delà de 45%, la densification sera dominée par la kaolinite et l'illite et la diminution de la densité avec l'augmentation de la teneur des deux kaolins peut aussi résulter de la présence d'une grande quantité de la phase vitreuse. Plusieurs travaux ont montré que la masse volumique ne dépendait pas seulement des conditions de frittage. En effet, dans le cas des kaolins, les grains de la matrice solide sont séparés par des couches d'eau qui sont piégées dans les interstices (soit par capillarité, soit absorbé par le squelette). Ainsi lors de la migration de l'eau, liée au processus du frittage, il y a un resserrement des éléments de la matrice solide qui provoque une diminution du volume et une augmentation de la masse volumique. Pour les faibles teneurs en eau le déplacement des éléments de la matrice devient plus difficile, est le retrait volumique s'arrête, dès lors seul l'effet de la diminution de la masse provoque la diminution de la masse volumique. Ces résultats sont en cohérence avec d'autres travaux [145].

Deux types de kaolins sont utilisés DD3 et KT2. Les deux sont majoritairement kaolinitiques dans leur nature et contiennent le quartz comme impureté majeure avec des impuretés mineures. La kaolinite incite la formation de la mullite qui est une phase distinctive pour les kaolins produisant la kaolinite. En fait, la mullite se forme directement à partir du métakaolin, le produit résultant de la déhydroxylation de la kaolinite [146]. Dans la composition du système kaolin-quartz-feldspath, il a été rapporté que l'augmentation de la densité est due à une teneur élevée de la mullite [147].

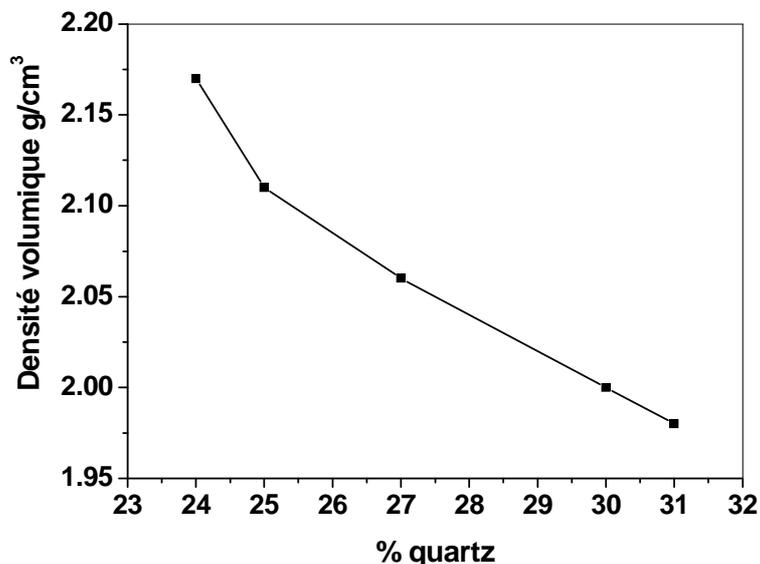


Figure III.2.5: Variation de la densité volumique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du quartz

La figure III.2.5 montre la variation de la densité volumique en fonction du % du quartz. La densité diminue avec la teneur croissante du quartz. L'augmentation de la quantité du quartz augmente la porosité apparente dans les échantillons et parallèlement la densité volumique diminue [144]. En d'autres termes, l'augmentation de la teneur du quartz dans la porcelaine contribue à une augmentation de la teneur en alumine et de la silice dans sa phase vitreuse et parallèlement, une augmentation du nombre de liaisons Si-O-Si se produit et la structure la phase vitreuse devient dense [148].

La figure III.2.6 montre la variation de la densité volumique en fonction du % du feldspath. La densité volumique augmente avec l'augmentation de la teneur en feldspath et diminue avec la teneur du quartz. Le feldspath étant un matériau moins stable que le quartz. En règle générale, plus le surplus des oxydes alcalins augmente plus la viscosité de la phase vitreuse diminue [149]. Il est intéressant de noter que l'augmentation de la teneur du feldspath potassique, qui est lié à l'augmentation de K_2O diminue la porosité qui mène à la formation d'une structure dense durant le traitement thermique. Cependant, la présence d'un pourcentage élevé de quartz ne permet pas à la porcelaine d'atteindre une complète vitrification et la phase

3

SiO₂ amorphe libérée du quartz formera une phase riche en SiO₂ empêchant une recristallisation supplémentaire de la mullite.

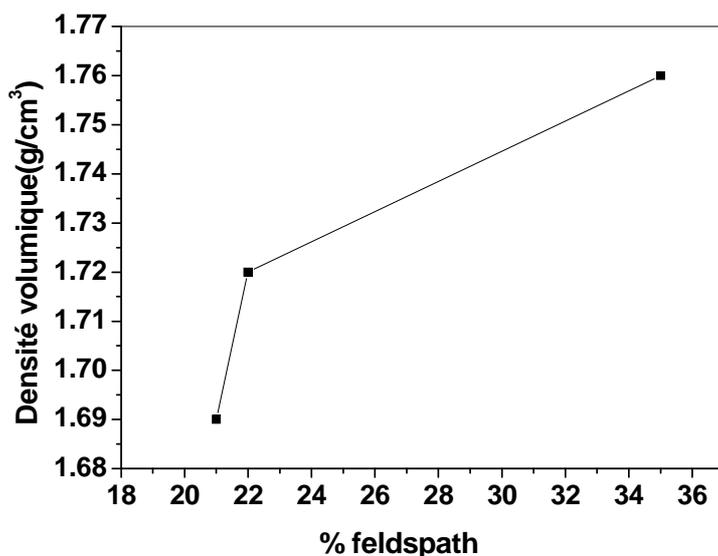


Figure III.2.6: Variation de la densité volumique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du feldspath

La phase vitreuse accompagne presque toujours la formation des phases cristallines lorsque le matériau est élaboré à partir des matières premières argileuses. Mais ce phénomène de vitrification n'est jamais complet et des espaces intergranulaires formant des pores demeurent. Les processus physiques provoquant une diminution du nombre et de la taille des pores constituant le phénomène de densification. La densification est un phénomène physique très important pour les paramètres géométriques et morphologiques des matériaux. La présence des impuretés d'oxydes métalliques, y compris pour des plus faibles concentrations, provoquent, par réaction chimique à hautes températures avec les phases principales, la formation de la phase vitreuse dont la composition est souvent hétérogène et dont la température de formation est donnée par les diagrammes ternaires (silice-alumine-oxyde métallique). La présence de plusieurs oxydes métalliques dans les impuretés complique la compréhension du phénomène de formation de la phase vitreuse, mais abaisse généralement sa température de formation. La phase vitreuse joue un rôle important dans la cohésion du

3

matériau, elle favorise sa densification et donc améliore ses propriétés mécaniques à basse température mais elle dégrade les propriétés réfractaires et la résistance pyroscopique à haute température. Certaines impuretés d'oxydes métalliques favorisent la formation et le développement de la phase vitreuse comme les oxydes de fer, d'autres ont une influence plus mitigée comme l'oxyde de calcium, considéré généralement comme fondant. Des teneurs de concentration maximales pour chaque oxyde métallique sont exigées.

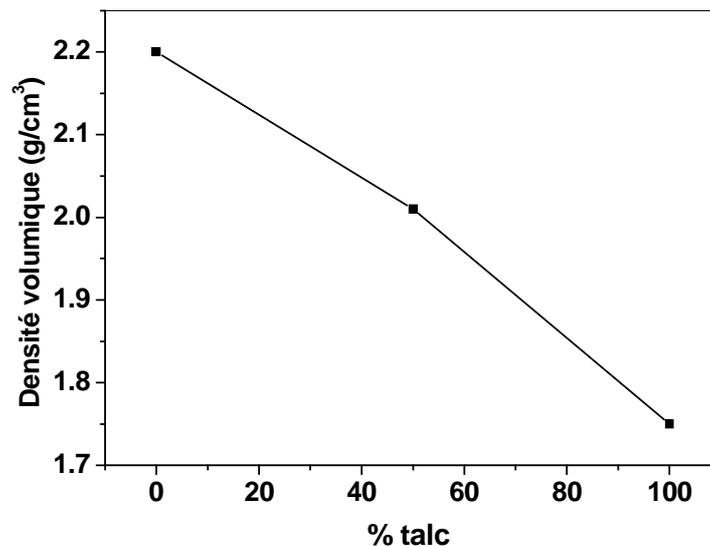


Figure III.2.7: Variation de la densité volumique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du talc

La figure III.2.7 montre la variation de la densité volumique en fonction du % du talc. Dans certains systèmes, la cristallisation des nouvelles phases est défavorisée, les composants principaux comme CaO, MgO, Na₂O, K₂O, ZnO sont diffusés dans la phase liquide modifiant ainsi les facteurs physiques (la viscosité et la tension superficielle) qui contribuent essentiellement à la densification. Mais la prévision des phases liquides riches en MgO est quelque peu douteuse. Il est possible que le phénomène de grossissement des pores se produise pour des traitements à des températures plus élevées ou pour des cycles de maintien longs. Dans l'ensemble, ce taux de grossissement semble dépendre à la fois de la quantité de la phase vitreuse et du pourcentage de MgO dans cette phase [150]. La présence du MgO dans

3

le talc, affecte la densification en augmentant la mobilité des atomes dans les zones des joints de grains et donc facilite le mouvement des pores dans la porcelaine [147].

Le talc contribue grandement à l'augmentation de la quantité de la phase vitreuse. Durant la dissolution du talc, la phase vitreuse devient plus riche par les ions Mg^{+2} et attaque les grains de quartz et les dissout de façon très intensive. Le mélange fondu enrichi par la silice devient plus visqueux et la cristallisation de la mullite est inhibée. Cependant, la diminution de la proportion relative des grains résiduels de quartz diminue les contraintes, causées par la différence des coefficients de dilatation thermique du quartz et de la phase vitreuse, autour de l'interface des cristaux de la phase vitreuse. Lorsque la concentration du talc augmente, un surplus du quartz résiduel passe en solution en raison de la grande action fondante du MgO. Il en résulte la formation d'un excès de liquide avec une faible viscosité ce qui, à son tour, favorise une vitrification prématurée de la porcelaine. L'augmentation de la proportion de la phase liquide est prévue pour remplir les pores se trouvant entre les particules ayant des contraintes concentratrices moindres, ce qui augmente la possibilité de la propagation des fissures dans la matrice et provoque une détérioration de la densité [147]. Subséquemment, les oxydes tels que MgO doivent être utilisés jusqu'à une certaine limite, car ils augmentent la viscosité de la phase vitreuse et freinent la cristallisation [151].

En conclusion, les propriétés d'une céramique classique constituée par un ensemble d'agrégats cristallins noyés dans une matrice vitreuse sont grandement influencées par les contraintes développées dans la phase vitreuse ainsi que par la porosité fermée, la taille et la distribution des grains résiduels du quartz et les cristaux de la mullite. Les céramiques multiphasiques formées avec des phases ayant des coefficients de dilatation différents ont une tendance à développer les défauts Griffiths résultant ainsi une détérioration de certaines propriétés.

III.2.3 Diffraction des RX des matières premières

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans les matières premières utilisées.

3

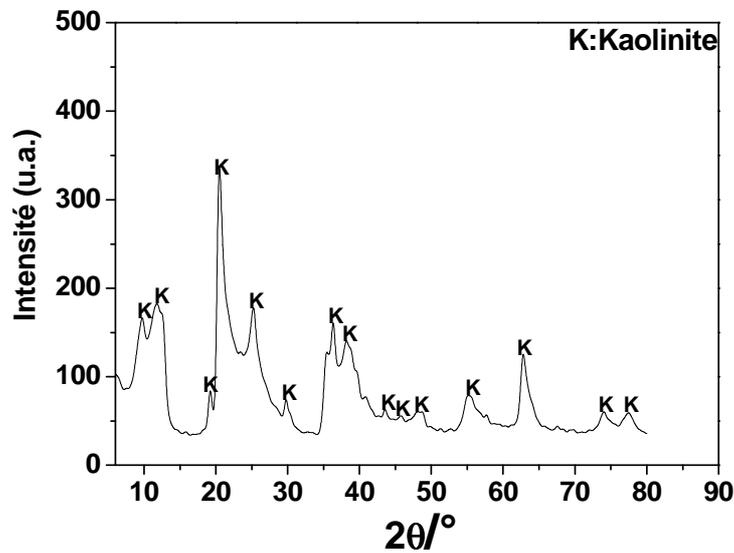


Figure III.2.8: Spectre de la DRX du kaolin DD3

La figure III.2.8 montre le spectre DRX du kaolin DD3. Elle présente les phases minérales cristallisées du kaolin DD3. Le kaolin est essentiellement formé de la kaolinite.

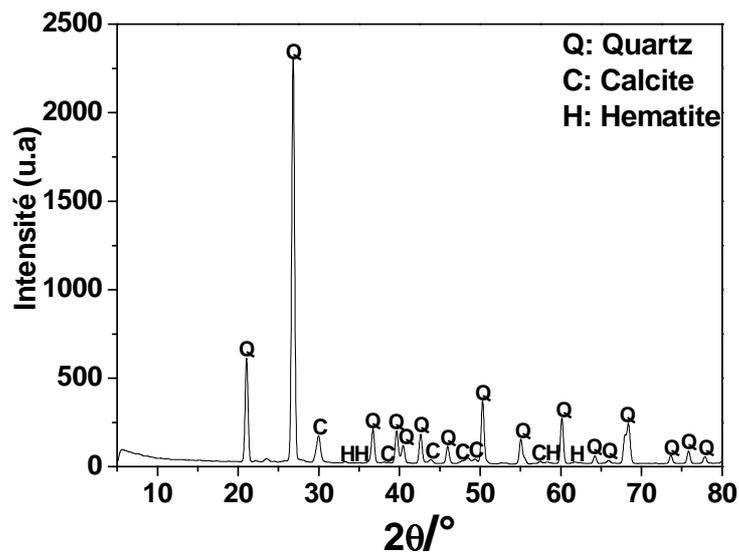


Figure III.2.9: Spectre de la DRX du quartz

3

La figure III.2.9 montre le spectre DRX du quartz.

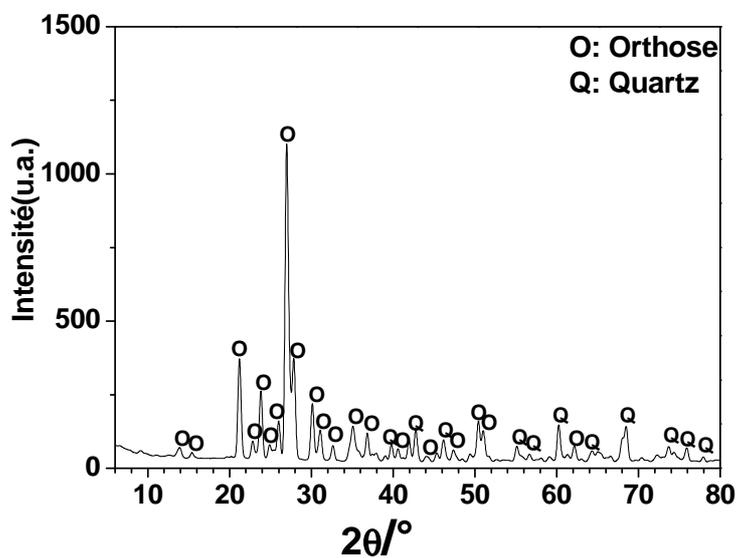


Figure III.2.10: Spectre de la DRX du feldspath

La figure III.2.10 montre le spectre DRX du feldspath

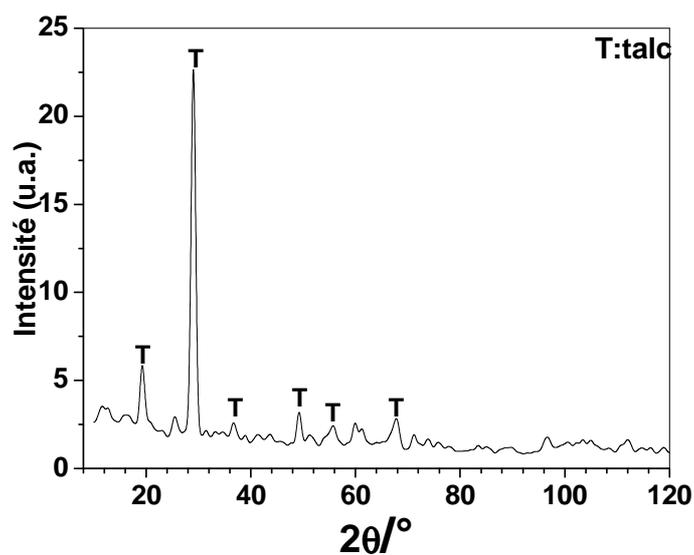


Figure III.2.11: Spectre de la DRX du talc

La figure III.2.11 montre le spectre DRX du talc. Le talc présente un degré de pureté élevé.

III.2.4 Diffraction des RX des porcelaines élaborées

Les céramiques sont constituées d'une matrice vitreuse dans laquelle sont dispersées des phases cristallines. Dans les céramiques classiques, la matrice vitreuse est largement dominante. C'est elle qui leur confère les propriétés de fusion, d'isotropie, de transparence, de rigidité et de faible réactivité chimique. Le rapport matrice-phases dispersées dépend :

- de la composition initiale qui modifie la germination des phases cristallines.
- des températures de frittage et du temps du frittage.

Les porcelaines résultent donc de la fusion d'un mélange du kaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et du quartz SiO_2 avec un "flux", qui est généralement un feldspath (comme l'albite $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) et l'orthose ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$). Le feldspath fond le premier et forme une matrice vitreuse qui maintient en suspension les particules du quartz et du kaolin. Par réaction pyrochimique, le kaolin réagit avec le feldspath durant le traitement thermique et assure ainsi la rigidité de l'ensemble. En réagissant avec le feldspath, le quartz augmente la résistance du produit fini. La leucite $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ constitue le principal produit de la réaction pyrochimique totale.

III.2.4.1 La composition feldspathique standard

Les porcelaines feldspathiques sont des anciennes porcelaines et ont été utilisées depuis 1903 et plus précisément dans le domaine dentaire. L'introduction de la technique de la feuille de platine a permis de produire des couronnes en porcelaine. Bien que ces couronnes sont très esthétiques mais leur résistance était limitée [152].

Les porcelaines feldspathiques se subdivisent comme suit [153]:

- Les porcelaines feldspathiques classiques : ce type offre de très bons effets esthétiques mais elles sont fragiles (une faible résistance à la rupture égale à 56.5 MPa).

- Les porcelaines feldspathiques à haute résistance : nous avons deux (02) types :

a) La porcelaine feldspathique renforcée avec des cristaux de la leucite. La distribution parfaite des cristaux de la leucite dans la matrice amorphe, observable pendant le refroidissement contribue à augmenter la résistance sans diminuer de manière significative la translucidité. La résistance à la flexion est comprise entre 160-300 MPa.

b) La porcelaine feldspathique renforcée avec l'oxyde de lithium. L'incorporation de ces

3

particules cristallines augmente la résistance à la flexion de 320 à 450 MPa.

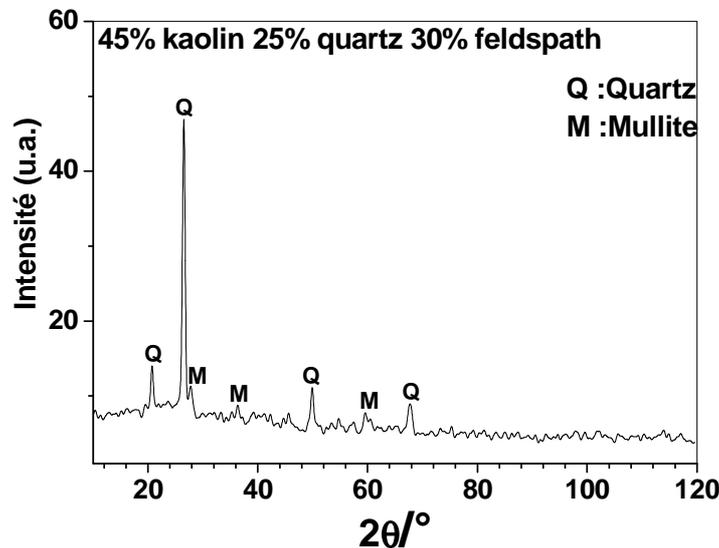


Figure III.2.12: Spectre de la DRX de la composition feldspathique standard

La figure III.2.12 montre le spectre DRX de la composition feldspathique standard. Le phénomène de la mullitisation est influencé par la quantité du feldspath qui affecte particulièrement la formation de la mullite secondaire. La qualité du feldspath est déterminée par la quantité de l'orthose pour le feldspath potassique et l'albite pour le feldspath sodique, les flux les plus couramment utilisés dans la composition de la porcelaine feldspathique standard. Les feldspaths sont considérés comme appropriés pour la fabrication des fondants dans la porcelaine car ils développent une phase visqueuse très liquide incluant des nouveaux cristaux formés et une partie des cristaux résiduels pouvant être observable dans la microstructure augmentant ainsi la densité (Fig. III.2.6) [122].

III.2.4.2 La composition quartzitique standard

La figure III.2.13 montre le spectre DRX de la composition quartzitique standard. Bien que la porcelaine alumineuse électrotechnique présente certains avantages, notamment une plus grande résistance mécanique, la porcelaine quartzitique électrotechnique est encore fabriquée en raison de son bas prix. Ses propriétés électriques et mécaniques sont commodes pour les

3

isolants à haute tension et à basse tension utilisés pour la distribution des réseaux d'énergie électrique. Les propriétés physiques de la porcelaine quartzitique dépendent de sa microstructure où les grains de quartz non dissous jouent un rôle important. Il est reconnu que les grains résiduels de quartz ont une influence négative sur la résistance de la porcelaine [154].

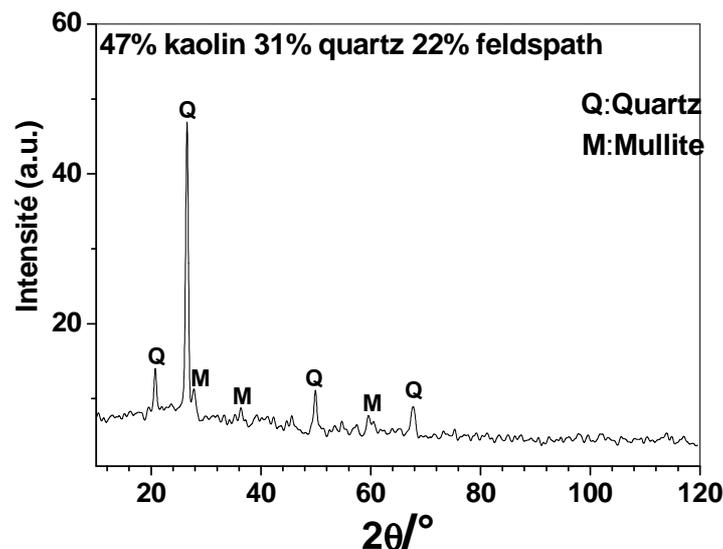
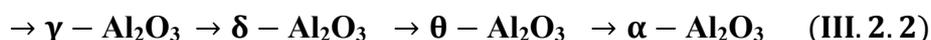


Figure III.2.13: Spectre de la DRX de la composition quartzitique standard

III.2.4.3 La composition aluminique

a) La composition aluminique (en faible teneur)

La figure III.2.14 montre le spectre DRX de la composition 37% kaolin 28% quartz 35% feldspath avec une addition de 2% de l'alumine. Lors du frittage, l'alumine amorphe se cristallise successivement en γ - Al_2O_3 , puis en α - Al_2O_3 aux environs de 1000°C. Mais cette dernière transformation entre γ et α peut être précédé par des transformations intermédiaires δ - Al_2O_3 , puis θ - Al_2O_3 . Ces transformations peuvent être globalement regroupées comme suit [155]:



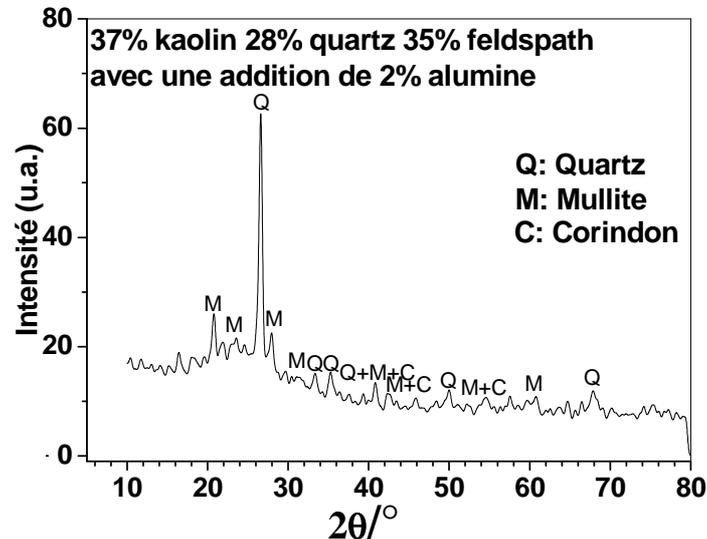


Figure III.2.14: Spectre de la DRX de la composition 37% kaolin 28% quartz 35% feldspath avec une addition de 2% de l'alumine

Les porcelaines alumineuses sont utilisées depuis 1940. A cause de leurs propriétés isolantes, les porcelaines alumineuses ont d'importantes applications dans le domaine de l'énergie électrique. Bien que les porcelaines alumineuses soient généralement considérées comme des matériaux céramiques traditionnels, ils peuvent être utilisés dans des applications à haute technologie. Ils présentent deux principales propriétés: une haute résistance mécanique et un faible coefficient diélectrique de perte. La brute microstructure de la porcelaine alumineuse se résume en α -alumine (corindon), la mullite et un quartz résiduel se trouvant dans une matrice vitreuse. Des résultats des études antérieures ont indiqué que les propriétés mécaniques des porcelaines utilisées pour les isolants à haute tension peuvent être améliorées en incorporant une grande quantité du corindon et une basse teneur de quartz. Ainsi, pour les applications électriques, dans les porcelaines triaxiales, l'alumine remplace partiellement ou totalement le quartz. Dans la production de la porcelaine électrique comme isolant à haute tension, la teneur en alumine est d'environ 40% et pour les isolants à basse tension ses teneurs sont plus faibles (~ 20%) [156].

3

b) La composition aluminique standard

La figure III.2.15 montre le spectre DRX de la composition aluminique standard. En comparant les deux figures (Figs. III.2.14 & III.2.15), les pics du quartz diminuent avec l'augmentation de la teneur en Al_2O_3 , soit un contenu moindre en quartz avec des tailles de cristallites obéissant l'ordre suivant : corindon > mullite > quartz [157].

Des pics de diffraction apparaissent aux angles : 25.56° , 35.17° , 37.75° et 43.30° qui correspondent aux pics du ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) identifiés sur la fiche ASTM 43-1484.

La porcelaine aluminique standard a été développée par le remplacement du quartz avec α -alumine pour améliorer ses propriétés techniques. Le α -alumine est une phase thermodynamiquement stable, empêchant l'apparition des microfissures internes du à la phase vitreuse causée par l'inversion du quartz à $\sim 573^\circ\text{C}$ et augmente la résistance mécanique de la porcelaine et sa résistance aux chocs thermiques [141].

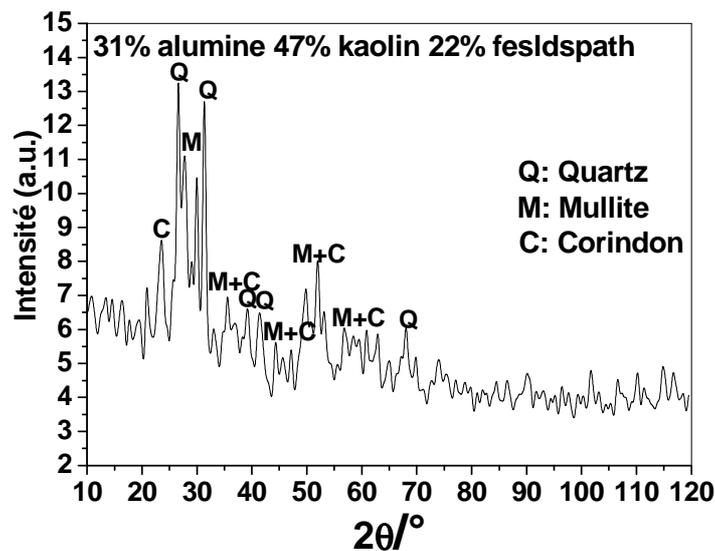


Figure III.2.15: Spectre de la DRX de la composition aluminique standard

En présence de l'alumine, la dissolution de la mullite primaire dans la phase vitreuse est observée et la recristallisation de la mullite secondaire est supprimée [141]. En général, la quantité de la phase vitreuse est réduite avec l'ajout de l'alumine. Toutefois, en raison de l'existence d'impuretés dans les matières premières, elle s'accumule dans les joints de grains

3

[136]. Une augmentation de la teneur de l'alumine conduit à une meilleure compacité de la porcelaine à cause de l'augmentation de la quantité de la mullite dans la phase vitreuse. Les grains d'alumine peuvent agir comme des noyaux pour la formation des grains de la mullite. La teneur de la SiO_2 dans la phase vitreuse peut être consommée par l'addition de l' Al_2O_3 . En outre, la réaction produite du SiO_2 et Al_2O_3 dans la phase vitreuse est la phase mullite. L'ajout de l'alumine peut donc réduire la quantité de la phase vitreuse et augmenter la quantité de la mullite (Figs. III.2.14 & III.2.15) **[136].** L'addition des oxydes favorisant une formation prématurée de la phase liquide influençant la cinétique de la formation de nouveaux cristaux des phases et la dissolution prématurée de l' Al_2O_3 et de la SiO_2 résultant de la décomposition du kaolin et du quartz résiduel. Il est probable que ces additions accélèrent le procédé exothermique de la mullitization à une température plus basse qu'à habituel, en raison de la diminution de l'énergie d'activation de la décomposition du kaolin. Mais l'hypothèse que l'augmentation de la teneur de la mullite est le principal facteur influant l'amélioration de la résistance mécanique ou de toute autre propriété de la porcelaine reste une supposition insuffisante. Le terme «catalyseurs» pour l'addition des oxydes n'est pas strictement applicable, même si ils accélèrent grandement la transformation de la phase vitreuse et induisent une mullitization avec une certaine teneur, mais ils réagissent chimiquement pour former le produit final à partir duquel ils ne peuvent pas être exclus et restaurés à leur stade initial **[141].**

c) La composition aluminique (aluminium hydroxyde)

Dû à sa haute qualité et son bas prix, l'aluminium hydroxyde est largement utilisé dans les céramiques alumineuses pour produire des isolants avec des bonnes propriétés diélectriques dans l'industrie électro-céramique.

La figure III.2.16 montre le spectre de la DRX de la composition aluminique (aluminium hydroxyde). La mullite est un matériau important pour les hautes et conventionnelles applications technologiques qui exigent une très bonne haute pureté de la mullite, qui est préparé en utilisant des techniques de traitement avancées telles que la synthèse sol-gel, les précipitations, l'hydrolyse, la pulvérisation par pyrolyse, ou par dépôt chimique en vapeur.

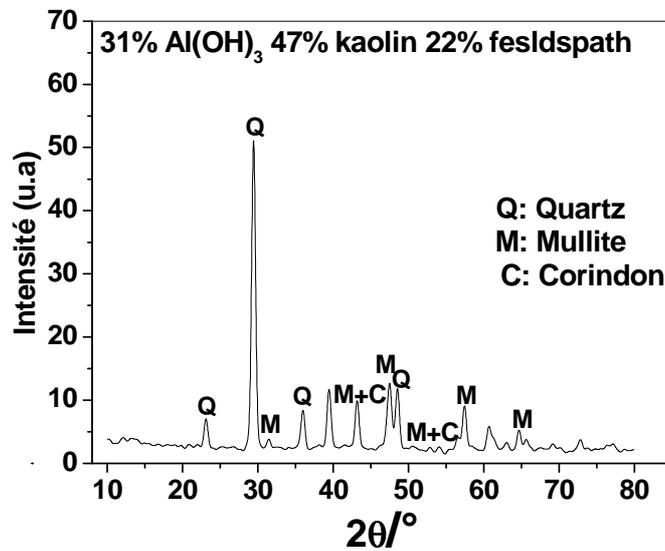


Figure III.2.16: Spectre de la DRX de la composition aluminique (aluminium hydroxyde)

La Synthétisation de la mullite à partir des mélanges de minéraux argileux comme l'aluminium hydroxyde ou l'alumine est utilisé principalement pour les matériaux réfractaires [158]. Le kaolin est couramment utilisé avec l'oxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$) pour préparer la mullite. Le traitement du mélange (kaolin, aluminium hydroxyde) commence par la formation exothermique de la mullite à 950°C et l'intensité de la mullite croit avec la température sans formation des phases secondaires. Bien que les auteurs n'ont pas expliqué cette réaction entre le kaolin et l'oxyde d'aluminium (sous la forme $\text{Al}(\text{OH})_3$), mais il est possible qu'un bon broyage conduit à une polymérisation des liaisons Al-O-Si ; durant l'amorphisation de l'oxyde d'aluminium (sous la forme $\text{Al}(\text{OH})_3$), la température de transformation du α -alumine est abaissée de plus de 200°C et la transformation est complète à environ $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$. Si la réaction ne se produit pas dans le mélange (kaolin, $\text{Al}(\text{OH})_3$), α -alumine devra être détectable aux environs de $1000\text{-}1100^\circ\text{C}$ en particulier en présence d'un kaolin à haute teneur de pureté. L'absence de la phase α -alumine à cette gamme de température peut être expliqué par une transformation stable de l'alumine formée à partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$ et par une incorporation d'une petite quantité du quartz.

La séquence des réactions de $\text{Al}(\text{OH})_3$ est la suivante :

3



A 1100°C, notre porcelaine contient une quantité significative du corindon, la silice et la mullite. La réaction principale entre le kaolin et α -alumine est la mullite primaire et une relation a été déduite reliant la constante du réseau de la mullite et la teneur en Al_2O_3 à partir de laquelle elle a été déduite cette mullite formé aux environs de 1000°C. Cette mullite contient toujours une teneur élevée en alumine et avec l'augmentation de la température, la teneur en Al_2O_3 peut se rapprocher progressivement de 60% [158].

La phase α -alumine est caractérisée par une grande dureté et elle peut être probablement formée avec des petites quantités de l'alumine hydratée comme le diaspore $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$, la bohemite $\text{Al}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$, le gibbsite $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ et les hydroxydes amorphes présents dans le kaolin en petites proportions.

III.2.4.4 La composition stéatite

La figure III.2.17 montre le spectre DRX de la composition stéatite.

Le talc est un silicate utilisé essentiellement comme un flux, permettant de réduire les températures de frittage et leurs cycles. Son rôle dans les céramiques dépend aussi de sa réaction avec les autres matières premières présentes dans la formulation [128].

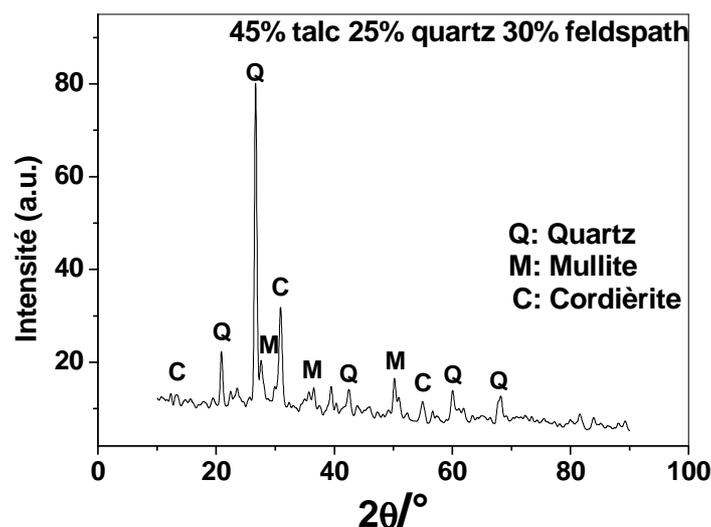


Figure III.2.17: Spectre de la DRX de la composition stéatite

3

L'impact du talc est basé sur le compromis de deux comportements contradictoires. Un phénomène qui doit se résumer à la réaction entre le talc et les autres matières premières qui mènent à la formation des nouvelles phases cristallines et amorphes. Une teneur excessive en talc produit une quantité remarquable de la phase vitreuse. Toutefois, la présence de magnésium réduit la viscosité de la phase amorphe et la formation de bulles de gaz peuvent se produire à une température relativement basse. Cet effet augmente la porosité de la surface. D'autre part, en dissolvant le talc, la phase vitreuse devient plus riche en Mg^{+2} qui attaque les autres matières premières, comme le quartz et le kaolin, et provoque leur dissolution d'une manière très intense. Le mélange fondu ainsi enrichi en silice, devient plus visqueux et la cristallisation de la mullite est quasiment empêchée [159,160]. En conséquence, des divers effets peuvent être obtenus en utilisant du talc, mais souvent dans des limites soigneusement définies de composition et de frittage.

III.2.4.5 La composition stéatite & feldspathique standard

Le talc est la source de la silice et de magnésie avec la présence d'au moins 4% en poids d'autres oxydes de Ca, Na, et K, tandis que le kaolin est essentiellement la source de silice et d'alumine. La présence des métaux alcalins dans les minéraux servira de matière fondante qui peut en outre diminuer la température de frittage de la α -cordiérite [161].

La figure III.2.18 montre le spectre DRX de la composition stéatite & feldspathique standard, des pics de faible intensité de la cordiérite peuvent chevaucher avec des pics de mullite (16.4; 25.9; 26.3; 33.4; 35.3; 40.9). D'après les spectres de diffractions montrés sur les figures III.2.17 & III.2.18, on remarque la présence du quartz, de la cordiérite et de la mullite comme phases majoritaires dans les deux compositions.

Vu leur application aux domaines des hautes tensions et l'ultravide, les systèmes magnésium-alumino silicate (MAS) occupent une classe importante dans la technologie des matériaux céramiques. Ils ont non seulement une unique propriété d'usinage, mais aussi une isolation électrique élevée, une compatibilité ultravide, une stabilité thermique élevée, une faible conductivité thermique et une bonne résistance mécanique. Diverses propriétés des MAS telles que la dureté, l'usinabilité, la conductivité et d'autres propriétés dépendent de la composition et de la microstructure [162]. Souvent, la mullite, la cristobalite, le tridymite, l'enstatite et singulièrement la cordiérite, dont la composition chimique est

3

$2\text{MgO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$, sont des phases résultantes du système ternaire $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. III.2.19). La cordiérite est un MAS et le résultat des traitements thermiques des matières premières naturelles : kaolin et le talc.

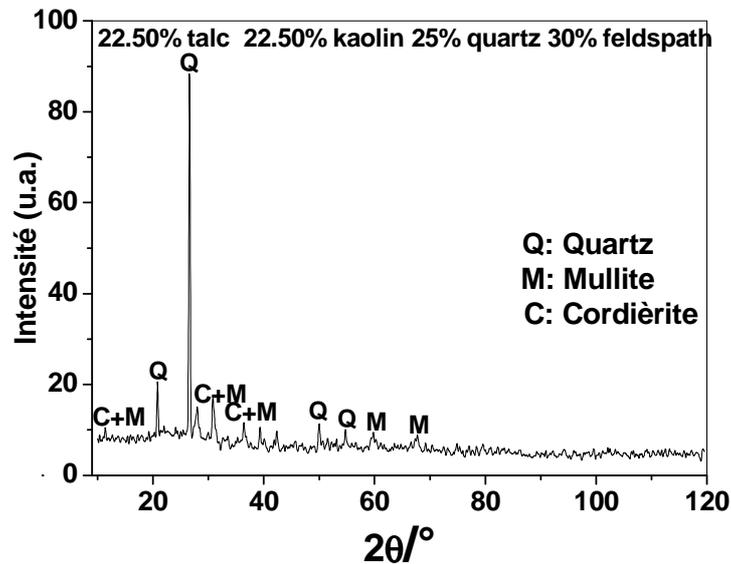


Figure III.2.18: Spectre de la DRX de la composition stéatite & feldspathique standard

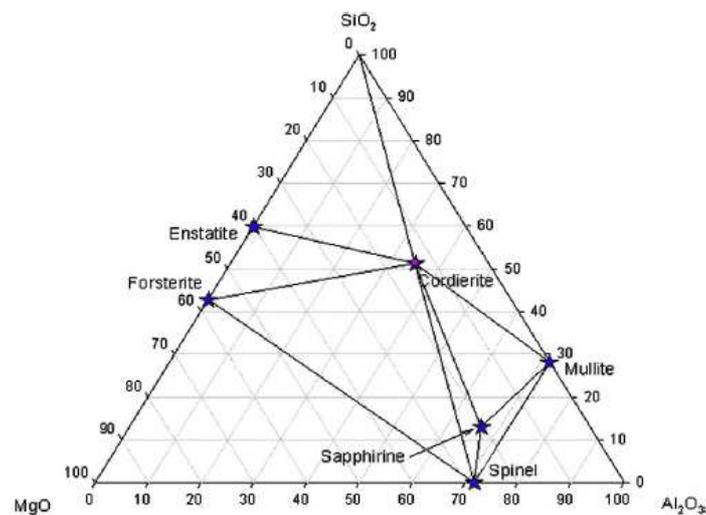


Figure III.2.19: Diagramme de phase du système ternaire $\text{MgO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [163]

La cordiérite a un faible coefficient de dilatation thermique, une résistance mécanique élevée et une faible perte diélectrique et d'où son utilisation dans les substrats pour les plaquettes des

3

circuits intégrés. Du point de vue microstructurale, les cristaux de la cordiérite ont une forme lamellaire ou tubulaire automorphe. Ils peuvent être identifiés par leur caractère incolore à l'application d'une lumière plane polarisée. Leurs plans de clivage sont parallèles à leurs grands axes **[164]**. En dépit des nombreuses recherches approfondies, la cordiérite est encore sous étude. En raison de sa haute résistivité volumique ($> 10^{14}$ ohm cm), et une faible dilatation linéaire thermique ($\leq 2 \times 10^{-6}$ /K, entre 20 et 800°C) des efforts sont menés pour contrôler et améliorer ses processus de préparation. Deux compositions de la cordiérite sont exprimés par les deux formules suivantes : $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ et $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2$. Cependant, ces compositions ont tendance à présenter un processus de maturation brusque et leur élaboration est difficile à contrôler. En outre, les propriétés de la cordiérite semblent être fortement dépendantes de la composition, la nature des premières matières, la présence d'impuretés et d'additions, ainsi que la technique d'élaboration. Des phases cristallines secondaires telles que la mullite, le corindon, le spinelle, la forstérite, la clinostatite, la cristobalite sont souvent présentes, ainsi qu'une phase vitreuse et ce mélange complexe final détermine les propriétés des porcelaines stéatite et stéatite feldspathique standard **[165]**.

En présence du MgO, la mullitisation commence à 1000°C enregistrant un abaissement de la température de la mullitisation **[166]**. La présence du MgO conduit à la formation de la cordiérite en présence de la mullite pendant le processus du frittage **[167]**. Une étude récente a défini la solubilité de l'alumine dans la phase vitreuse comme un rapport $\text{Al}_2\text{O}_3 : (\text{R}_2\text{O} + \text{RO})$, qui est le rapport entre l'alumine et le flux. Le composant R_2O peut-être Na_2O et/ou K_2O et RO sont CaO et/ou MgO . Ce rapport est constant sur toute la plage de température du frittage et applicables à des porcelaines commerciales et il a été trouvé égal à 1.19 ± 0.1 . Les auteurs ont considéré que la solubilité de l'alumine dépasse cette valeur en présence de la mullite secondaire **[168]**. D'autre part, la structure du quartz peut être modifier par une substitution partielle des atomes Si^{4+} par Al^{3+} ou des cations de faible rayon tel que Li^+ , Mg^{2+} et Zn^{2+} occupant les vides interstitiels dans le réseau de la silice, composant ainsi des phases dérivées de quartz. $\text{MgAl}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ est la phase dérivée du magnésium **[169]**. Le feldspath et le talc favorisent la fusion d'une certaine quantité du quartz dans la phase amorphe. En particulier, le talc montre une activité plus significative **[128]**. L'eutectique feldspath-talc améliore la vitrification tout en causant des déformations **[147]** et les phases liquides situées à proximité du côté leucite - quartz dans le diagramme ternaire exposent une

3

viscosité élevée et une cristallisation inhibée [170]. Les typiques propriétés de la cordiérite, mullite et le quartz sont représentées au tableau III.2.1.

Tableau III.2.1 : Typiques propriétés de la cordiérite, mullite et le quartz [171]

	Cordiérite	Mullite	α -Quartz
Formule chimique	$2\text{MgO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$	$3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$	SiO_2
Densité (g/cm^3)	2.60	3.17	2.65
Module d'élasticité (GPa)	70	150	70
Coefficient de Poisson	0.21	0.25	0.17
Résistance à la compression (MPa)	350	551	650
Résistance à la traction (MPa)	25.5	103.5	48
Résistance à la flexion (MPa)	117	170	80
Ténacité ($\text{MPam}^{1/2}$)	-	2	-
Coefficient de dilatation thermique linéaire (10^{-6}K^{-1})	1.7	5.3	0.45
Résistance aux chocs thermiques ($^\circ\text{C}$)	500	300	1400

III.2.4.6 La composition avec le dioxyde de titane (en faible proportion)

Le dioxyde de titane (TiO_2) est utilisé dans une grande variété d'applications comme l'électronique, les catalyses, les pigments et l'industrie électrochimiques et céramiques. Le TiO_2 forme trois polymorphes distincts: le rutile, l'anatase et la brookite.

La structure de l'anatase est tétragonale et irrégulière en présence d'un octaèdre d'oxygènes, ou la distance interatomique Ti-O est d'environ 1.917 Å. La structure du rutile est entièrement différente avec un arrangement tétragonal pour les cations et octaédrique autour des cations pour les atomes de l'oxygène. Les distances Ti-O sont environ 1.959 Å et les Ti-Ti sont comprises entre 2.96 Å or 3.57 Å. En général, l'arrangement structural, le degré de la cristallinité et la taille des cristaux influencent fortement la permittivité et la perte diélectrique, dans la gamme des fréquences considérée pour les porcelaines diélectriques [172].

3

L'addition de petites quantités de cations bi ou trivalents dans les compositions qui aboutissent à la formation de la mullite est souvent très favorable à la formation de ces cristaux et à leur croissance **[173,174]**. En général, les cations Ca^{2+} et Ba^{+2} ont un rôle bien identifié, ainsi que d'autres cations comme Sn^{2+} et Sb^{3+} qui sont aussi essentiels à la formation de la mullite. Les cations Fe^{3+} et Ti^{4+} ont aussi un rôle spécifique puisqu'ils entrent dans le réseau de la mullite en proportion importante (jusqu'à 10% mole) et modifient les caractéristiques structurales et la température d'apparition de la phase liquide, ainsi que la cinétique de recristallisation **[175]**. Pour augmenter la teneur en mullite à basse température de frittage, de nombreuses expériences ont été réalisées en ajoutant à la composition de la porcelaine des oxydes tels que TiO_2 . La mullitisation peut être augmentée par des ions catalytiques tels que Fe^{3+} et Ti^{4+} . Ces ions métalliques collaborent à la formation de la mullite en remplaçant les ions Al^{3+} ou par leur intégration dans les interstices de la matrice durant le frittage. La présence des faibles quantités d'ions Fe^{3+} et Ti^{4+} dans le kaolin modifie la composition chimique des céramiques et en conséquence le comportement du frittage qui, dans le cas de la porcelaine est caractérisé par la mullitisation. Durant le processus du frittage de la porcelaine, les réactions de la mullitisation comprennent : la transformation de la métakaolinite en mullite qui engendre généralement la formation de la silice amorphe. Cette silice est présente dans la phase vitreuse et peut réagir avec les ions d'alumine (Al^{3+}) dispersées pour former la mullite secondaire ou se recristalliser en SiO_2 **[122]**. L'addition du TiO_2 influe la croissance des cristaux de la mullite dans la porcelaine. Il a été observé que TiO_2 , à faible concentration (2-6% en poids) est plus efficace à cet égard et une augmentation de 150% de la taille des cristaux de mullite peut être réalisée. Cette efficacité diminue, mais, à plus forte concentration et seulement une croissance de 23% a été trouvée à 8.0% en poids de TiO_2 . L'efficacité du TiO_2 dépend de leur solubilité dans la phase vitreuse de la porcelaine **[176]**. L'incorporation du TiO_2 dans la structure de la mullite est précédemment rapportée par d'autres auteurs **[177]**. Les résultats présentés suggèrent que la solubilité du Ti^{4+} dans la mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ est d'environ 4.0% en poids du TiO_2 .

Pour une poudre compacte, la densité apparente, la morphologie des grains et le traitement thermique changent progressivement la structure microcristalline et le plus efficacement possible à température proche de la transformation de l'anatase-rutile **[172]**. Le rutile est la phase stable du TiO_2 . En outre, l'anatase se transforme pendant le traitement thermique en

3

rutile [177]. La phase anatase est métastable à basses températures et semble s'être stabilisé en présence des petites tailles des grains, en raison d'une faible énergie de surface [178]. Aux environs de 850°C, l'anatase se transforme en rutile dans les silicates. Une fois transformé en rutile, les cristaux du dioxyde de titane peuvent croître rapidement. La solubilité de l'oxyde de titane dans les silicates est d'environ 8-10%. A la température ambiante, cette solubilité est réduite à environ 5% [179].

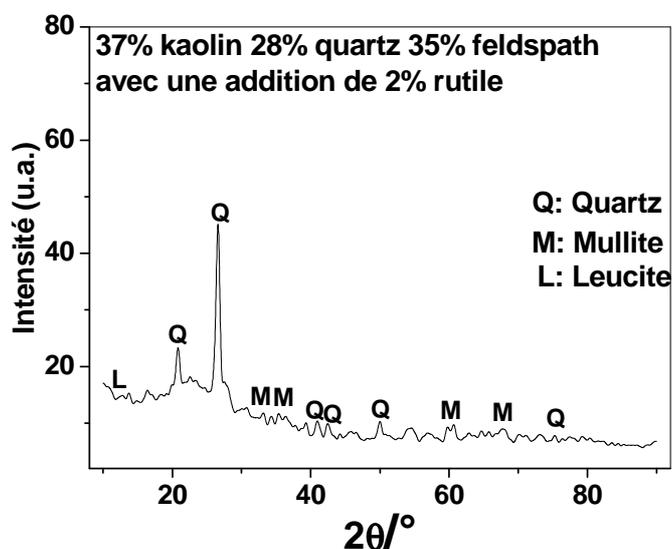


Figure III.2.20: Spectre DRX du de la composition 37% kaolin 28% quartz 35% feldspath avec une addition de 2% de rutile

La figure III.2.20 montre le spectre DRX de la composition 37% kaolin 28% quartz 35% feldspath avec une addition de 2% du rutile. Un pic de la leucite (aluminosilicate de potassium (KAlSi_2O_6)) est observé. Les ions aluminium et silicium ont à peu près la même taille, il s'avère que l'ion aluminium peut facilement remplacer l'ion de silicium dans la structure des tétraèdres jusqu'à 50%. Lorsque certains ions Si^{4+} dans les silicates sont remplacés par des ions Al^{3+} ce groupe de minéraux est appelé les aluminosilicates. En aluminosilicate, "l'état structurel" varie avec les degrés d'ordre des Al-Si. Les minéraux dont la composition chimique est proche de celle des feldspaths alcalins mais pauvres en silice (SiO_2) sont appelés feldspathoïdes. La Leucite, comme d'autres feldspathoïdes, est constitué en silice pas forcément le quartz. La leucite et le feldspath appartiennent aux feldspathoïdes et

3

ont des structures cristallines similaires. La formation de la leucite à partir du feldspath potassique exige aussi la présence des alcalis supplémentaires agissant comme des agents fondants pour réduire le liquidus du système. Selon le diagramme de phase du système $K_2O_2SiO_2$ - K_2O - Al_2O_3 . $4SiO_2$, K-disilicate et la leucite ont un eutectoïde aux environs de 918°C. De la réaction suivante :



Nous pouvons constater que le surplus K_2O peut réagir avec SiO_2 pour former une phase amorphe qui permet la décomposition du $K(AlSi_3O_8)$. En outre, l'excès du K_2O peut aussi réduire la température de liquidus du système qui peut également faciliter la réaction de la décomposition et la croissance de la leucite. Les impuretés dans le feldspath potassique, tels CaO , MgO , TiO_2 et Fe_2O_3 peuvent également contribuer à la cristallisation de la leucite et abaisser sa température maximale de cristallisation **[180]**.

La structure de la leucite représente un squelette tridimensionnel formé des tétraèdres $(Si,Al)O_4$, dont chacun partage tous ses atomes d'oxygène avec ses voisins. Les tétraèdres sont disposés en quatre, six et huit anneaux, où le 6ème anneau forme une séquence de couches parallèles, traversé par des chaînes ouvertes dans le sens perpendiculaire. Les cations potassium sont placés à l'intérieur de ces chaînes. La structure de la leucite est stable au-dessus de 893°C. Elle est cubique, son groupe spatial est $Ia3d$, et sa maille élémentaire contient 48 tétraèdres et 16 cations potassium **[181]**. Aux environs de 630°C, la leucite se transforme à une structure tétragonale. Cette conversion de la forme cubique à la structure tétragonale implique une déformation des six anneaux, à savoir les chaînes de distorsion, qui est accompagnée d'un léger mouvement des ions K^+ . La transformation est martensitique et se résume aux mécanismes de glissement et jumelage c.à.d. les atomes captent leurs voisins et se déplacent sur une distance qui est inférieure à leur originale mutuelle distance. En raison de sa transformation martensitique, la présence de la leucite dans un produit fini, améliore la résistance à la rupture, sa ténacité et sa persévérance **[182]**.

Les figures III.2.21 et III.2.22 représentent le spectre DRX de la composition 37% kaolin 28% quartz 35% feldspath avec une addition de 2% et 8% de l'anatase. La présence de la leucite est probablement liée à une grande quantité du feldspath dans la formulation ou un cycle du frittage court et la fusion complète du feldspath n'avait pas suffisamment de temps pour se produire **[183]**.

3

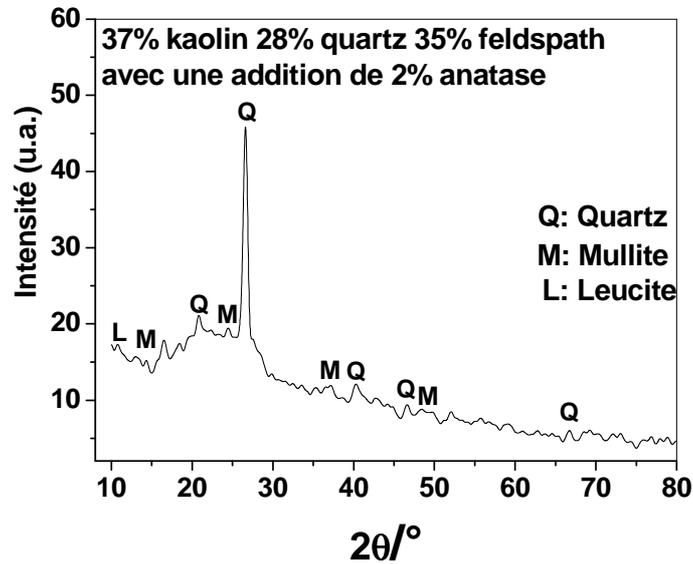


Figure III.2.21: Spectre DRX du de la composition 37% kaolin 28% quartz 35% feldspath avec une addition de 2% de l'anatase

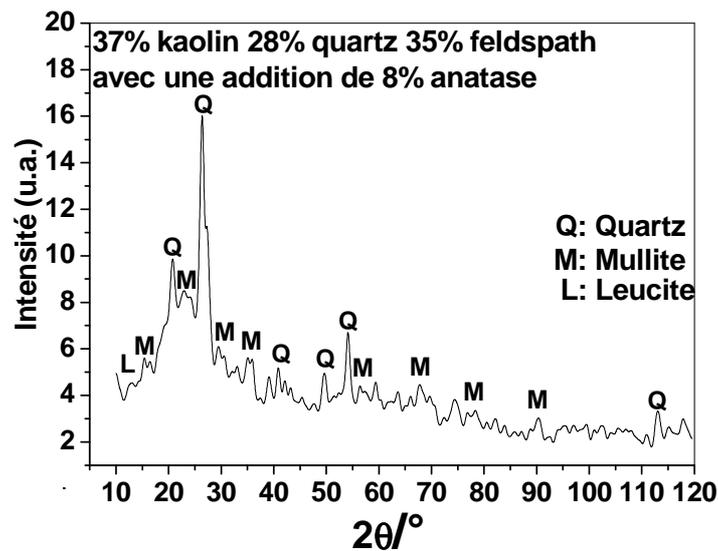


Figure III.2.22: Spectre DRX du de la composition 37% kaolin 28% quartz 35% feldspath avec une addition de 8% de l'anatase

3

Les phases identifiées étaient le quartz, la leucite et la mullite. Alors que les deux premiers sont des phases résiduelles à partir de la composition minéralogique des matières premières, la mullite provient de la décomposition de la métakaolinite à 950°C. Dans les recherches scientifiques effectuées à des températures aux environs de 1000°C la caractéristique commune des porcelaines est d'avoir une microstructure formée des cristaux de la mullite et le quartz résiduel. Cependant, la présence de la leucite est une indication claire que ce degré de température n'était pas assez pour promouvoir la dissolution complète du feldspath. En principe, la dissolution a lieu aux alentours de 1000°C à travers une commune fusion. À cet égard, la moindre intensité des pics du feldspath potassique est apparemment une conséquence de sa plus grande quantité dans la phase vitreuse [184].

L'augmentation du contenu du TiO₂ entraîne des changements importants dans les phases cristallines formées. Les résultats indiquent que l'addition du dioxyde de titane s'accompagne d'une augmentation de la quantité de la mullite. De même, une légère diminution de la quantité de quartz se produit à la suite de l'augmentation de la quantité du TiO₂ qui pourrait être dû à la formation d'un excédent de la phase vitreuse causé par une certaine dissolution du quartz [177]. Bien que la taille des grains du quartz changent à la suite de sa dissolution au cours du traitement thermique et principalement pour des compositions avec des grandes quantités en TiO₂ mais l'importance est concentrée sur les changements qui se produisent dans les cristaux de la mullite. La mullite primaire est produite à partir des composants du kaolin, principalement la kaolinite, tandis que le mullite secondaire provient du feldspath fondu. Compte tenu de la nature du processus de la transformation de la kaolinite en mullite primaire, on peut supposer que cette transformation n'est pas fortement influencée par la présence de TiO₂. Il est donc raisonnable de supposer que le minéralisateur agit sur la quantité formée et les caractéristiques de la mullite dite secondaire.

Le TiO₂ peut être présent dans les compositions contenant TiO₂. Toutefois, une partie de la teneur en dioxyde de titane est évidemment incorporés dans une phase cristalline formant une solution solide et / ou dans la phase amorphe [177]. Le titane occupe beaucoup plus les zones cristallines riches en alumine plutôt que celle riche en silice amorphe. TiO₂ constitue un élément essentiel dans la structure du spinelle ou Ti⁴⁺ occupe ses sites octaédriques [169].

A partir des études réalisées sur la présence du TiO₂ dans la porcelaine, il a été conclu [177]:

3

- Seulement les transformations du kaolin présentes dans la porcelaine peuvent subir certaines modifications thermiques.

- La température à laquelle ces modifications sont produites est indépendante de la quantité du dioxyde de titane.

De nombreux chercheurs ont étudié l'effet du TiO_2 sur la formation de la mullite dans le système triaxial kaolin-quartz-feldspath et ont montré qu'une supérieure mullitization dans la porcelaine résultante d'une grande quantité de la phase amorphe feldspathique est possible en présence de Ti^{4+} qui aide à former la mullite en substituant les ions Al^{3+} dans sa structure [139]. Il est peut être supposé que sous l'effet des additions, la viscosité du mélange fondu diminue et l'activité de la formation du mélange aluminosilicates s'accélère, ce qui améliore la croissance, la forme et la distribution des cristaux de mullite [185].

III.2.4.7 La composition quartzitique standard avec deux types de kaolins

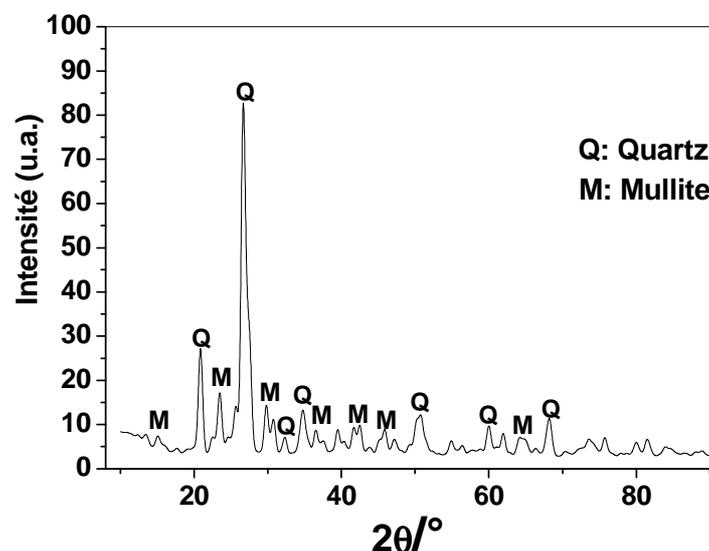


Figure III.2.23: Spectre DRX du de la composition quartzitique standard avec deux types de kaolins (DD3 & KT2)

La figure III.2.23 montre le spectre DRX de la composition quartzitique standard avec deux types de kaolins (DD3 & KT2). L'intensité relativement importante des pics témoigne la bonne cristallinité des cristallites. De même, les pics sont relativement larges qui témoigne de

3

leur taille nanométrique. Ces résultats indiquent une bonne cristallisation. D'autre part, les positions de pics dans le diagramme sont légèrement décalées par rapport à celles indiquées dans la fiche ASTM. Ce décalage est expliqué par la contraction des paramètres de maille généralement observée pour les cristallites [186].

III.2.5 Spectroscopie infrarouge

III.2.5.1 Introduction

Afin de confirmer les résultats de DRX, les spectres IR sont utilisés pour étudier la fréquence des absorptions correspondant aux vibrations des différentes liaisons présentes.

Les spectroscopies Raman et infra rouge (IR) étudient la diffusion, la réflexion, l'absorption ou la transmission d'un rayonnement dans une plage spectrale du nombre d'onde variant de 12500 à 10 cm^{-1} . Le milieu de la sous-région (4000 - 400 cm^{-1}) du spectre infrarouge est largement utilisé par la spectroscopie IR dans l'analyse des composés chimiques et donne des spectres en mesurant l'absorption de la lumière (ou sa transmission). Par contre, la spectroscopie Raman étudie la diffusion du rayonnement. Cependant, nous pouvons considérer que les deux méthodes peuvent être complémentaires dans l'analyse moléculaire vibratoire. La technologie infrarouge a de nombreuses applications utiles. Entre autres, elle est utilisée en médecine par exemple comme un outil pour l'analyse des aliments, des produits pharmaceutiques et des tissus du corps humain [187].

Les différents pics d'absorption IR en corrélation avec les groupes moléculaires présents dans la porcelaine peuvent être résumés comme suit [188]:

- Les larges pics d'absorption à 3400 et 3500 cm^{-1} sont dus à l'étirement O-H de l'eau résultant de l'humidité absorbée par les échantillons pendant leur préparation pour la spectroscopie IR.
- Les petits pics d'absorption aux environs de 1450 et 1600 cm^{-1} sont liés respectivement au groupe CO et à l'eau. Le pic d'absorption de CO pourrait être dû à une absorption par action chimique (chemisorption) du CO_2 atmosphérique.
- Les larges pics intenses d'absorption aux environs de 1000 cm^{-1} et 770 cm^{-1} sont attribués respectivement aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques du réseau tétraédrique des silicates.
- Le pic d'absorption aux environs de 460 cm^{-1} est attribué aux mouvements de flexion dû aux alternances du réseau des silicates.

3

La spectroscopie infrarouge est une méthode de transition directe. Avec l'aide de la spectroscopie vibrationnelle, en plus des phases suffisamment cristallisées, les phases peu cristallisées, les composants inorganiques amorphes et les substances organiques peuvent être identifiés.

III.2.5.2 La composition feldspathique standard

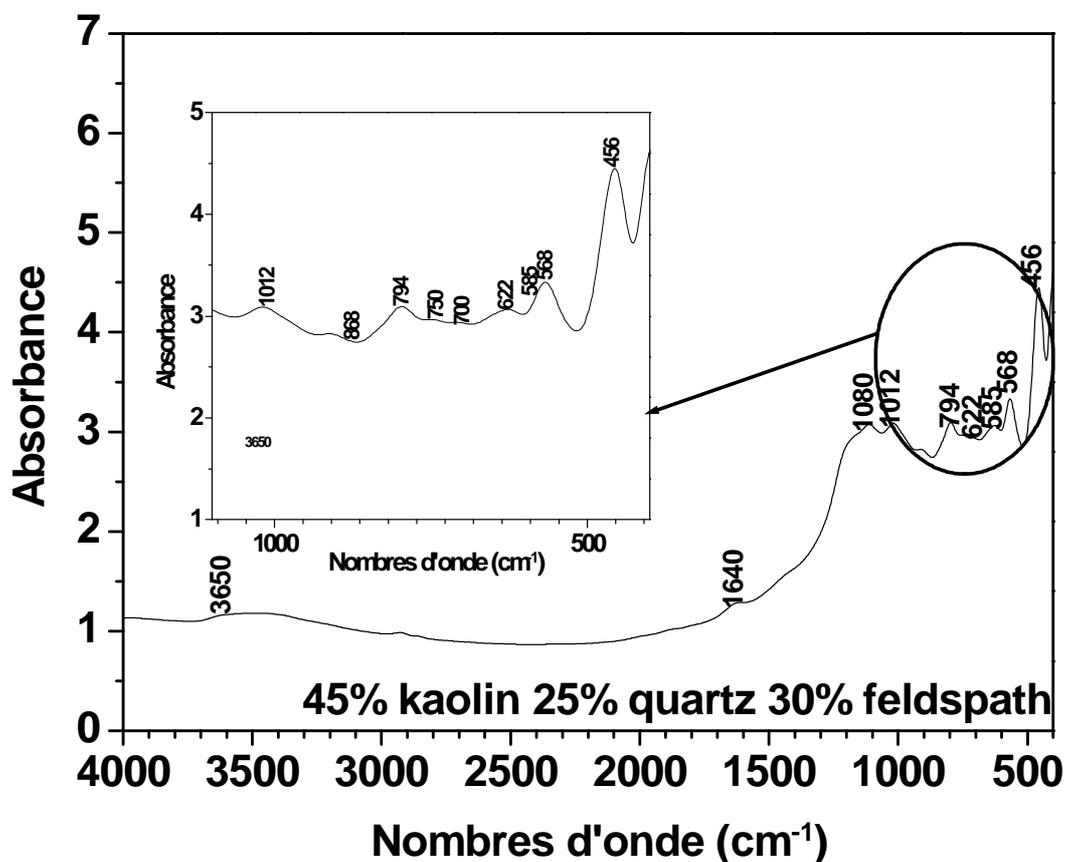


Figure III.2.24: Spectre infrarouge de la composition feldspathique standard

La figure III.2.24 montre le spectre infrarouge de la composition feldspathique standard, des bandes d'absorption IR avec des pics à 868, 1640 cm^{-1} et une large bande d'absorption de 3150 à 3650 cm^{-1} . Cette large bande résulte du chevauchement des pics à 3151, 3756, et 3652 cm^{-1} .

3

qui sont généralement utilisés pour déterminer la teneur en eau. Ces vibrations correspondent respectivement au fléchissement H-O-H ; à un premier fléchissement harmonique, à un fléchissement symétrique et autre asymétrique. La présence du pic d'absorption 1640 cm^{-1} indique la formation du groupe OH. Les pics d'absorption à 700 , 1012 , et 1080 cm^{-1} correspondent à la vibration de l'oxygène (Si-O-Si). La réduction en amplitude du pic 750 cm^{-1} et son augmentation pour les pics 1012 et 1075 cm^{-1} indiquent une sélective lixiviation des ions alcalins et / ou la précipitation de la couche riche en silice sur la surface. Le pic 750 cm^{-1} résulte des vibrations combinées de l'oxygène (Si-O-Si) associée avec les ions alcalins, tels que Na^+ , K^+ [189]. Les bandes caractéristiques de la mullite sont entre 900 et 500 cm^{-1} . L'absence de ces pics est dû à sa faible concentration ou un chevauchement avec d'autres vibrations dans la même région spectrale. A 500 cm^{-1} , les vibrations provenant de la déformation du polyèdre SiO_4 et AlO_6 ne sont pas généralement observables à cause de leur chevauchement. Seulement l'absorption fortement nette à 535 cm^{-1} des minéraux argileux peut être observée. Cette forte bande située dans la région de faible énergie est attribuée à l'étirement Al-O pur du réseau AlO_6 qui est le précurseur du développement de la mullite. Le léger décalage de certains nombres d'onde peut être corrélé avec le degré de polymérisation de la structure du réseau des silicates.

III.2.5.3 La composition quartzitique standard

La figure III.2.25 montre le spectre infrarouge de la composition quartzitique standard. Les bandes d'absorption à 780 , 1000 , 1040 et 1080 cm^{-1} indiquent la présence de quartz. L'apparition d'un pic à 1040 cm^{-1} indique que le quartz devient partiellement amorphe. En plus du pic à 1040 cm^{-1} , une bande à 1080 cm^{-1} peut indiquer la présence de quartz cristallin. Cette bande est attribuée aux vibrations par étirement asymétriques de la liaison Si-O-Si. Ce fait est également confirmé par la présence du pic 780 cm^{-1} caractéristique du quartz cristallin [190]. Les bandes d'absorption à 780 , 798 , 1010 , 1040 , 1080 cm^{-1} résultent des vibrations de valence de Si-O-Si. Les bandes d'absorption dues aux vibrations caractérisant le quartz à 1075 , 1140 , 1050 , 1020 , 970 , et 920 cm^{-1} correspondent aux liaisons tétraédrales Si-O [191]. Les bandes à 450 , 480 , 600 - 780 cm^{-1} correspondent à Al-O. La bande d'absorption à 725 cm^{-1} , correspondant à Al-O vibrations, se déplace vers des fréquences plus élevées de vibration (740 cm^{-1}) [192].

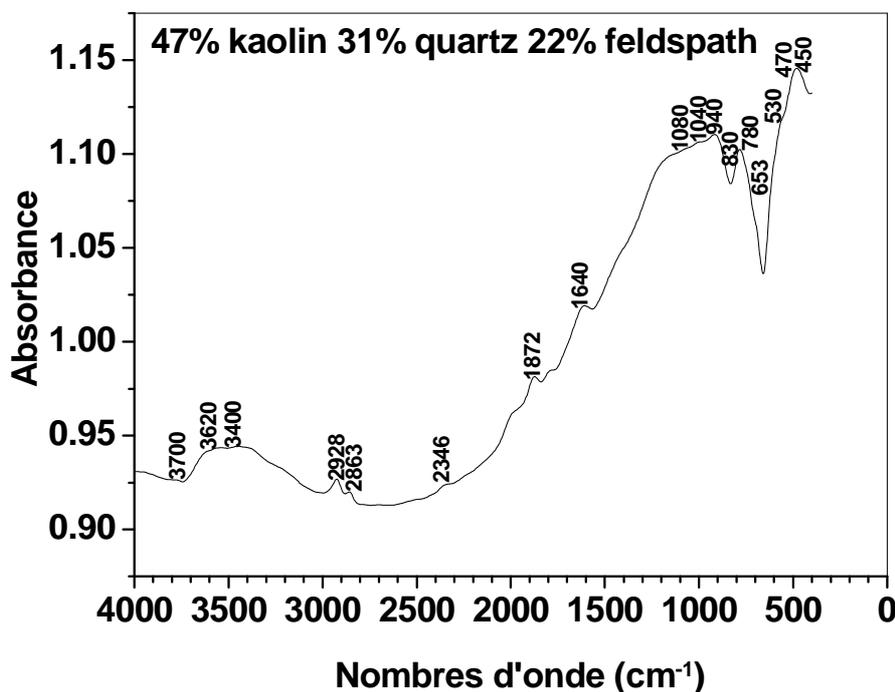


Figure III.2.25: Spectre infrarouge de la composition quartzitique standard

La bande large 3400 à 3620 cm^{-1} est attribuée à l'élongation OH provenant des surfaces internes des liaisons OH. Ces absorptions, qui diffèrent de celle de la plupart des autres minéraux argileux, sont caractéristiques du groupe kaolinite. La résolution de ces bandes démontre une structure hautement ordonnée et bien cristallisée.

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'adsorption qui se présentent comme suit :

- Les bandes observées à 940 et 3620 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence du groupement OH.

Les liaisons Si-O sont caractérisées par les bandes d'adsorption suivantes :

- La bande qui s'étale entre 1040 et 1080 cm^{-1} correspond aux vibrations de valence de la liaison Si - O, et il est caractéristique de l'aluminosilicate.

- Les bandes observées à 470 et 530 cm^{-1} sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons Si-O et Si-O-Al.

3

III.2.5.4 La composition aluminique standard

La figure III.2.26 montre le spectre infrarouge de la composition aluminique standard. La présence des bandes à 660, et 725 cm^{-1} dans le spectre d'absorption IR est caractéristique de la phase cristalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [192]. A 740 cm^{-1} , une vibration par étirement Al-O et une large bande à 480 cm^{-1} due aux vibrations par flexion O-Al sont visibles dans le spectre [186].

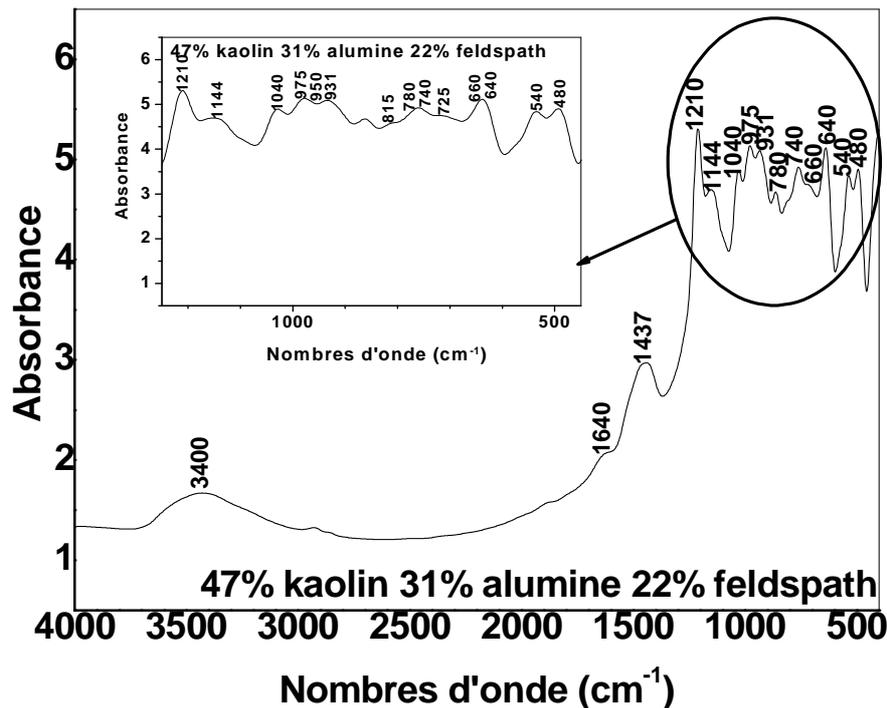


Figure III.2.26: Spectre infrarouge de la composition aluminique standard

Les bandes d'absorption à 640, et 780 cm^{-1} sont typiques pour le corindon, et ils peuvent être identifiés par les vibrations de valence de la liaison Al-O dans l'octaèdre AlO_6 . La large bande avec un maximum à 3400 cm^{-1} peut être résultante de l'étirement O-H de la surface de l'eau, et le pic à 1640 cm^{-1} peut être attribué à la flexion surfacique du groupe O-H. Tandis que le pic à 1040 cm^{-1} correspond aux intenses étirements Si-O et Si-O-Al caractérisant les aluminosilicates et indiquant la formation de la mullite. Ces liaisons sont formées d'une part par des vibrations tétraédriques et octaédriques de l'oxygène et d'autre part par les vibrations de la liaison Si-O qui sont perpendiculaires aux couches des silicates. Le pic observé

3

à 950 cm^{-1} peut être aussi attribuée à ce dernier type de vibrations. En général, la position et la forme de la perpendicularité de la vibration varie avec l'état et le degré de substitution. Les pics dans l'intervalle 815 cm^{-1} et 740 cm^{-1} indique la présence de liaisons Si-O-Al [193]. Les bandes à 585 et 530 cm^{-1} sont indiscernables. Ils se chevauchent dans une large absorption centrée autour de 540 cm^{-1} assignable aux octaèdres AlO_6 présents dans la mullite.

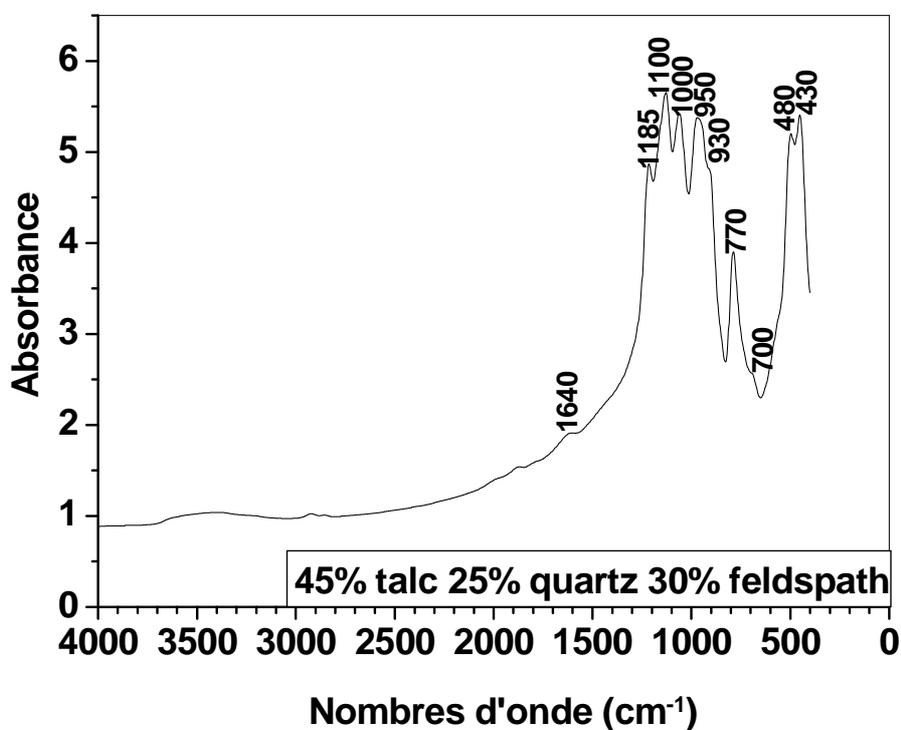
III.2.5.5 La composition stéatite

Figure III.2.27: Spectre infrarouge de la composition stéatite

La figure III.2.27 montre le spectre infrarouge de la composition stéatite, les vibrations d'élongation asymétrique dans la région $1100\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux liaisons Si-O-Si tandis que celles observées aux environs de $950\text{-}930\text{ cm}^{-1}$ indiquent l'élongation symétrique du tétraèdre AlO_4 . Aux environs du pic 770 cm^{-1} , cette bande est due à l'élongation symétrique de la liaison Si-O-Si. Contrairement, la bande aux environs de 480 cm^{-1} est attribuée aux

3

vibrations résultantes de l'élongation Al-O dans les octaèdres isolés AlO_6 . Les bandes caractéristiques des spinelles MgAl_2O_4 ont été observées aux alentours de 700 cm^{-1} , tandis que les bandes d'absorption aux environs de 1185 , 950 , 930 , 770 et 430 cm^{-1} indiquent la formation de la cordiérite [194]. Le pic 480 cm^{-1} peut aussi être attribué aux vibrations de flexion O-Si-O qui est caractéristique de la bande tridimensionnelle du réseau de silicate.

III.2.5.6 La composition stéatite & feldspathique standard

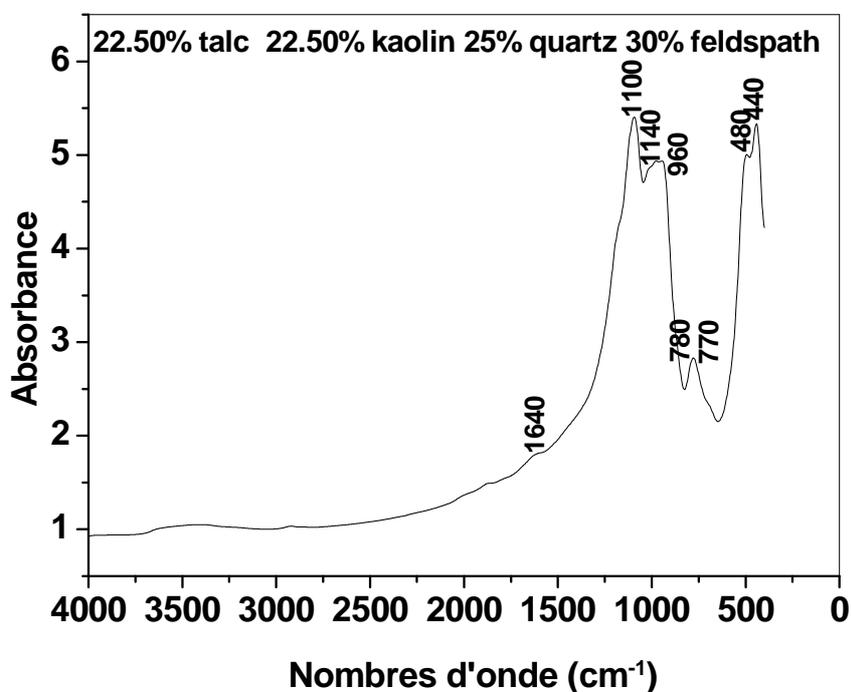


Figure III.2.28: Spectre infrarouge de la composition stéatite & feldspathique standard

La figure III.2.28 montre le spectre infrarouge de la composition stéatite & feldspathique standard. Une large bande à 1100 cm^{-1} , résultant d'un certain ordre des atomes Al et Si dans le site tétraédrique, peut résulter de la phase vitreuse. Cette bande correspond aux liaisons Si-O du SiO_2 amorphe. Le minimum décalé vers une bande inférieure à celles du SiO_2 amorphe indique la formation de liaisons Si-O-M (M = Al, Mg). La bande caractéristique du α -cordierite est observée à 770 cm^{-1} et une bande à 960 cm^{-1} correspond aux tétraèdres AlO_4 [161]. Une nette bande d'absorption intense à 780 cm^{-1} (structure des tétraèdres de SiO_4);

3

un pic à 1100 cm^{-1} appartenant à la l'élongation Si-O ont été observées. En outre, une retombée a été observée à 1140 cm^{-1} qui peut être attribuée à un chevauchement d'un double pic à 1164 et 1137 cm^{-1} (vibration d'élongation des liaisons du tétraédrique Al-O et O-Al-O de la mullite ou des liaisons Si-O-Al). Deux pics à 740 et 565 cm^{-1} (liaisons du tétraèdre Al-O et de l'octaèdre Al-O de la mullite, respectivement) semblent se chevaucher avec les bandes de la cordiérite. En outre, le déplacement vers les basses fréquences de la bande de cordiérite entre 790 et 980 cm^{-1} qui se produit en présence de la mullite a été observé. Les bandes centrées normalement à 3640 cm^{-1} (OH) et 840 cm^{-1} (Mg-Al-O) sont alternées par les pics 1100 cm^{-1} (Si-O) et 470 cm^{-1} (Si-O). Ces modifications de la bande peuvent être expliquées par la migration Al-Mg à la surface **[195]**.

Les deux techniques d'analyse, IR et DRX, appliquées au développement des phases au cours du frittage, sont complémentaires, permettant une meilleure évaluation des transformations ainsi que la détection des phases présentes dans la microstructure lorsqu'une microscopie électronique n'est pas disponible. Le degré de déshydroxylation peut être mieux analysé par IR. La déshydroxylation est accompagné de l'amorphisation de la kaolinite. Les vibrations Al-O sont plus sensibles aux changements structuraux puisque la mullite implique un changement dans la coordination des polyèdres de l' AlO_6 condensé dans les feuillets aluminosilicates du kaolin et des tétraèdres AlO_4 aux termes du frittage ; parallèlement les tétraèdres SiO_4 sont maintenus stables dans les phases cristallines ou semi-cristallines. L'analyse des vibrations presque indépendantes de l' AlO_6 , entre 900 et 500 cm^{-1} , est plus utile pour l'évolution des phases au cours des étapes finales de frittage. La région de haute énergie du spectre est moins utile en raison du couplage des polyèdres SiO_4 et AlO_4 **[196]**. D'autre part, les étirements Si-O et Si-O-Al sont situées à 1100 - 1000 cm^{-1} et les pics appartenant aux quartz et feldspath peuvent chevaucher dans la même région. Dans les régions à basses fréquences et aux environs de 500 cm^{-1} , les vibrations résultent principalement de la déformation des polyèdres SiO_4 et AlO_6 et en général leur interprétation n'est pas valable à cause de leur chevauchement **[196]**. Il a également été constaté que la déshydroxylation du kaolin, entre 500 et 700 C^{-1} , s'accompagne d'une amorphisation suite à une perturbation dans les feuilles d'aluminosilicate. D'autre part, la bande la plus intense centrée à 1000 cm^{-1} est légèrement déplacée vers un plus haut nombre d'onde augmentant ainsi les liaisons Si-O-Si, Al-O-Al avec la formation de nouvelles liaisons Si-O-Al. Les bandes associées aux tétraèdres

3

AlO_4 condensé prévu dans la plage de $850\text{-}750\text{ cm}^{-1}$ ne sont pas observables probablement à cause de leur faible intensité ou à cause du chevauchement partiel et l'élargissement de la forte bande appartenant aux tétraèdres SiO_4 appartenant aux autres phases présentes dans la porcelaine [196].

III.2.6 Spectroscopie Raman

III.2.6.1 Introduction

Comme pour les rayons X, l'identification des phases est plus facilement obtenue par comparaison avec des bases de données. Vu que, la section transversale Raman est directement liée au nombre d'électrons dans la liaison (covalente), l'efficacité de cette technique est très variable par exemple, les précipités des pigments colorés rares de taille nanométrique sont facilement observés en Raman alors qu'ils ne sont pas visibles par DRX. D'autre part, certaines principales phases sont à peine observées (par exemple, la tridymite) [197]. La différenciation entre une porcelaine tendre et une porcelaine dure est simple et rapide : le premier type donnera un spectre dominé par les bandes de phases comme la wollastonite (CaSiO_3) et le phosphate tricalcique ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), alors que le quartz ou des phases minoritaires des sables, kaolins et le rutile seront observés dans le spectre d'une porcelaine dure. La phase mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), signature des porcelaines dures, doit être visible ; mais sa faible section efficace Raman (les liaisons ionocovalentes sont fortement ioniques) nécessite souvent une analyse en de multiples points pour trouver un endroit où la zone analysée ne contient pas trop de grains de quartz, voire de feldspath incomplètement dissous dont les spectres intenses peuvent masquer celui de la mullite à un œil non exercé. Ce problème est facilement résolu par la soustraction des contributions gênantes avec un logiciel approprié. Le jeu de composantes spectrales pouvant être obtenu sur une surface déterminée et les intensités respectives des phases présentes sont en soit une signature de la production. Une détermination préalable des informations quantitatives sur des échantillons de référence, à l'origine indiscutable, est alors l'étape indispensable pour constituer une base de données auxquelles les spectres obtenus sur des pièces « douteuses » pourront être confrontés. L'expérience acquise dans l'utilisation de cette technique permet déjà l'identification de nombreuses porcelaines, la base de données étant en cours d'enrichissement [117].

3

La spectroscopie macro-et micro-Raman est un bon outil pour une identification non destructive de la céramique, en dépit de la petite taille, la faible cristallinité et / ou les basses quantités des phases. Une possible distinction a été démontrée en considérant les spectres de deux phases cristallines et amorphes. La spectroscopie micro-Raman permet de développer un moyen d'investigation systématique de la morphologie.

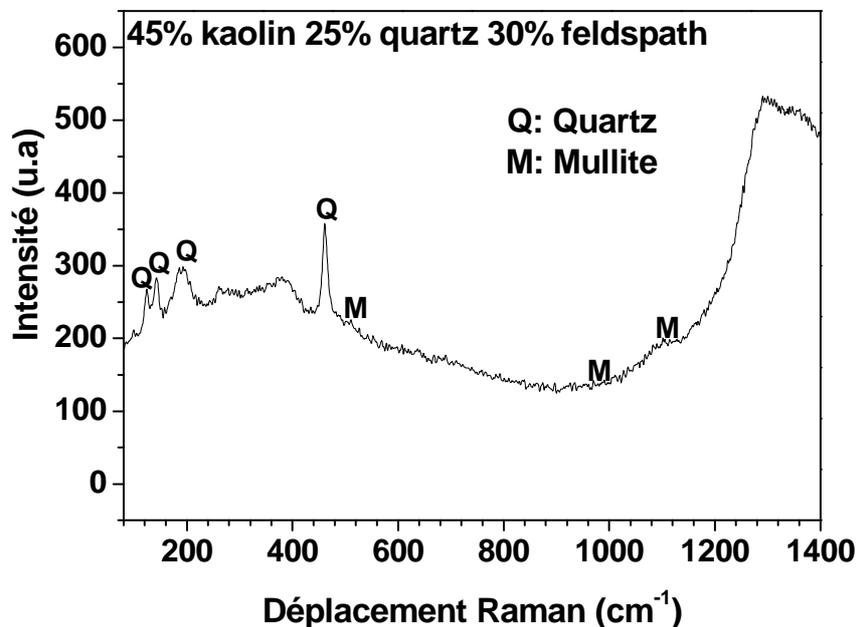
III.2.6.2 La composition feldspathique standard

Figure III.2.29: Spectre micro-Raman de la composition feldspathique standard

La figure III.2.29 montre le spectre micro-Raman de la composition feldspathique standard. La contribution des transitions électroniques est assez grande, par conséquent seules les phases ayant des pics Raman étroites peuvent être identifiées. Le pic 463 cm^{-1} est le plus étroit pic observé dans tous les spectres enregistrés et généralement présent dans la plupart des porcelaines et correspond à SiO_2 (quartz) [198]. En plus, une large bande d'intensité moyenne à 200 cm^{-1} appartient aussi à cette phase. Pour la porcelaine, les bandes principales de la mullite et la phase vitreuse sont observées à $480, 960$ et 1130 cm^{-1} [197]. Une faible intensité

3

des pics à 225 et 410 cm^{-1} sont parfois observés. Ce doublet est l'empreinte de la phase polymorphe SiO_2 mais la forme complexe de cette phase ne favorise pas son apparition et la rend douteuse [198].

III.2.6.3 La composition quartzitique standard

La figure III.2.30 montre le spectre micro-Raman de la composition quartzitique standard. Les bandes principales de la mullite (préparé avec du kaolin et de feldspath) sont observés à $\sim 480, 960$ et 1130 cm^{-1} [197].

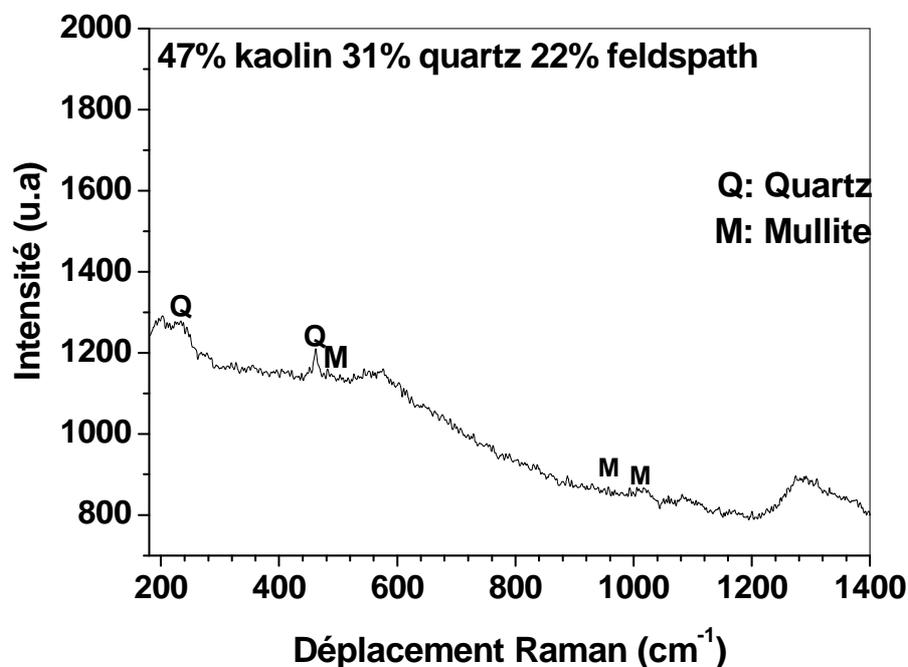


Figure III.2.30: Spectre micro-Raman de la composition quartzitique standard

L'intensité enveloppe Raman de la flexion et d'étirement de la liaison Si-O varie avec la composition. Une comparaison est possible parce que la connectivité des tétraèdres SiO_4 peuvent être étudiés par le biais des intensités relatives de l'étirement et des modes de flexion de la liaison Si-O à ~ 1000 et 500 cm^{-1} , respectivement. Le tétraèdre SiO_4 est très bien défini comme une entité vibratoire et structurale et ses différentes configurations ont des marques vibratoires spécifiques. De la littérature, les différentes enveloppes spectrales composantes de

3

l'étirement sont attribués aux vibrations de la silice avec zéro (Q_0 ou SiO_4 isolé), une (ou Q_1 dumbbell SiO_3), (deux (ou $Q_2 = SiO_2$), et trois (ou $Q_3 \equiv SiO$) « bringing » oxygènes de pontage (ou l'équivalent pour les quatre, trois, deux et un oxygènes non- bringing) pour chaque groupe tétraédrique, respectivement. Q_4 correspond à un tétraèdre complètement polymérisée comme pour la silice pure [197].

III.2.6.4 La composition aluminique standard

La figure III.2.31 montre le spectre micro-Raman de la composition aluminique standard.

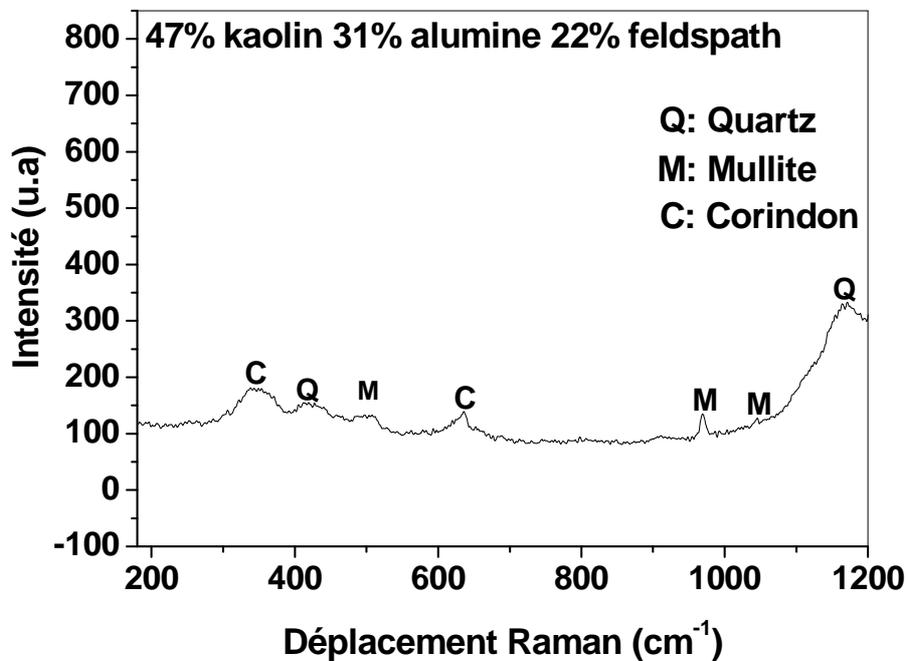


Figure III.2.31: Spectre micro-Raman de la composition aluminique standard

3

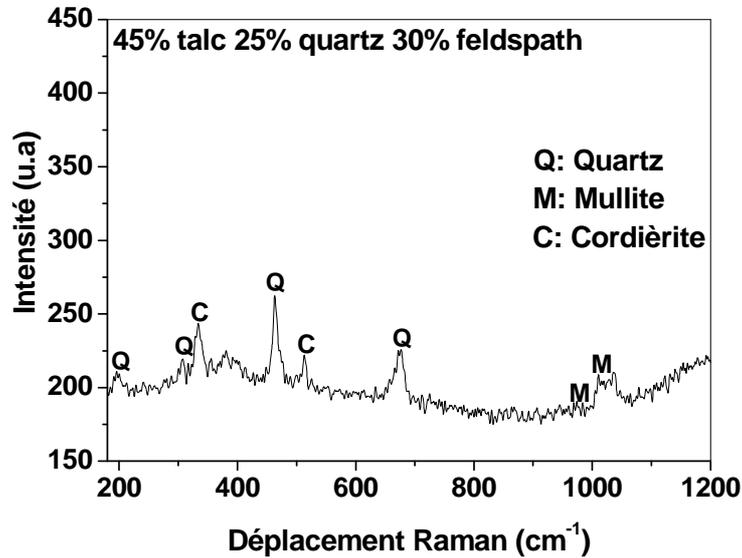
III.2.6.5 La composition stéatite

Figure III.2.32: Spectre micro-Raman de la composition stéatite

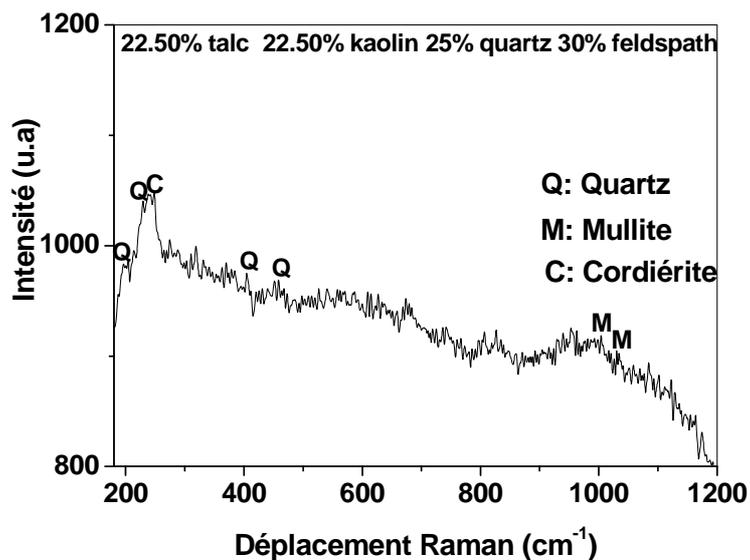
III.2.6.6 La composition stéatite & feldspathique standard

Figure III.2.33: Spectre micro-Raman de la composition stéatite & feldspathique

3

Les figures III.2.32 & III.2.33 montrent les spectres micro-Raman de la composition stéatite et la composition stéatite & feldspathique standard.

III.2.6.7 La composition à base de deux types de kaolins (DD3 & KT2)

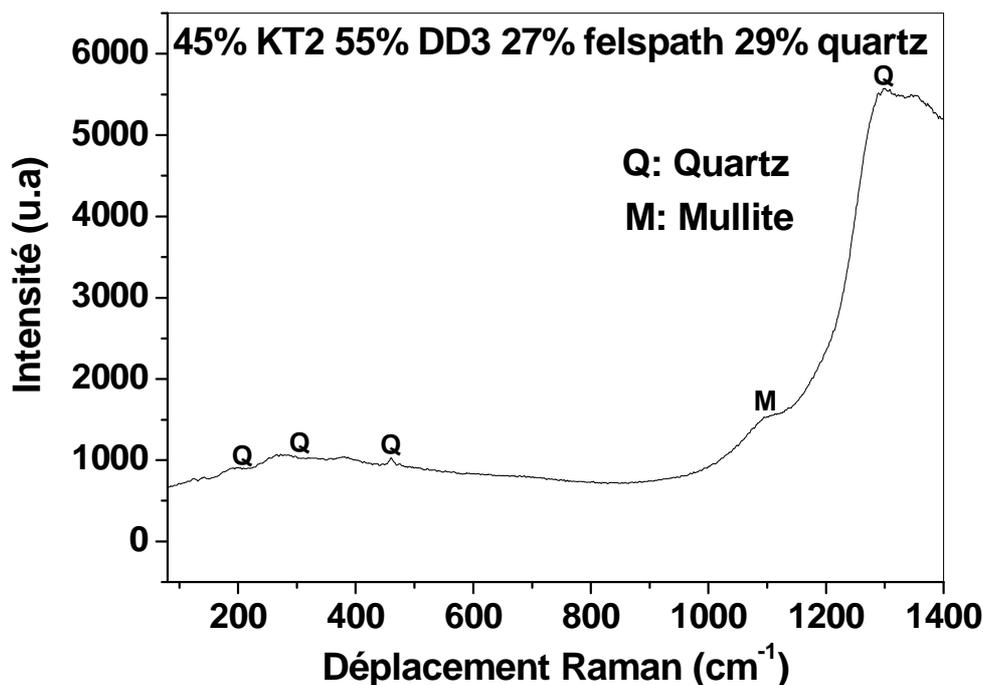


Figure III.2.34: Spectre micro-Raman de la composition à base de deux types de kaolins (DD3 & KT2)

La figure III.2.34 montre le spectre micro-Raman de la composition à base de deux types de kaolins (DD3 & KT2).

Dans leur nature IR et Raman sont complémentaires, et leur combinaison peut donner des informations plus fiables sur les interactions moléculaires. Beaucoup de progrès ont été réalisés sur les études structurales des infrarouges et Raman des aluminosilicates. L'application de la spectroscopie Raman pour l'identification et la caractérisation des espèces minérales est bien établie. Des documents récents ont conseillé l'utilisation du transformée de Fourier pour la spectroscopie Raman dans l'étude des matériaux à la fois naturels et synthétiques. Toutefois, Les applications de Raman sur les silicates et silicates lamellaires, en particulier le kaolin ont été relativement rares en dépit de leur l'importance et leur utilisation

3

extensive [197]. La principale explication de cette pénurie de données est une forte fluorescence qui existe dans les kaolins en raison de la présence de l'hydroxyde de fer, qui est observée même en utilisant l'excitation du laser proche-infrarouge, et leur faible puissance intrinsèque de dispersion résultante d'une polarisabilité relativement faible correspondante aux liaisons Si=O et S-O. La présence des matières organiques, fréquentes dans ce type de matériaux, pourrait évidemment contribuer à la fluorescence, en particulier avec l'utilisation de l'excitation du laser visible. Ce fait, ainsi que la destruction facile des échantillons de couleur rouge sous l'effet du laser visible justifie l'utilisation de l'IR. En conclusion, les spectres de cinq (05) formulations sont présentés sur les figures III.2.29, III.2.30, III.2.31, III.2.32, III.2.33 & III.2.34. Ces spectres sont en bonne concordance avec les spectres de la DRX.

III.2.7 Propriétés diélectriques

III.2.7.1 Introduction

Depuis l'invention de l'électricité au 19^{ème} siècle, il y a eu une demande croissante de l'énergie électrique et les chercheurs étaient contraints de développer le domaine des hautes tensions en introduisant de nouveaux types d'isolants. En conséquence, des nombreux isolants naturels, qui ont été largement utilisés au début de ce siècle, ont été remplacés par des matériaux en céramique ou en porcelaine.

III.2.7.2 Isolants

a) Définition

Les matériaux isolants sont utilisés pour prévenir ou réguler l'écoulement du courant dans les circuits électriques par leur insertion en tant qu'une barrière entre les conducteurs. Les céramiques sont largement utilisées comme des matériaux isolants. Les isolants céramiques et spécifiquement à base de la porcelaine doivent être denses, imperméables à l'humidité, et doivent avoir un minimum de défauts mécaniques. Ils sont utilisés comme un support mécanique et doivent montrer une rigidité diélectrique élevée, un facteur de perte faible, une dissipation thermique et procurent une protection aux conducteurs dans des conditions atmosphériques sévères comme l'humidité. Le principal avantage des isolants céramiques est

3

leur capacité à fonctionner à haute température en l'absence des dangereuses dégradations des propriétés chimiques, mécaniques ou diélectriques [199].

b) Type d'isolants

Des matériaux isolants solides peuvent être classés en deux catégories de base, organique et inorganique. En Outre, les isolants polymères ont acquis une certaine popularité au cours des dernières années.

- Isolants organiques

Les matériaux généralement organiques à base végétale ou animale, ont les mêmes caractéristiques. Ils sont produits facilement et ont une bonne isolation. Leur inconvénient majeur est la détérioration de leurs propriétés mécaniques et électriques si la température est supérieure à 100°C.

- Isolants inorganiques

La porcelaine et les verres électriques appartiennent à cette catégorie d'isolants. Ils peuvent conserver leurs propriétés électriques et mécaniques jusqu'à une température d'environ 250°C. Ils sont produit assez difficilement et se fissurent facilement, mais ils ont généralement de très bonnes propriétés d'isolation.

- Isolants polymères

Au début de 1960, il a été reconnu que les isolants fabriqués à partir des polymères pourraient apporter des avantages comme la réduction du poids et la taille en plus d'une plus grande résistance aux actes de vandalisme dans les zones urbaines difficiles. Comme les isolants en porcelaine, les isolants polymères présentent des critères acceptables, tels que une capacité d'isolation et une résistance au cheminement ou d'érosion lors des décharges électriques de surface et leur performance mécanique est fiable à long terme. Les premiers isolants polymères ont été produits à partir des fibres de verre renforcés par la résine époxy. Ces isolants ont certains inconvénients tels que :

- La détérioration de la surface composite en raison des intempéries créant des pistes conductrices conduisant à une panne électrique.
- La défaillance mécanique des fibres de verre renforcées et des raccords d'extrémités.
- Le coût de fabrication sensiblement plus élevé.

3

Les isolants polymères ont une bonne performance vis-à-vis de la pollution, une résistance mécanique élevée et une réduction d'environ 90% de poids par rapport à leurs homologues en porcelaine. Leur enveloppe extérieure est élaborée à partir des atomes d'hydrogène, ce qui leur permet de résister à l'humidité et à la contamination beaucoup plus que les isolants céramiques [200].

III.2.7.3 Etude théorique

Des matériaux tels que les métaux, les polymères, les céramiques, les solides cristallins ioniques, les semi-conducteurs et les verres interagissent et réagissent différemment aux champs électriques. Cette interaction dépend fortement de leur microstructure et de leur type de liaisons. A l'application d'un champ électrique, le déplacement des porteurs de charge se produit dans un matériau diélectrique. Le processus de l'alignement du dipôle est connu sous le nom de la polarisation. La polarisation totale P du matériau diélectrique peut être représentée par la somme des quatre polarisations: électronique (P_e), ionique (P_i), dipolaire (P_d) et la polarisation de charge d'espace (P_s) comme suit:

$$P = P_e + P_i + P_d + P_s \quad (\text{III. 2. 5})$$

Chaque polarisation se produit à des différentes gammes de fréquences. Tout d'abord, la polarisation électronique (P_e) se produit pour des fréquences allant jusqu'à 10^{15} Hz, qui représente une gamme de fréquences allant de l'ultraviolet jusqu'à l'optique. La polarisation ionique (P_i) se produit jusqu'à environ 10^{13} Hz qui représente la gamme de fréquences de l'infrarouge. La polarisation dipolaire qui se produit jusqu'à 10^{10} Hz. Enfin, la polarisation de charge d'espace (P_s) se produisant généralement à des fréquences comprises entre 1 et 10^3 Hz. Les matériaux diélectriques présentent au moins l'un de ces types de polarisation, cela dépend de la fréquence et la structure de la matière. La constante diélectrique ϵ est une contribution combinée des quatre polarisations: électronique (ϵ_e), ionique (ϵ_i), dipolaire (ϵ_d) et de charge d'espace (ϵ_s) comme suit :

$$\epsilon = \epsilon_e + \epsilon_i + \epsilon_d + \epsilon_s \quad (\text{III. 2. 6})$$

Aux fréquences inférieures à 10^2 Hz, tous les mécanismes de polarisations, y compris la polarisation de charge d'espace contribuent à la constante diélectrique. Toutefois, à des fréquences supérieures à 10^2 Hz, la polarisation de charge d'espace ne contribue pas à la constante diélectrique. En connaissant, la constante diélectrique relative d'un matériau, on

3

peut prédire l'afflux de la polarisation **[162]**. La polarisation électronique est le principal contributeur pour la constante diélectrique.

En règle générale, les polarisations de charge, électronique, dipolaire et de l'espace contribuent à la permittivité diélectrique. La polarisation de l'électrode résulte généralement de la charge d'espace accumulée à l'interface échantillon-électrode. A basse fréquence, les dipôles s'alignent le long du champ et contribuent pleinement à la polarisation. Aux fréquences plus élevées, la variation du champ est trop rapide pour que les dipôles s'alignent, de sorte que leur contribution à la polarisation et, par conséquent, à la permittivité diélectrique peut être négligeable.

III.2.7.4 Permittivité diélectrique ϵ

L'identification d'un matériau isolant peut être sa permittivité ou sa constante diélectrique. Les propriétés diélectriques d'un matériau peuvent être caractérisées par la valeur de la permittivité diélectrique relative (ϵ), par rapport à la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$). Pour un diélectrique réel, ϵ est une valeur complexe et elle est donnée par la relation:

$$\epsilon = \epsilon' - i \epsilon'' \quad (\text{III. 2. 7})$$

La partie réelle ϵ' est la constante diélectrique, qui est une mesure de la quantité d'énergie qui peut être stockée dans un matériau sous forme de champ électrique. La partie imaginaire ϵ'' est la partie appelée facteur de perte, qui est une conséquence directe de la mesure de la quantité d'énergie qu'un matériau peut dissiper sous forme de chaleur. La permittivité est une propriété volumétrique et dépendante de la densité. Elle tient théoriquement compte de la forme et la structure des inclusions présentes dans la porcelaine **[201]**.

La capacité d'un condensateur céramique est essentiellement régie par sa microstructure (l'uniformité et la taille moyenne des grains) **[202]**. Habituellement, on remarque une augmentation de la capacité chaque fois qu'on augmente la température. Cet effet peut être attribué aux phénomènes de la polarisation interfaciale qui devient de plus en plus important lorsque la température augmente. La capacité totale d'un isolant extraite de la bibliographie et à partir des mesures effectuées à l'aide d'un pont de Schering, est de l'ordre de 10 pF **[203]**.

Les porcelaines sont des matériaux céramiques et sont des candidats intéressants pour la réalisation de condensateurs. Le paramètre électrique caractérisant les propriétés diélectriques

3

de la porcelaine est sa permittivité diélectrique qui dépend de la capacité des cations des phases vitreuses et cristallines de se polariser dans un champ électrique [204]. En se basant sur les règles de mélanges et à l'aide des théories différentes de prédire les constantes diélectriques des matériaux, la constante diélectrique des composites a été trouvée comprise entre 12 ~ 24 et sa prédiction dépend du type des phases formées et la porosité [205].

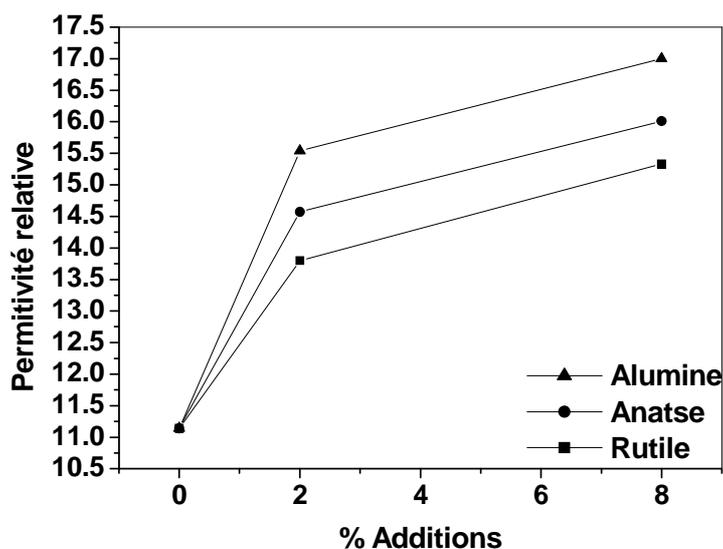


Figure III.2.35: Variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % des additions

La figure III.2.35 montre la variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction des additions (TiO_2 , Al_2O_3).

Bien que le dioxyde de titane ait une constante diélectrique très élevée, TiO_2 est considéré comme un métal semi-conducteur de type n avec des ions Ti^{+4} occupant des positions interstitielles. Néanmoins, l'addition de TiO_2 , peut modifier la répartition de charge d'espace dans le matériau dopé et influencer ces propriétés diélectriques [206]. La permittivité relative de l'anatase en poudre est prise égale $\epsilon=48$ et à cause de sa nature anisotrope, la permittivité relative du rutile est égale à $\epsilon=89$ le long des axes a et $\epsilon=173$ le long des axes c avec une valeur moyenne égale à $\epsilon=127$. Pour des fréquences proches de 1 kHz, la permittivité relative de l'anatase dépasse ($\epsilon=40-150$) celle du rutile ($\epsilon=8-15$). L'augmentation de la permittivité dans une céramique est typiquement résultante de la substitution des cations

3

qui provoque une augmentation de la polarisabilité ionique et / ou du rayon ionique, ce qui diminue le volume de la maille élémentaire [207]. Pour TiO_2 , elle est corrélée avec la dissolution du rutile dans la phase vitreuse et probablement avec la substitution limitée de Al^{+3} par Ti^{+4} dans les sites octaédriques de la mullite mais cet effet influence faiblement les propriétés diélectriques (Fig. III.2.35). La permittivité dépend des quantités de la mullite, du quartz, mais le rôle de TiO_2 est aussi prépondérant. Une addition supérieure à 5% en poids d'anatase induit une croissance importante de cristaux anisotropes de la mullite contrairement la réaction du rutile avec la mullite reste très limitée. En présence du TiO_2 , la densité apparente, la morphologie des grains et le traitement thermique changent progressivement la structure des microcristaux, et particulièrement à des températures proches de la température de la transformation de l'anatase-rutile [172]. Dans les diélectriques frittés, la plus faible permittivité peut être attribuée à une plus basse densité et une taille de grain moindre (Fig. III.2.35) [208].

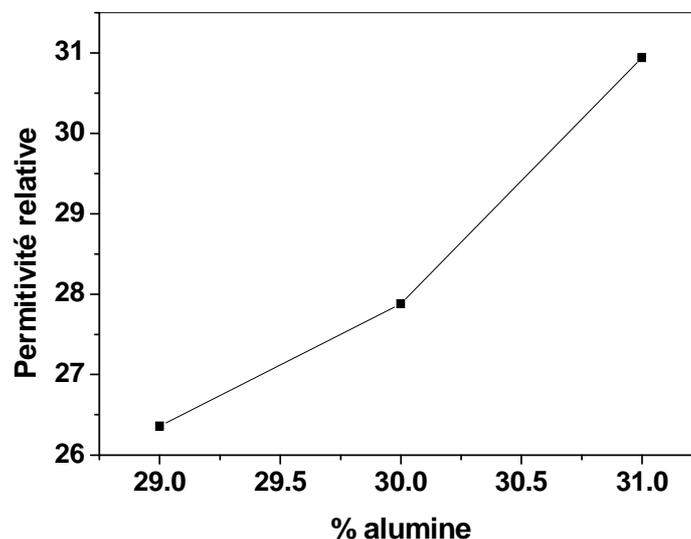


Figure III.2.36: Variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % de l'alumine

Les constantes diélectriques augmentent avec l'addition de l'alumine (Figs. III.2.35 & III.2.36). Cette augmentation peut être expliquée par une augmentation du nombre des

3

cations / lacunes de l'oxygène. Il est bien connu que les constantes diélectriques relatives dépendent généralement de la taille des grains, la porosité et les lacunes et elle peut augmenter avec l'augmentation de la taille des grains et la densité et diminue avec une croissance des lacunes d'oxygène induites par la substitution des ions Al^{+3} [208].

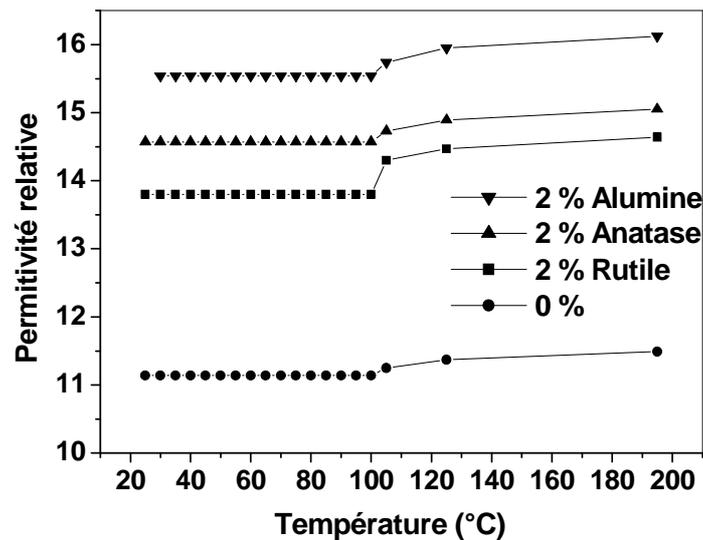


Figure III.2.37: Variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C et dopés par 2 % d'alumine et du dioxyde de titane en fonction de la température

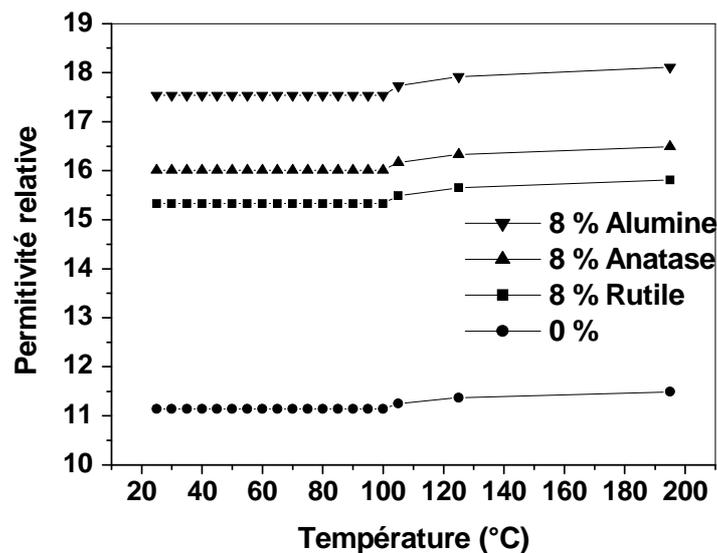


Figure III.2.38: Variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C et dopés par 8 % d'alumine et d'oxyde de titane en fonction de la température

3

Les figures III.2.37 & III.2.38 montrent la variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C dopés par 2% et 8% d'alumine et du dioxyde de titane respectivement en fonction de la température. L'augmentation de la permittivité effective avec la température résulte des phénomènes de polarisation aux joints de grains et aux électrodes. Le facteur le plus probable qui modifie la dispersion est l'effet des charges d'espaces (électrons, ions). En effet, lorsqu'un champ électrique est appliqué, les porteurs de charge vont se déplacer par saut vers les électrodes : les lacunes d'oxygènes vers la cathode, les ions d'oxygène et les électrons vers l'anode. Ceci engendre l'abaissement du champ appliqué et au moment où il s'annule on aura accumulation des charges au niveau de l'interface. Ceci se traduit par une augmentation de la capacité et par conséquent l'augmentation de la partie réelle de la permittivité complexe **[209]**. A basses température, la contribution des composants électroniques et ioniques à la polarisabilité totale sera faible. Avec l'augmentation de la température les polarisabilité électroniques et ioniques commencent à augmenter **[210]** et à hautes températures, cette augmentation peut aussi être attribuée à la conductivité électrique **[211]**. D'autre part, l'augmentation de la constante diélectrique avec l'addition est probablement dû à l'augmentation des états de défauts dans la bande interdite près du niveau de Fermi c.à.d. le saut de porteurs de charge dans l'état de défauts augmente **[212]**.

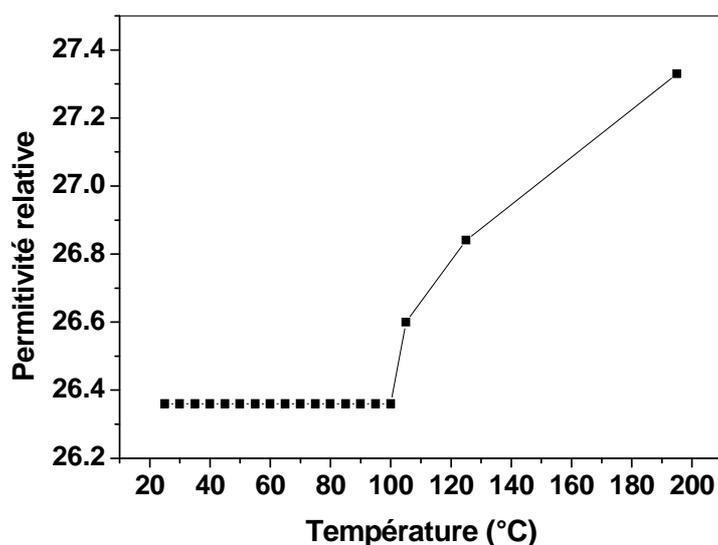


Figure III.2.39: Variation de la permittivité relative des échantillons à base du $\text{Al}(\text{OH})_3$ traité à 1000°C & frittés à 1100°C en fonction de la température

3

La figure III-2-39 montre la variation de la permittivité relative en fonction de la température des échantillons frittés à 1100°C en porcelaine alumineuse à base du $\text{Al}(\text{OH})_3$ traité à 1000°C. L'augmentation de ϵ avec l'augmentation de la température peut également être associée à l'amointrissement des énergies de liaison. Autrement dit, quand la température augmente, pour la polarisation dipolaire, deux effets peuvent survenir:

- Un affaiblissement des forces intermoléculaires et une amélioration par conséquent de l'orientation de la vibration.
- Elle augmente l'agitation thermique et donc perturbe fortement l'orientation des vibrations.

L'absence de maxima dans la partie réelle de la permittivité complexe dans la plage de température étudiée (Figs. III.2.37, III.2.38 & III.2.39) indique le comportement non ferroélectrique de la porcelaine. Le comportement habituel de l'augmentation de la permittivité diélectrique avec la température peut être dû à une variation de la polarisabilité de différents cations ou à la modification de la densité des cations polarisables [114]. La courbe de la constante diélectrique dans la plage de température paraélectrique a été analysée en termes de diffusion avec deux mesures relatives caractéristiques de la diffusion : l'exposant de diffusion (C) et le degré de diffusion (C / K_{max}) [213].

Les échantillons de la porcelaine frittée sont constitués de la mullite, du quartz et de la phase vitreuse. La mullite non seulement a de bonnes propriétés à haute température, mais a aussi une excellente capacité d'isolation électrique la rendant potentiellement utile dans des applications allant des réfractaires à des substrats électroniques. Les propriétés diélectriques des échantillons peuvent être expliquées par le rôle spécifique joué par chacune de ces phases en plus de la taille des cristaux et la distribution granulométrique, qui influencent le passage du courant à travers ces échantillons. Les deux phases, le quartz et la phase vitreuse sont des phases isolantes à température ambiante. La phase mullite est considérée comme une phase conductrice ou semi conductrice en raison de la présence des lacunes de O^{2-} dans sa structure [214-216]. La différence entre la bande de valence et la bande de conduction est la largeur de la bande interdite. Pour les matériaux isolants, la bande de valence remplie est séparée de la bande de conduction vide par une bande interdite relativement grande (> 2 eV). La structure de la bande électronique dans les semi-conducteurs est la mêmes que pour les isolants, sauf que la largeur de bande interdite est relativement étroite (< 2 eV) [214].

3

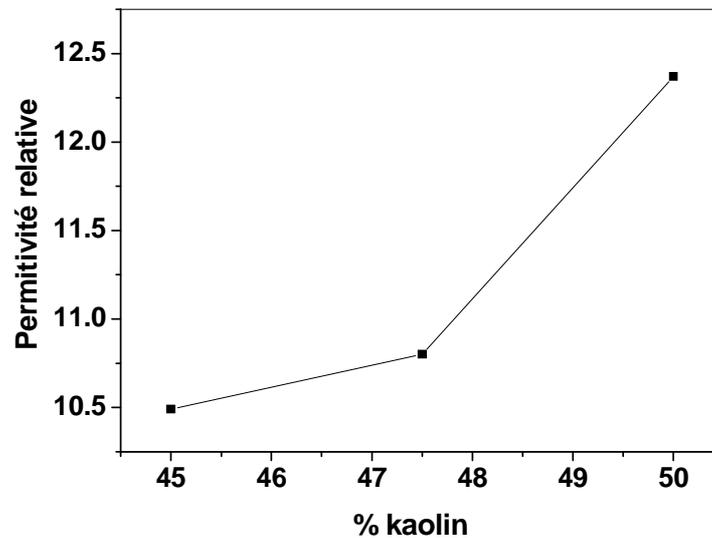


Figure III.2.40: Variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3

Les figures III.2.40 & III.2.41 montrent la variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3 & KT2. L'augmentation de la constante diélectrique avec le % du kaolin peut probablement être attribuée à la composition de la microstructure des échantillons frittés à 1100°C formée durant le traitement thermique. Pour des dispositifs électrotechniques, tels que les condensateurs à haute tension, les kaolins sont largement utilisés dans l'industrie des matériaux céramiques et dans la porcelaine. La teneur du kaolin dans les compositions ne dépasse pas 50% en poids, sous forme des différentes phases minérales qui contribuent dans toutes les propriétés des matériaux. En particulier, les minéraux du titane sont extraits pour la plupart des kaolins, et ils varient de 1.3% à 3.5% en poids. Ils sont pour la plupart sous la forme d'anatase ou en quantité mineure du rutil et brookite. Les kaolins contenant l'anatase sont largement utilisés dans les compositions des porcelaines électrotechniques causant l'amélioration de leurs propriétés diélectriques [172].

3

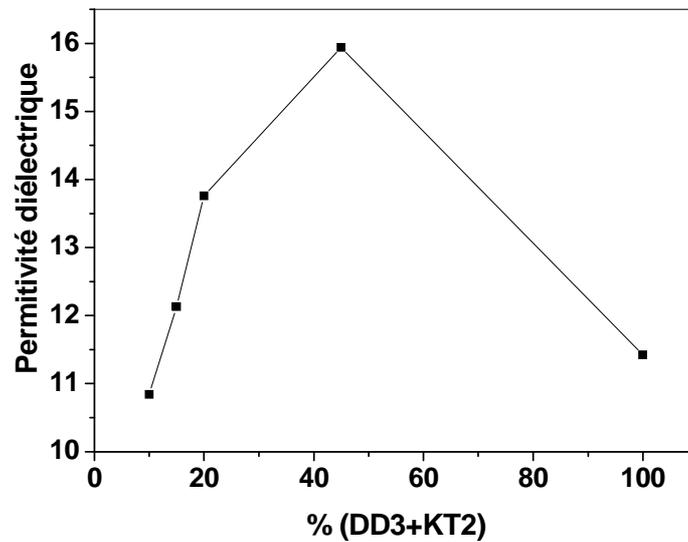


Figure III.2.41: Variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3 et du kaolin KT2

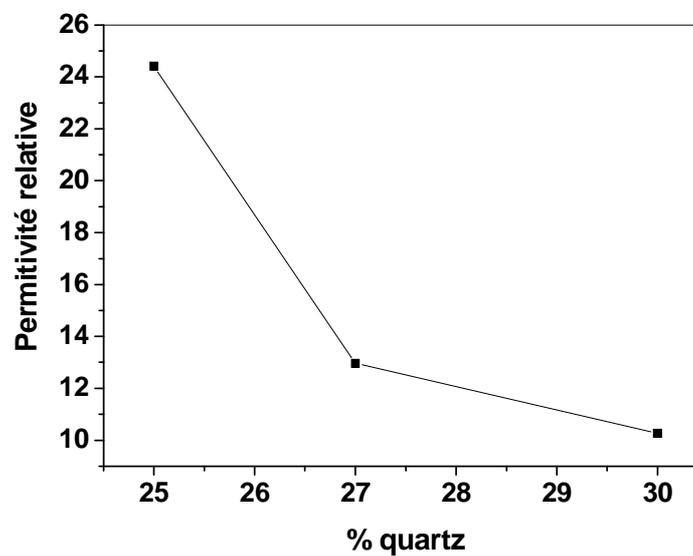


Figure III.2.42: Variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du quartz

La figure III.2.42 montre la variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du quartz.

3

Le changement dans les propriétés diélectriques de la porcelaine est principalement lié au changement de la composition chimique de la phase vitreuse, à savoir, la réduction de la teneur en oxydes alcalins, les fissures et les microporosités, qui piègent la charge électrique [217]. La diminution de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C avec l'augmentation du % du quartz peut être résultante de la présence des microfissures. Ces microfissures sont observées principalement à proximité des particules du quartz et dans les régions où la présence des phases cristallines comme la mullite est moindre ou nulle. Elles sont périphériques autour des grains du quartz et quelques autres fissures nommées les fissures d'extension se trouvant au bout des premières fissures, peuvent être également observées et ce type de microfissures peut détériorer sans doute les propriétés diélectriques notamment la permittivité relative. Pour remplir uniquement les pores, une faible teneur de la phase vitreuse est tout à fait avantageuse pour les isolants en céramique. Néanmoins, cette phase a un effet néfaste sur les propriétés diélectriques si sa teneur présente dans la porcelaine est assez élevée. Lorsque cette teneur devient plus élevée, seulement le volume augmente et la densité diminue entraînant une diminution des propriétés diélectriques. La constante diélectrique dépend de la densité, de la taille des grains et de la porosité. La diminution de ϵ peut être expliquée par une réduction de la densité, la présence de la phase liquide après frittage et la formation des pores fermés survenant durant le frittage.

En général, la constante diélectrique diminue à cause de:

- La diminution de la concentration des matériaux de haute permittivité cause une diminution de la polarisabilité des atomes dans la structure. Parallèlement, la présence d'une grande quantité de quartz non dissoute peut empêcher un déplacement commode des ions mouvants dans la phase vitreuse. Néanmoins, ce phénomène disparaît en présence d'une grande teneur de la mullite parallèlement à la grande quantité de quartz non dissoute, alors les propriétés diélectriques notamment la permittivité relative peuvent s'améliorer [218].
- La diminution de la polarisabilité des atomes dans la structure. Quand un moindre rayon remplace un rayon plus élevé dans la structure, la diminution du paramètre de la maille aboutit à un abaissement du moment dipolaire.

3

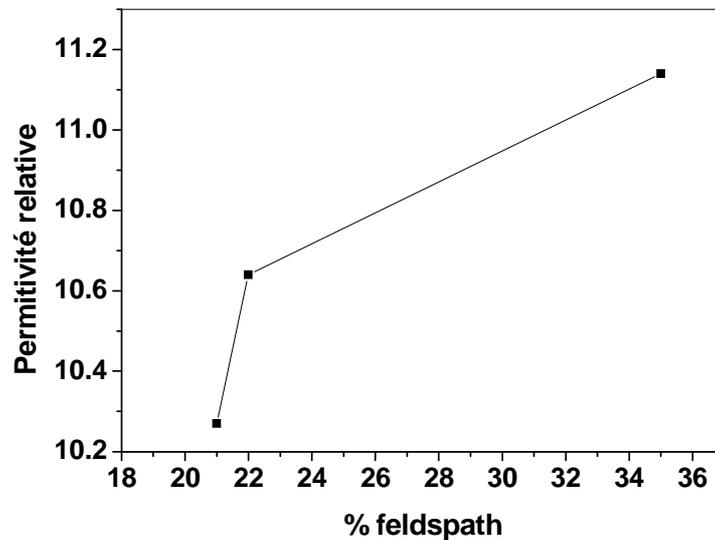


Figure III.2.43: Variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du feldspath

Dans la production de la porcelaine électrotechnique, le feldspath est utilisé comme une matière fondante et forme une phase vitreuse par suite du frittage du mélange. L'influence de la phase vitreuse sur les propriétés mécaniques, électriques de la porcelaine dépend dans une large mesure de la composition minéralogique du feldspath [204].

Dans cette étude, la phase vitreuse est dérivée du feldspath potassique. La figure III.2.43 montre la variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du feldspath.

Selon Chaudhuri et al. [215,216], les ions dans la phase vitreuse feldspathique sont liés par des liaisons moyennement fortes et le déplacement des ions alcalins (K^+ , Na^+) lors de l'application du champ électrique est limité. Les échantillons frittés en porcelaine contiennent des quantités variables de la porosité et leurs propriétés diélectriques dépendent des phases formées et de la porosité incluse dans ces phases. Aucune pression ne peut expulser les pores du kaolin, du feldspath et du quartz (ou alumine) et avant frittage les pores entre les particules sont ouverts. Cette structure « poreuse » demeure inchangeable pendant le frittage et en plus une présence du feldspath fondu aura lieu. Durant le traitement thermique, la porosité peut subir deux principales modifications: une déshydroxylation qui augmente la porosité d'environ 4-6%, puis la porosité atteint une valeur minimum à des températures de frittage

3

élevées. Lors du frittage, un système multi-phase est apparu. La phase principale est la phase vitreuse qui a une influence dominante sur les propriétés diélectriques des céramiques frittées. Ces propriétés dépendent de la concentration des ions Na^+ et K^+ et de leur mobilité dans cette phase [211].

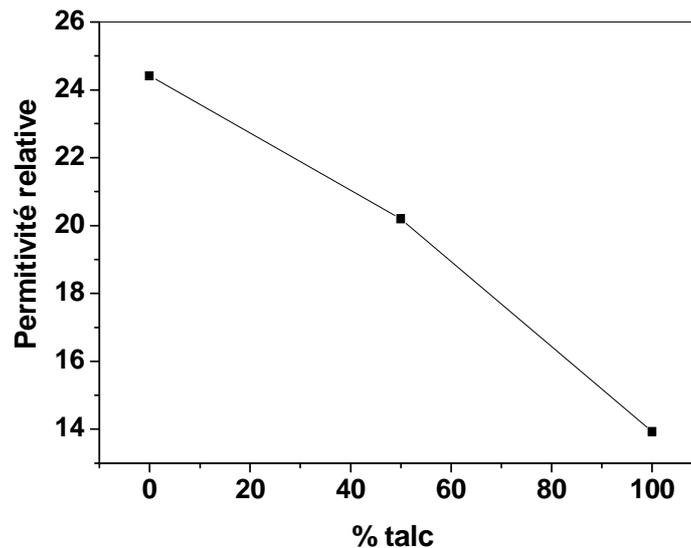


Figure III.2.44: Variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du talc

La figure III.2.44 montre la variation de la permittivité relative des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du talc.

Au cours des dernières années, la cordiérite a gagné une attention considérable en raison de ses propriétés uniques, qui sont son très faible coefficient de dilatation thermique, sa constante diélectrique et l'angle de la perte diélectrique, sa densité et sa stabilité à des températures élevées. Pour les matériaux céramiques, de nombreux facteurs affectent les propriétés diélectriques, y compris les quantités des phases cristallines et vitreuses, la porosité et le degré de densification. La cordiérite résultante du talc et du kaolin possède une faible constante diélectrique. Les matériaux à faible constante diélectrique sont nécessaires dans les applications à haute fréquence [161].

3

III.2.7.5 Facteur d'angle de perte diélectrique $\tan \delta$

La perte diélectrique ou l'angle de perte diélectrique est le rapport de la la perte de puissance dans un matériau diélectrique à la puissance totale émise à travers le diélectrique. Une faible perte diélectrique est souhaitable pour réduire la génération de la chaleur à haute fréquence [161]. Les mesures du facteur de perte diélectrique $\tan \delta$ sont reliées aux résultats de l'IR. Plus Les fréquences d'absorption du spectre de l'IR augmentent, plus la perte diélectrique augmente. Ou nous pouvons dire que la réduction de la transmittance dicte une détérioration [107].

L'angle de perte diélectrique peut être donné par la relation suivante :

$$\tan \delta = 0.175 \frac{\sigma}{C} \quad (\text{III. 2. 8}) \quad [204]$$

Où σ : La conductivité électrique

C : La capacité électrique de l'échantillon.

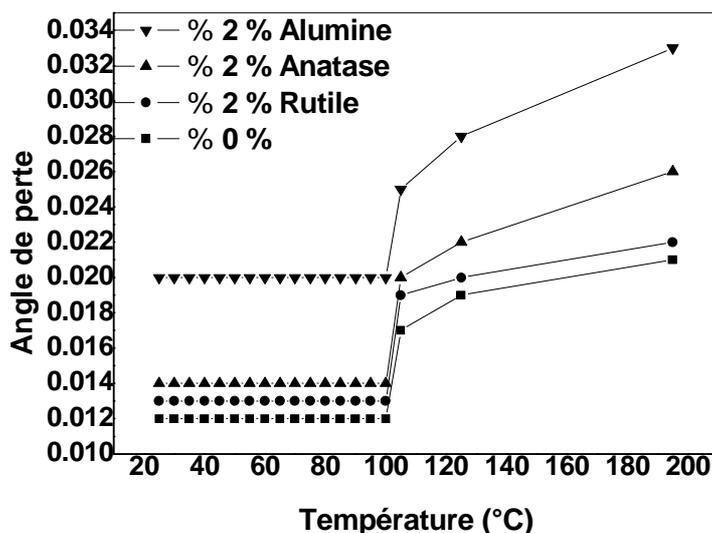


Figure III.2.45: Variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C et dopés par 2 % de l'alumine et du dioxyde de titane en fonction de la température

3

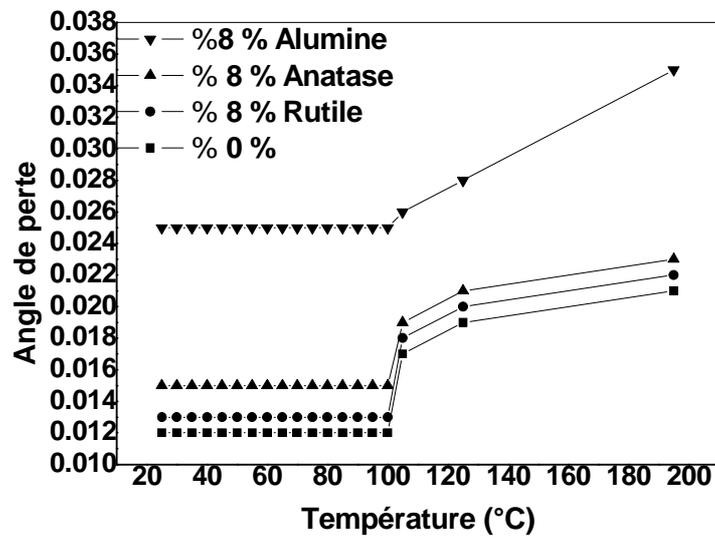


Figure III.2.46: Variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C et dopés par 8 % de l'alumine et du dioxyde en fonction de la température

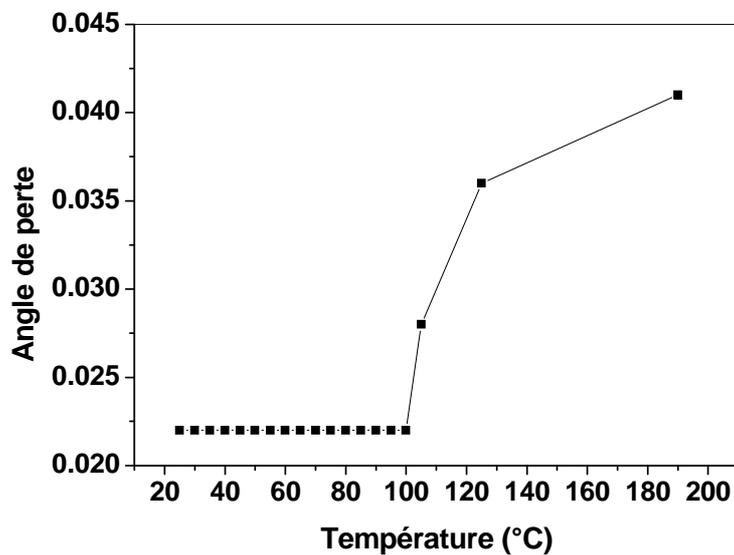


Figure III.2.47: Variation de l'angle de perte des échantillons frittés à 1100°C à base $\text{Al}(\text{OH})_3$ traité à 1000°C en fonction de la température

3

Les figures III.2.45, III.2.46 & III.2.47 montrent respectivement la variation du facteur d'angle de perte diélectrique en fonction de la température des échantillons frittés à 1100°C et dopés par 2% & 8 % de l'alumine et du dioxyde de titane et des échantillons frittés à 1100°C en porcelaine alumineuse à base du $\text{Al}(\text{OH})_3$ traité à 1000°C en fonction de la température. L'augmentation de l'angle de perte avec la température peut être expliquée par le phénomène de relaxation qui est divisée en trois parties : les pertes de conduction, les pertes dipolaires et les pertes vibrationnelles (de réorientation) [201]. A basse température, les pertes de conduction ont une valeur minimale car ils sont proportionnelles à σ / ω . Lorsque la température augmente σ augmente et donc les pertes de conduction augmentent et par conséquent la valeur de $\tan \delta$ augmente [219].

La figure III.2.48 montre la variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction des additions (TiO_2 , Al_2O_3). En général, les matériaux ayant une permittivité élevée présentent des pertes plus élevées [218]. Pour l'addition du TiO_2 , les transformations structurales anatase-rutile sont également déterminantes pour la perte diélectrique, puisque l'anatase peut présenter par rapport au rutile des pertes diélectriques excessives et spécifiquement au-dessus de 1 kHz [172]. A basse fréquence, les valeurs des pertes diélectriques dévoilent le rôle important des constituants ioniques en présence des faibles moments dipolaires. Quand la perte diélectrique est déterminée par le nombre des dipôles, sa valeur doit obligatoirement dépendre de la densité (Fig. III.2.1).

La figure III.2.49 montre la variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % de l'alumine (en grandes proportions). Quand la teneur de la mulite augmente l'angle des pertes augmente dû à sa structure libre.

3

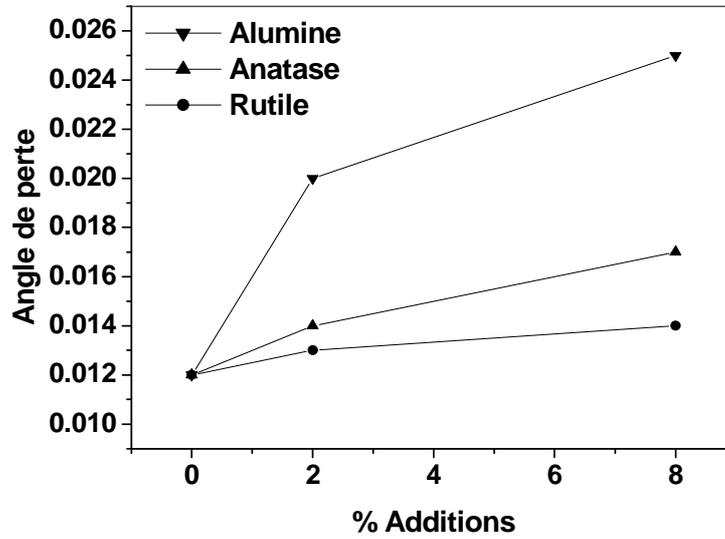


Figure III.2.48: Variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % des additions

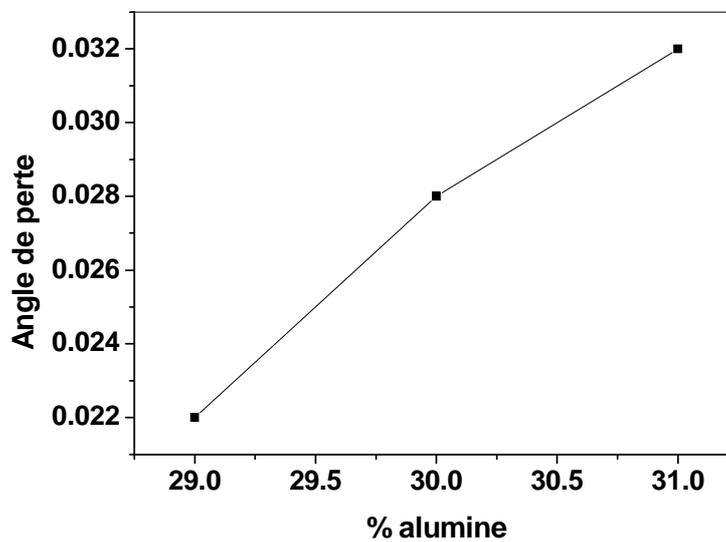


Figure III.2.49: Variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % de l'alumine

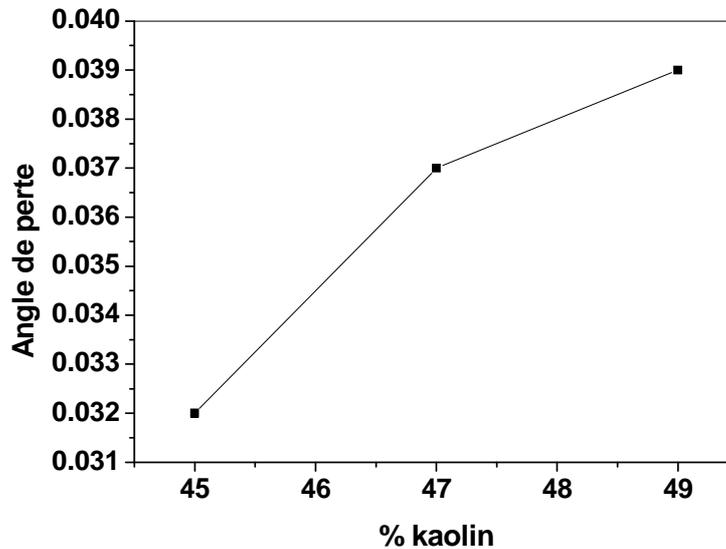


Figure III.2.50: Variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3

Les figures III.2.50 & III.2.51 montrent la variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3 et KT2.

La perte diélectrique dans des liquides ou les solides peut être associée à l'un ou aux mécanismes suivants : (i) la relaxation dipolaire (ii) la polarisation interfaciale (iii) l'oscillation ionique. La perte résultante de deux premiers mécanismes est fonction de la fréquence et la température tandis que la perte due à l'oscillation ionique dépend du type de matériau diélectrique, la mobilité ionique et l'épaisseur. En effet la diminution de l'épaisseur permet à la fois d'augmenter la capacité et de diminuer les courants de fuite. Autrement dit, diminuer l'épaisseur du diélectrique permet d'éviter la formation des joints de grains et ainsi de réduire les pertes. La perte dépend aussi du type du diélectrique et de ses propriétés, nominativement sa porosité, sa densité et que le diélectrique solide est polaire ou non polaire. L'effet de la polarité est pris en compte seulement pour les diélectriques polaires [220].

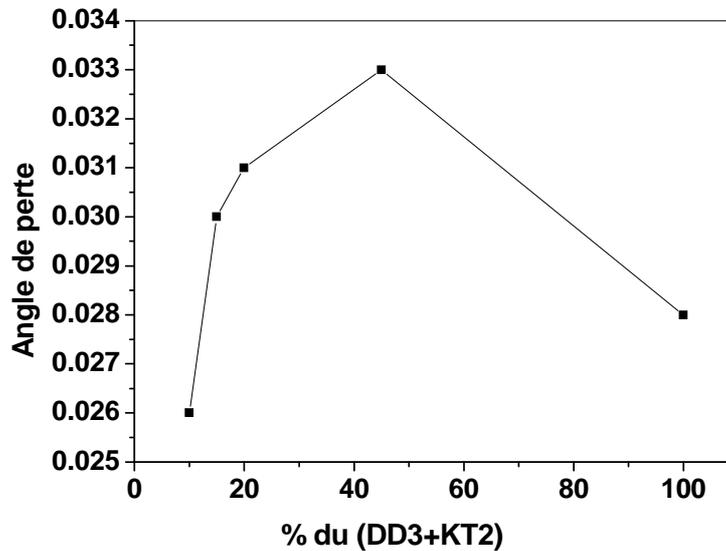


Figure III.51: Variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3 et du kaolin KT2

Les petites tailles de cristallites et les faibles densités peuvent être expliqués par la déformation du réseau et par une plus forte concentration des cations /lacunes de l'oxygène. Cette concentration pourrait conduire à une plus forte concentration des ions-dipôles et donc à des valeurs plus élevées pour la constante diélectrique. De toute évidence, les propriétés diélectriques du matériau donnent une bonne indication sur l'activité liée au nombre de défauts. Les constantes diélectriques et les facteurs de perte sont influencés par la composition globale, mais également par le procédé de préparation [201].

Avec la diminution de la teneur du feldspath, la perméabilité diélectrique et l'angle de perte diélectrique (Fig. III.2.53) des échantillons diminuent; Ce type de changement dans les propriétés diélectriques de la céramique est relié principalement à la modification de la composition de la phase vitreuse résultante de la réduction de la teneur des oxydes de métaux alcalins [148].

3

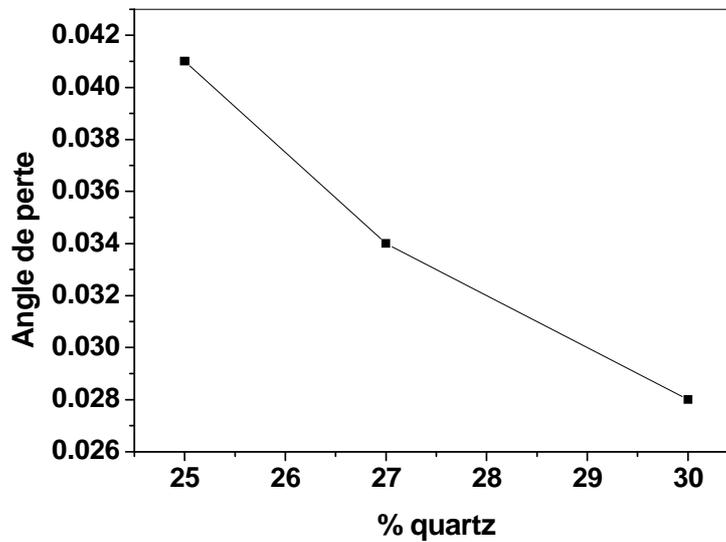


Figure III.2.52: Variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du quartz

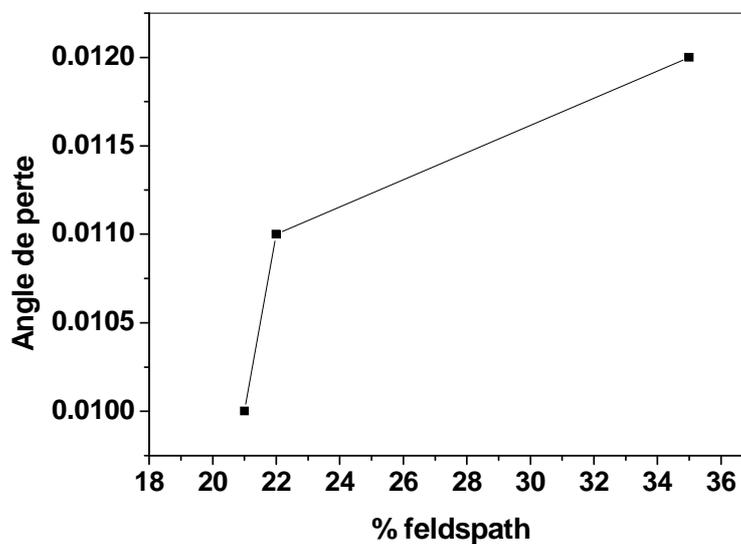


Figure III.2.53: Variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du feldspath

Souvent, l'augmentation du volume de production et la significative amélioration des propriétés électriques de la porcelaine électrique sont inséparablement liés aux usines fournissant des quantités suffisantes des matières premières de haute qualité particulièrement

3

les feldspaths potassiques purs ayant une teneur en K_2O pouvant atteindre 16.9% en l'absence totale du quartz et des impuretés libres. Comme les sources des feldspaths purs sont extrêmement rares, l'industrie utilise des mélanges isomorphes naturels potassiques et sodiques, et des pegmatites constitués par la roche de base qui contient une grande quantité de quartz libre et des impuretés, ainsi que des feldspaths [221]. Une dépendance distincte des caractéristiques électriques, d'abord et avant tout, de la teneur en oxydes se trouvant dans les éléments alcalins de la porcelaine et d'un degré moindre du rapport $K_2O: Na_2O$, a été trouvée. Quand le contenu de $(K_2O + Na_2O)$ diminue, l'angle de pertes et la constante diélectriques diminuent. La diminution de la permittivité et de l'angle de pertes diélectriques sont également dus à, à notre avis, une augmentation de la teneur en quartz (Fig. III.2.52) et une diminution de la quantité de la phase vitreuse dans la porcelaine. Cette dernière affirmation est en contradiction avec d'autres auteurs qui stipule qu'une augmentation de la quantité de la phase vitreuse dans les céramiques diélectriques incite une diminution de l'angle de pertes diélectrique. Les caractéristiques obtenues correspondaient tout à fait aux exigences des la norme pour les porcelaines à base de silicates avec des teneurs en oxyde d'aluminium ne dépassant pas 30%. Mais, selon les données publiées, le feldspath ayant un module de potassium d'au moins 4 doit être utilisé pour obtenir une porcelaine avec des pertes d'angle diélectriques égal à 0.020 à 0.022 et seulement, les porcelaines à base de pierre ($K_2O: Na_2O = 8.8$) satisfait cette exigence. Néanmoins, lors du choix des matières premières pour la synthèse d'une porcelaine diélectrique, un feldspath ne répondant pas complètement à l'état standard peut être utilisé. Une combinaison des différents types de matières premières contenant la silice et l'optimisation d'un processus de préparation technologique permettent d'obtenir une porcelaine diélectrique ayant des caractéristiques correspondant aux exigences standards [170].

Selon certains auteurs, la perte de polarisation de la migration d'ions et la perte de polarisation électronique peuvent exister à basse fréquence (1 kHz), et à hautes fréquences seules les vibrations des ions peuvent provoquer les pertes diélectriques. Les valeurs élevées des pertes diélectriques sont peut-être résultantes de l'augmentation de la polarisation en raison des défauts de structure et des impuretés ou des oxydes métalliques aux joints de grains. Certains oxydes, en particulier ceux qui ont une conductivité électrique excessive à des températures élevées, causent des pertes diélectriques dans les matériaux céramiques [161].

3

En général, pour le kaolin et le feldspath, il n'existe pas d'effet apparent sur les propriétés diélectriques. La présence de la mullite augmente $\tan \delta$ en raison de sa libre structure (Figs. III.2.50 & III.2.53).

La figure III.2.54 montre la variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du talc. De très faibles valeurs de pertes d'angle diélectriques pour les porcelaines stéatites ont été rapportées, mais elles sont aléatoires. Avec des degrés de pureté raisonnables, les pertes d'angle inférieures à 0.001 sont probables. Les valeurs réelles dépendent probablement fortement de la pureté du talc. Néanmoins, ces valeurs peuvent augmenter à 100 °C pour des concentrations croissantes du MgO.

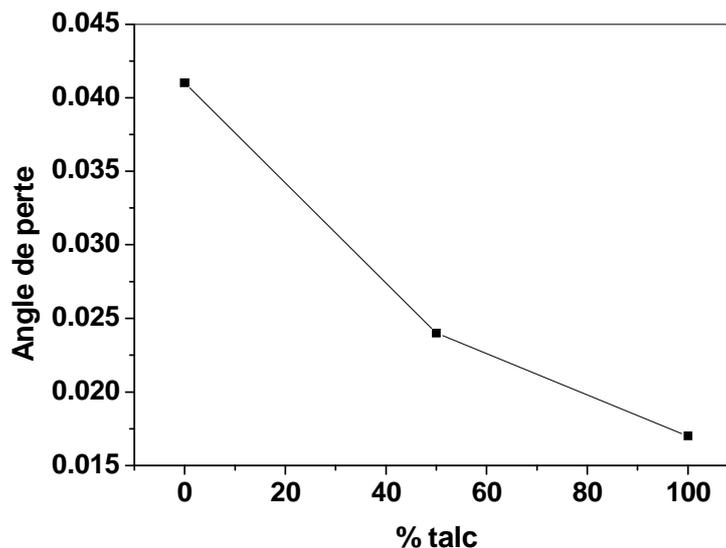


Figure III.2.54: Variation du facteur d'angle de perte diélectrique des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du talc

III.2.7.6 Conductivité électrique

Un autre aspect important des isolants est la conductivité électrique. En général, la conductivité des systèmes réels dépend du processus d'élaboration, ainsi que des propriétés intrinsèques du matériau lui-même : la densité, les caractéristiques microstructurales comme la taille des grains, les joints de grain et la concentration des défauts ponctuels porteurs provoqués par le type et la concentration des dopants. Principalement, les caractéristiques microstructurales telles que la taille des grains et les joints de grains jouent un rôle important

3

dans la conductivité **[222]**. Les isolants électriques sont des matériaux à très faible conductivité électrique. Leurs valeurs de conductivité sont comprises entre 10^{-10} et 10^{-20} Sm^{-1} **[214]**. Ces valeurs doivent être faibles pour accorder une bonne réponse. En général, les défauts et les impuretés qui pourraient contribuer à la conductivité, sont répartis de façon aléatoire dans les diélectriques. La conduction est essentiellement due à un mécanisme de saut de diverses particules dans les matériaux diélectriques. Dans le cas des solides cristallins ioniques, l'excès des électrons dans la bande de conduction (ou l'excès des trous dans la bande de valence), en raison de leur interaction avec les ions du réseau, conduit à l'existence de conduction bien qu'elle soit très faible dans le cas des diélectriques même moins de 10^{-13} Sm^{-1} **[223]**.

À partir des mesures de la constante diélectrique et de l'angle de perte diélectrique, d'autres paramètres électriques peuvent être obtenus. La conductivité est donnée par la relation suivante :

$$\sigma = \omega \tan \delta \varepsilon \varepsilon_0 \quad (\text{III. 2. 9})$$

Où σ : La conductivité électrique

ω : La pulsation

$\tan \delta$: L'angle de perte diélectrique

ε : La permittivité diélectrique

ε_0 : La permittivité du vide

De nombreuses études sur les propriétés diélectriques et la conductivité électrique de la porcelaine ont été réalisées dans les années récentes. Un certain nombre d'additions comme B_2O_3 , Fe_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 a été utilisé.

La figure III.2.55 montre la variation de la conductivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction des additions (TiO_2 , Al_2O_3). La diminution de la conductivité des échantillons dopés par le dioxyde de titane par rapport à celle des échantillons dopés par l'oxyde de l'alumine peut être principalement attribuable à la diminution de $\tan \delta$ (Fig. III.2.48) et peut-être en partie résulter de la différence de la taille des grains des deux dopants. Les petites tailles des grains induisent une augmentation des zones de joints de grains qui sont fortement résistantes dans les oxydes des céramiques **[218]**.

3

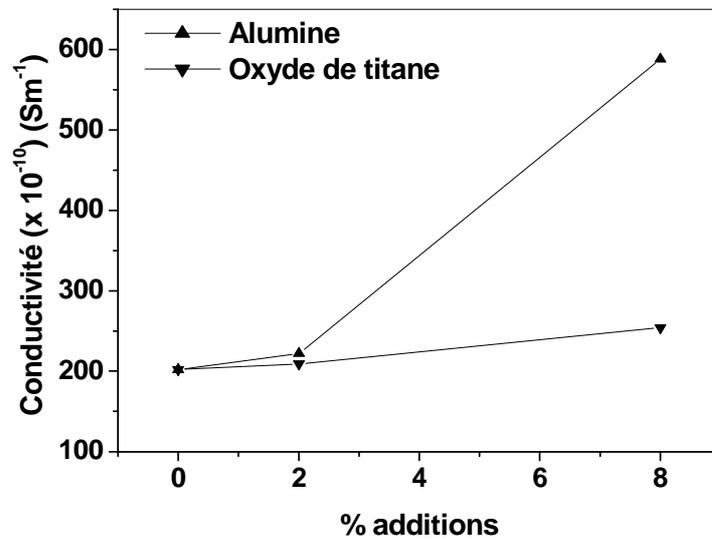


Figure III.2.55: Variation de la conductivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % des additions

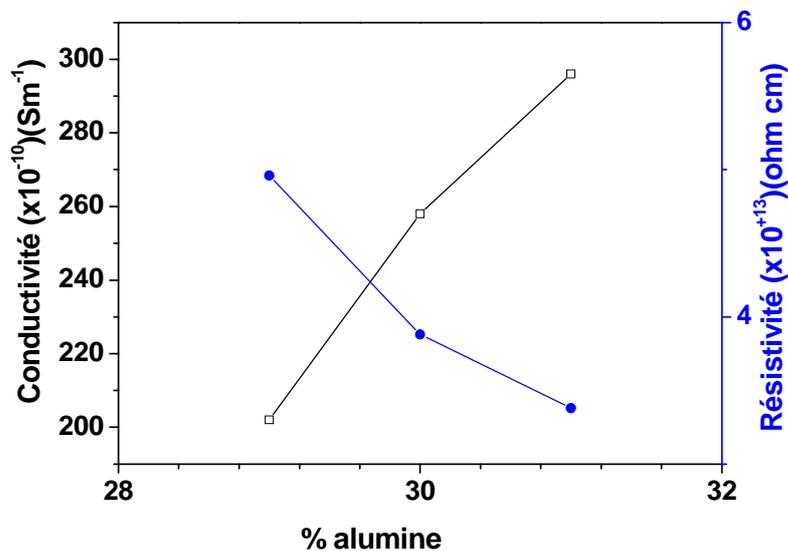


Figure III.2.56: Variation de la conductivité & la résistivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % de l'alumine

Un grand nombre d'études sur la conductivité électrique de l'alumine avec des valeurs très différentes sont enregistrées. L'alumine est un isolant ayant une faible conductivité électrique comprise entre 10^{-10} - 10^{-12} Sm^{-1} . Lorsque l'alumine contient de l'eau (groupes OH), la conductivité électrique résulte du transport des ions d'hydrogène (les ions d'hydronium

3

H_3O^+). Ainsi, le mécanisme de la diffusion de l'eau dans l'alumine est le transport des ions H_3O^+ et ces ions peuvent contrôler la conductivité électrique lorsque la concentration en eau est suffisamment élevée [23]. La conductivité dépend de la concentration et la mobilité des ions délocalisés H^+ , Na^+ , K^+ et OH^- et elle peut résulter du mouvement des ions d'oxygène dans les lacunes d'oxygène présents dans la matière [22].

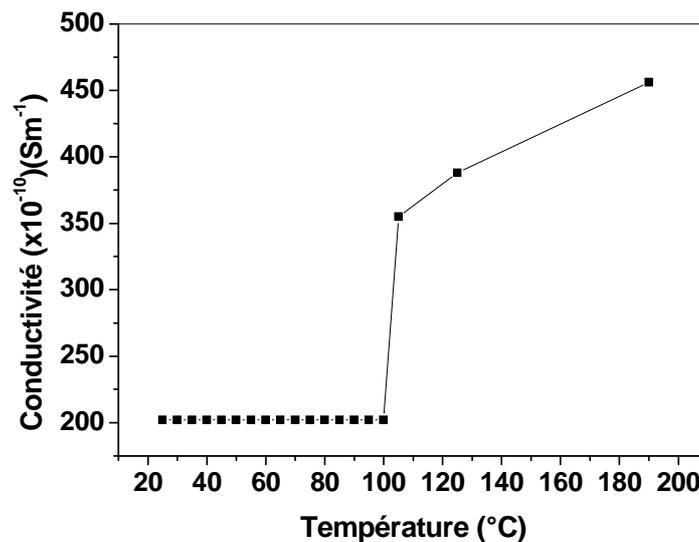


Figure III.2.57: Variation de la conductivité des échantillons frittés à 1100°C à base du $\text{Al}(\text{OH})_3$ traité à 1000°C en fonction de la température

La figure III.2.57 montre la variation de conductivité en fonction de la température des échantillons frittés à 1100°C en porcelaine alumineuse à base du $\text{Al}(\text{OH})_3$ traité à 1000°C. L'augmentation de la conductivité électrique avec la température est peut-être résultante de la mobilité ionique. Dans les matériaux céramiques, les ions peuvent produire une conduction électrique. Le degré de conductivité est largement dépendant des barrières d'énergie que doit l'ion surmonter pour passer d'un réseau à un autre. A basse température, la conductivité est faible. Toutefois, si la température est suffisamment élevée pour surmonter la barrière de diffusion du réseau, la conductivité augmente. D'autre part, l'existence des défauts du réseau tels que lacunes et les interstitiels dans la structure facilite la conduction [24].

La figure III.2.58 montre la variation de la conductivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3. Durant la déshydroxylation du kaolin, une forte augmentation

3

de la conductivité est observée. Nous pouvons supposer que lors de la déshydroxylation, une association des ions libres K^+ avec les ions libérés OH^- dans les dipôles a lieu et contribue à la conductivité suite à une relaxation diélectrique. Dans ce cas, nous pouvons dire que la conductivité est uniquement le résultat de la mobilité des ions alcalins délocalisés et de leur concentration [211].

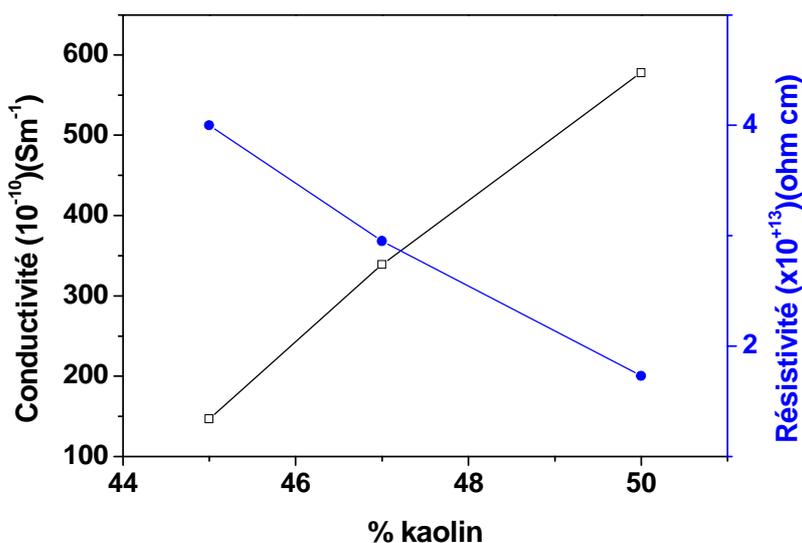


Figure III.2.58: Variation de la conductivité & la résistivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3

Lors du frittage, un système multiphasé est créé. La phase principale du système est une phase vitreuse, elle a une influence dominante sur les propriétés diélectriques des céramiques frittées. Ces propriétés dépendent de la mobilité des ions Na^+ et K^+ et de leur concentration dans cette phase. Mais souvent, les ions Na^+ ne contribuent pas au processus de conduction. Toutefois, la conductivité peut augmenter indépendamment de la texture des échantillons [211]. Selon les résultats de l'analyse de diffraction des rayons X, une phase vitreuse est observée lors de la formation de la mullite. Si la teneur de cette phase vitreuse est élevée, la mobilité des ions K^+ serait plus grande et la conductivité serait plus élevée. Néanmoins, la conductivité peut être réduite par l'augmentation de la température et la mullitisation [166]. Pour les céramiques à base du kaolin, les porteurs de charge peuvent se transporter le long du réseau sans un effet significatif de blocage. A basse température, le processus de la

3

conduction peut résulter des facteurs extérieurs ou de la présence d'impuretés et il est caractérisé par une grande conductivité (Fig. III.2.58) et d'une petite énergie d'activation de conduction si le nombre de porteurs est sensiblement constant avec la température [224]. La conductivité électrique σ est donnée par la relation suivante:

$$\sigma = \mu n q \quad (\text{III. 2. 10})$$

Où μ : la mobilité

n : la concentration des porteurs de charge

q : le type des porteurs de charge.

Les valeurs de q et μ sont fixes et une augmentation de la conductivité doit résulter d'une augmentation de la concentration des porteurs [225].

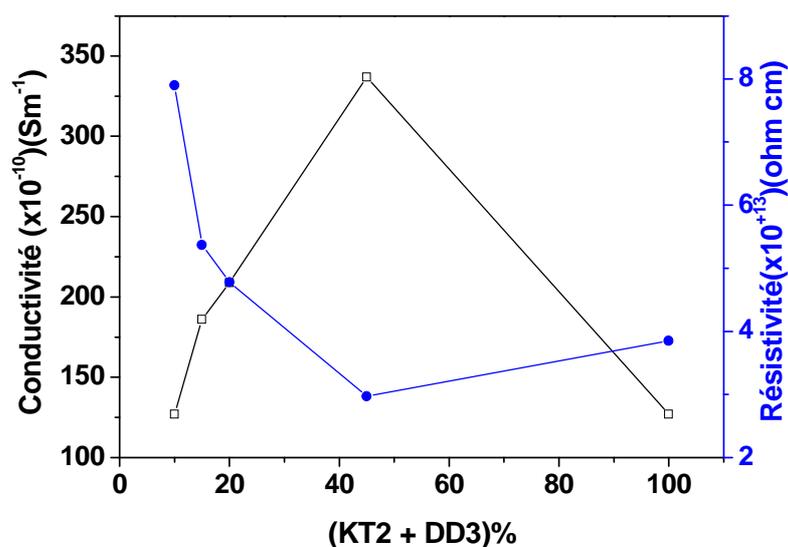


Figure III.2.59: Variation de la conductivité & la résistivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3 et du KT2

En règle générale, l'augmentation de la conductivité électrique est attribuée au processus d'interaction électronique entre les plaques de la kaolinite et les oxydes existants. Les échantillons à haute teneur en kaolinite (10-15% en poids) contiennent des quantités prononcées d'ions métalliques, des impuretés et des oxydes, mais avec des faibles teneurs en

3

kaolinite des petites quantités d'éléments conducteurs sont présentes induisant des plus faibles conductivités électriques (Fig.III.2.59) [226].

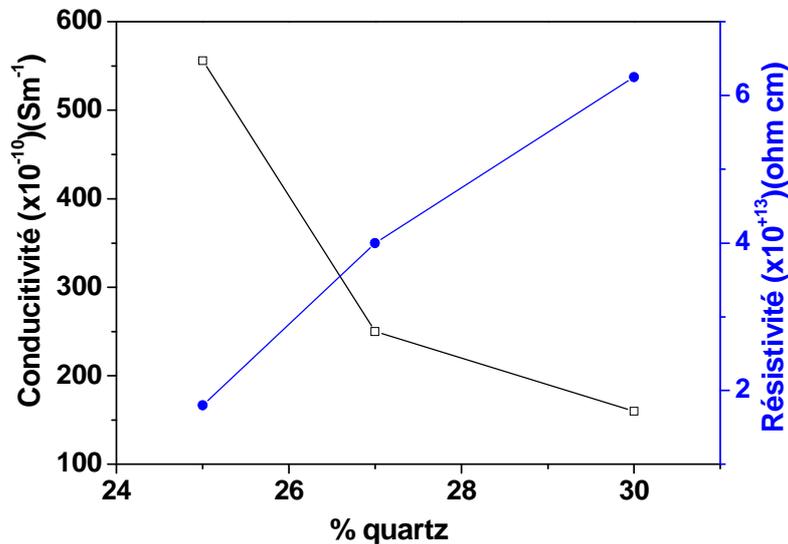


Figure III.2.60: Variation de la conductivité & la résistivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du quartz

Pour la porcelaine, la teneur de la phase vitreuse joue un rôle important dans l'optimisation des propriétés. Outre la teneur de la phase vitreuse, la quantité de phases cristallines telles que le quartz, la mullite peuvent influencer les propriétés d'un matériau céramique. Il est toujours souhaitable d'avoir une plus faible teneur de la phase vitreuse et des teneurs relativement élevées des phases cristallines pour obtenir de meilleures propriétés pour les porcelaines à base de quartz. La figure III.2.60 montre la variation de la conductivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du quartz. La diminution de la conductivité peut être principalement attribuable à la diminution de l'angle de perte $\tan \delta$ avec l'augmentation du % du quartz (Fig. III.2.52). A basse fréquence, la constante diélectrique et les pertes diélectriques sont liés à la conduction ionique. D'autre part, le quartz non dissous renforce le squelette rigide de la céramique empêchant ainsi la conductivité. Néanmoins, au dessus de 300°C, la silice se comporte comme des céramiques conductrices ioniques rapides [211]. Une autre raison causant la diminution de la conductivité est la présence de microfissures dans les isolants céramiques. Les fissures sont observées principalement près

3

des grains du quartz et dans les zones où la mullite ou les autres phases cristallines est moindre ou absente. Les fissures sont périphériques et se localisent autour des grains du quartz. Aux extrémités de ces fissures se développent d'autres fissures qui doivent également être prises en compte. Les fissures peuvent se produire pour diverses raisons ; par exemple le refroidissement durant la température d'inversion du quartz à 573°C entraîne une diminution du volume des particules du quartz de 2%, ce qui peut produire des contraintes suffisantes pour provoquer des fissures dans la phase vitreuse et aussi mais rarement dans le quartz. Les fissures transgranulaires sont observées dans le milieu des particules du quartz, ce qui est dû à la contraction thermique différentielle durant la transformation d'inversion du quartz. La gravité des fissures dépend en grande partie de la vitesse de refroidissement ; une Lente vitesse de refroidissement produira des petites déformations à travers la zone de la transformation. Pour la porcelaine, la nature de fissures dépend du coefficient de dilatation de la matrice et des particules. Les fissurations circonférentielles résultent plus de la contraction des particules que celle de la matrice. Cela est vrai pour les particules du quartz en présence d'une phase feldspathique amorphe. La largeur des fissures est très faible et peut être égale à 0.1 μ ou moins et n'est pas visible au microscope optique. Quand une telle fissure se conserve dans la structure, l'air ou tout autre type de gaz demeure dans les fissures, qui ont une conductivité supérieure à celle des autres phases de la structure. En plus les extrémités des fissures peuvent agir en tant que concentrateurs de contraintes et ce fait conduira à des fissures ou à d'autres défaillances. Donc, ce type de microfissures détériore sûrement les propriétés diélectriques de la porcelaine [227].

La figure III.2.61 montre la variation de la conductivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du feldspath. En présence d'une grande teneur de la phase vitreuse, les ions mobiles, tels que Na^+ , K^+ et Li^+ peuvent se déplacer facilement augmentant ainsi la conductivité [214]. L'effet de ce mécanisme peut être soutenu par la présence d'impuretés, et diminue proportionnellement à la fréquence [207].

3

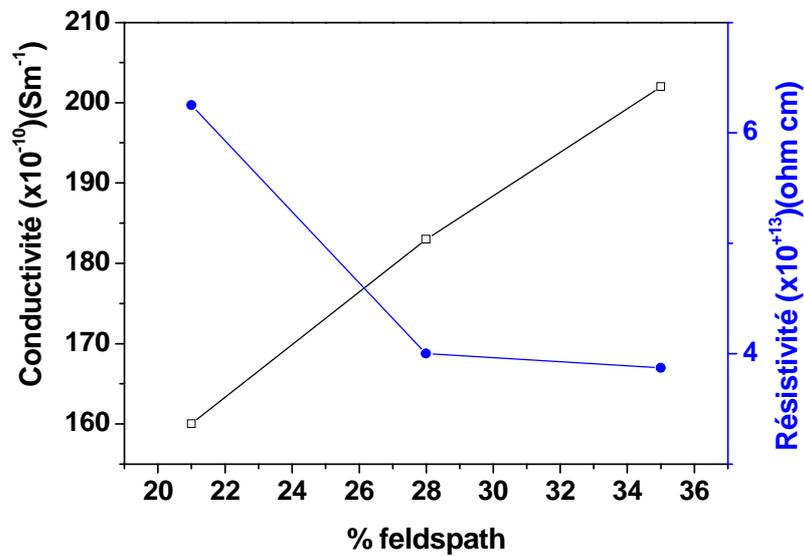


Figure III.2.61: Variation de la conductivité & la résistivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du feldspath

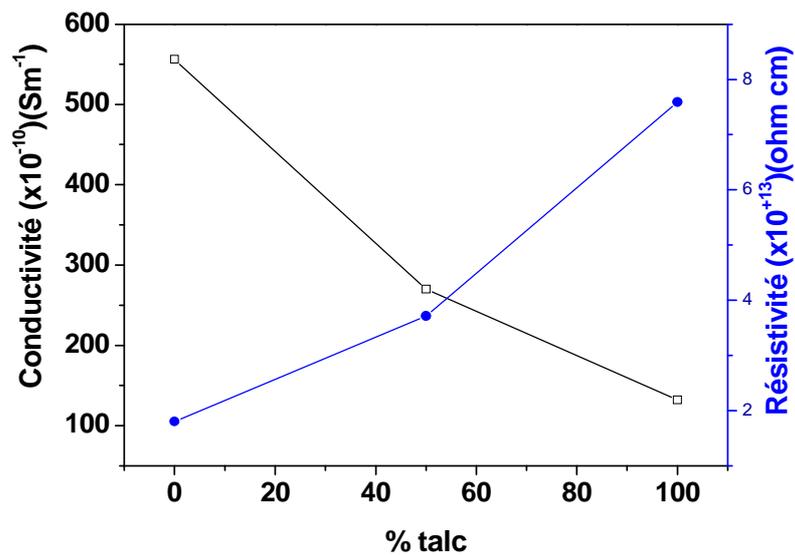


Figure III.2.62: Variation de la conductivité & la résistivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du talc

3

La figure III.2.62 montre la variation de la conductivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du talc. La diminution de la conductivité peut être principalement attribuable à la diminution de l'angle de perte $\tan \delta$ avec l'augmentation du % du talc (Fig. III.2.54).

III.2.7.7 Résistance électrique

La résistance peut être calculée par la relation suivante :

$$R = \frac{\delta}{\sigma A_c} \quad (\text{III. 2. 11}) [228]$$

Où δ : La distance entre les électrodes

σ : La conductivité électrique

A_c : La surface des électrodes

A_c est un paramètre qui peut être considéré comme une constante, mais les deux paramètres δ et σ varieront à cause de la densification. Par conséquent, à la fois la conductivité électrique augmente et la distance entre les électrodes diminue et tous les deux contribuent à la diminution la résistance.

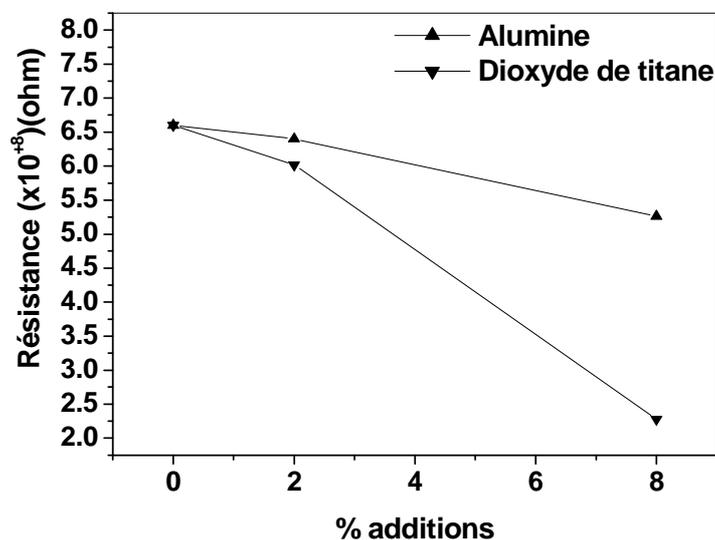


Figure III.2.63: Variation de la résistance des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % des additions

3

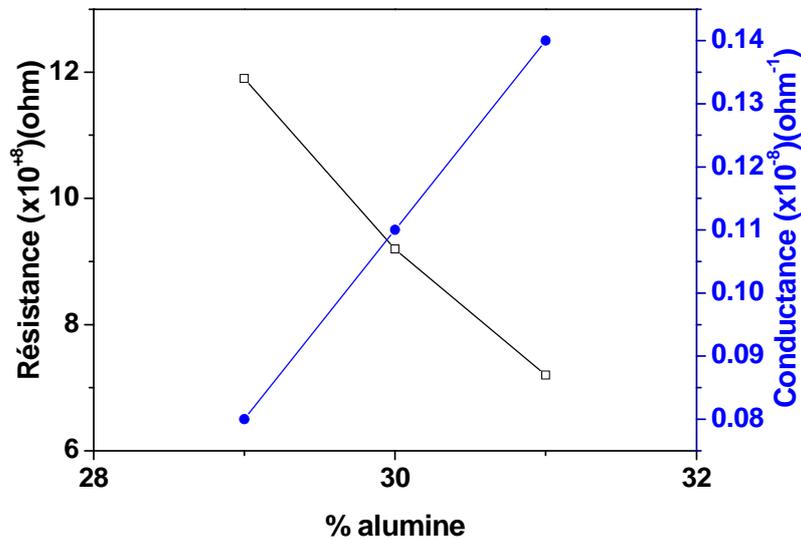


Figure III.2.64: Variation de la résistance & la conductance des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % de l'alumine

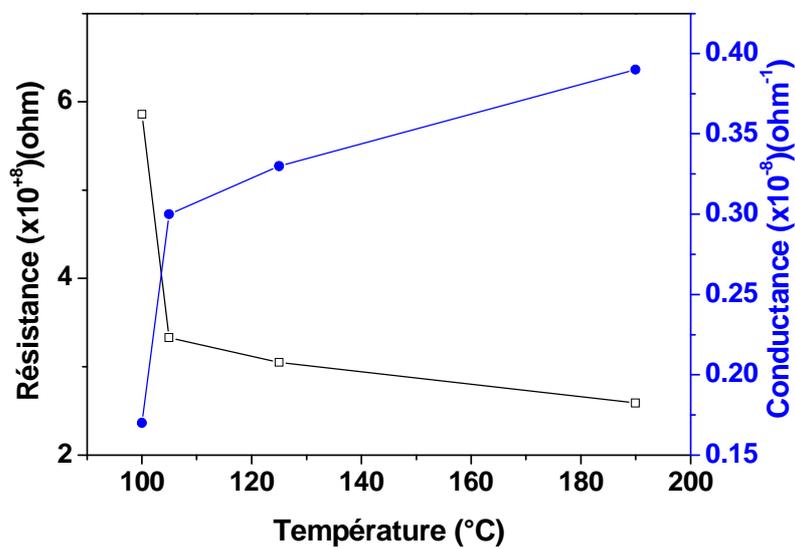


Figure III.2.65: Variation de la résistance & la conductance des échantillons frittés à 1100°C à base du $\text{Al}(\text{OH})_3$ traité à 1000°C en fonction de la température

3

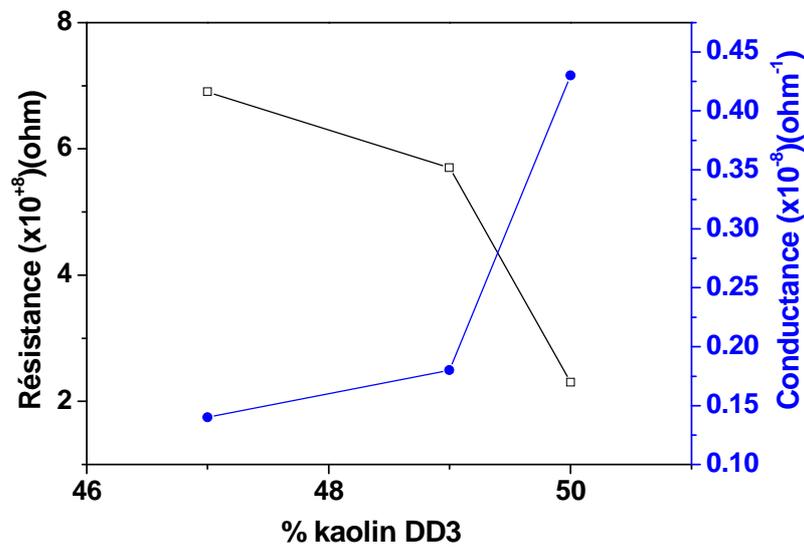


Figure III.2.66: Variation de la résistance & la conductance des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3

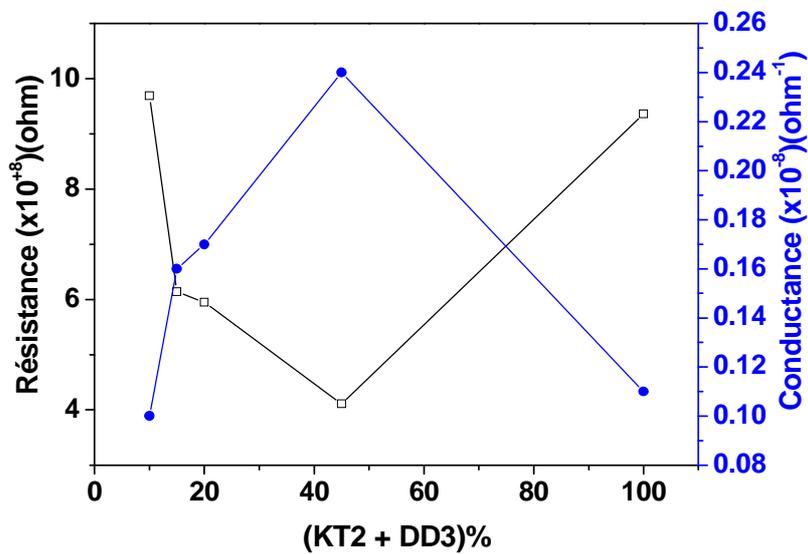


Figure III.2.67: Variation de la résistance & la conductance des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3 et du KT2

3

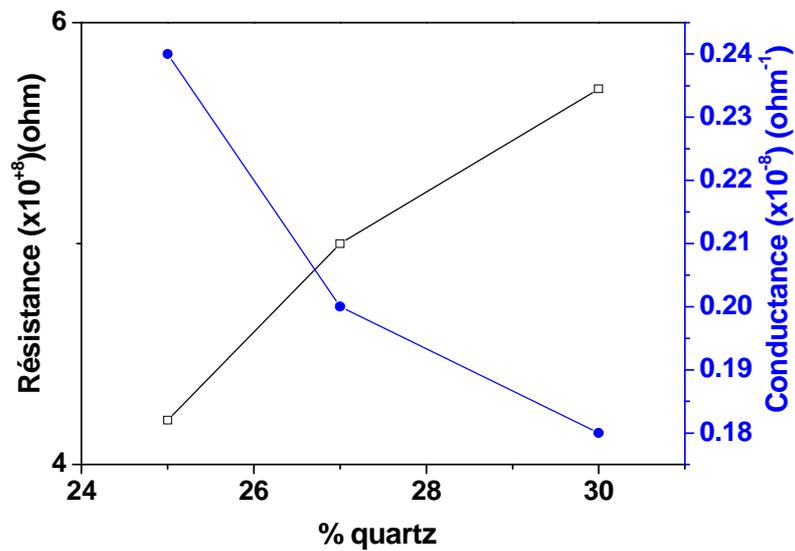


Figure III.2.68: Variation de la résistance & la conductance des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du quartz

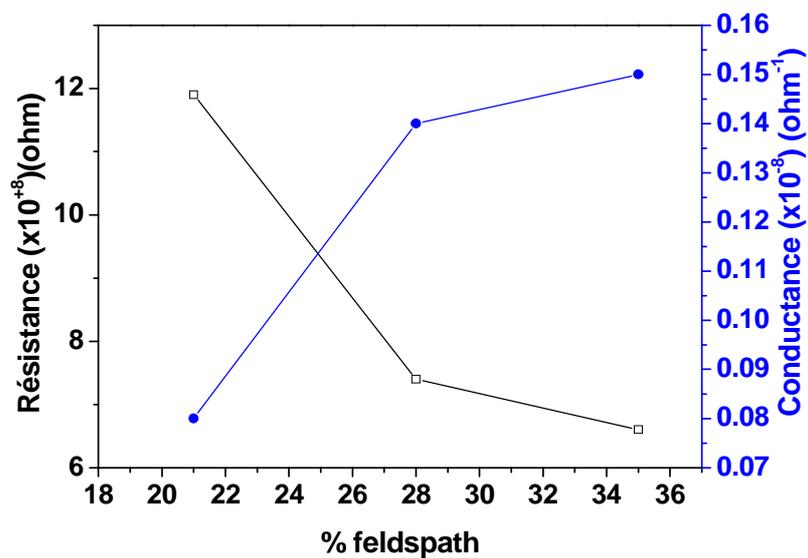


Figure III.2.69: Variation de la résistance & la conductance des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du feldspath

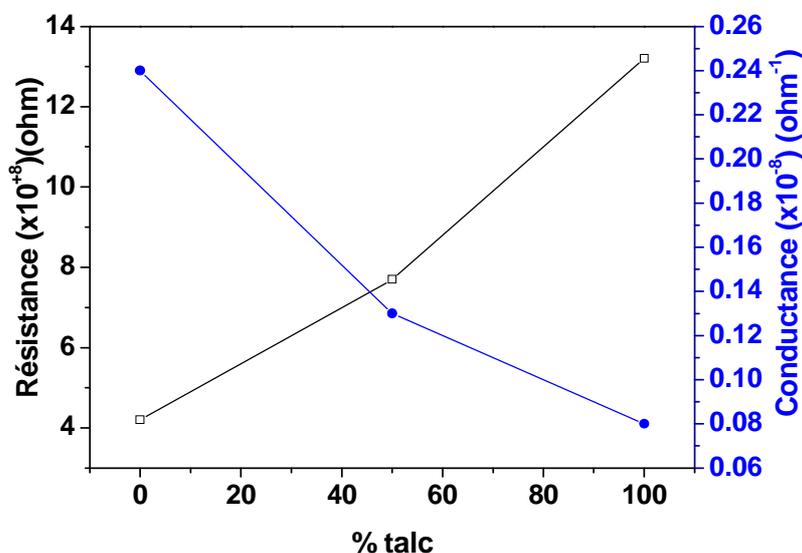


Figure III.2.70: Variation de la résistance & la conductance des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du talc

Les figures III.2.63, III.2.64, III.2.65, III.2.66, III.2.67, III.2.68, III.2.69 & III.2.70 illustrent la variation de la résistance des échantillons étudiés. Les figures III.2.63 & III.2.64 représentent la variation de la résistance & la conductance des échantillons frittés à 1100 °C en fonction du % de l'alumine pour des faibles et grandes teneurs. Le corindon influe positivement les propriétés diélectriques en raison de sa résistance électrique élevée et son bas $\tan \delta$. Néanmoins, la présence des impuretés comme TiO_2 et Fe_2O_3 peuvent influencer négativement.

III.2.7.8 Résistivité électrique

La porcelaine est un isolant électrique ayant une résistivité électrique comprise entre 10^{12} - 10^{14} ohm cm à la température ambiante [214]. La porcelaine se compose des phases cristallines telles que la mullite, le quartz et la phase vitreuse. Sa résistivité électrique dépend de la résistivité de chacune de ces phases. En plus, les caractéristiques microstructurales, comme la taille des cristaux et leur distribution contribuent également à sa résistivité électrique, car ils influencent le passage du courant. Les cristaux de la mullite possèdent dans leur structure des centres de défauts inhérents tels que les ions vacants O_{2y} constituant ainsi un potentiel ionique conducteur. La substitution des ions Al^{3+} dans les sites octaédriques (AlO_6)

3

et les sites tétraédriques (AlO_4) du réseau de la mullite résulte de la transition des ions M^{n+} des métaux. Cette transition est faite suivant le type électronique conducteur n (si $n > 3$) et le type p (si $n < 3$). D'autre part, la substitution des ions Al^{3+} par les ions M^{n+} (si $n = 3$) dans les sites octaédriques ou tétraédriques et l'occupation des ions M^{n+} dans les sites des interstices peut faciliter la conductivité électrique dans la mullite. La résistivité de la porcelaine diminue avec l'augmentation de la teneur en mullite (Fig. III.2.71). Cette diminution est la conséquence de la nature semi-conductrice des cristaux de la mullite survenant à cause de la structure de défauts et l'incorporation de M^{n+} dans son réseau. La résistivité élevée de la phase vitreuse dans la porcelaine est responsable de l'augmentation de la résistivité avec l'augmentation de la teneur de la phase vitreuse. Le quartz a une résistivité électrique élevée à la température ambiante [215] et, par conséquent, une augmentation de sa concentration cause un accroissement de la résistivité de la porcelaine (Fig. III.2.60).

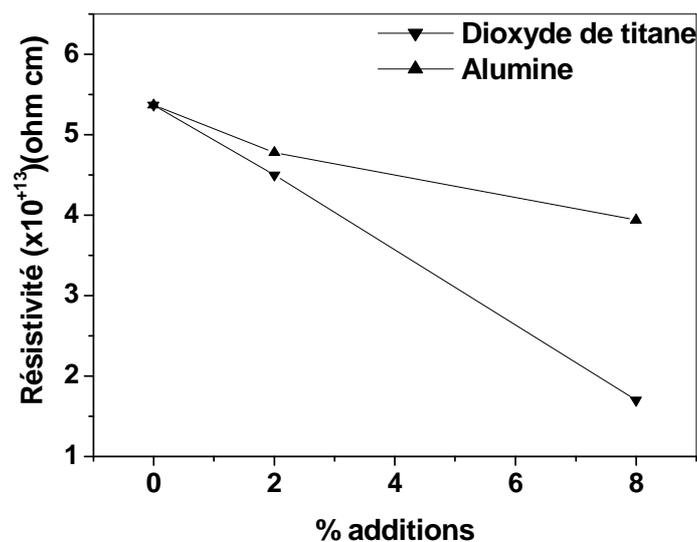


Figure III.2.71: Variation de la résistivité des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % des additions

D'autre part, l'augmentation de la taille des cristaux de la mullite résulte de la diminution du nombre des joints de grains entre eux. Par conséquent, la résistivité de la porcelaine diminue avec l'augmentation de la taille des cristaux de la mullite. La diminution de la résistivité de la porcelaine avec l'augmentation de l'asymétrie de la taille est attribuée à la meilleure compacité des cristaux de la mullite juxtaposés et cette asymétrie conduit à une conductivité

3

plus élevée [216]. Les céramiques ayant des grains de petite taille, leur zones de joints de grain sont larges et donc ont résistivité une plus petite par rapport à ceux ayant des grains avec des grande taille [218].

La présence des additions entraine des effets sur la diminution de la résistivité de la porcelaine et par conséquent augmente sa conductivité. Ceci est du à la non stœchiométrie du matériau après le dopage qui engendre l'apparition des sites vacants (en O). Ces sites vacants augmentent le nombre de charges dans le matériau ce qui décroît la résistivité du matériau (Fig. III.2.71).

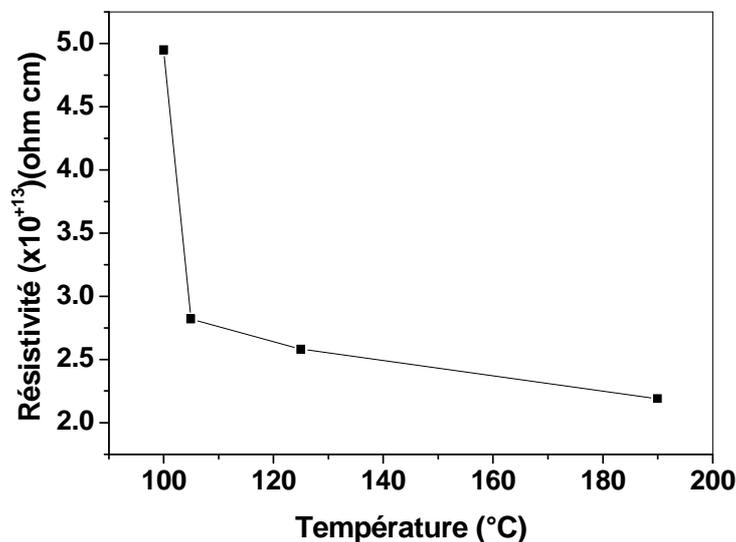


Figure III.2.72: Variation de la résistivité des échantillons à base du Al(OH)₃ traité à 1000°C frittés à 1100°C en fonction du % de la température

La figure III.2.72 montre la variation de la résistivité en fonction de la température des échantillons frittés à 1100°C en porcelaine alumineuse à base du Al(OH)₃ traité à 1000°C. On constate que la résistivité diminue avec l'augmentation de la température, car à haute température l'énergie thermique peut être suffisante pour rompre quelques liaisons ioniques ou covalentes et entraine une certaine mobilité des ions. D'autre part, à la température ambiante, les défauts, les vides et les impuretés contribuent à la conduction mais à température plus élevée la conduction est intrinsèque [229].

3

En outre, chaque phase dans la porcelaine a son influence spécifique sur la résistivité. La résistivité électrique de la mullite est élevée à la température ambiante et est environ égale à 10^{+13} ohm cm ce qui est bien en deçà avec la résistivité des isolants. Sa résistivité électrique diminue sensiblement avec l'augmentation de la température. La mullite se comporte comme semi-conducteur à haute température. L'énergie de bande interdite (E_g) de la mullite est de 1,43 eV et cette valeur est dans l'intervalle semi-conducteur.

III.2.7.9 Conductance

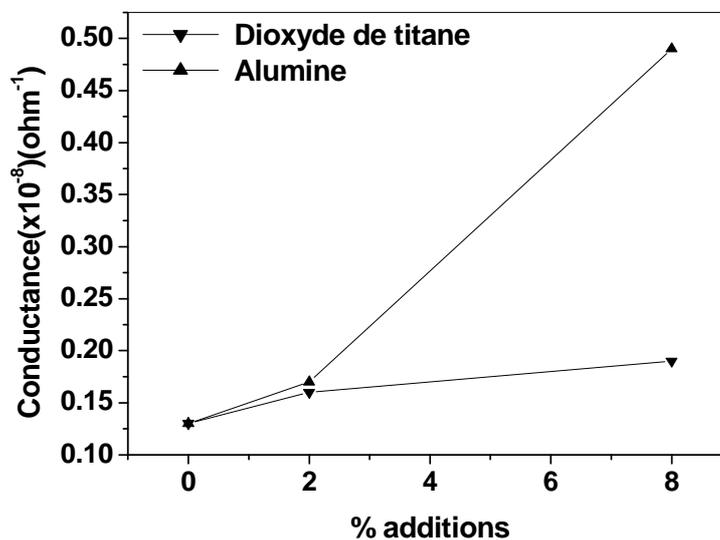


Figure III.2.73: Variation de la conductance des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % des additions

La conductance G par unité de longueur caractérise les pertes diélectriques. Pour les lignes de transmission par exemple, elle dépend de l'angle de pertes des isolants.

La conductance électrique est donnée par la relation :

$$G = \frac{1}{R} \quad (\text{III. 2. 12}) \quad [228]$$

Où R : La résistance électrique

3

Les figures III.2.64, III.2.65, III.2.66, III.2.67, III.2.68, III.2.69, III.2.70 & III.2.73 illustrent la variation de la conductance des échantillons étudiés. La Figure III.2.69 montre la variation de la conductance des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du feldspath. La conductance de la porcelaine feldspathique est ionique et est généralement déterminée par la teneur en sodium et potassium dans la phase vitreuse.

III.2.7.10 Temps de relaxation

Le temps de relaxation est donné par la relation :

$$\tau = \frac{\varepsilon''}{\omega\varepsilon'} \quad (\text{III. 2. 13})$$

Où ε'' : Facteur de perte

ω : Pulsation

ε' : Permittivité diélectrique

La conductivité électrique et le temps de relaxation dépendent de la perte diélectrique qui représente l'atténuation et la dispersion **[230]**. Les figures III.2.74, III.2.75, III.2.76, III.2.77, III.2.78 & III.2.79 illustrent la variation du temps de relaxation des échantillons étudiés.

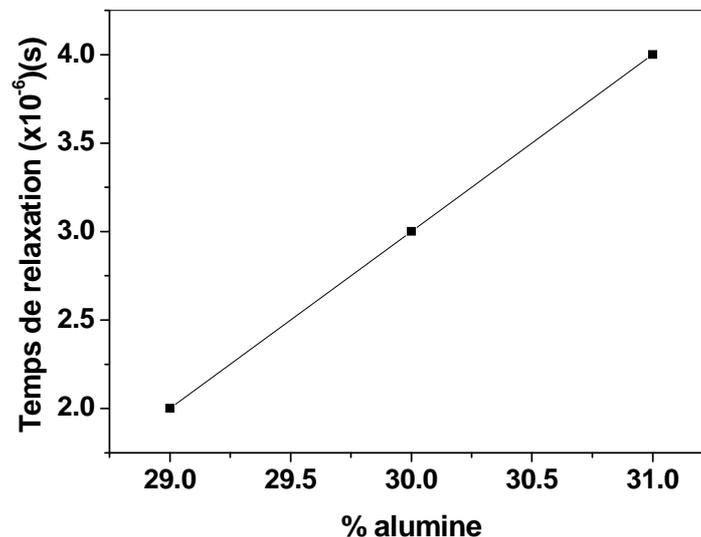


Figure III.2.74: Variation du temps de relaxation des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % de l'alumine

3

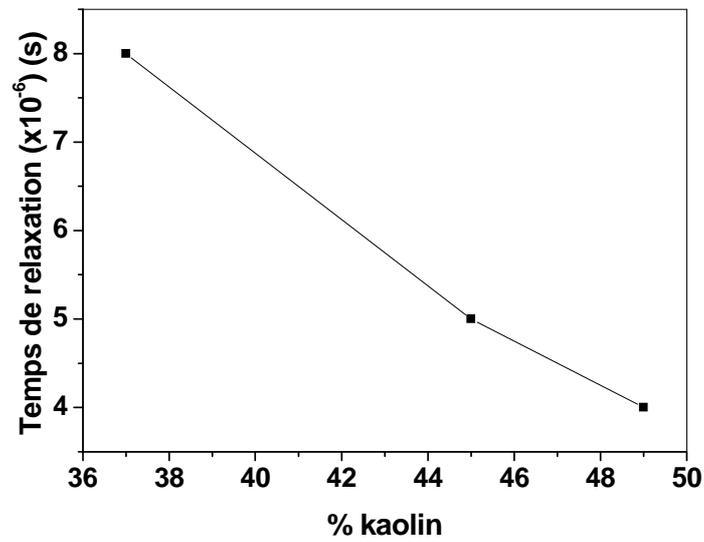


Figure III.2.75: Variation du temps de relaxation des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3

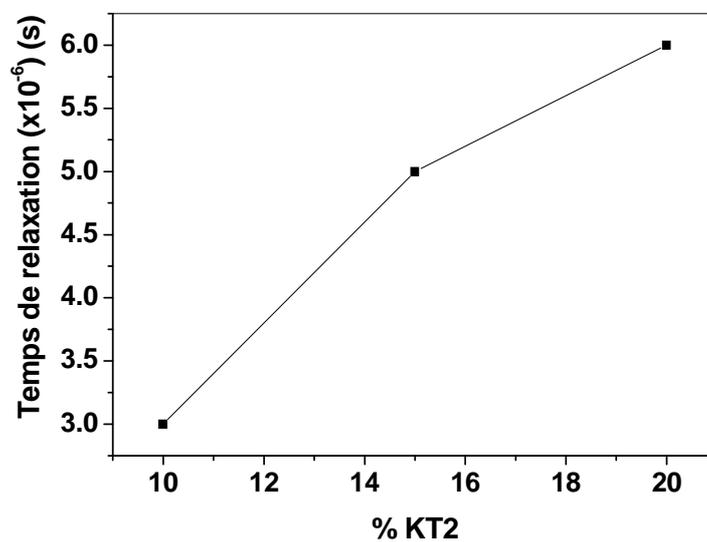


Figure III.2.76: Variation du temps de relaxation des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du kaolin DD3 & du kaolin KT2

3

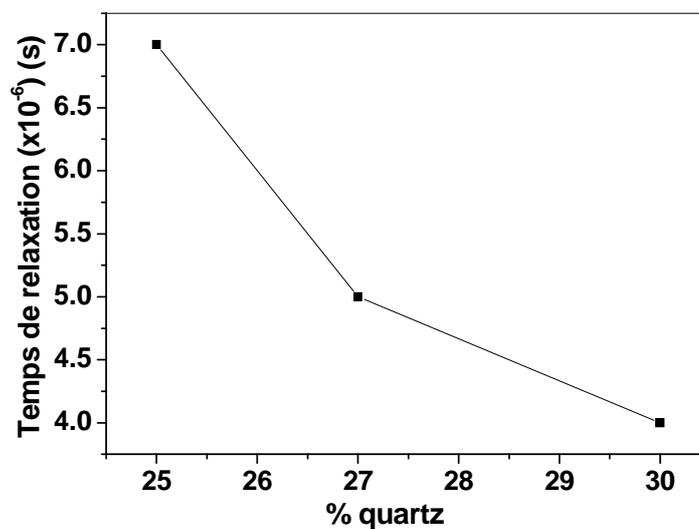


Figure III.2.77: Variation du temps de relaxation des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du quartz

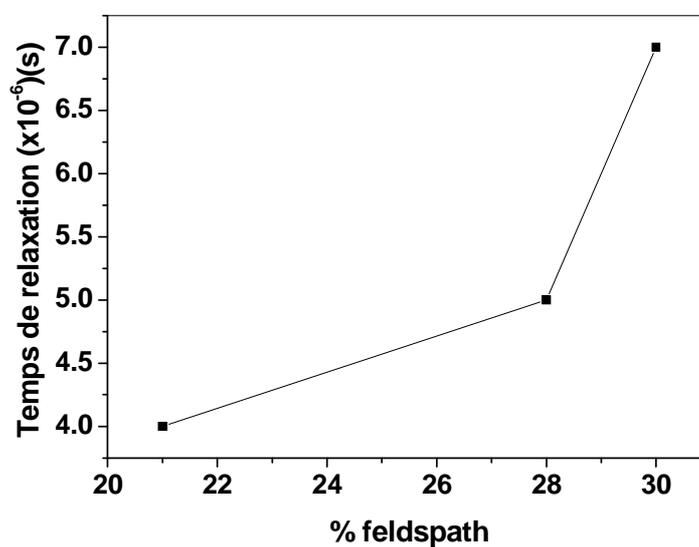


Figure III.2.78: Variation du temps de relaxation des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du feldspath

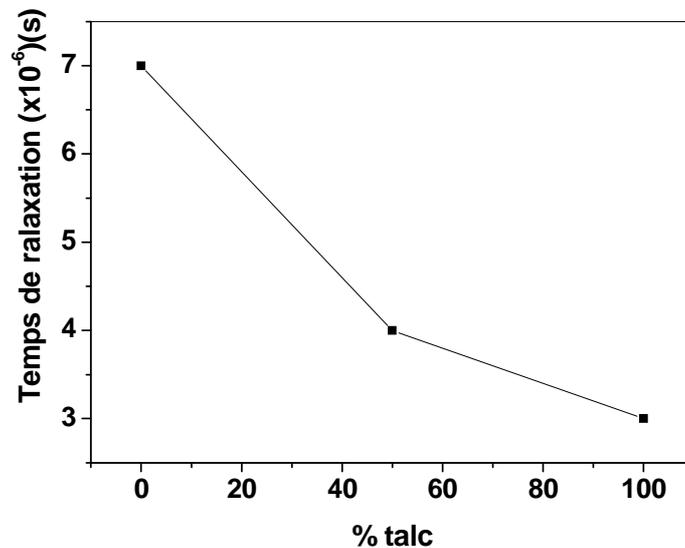


Figure III.2.79: Variation du temps de relaxation des échantillons frittés à 1100°C en fonction du % du talc

III.2.8 Domaine d'applications

L'industrie microélectronique consacre actuellement beaucoup d'effort au développement des nouveaux matériaux diélectriques afin d'augmenter les densités d'intégration et d'accroître les performances des circuits : des diélectriques à forte permittivité pour les oxydes de grille, pour les mémoires volatiles, pour les capacités intégrées...; des diélectriques à faible permittivité pour les interconnexions; ferroélectriques pour les mémoires non-volatiles, etc. Le matériau isolant le plus couramment utilisé dans l'industrie électrotechnique est la porcelaine électrotechnique qui possède des bonnes propriétés d'exploitation et peut être élaborée à partir des matières premières relativement peu coûteuses. La production de la porcelaine électrotechnique se base principalement sur des matières premières naturelles. Traditionnellement, les porcelaines électrotechniques ont été produites dans la région ouest de la Russie [231]. L'utilisation des matériaux céramiques comme isolants électriques remonte jusqu'à 1850 quand Werner Von Siemens introduit dans la construction des lignes électriques aériennes l'utilisation des porcelaines électrotechnique. La dénomination « les porcelaines électrotechniques » regroupent aujourd'hui une série de matériaux céramiques ayant des

3

propriétés électriques, mécaniques et thermiques spécifiques qui se distinguent des autres matériaux industriels par leur grande puissance diélectrique et une grande résistance à la rupture [232]. Et malgré l'apparition de nouveaux isolants électriques, la porcelaine électrique, qui est utilisée pour la fabrication des divers articles utilisés à des fins électriques, reste le plus largement utilisée. La qualité des articles en porcelaine à haute tension dépend de nombreux facteurs, y compris la composition chimique et la stabilité des matières premières. Les matières premières comme le feldspath et le quartz doivent répondre à des exigences particulières. Les matériaux céramiques à haute permittivité et à faibles pertes diélectriques sont utilisés commercialement en tant qu'oscillateurs et filtres diélectriques dans la gamme des micro-ondes. Leurs avantages sur les résonateurs conventionnels sont la taille et les coûts réduits. Jusqu'à présent, la recherche de nouveaux matériaux à haute permittivité était essentiellement empirique, en particulier pour les matériaux à basses pertes diélectriques. Ces pertes diélectriques sont particulièrement sensibles à beaucoup de paramètres de mise en forme.

III.2.9 Conclusions

Les propriétés diélectriques sont plus corrélées à la structure, la taille moyenne des cristallites et la morphologie de la surface. Les propriétés diélectriques de la porcelaine comme la permittivité diélectrique et le facteur de perte diélectrique dépendent des caractéristiques et des quantités relatives des différentes phases. En particulier, le quartz a tendance à abaisser la perte diélectrique, alors que la mullite l'augmente. Généralement, la résistance des isolants à haute tension augmente en substituant le quartz par le corindon. La phase vitreuse qui est dérivée du feldspath et contient souvent des impuretés des oxydes a un rôle très important car elle augmente la conductivité et les céramiques dopées par le dioxyde de titane, dans un premier temps, étaient le centre d'intérêt parce qu'ils ont une constante diélectrique élevée.

Pour des applications d'isolation électrique, les meilleures propriétés diélectriques sont exprimées par les porcelaines stéatites, aussi connu simplement par les stéatites. Le talc est aggloméré avec le kaolin et des matières fondantes telles que le feldspath qui sont ajoutés pour générer une phase suffisamment vitreuse. Néanmoins, chaque fois que la matière fondante auxiliaire est un matériau feldspathique, les ions alcalins conduisent à une stéatite à faible performance avec une augmentation des pertes diélectriques.

CONCLUSION

Conclusion générale & Perspectives

L'objectif de cette étude était de préparer et d'étudier les porcelaines. Les porcelaines sont déjà largement utilisées. Dans l'industrie de l'électronique (condensateurs, ...), les porcelaines constituent les matériaux les plus employés à cause de leurs propriétés diélectriques remarquables et leurs couts très bas. Nous commençons par rappeler les notions fondamentales utiles à l'étude des porcelaines. Ensuite, dans le deuxième chapitre, nous présentons le procédé de la fabrication des porcelaines par voie solide et les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation physique. La caractérisation des porcelaines constitue l'objectif du troisième chapitre. Nous avons élaboré et caractérisé des porcelaines par leurs propriétés physiques telles que la densité ainsi que l'étude des différents coefficients diélectriques en fonction de la température et la composition. En fait, l'augmentation de la température implique l'augmentation de la constante diélectrique et les pertes diélectriques et par conséquent une diminution de la résistivité.

Au cours de cette étude, nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation des porcelaines. Ces porcelaines ont été préparées selon les méthodes classiques de synthèse thermique des mélanges des matières premières. Les résultats que nous avons obtenus dans ce travail nous ont permis d'approcher les propriétés diélectriques et structurales des porcelaines préparées directement à partir des matières premières et synthétiques ainsi que les effets d'une addition en dioxyde de titane (TiO_2) (la rutile et l'anatase) et en alumine (Al_2O_3). Ces résultats sont très différents les uns des autres est leurs variations sont liées à plusieurs paramètres tels que la température et les concentrations. Les résultats obtenus ont montré que la densité des frittés est plus affectée par la composition chimique des mélanges initiaux que par les conditions de frittage. Néanmoins, une légère amélioration de la densité en fonction de la température de frittage pour la composition 37% kaolin 35% feldspath et 28% quartz. Pour des teneurs relativement égales de feldspath et kaolin le produit fritté a la masse volumique la plus élevée.

Les différences structurelles et chimiques entre les porcelaines élaborées ont été caractérisées de façon pertinente par :

- l'analyse thermique (ATD) : elle met en évidence les pics recristallisation.
- l'analyse par spectrométrie infrarouge (IR): elle met en évidence les principales liaisons chimiques et elle donne une indication sur la cristallinité du réseau minéral.

- La diffraction des rayons X : elle permet d'identifier la nature des phases cristallines.

L'analyse à l'aide de la diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la formation des phases cristallines telles que : le quartz, la mullite , le corindon et la cordiérite. Cette analyse montre que les additions en anatase et en alumine favorisent spécifiquement la formation de la mullite.

Par ailleurs, l'étude des propriétés diélectriques et spécialement la permittivité relative et l'angle de perte diélectrique montrent une grande stabilité de permittivité relative jusqu'à 100°C ensuite une évolution de cette grandeur en fonction de la température est observée.

Plusieurs avancées ont pu être dégagées de ce travail : Les propriétés peuvent être améliorées par l'addition de certains oxydes, notamment TiO_2 et Al_2O_3 , sans altérer la nature des phases cristallisées. En effet, l'addition de TiO_2 et Al_2O_3 favorise la formation de la mullite et améliore la cristallisation. En plus, nous avons étudié quelques propriétés des porcelaines élaborées, en se basant sur la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'ATD, le MEB...etc. Ces propriétés permettent d'utiliser ces porcelaines dans les applications électrotechniques comme isolant.

Cette étude ouvre la voie vers l'intégration nos porcelaines au sein d'applications industrielles. Plusieurs perspectives peuvent être dégagées. Tout d'abord, les pertes sont relativement trop élevées pour permettre son intégration. L'ajout d'autres additifs tels que (B_2O_3) pourrait permettre de renforcer le caractère résistif des joints de grains et ainsi limiter les pertes de charges au sein des porcelaines. En effet ce travail, bien que permettant de dégager les principales caractéristiques des porcelaines, constitue une étude de faisabilité et mérite d'être poursuivi à l'échelle industrielle.

REFERENCE

10

Références

- [1] W.Kurz, J.P.Mercier, G.Zambelli, *Introduction à la science des matériaux*, Presse Polytechnique et Universitaires Romandes, (1995)
- [2] W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann, *Introduction to ceramics*, J. Wiley and Sons Editions, (1976)
- [3] P.Coateurs, Y. Lapogade, H.Ferran, P.Gillot, *traité pratique sur l'utilisation des produits réfractaires*, H. Vial Editions, (1986)
- [4] M.S.Tite, *Ceramic production, provenance and use – A review*, *Archaeometry*, p.216–231, (2008)
- [5] F.H.Norton, *Fine ceramics, technology and applications*, R.E.Krieger Editions, (1978)
- [6] H.C.Helgeson, R.M.Garrels, F.T.Mackenzie, *Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving minerals and aqueous solutions*, *Applications: Geochimica et Cosmochimica Acta*, p.455-481, (1969)
- [7] J.Konta, *Properties of ceramic raw materials*, *Ceramic Monographs- Handbook of Ceramics*, (1979)
- [8] M.Kuzvart, J.Konta, *Kaolin and laterite weathering crusts in Europe*, *Acta University Carolina Geologica*, p.1-19, (1968)
- [9] B.Sonuparlak, M.Sarikaya, A.Aksay, *Spinel phase formation at the 980°C exothermic reaction in the kaolinite to mullite reaction series*, *Journal American Ceramic Society*, p.837-842, (1987)
- [10] A.Vatan, *Manuel de Sédimentologie*, Editions Technip, (1967)
- [11] S.Caillere, S.Henin, M.Rautreau, *Minéralogie des argiles*, Editions Masson, (1982)
- [12] H.J.Percival, J.F.Ducan, P.K.Foster, *Interpretation of the kaolinite-mullite reaction. Sequence from Infrared absorption spectra*, *Journal American Ceramic Society*, p.57-61, (1977)
- [13] A.K.Chakravorty, D.K.Ghosh, *Kaolinite-mullite reaction series: The development and significance of a binary aluminosilicate phase*, *Journal American Ceramic Society*, p.1401-1406, (1991)
- [14] J.E.Comforo, R.B.Fischer, W.F.Bradly, *Mullitization of kaolinite*, *Journal American Ceramic Society*, p.254-259, (1948)
- [15] W.F.Bradly, R.E.Grim, *High temperature thermal effects of clay and related minerals*, *American Mineralogist*, p.182-201, (1951)
- [16] K.Okada, N.Otsuka, J.Osaka, *Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence*, *Journal American Ceramic Society*, p.C251-C253, (1986)
- [17] R.M.Orenstein, D.J.Gereen, *Thermal Shock Behavior of Open-Cell Ceramic Foams*, *Journal American Ceramic Society*, p.1899-1905, (1992)
- [18] A.Bouyoucef, Thèse Doctorat d'Etat, Constantine Algérie, (2003)
- [19] J.S.Reed, *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, Wiley Editions, (1995)
- [20] J.Duval, *Bulletin de Géologie*, (1993)
- [21] O.M.S, *Normes internationales pour l'eau de boisson*, (1990)
- [22] C.Garcia, P. Parigot, *Les boues de forage*, Technip Editions, (1968)
- [23] H.R.Doremus, J.F. Shackelford, *Ceramic and glass materials: Structure, properties and processing*, Springer Editions, (2008)
- [24] E.Vela, M.Peiteado, F.Garcia, A.C.Caballero, J.F.Fernandez, *Sintering behavior of steatite materials with barium carbonate flux*, *Ceramics International*, p.1325-1329, (2007)
- [25] P.Kofstad, *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides*, Wiley Interscience Editions, (1972)
- [26] Pascal P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Masson Editions, (1964)
- [27] J.Haines, J.N.Léger, *X-ray diffraction study of TiO₂ up to 49 GPa*, *Physica B*, p.233-239, (1993)
- [28] S.Anderson, A.D.Wadsley, *Nature Editions*, (1966)
- [29] J.B.Goodenough, *Direct Cation-Cation Interactions in Several Oxides*, *Physical Review B*, p.1442-1451 (1960)
- [30] D.T.Cromer, K.Herrington, *The structures of anatase and rutile*, *Journal American Ceramic Society*, p.4708-4709, (1955)
- [31] E.P.Meagher, G.A.Lager, *Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs: Refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature*, *Canadian Minerals*, p.77-85, (1979)
- [32] K.Rajeshwar, *Photoelectrochemistry and the environment*, *Journal of Applied Electrochemistry*, p.1067-1082, (1995)
- [33] D'Ans J., P.T.Bruggengate, A.Eucken, G.Joos, W.A.Roth, *Springer Verlag Editions*, (1965)
- [34] A.Eucken, A.Büchner, *Die Dielektrizitätskonstante swatch polarer Kristalle und ihre Temperaturabhängigkeit*, *Zeitschrift für physikalische Chemie B*, p.321-325, (1935)

Références

- [355] S.Roberts, *Dielectric constants and polarizabilities of ions in simple crystals and barium titanate*, Physical Review, p.1215-1220, (1949)
- [366] D'Ans J., Eucken A., Joos G., Roth W. A., Springer Verlag Editions, (1959)
- [377] H.Tang, Thèse de Doctorat, Lausanne Belgique, (1994)
- [388] M.Grätzel, F.P.Rotzinger, *The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium (IV)*, Chemical Physics Letters, p.474-477, (1985)
- [399] J.M.Haussonne, *Céramiques pour composants électroniques*, Techniques de l'ingénieur, p.1-17, (1996)
- [400] C.Huber, Thèse Doctorat, Lausanne Belgique, (2003)
- [441] R.Bouregba, G.Poullain, B.Vilquin, H.Murray, *Orientation control of textured PZT thin films sputtered on silicon substrate with TiO_x seeding*, Materials Research Bulletin, p.1381-1390, (2000)
- [442] L.Bellaiche, D.Vanderbilt, *Intrinsic piezoelectric response in perovskite alloys: PMN-PT versus PZT*, Physical Review Letters, p.1347-1350, (1999)
- [443] R.Guo, L.E.Cross, S.E.Park, B. Noheda, D.E.Cox, G.Shirane, *Origin of the high piezoelectric response in $PbZr_{1-x}TiO_x$* , Physical Review Letters, p.5423-5426, (2000)
- [444] A.G.Chynoweth, *Surface space-charge layers in barium titanate*, Physical Review, p.705-714, (1956)
- [445] J.H.Yoo, W.Gao, K.H.Yoon, *Pyroelectric and dielectric bolometer properties of Sr modified $BaTiO_3$ ceramics*, Journal of Materials Science, p.5361-5369, (1999)
- [446] D.S.Kang, M.S.Han, S.G.Lee, S.H.Song, *Dielectric and pyroelectric properties of barium strontium calcium titanate ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, p.515-518, (2003)
- [447] A.M.Glass, *Dielectric, thermal and pyroelectric properties of ferroelectric $LiTaO_3$* , Physical Review, p.564-571, (1968)
- [448] G.D.Boyd, M.A. Pollack, *Microwave nonlinearities in anisotropic dielectrics and their relation to optical and electro-optical nonlinearities*, Physical Review B, p.5345-5359, (1973)
- [449] A.M.Glass, M.E.Lines, *Low-temperature behavior of spontaneous polarization in $LiNbO_3$ and $LiTaO_3$* , Physical Review B, p.180-191, (1976)
- [500] D.H.Kim, H.S.Kwok, *Pulsed laser deposition of $BaTiO_3$ thin films and their optical properties*, Applied Physics Letters, p.1803-1805, (1995)
- [511] K.D.Lim, D.W.Kim, D.H.Choi, C.Kim, T.W.Noh, *Growth of $BaTiO_3/SrTiO_3$ super lattices by laser molecular beam epitaxy*, Journal of the Korean Physical Society, p.S1184-S1187, (1999)
- [522] C.Kittel, *Physique de l'état solide*, Dunod Editions, (1998)
- [533] O.Madelung, *Introduction to solid state theory*, Springer Verlag Editions, (1981)
- [544] R.Fournié, R.Coehlo, *Diélectriques Basés théoriques*, Techniques de l'ingénieur, p.1-18, (2000)
- [555] S.Orlowska, Thèse Doctorat, Lyon France, (2003)
- [566] P.Robert, *Matériaux pour l'électronique*, Dunod Editions, (1979)
- [577] J.C.Niepcé, J.M.Haussonne, *$BaTiO_3$: matériau de base pour les condensateurs céramiques*, Septima Editions, (1994)
- [588] J.C.Mage, M.Labeyrie, *Les matériaux diélectriques pour résonateurs hyperfréquences*, L'onde électrique, p.6-13, (1990)
- [599] C.Kittel, *Introduction to solid state physics*, John Wiley and sons Editions, (1961)
- [600] V.Tolmer, Thèse Doctorat, Caen France, (1996)
- [611] R.D.Richtmyer, *Dielectric resonators*, Journal Applied Physics, p.391-398 (1939)
- [622] J.C.Mage, *Les résonateurs diélectriques*, Revue technique Thomson-CSF, p.19-26, (1982)
- [633] E.E.Havinga, *The temperature dependence of dielectric constants*, Journal Physics & Chemical Solids, p.253-255, (1961)
- [644] N.W.Ashcroft, N.D.Mermin, *Solid state physics*, Saunders College Editions, (1976)
- [655] A.J.Bosman, E.E.Havinga, *Temperature dependence of dielectric constants of cubic ionic compounds*, Physical Review, p.1593-1600, (1963)
- [666] A.G.Cockbain, P.J.Harrop, *The temperature coefficient of capacitance Oxalate co-precipitation route to the piezoelectric $Pb(Zr,Ti)O$* , British Journal of Applied Physic (Journal of Physics D), p.1109-1115 (1968)
- [677] P.J.Harrop, *Temperature coefficient of capacitance of solids*, Journal of Material Science, p.370-374 (1969)
- [688] A.Langrage, *Condensateurs*, Techniques de l'ingénieur, (1982)
- [699] S.J.Fiedzuiszko, I.C.Hunter, T.Itoh, Y.Kobayashi, T.Nishikawa, S.N.Stitzer, K.Wakino, *Dielectric materials, devices and circuits*, IEEE Transactions on microwave theory and techniques, p.706-720, (2002)

Références

- [70]** D.Hennings, *Barium titanate based ceramic materials for dielectric use*, International Journal of High Technology Ceramics, p.91-111, (1987)
- [71]** N.Iwata, K.Yamaguchi, T.B.Nishimura, K.Takemura, Y.Miyasaka, *Li-ion battery operated power amplifier MMICs utilizing SrTiO₃ capacitors and hetero junction FETs for PDC and CDMA cellular phones*, Solid State Electronics, p.747-753 (1999)
- [72]** S.G.Lu, K.Li, H.L.W.Chan, C.L.Choy, *Dielectric properties of titanate based ceramic capacitors using electro less Ni as contact electrodes*, Materials Chemistry and Physics, p.113-118, (2004)
- [73]** J.Bernard, D.Houivet, J.El Fallah, J.M.Haussonne, *Effect of hygrometry on dielectric materials*, Journal of the European Ceramic Society, p.1509-1511 (2004)
- [74]** J.Ravez, *Les diélectriques de type pérovskite pour condensateurs céramiques*, L'actualité chimique, p.3-14, (1986)
- [75]** Brevet international WO 98/25281
- [76]** R.E.Mistler, E.R.Twiname, *Tape casting: theory and practice*, American Ceramic Society- Newman Editions, (2000)
- [77]** G.Mouriès, *Condensateurs utilisés en électronique de puissance*, Techniques de l'ingénieur, (1995)
- [78]** N.Aouda, Thèse Doctorat, Toulouse France, (1995)
- [79]** G.Mouriès, *Condensateurs utilisés en électronique de puissance*, Techniques de l'ingénieur, (1989)
- [80]** S.Nomoto, H.Nakata, K.Yoshioka, A.Yoshida, H.Yoned, *Advanced capacitors and their applications*, Journal of Power Sources, p.807-811, (2001)
- [81]** C.Joubert, Thèse Doctorat, Lyon France, (1996)
- [82]** S.Siami, Thèse Doctorat, Montpellier France, (1997)
- [83]** T.Chartier, *Céramiques pour l'électronique dans : Propriétés et applications des céramiques*, Hermès Science Publications, (2001)
- [84]** W.D.Kingery, H.K.Bowen, D.R.Uhlmann, *Introduction to ceramics*, John Wiley Sons Editions, (1975)
- [85]** M.C.Kerr, J.S.Reed, *Comparative grinding kinetics and grinding energy during ball milling and attrition milling*, American Ceramic Society, Ceramic Bulletin, p.1809-1816, (1992)
- [86]** J.Choy, Y.Han, J.Kim, *Hydrolyse co-precipitation route to the piezoelectric oxide Pb(Zr,Ti)O₃(PZT)*, Journal Material Chemistry, p.65-69, (1995)
- [87]** J.Choy, Y.Han, S.Kim, *Oxalate co-precipitation route to the piezoelectric Pb(Zr,Ti)O₃ oxide*, Journal Materials Chemistry, p.1807-1813 (1997)
- [88]** K.R.M.Rao, A.V.Prasada Rao, S.Komarneni, *Reactive PZT precursor powder by coprecipitation*, Materials Letters, p.463-467 (1996)
- [89]** J.M.Haussonne, *Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2002)
- [90]** J.W.Harvey, D.W.J.Johnson, *Binder Systems in Ferrites*, American Ceramic Society Bulletin, p.637-639, (1990)
- [91]** Y.Agniel, Thèse Doctorat, Lyon France, (1992)
- [92]** G.Cizeron, *Le frittage sous son aspect physico-chimique*, L'industrie Céramique, p.713-729, (1968)
- [93]** D.Bernache-Assolant, *Chimie physique du frittage*, Hermès Editions, (1993)
- [94]** E.Papin, Thèse Doctorat, Saint Etienne France, (1997)
- [95]** R.M. German, *Sintering theory and practice*, Wiley and Sons Editions, (1996)
- [96]** L.E.Depero, L.Sangaletti, F.Parmigiani, *Structure modeling based on the oxygen sublattice features in the perovskite family*, Material Research Society, p.461-466, (1997)
- [97]** F.F.Lange, *Sinterability of agglomerated powders*, Journal American Ceramic Society, p.83-89, (1984)
- [98]** J.Zhao, M.P.Harmer, *Effect of pore distribution on microstructure development*, Journal American Ceramic Society, p.113-120, (1988)
- [99]** J.Zheng, J.S.Reed, *Effect of particles packing characteristics on solid-state sintering*, American Ceramic Society, p.810-817 (1989)
- [100]** D.Bernache-Assolant, J.P.Bonnet, *Frittage en phase solide*, Techniques de l'Ingénieur, p.285-295, (2005)
- [101]** D.Bernache-Assolant, J.P.Bonnet, *Frittage : aspects physico-chimiques*, Techniques de l'Ingénieur, (2006)
- [102]** R.L.Coble, J.E.Burke, *Sintering in Ceramics*, Program Ceramic Science, (1963)
- [103]** R.Peelamedu, A.Badzian, R.Roy, R.P.Martukanitz, *Sintering of zirconia nanopowder by microwave-laser hybrid process*, Journal of the American Ceramic Society, p.1806-1809, (2004)
- [104]** C.García-Ganan, J.Meléndez-Martínez, D.Gómez-García, A.Domínguez-Rodríguez, *Microwave sintering of*

Références

- nanocrystalline *Ytzt* (3 mol %), *Journal of Materials Science*, p.5231-5234, (2006)
- [105]** I.W.Chen, X.H.Wang, *Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth*, *Nature*, p.168-171, (2000)
- [106]** G.Bernard-Granger, C.Guizard, *New relationships between relative density and grain size during solid-state sintering of ceramic powders*, *Acta Materialia*, p.6273-6282, (2008)
- [107]** M.Amin, M.Akbar, M.Salman, *Composite insulators and their aging: An overview*, *Technological Sciences China*, p.697-713, (2007)
- [108]** E.W.Washburn, *Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous*, *Proceedings National Academy of Science*, p.115-116, (1921)
- [109]** V.C.Farmer, *The layer silicates, the Infrared spectra of minerals*, *Mineralogical Society Monograph*, (1974)
- [110]** A.Vidyadhar, K.H.Rao, *Adsorption mechanism of mixed cationic/anionic collectors in feldspar-quartz flotation system*, *Journal of Colloid and Interface Science*, p.195-204, (2007)
- [111]** A.I.Aksay, J.A.Pasic, *Densities of SiO₂-Al₂O₃ melts*, *Journal of American Ceramic Society*, p.332-336, (1979)
- [112]** O.C.Duvarc, Y.Akdeniz, F.Ozmihc, S.Ulku, D.Balkose, *Thermal behavior of a zeolitic tuff*, *Ceramics International*, p.795-801, (2006)
- [113]** S.L.Correia, A.P.N.Oliveira, D.Hotza, A.M.Segadaes, *Properties of triaxial porcelain bodies: interpretation of statistical modeling*, *Journal American Ceramic Society*, p.3356-3365 (2006)
- [114]** S.Duhan, S.Sanghi, A.Agarwal, A.Sheoran, S.Rani, *Dielectric properties and conductivity enhancement on heat treatment of bismuth silicate glasses containing TiO₂*, *Physica B*, p.1648-1654, (2009)
- [115]** G.P.Souza, R.Sanchez, J.N.F.de Holanda, *Characteristics and physical-mechanical properties of fired kaolinitic materials*, *Cerâmica*, p.102-107, (2002)
- [116]** G.P.Souza, S.J.G.Sousa, L.A.H.Terrones, J. N.F.Holanda, *Mineralogical analysis of Brazilian ceramic sedimentary clays used in red ceramic*, *Cerâmica*, p.381-386, (2005)
- [117]** P.Colomban, *Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman*, *Revue l'actualité chimique*, p.12-16, (2003)
- [118]** A.Gualtieri, M.Belloto, G.Artioli, S.M.Clark, *Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II: mullite formation*, *Physics Chemical Minerals*, p.215-222, (1995)
- [119]** J.A.Pask, A.P.Tomsia, *Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite*, *Journal American Ceramic Society*, p.67-73, (1991)
- [120]** S.Lee, Y.J.Kim, H.S.Moon, *Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope*, *Journal American Ceramic Society*, p.2841-48, (1999)
- [121]** J.Martin-Marquez, J.M.Rincon, M.Romero, *Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles*, *Ceramics International*, p.1867-1873, (2008)
- [122]** E.Kamseu, C.Leonelli, D.Boccaccini, *Non-contact dilatometry of hard and soft porcelain compositions*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, p.571-576, (2007)
- [123]** A.Karamanov, E.Karamanova, A.M.Ferrari, F.Ferrante, M.Pelino, *The effect of fired scrap addition on the sintering behaviour of hard porcelain*, *Ceramics International*, p.727-732, (2006)
- [124]** P.W.Olupot, S. Jonsson, J.K. Byaruhanga, *Development and characterization of triaxial electrical porcelains from Ugandan ceramic minerals*, *Ceramics International*, p.1455-1461, (2010)
- [125]** T.Manfredini, G.C.Pellacani, M.Romagnoli, L.Pennisi, *Porcelainised stoneware tile*, *American Ceramic Society Bulletin*, p.76-79, (1995)
- [126]** M.Dondi, G.Ercolani, C.Melandri, C.Mingazzini, M.Marsigli, *The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties*, *Interceram*, p.75-83, (1999)
- [127]** C.Leonelli, F.Bondioli, P.Veronesi, M.Romagnoli, T.Manfredini, G.C.Pellacani, V.Cannillo, *Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles a microstructural approach*, *Journal of the European Ceramic Society*, p.785-793, (2001)
- [128]** M.Romagnoli, *L'Experiment Design come strumento nello studio dei materiali enell'ottimizzazione del processo ceramic*, *Ceramica Informazione*, p.163-167, (2005)
- [129]** K.H.Schüller, *Reactions between mullite and glassy phase in porcelains*, *Transactions British Ceramic Society*, p.102-117, (1964)
- [130]** K.H.Schüller, *Process mineralogy of ceramic materials*, W.Baumgart & F.Enke Editions, (1984)
- [131]** K.C.Liu, G.Thomas, A.Caballero, J.S.Moya, S.De Aza, *Mullite formation in kaolinite, α -alumina*, *Acta Metallurgical Materials*, p.489-495, (1994)
- [132]** F.J.Klug, S.Prochazka, R.H.Doremus, *Al₂O₃-SiO₂ system in the mullite region*, *Journal American Ceramic*

Références

Society, p.750-759, (1987)

[133] F.J.Klug, S.Prochazka, R.H.Doremus, *Al₂O₃-SiO₂ phase diagram in the mullite region*, Journal American Ceramic Society, p.15-43, (1990)

[134] O.Castellein, Thèse Doctorat, Limoges France, (2000)

[135] W.E.Lee, Y.Iqbal, *Influence of mixing on mullite formation in porcelain*, Journal European Ceramic Society, p.2583-2586, (2001)

[136] C.Y.Chen, G.S.Lan, W.H.Tuan, *Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina*, Journal European Ceramic Society, p.2519-2525, (2000)

[137] S.T.Lundin, *Studies on triaxial whiteware bodies*, Almquist and Wiksell, (1959)

[138] K.H.Schüller, *Reaction between mullite and glassy phase in porcelains*, Society of Glass Technological, (1963)

[139] S.Bhattacharyya, S.K.Das, N.K.Mitra, *Effect of titania on fired characteristics of triaxial porcelain*, Bulletin Materials Science, p.445-452, (2005)

[140] E. Sanchez, M.J.Ibanez, J.G.Ten, M.F.Quereda, I.M.Hutchings, Y.M.Xu, *Porcelain tile microstructure: Implications for polished tile properties*, Journal of the European Ceramic Society, p.2533-2540, (2006)

[141] Z.D.Tasic, *Improving the microstructural and physical properties of alumina electrical porcelain with Cr₂O₃, MnO₂ and ZnO additives* Journal of Materials Science, p.5693-5701, (1993)

[142] Azo Journal of Materials Online, www.azom.com

[143] Z.V.Kolpashchikov, E.V.Shcherbakov, N.S.Kostyukov, *Polarization processes in electrotechnical porcelain within a wide frequency range*, Glass and Ceramics, p.370-373, (2003)

[144] S.Maity, B.K.Sarka, *Development of high-strength whiteware bodies*, Journal of the European Ceramic Society, p.1080-1088, (1996)

[145] D.Mihoubi, F.Zagrouba, M.Ben Amor, A.Bellag, *study of process of clay drying, I.Material characteristics*, Drying Technology, p.465-486, (2002)

[146] S.Ferrari, A.F.Gualtieri, *The use of illitic clays in the production of stoneware tile ceramics*, Applied Clay Science, p.73-81, (2006)

[147] T.K.Mukhopadhyay, M.Das, S.Ghosh, S.Chakrabarti, S.Ghatak, *Microstructure and thermo mechanical properties of a talc doped stoneware composition containing illitic clay*, Ceramics International, p.587-597, (2003)

[148] G.N.Maslennikova, R.G.Orlova, V. D.Beshentsev, E.P.Bogdanis, *Influence of feldspar on the properties of mullite electrical porcelain*, Keramika, p.20-21, (1984)

[149] W.P.Tai, K.Jinnai, *A new approach to anorthite porcelain bodies using nonplastic raw materials*, Journal of the European Ceramic Society, p.463-470, (2002)

[150] C.Zanelli, G.Baldi, M.Dondi, G.Ercolani, G.Guarini, M.Raimondo, *Glass-ceramic frits for porcelain stoneware bodies: Effects on sintering, phase composition and technological properties*, Ceramics International, p.455-465, (2008)

[151] B.Karasu, M.Caki, S.Turan, *The development and characterization of zinc crystal glazes used for Amakusa-like soft porcelains*, Journal of the European Ceramic Society, p.2225-2231, (2000)

[152] J.P.Moffa, *Porcelain materials*, Advanced Dental Research, p.476-484, (1988)

[153] A.F.Font, F.S.Ruiz, M.G.Ruiz, C.L.Rueda, A.M.Gonzalez, *Choice of ceramic for use in treatments with porcelain laminate veneers*, Medicine Oral Pathology, p.297-302, (2006)

[154] I.Stubna, A.Trnik, L.Vozar, *Thermomechanical analysis of quartz porcelain in temperature cycles*, Ceramics International, p.1287-1291, (2007)

[155] A.Esharghawi, C.Penot, F. Nardou, *Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders*, Journal of the European Ceramic Society, p.31-38, (2009)

[156] S.R.Braganca, C.P.Bergmann, *Hardness and toughness of aluminum porcelains measured by the indentation test*, Materials Science Forum, p.562-567, (2006)

[157] J.M.Amigo, F.J.Serrano, M.A.Kojdecki, J.Bastida, V.Esteve, M.M. Reventos, F.Mart, *X-ray diffraction microstructure analysis of mullite, quartz and in porcelain insulators*, Journal of the European Ceramic Society, p.1479-1486, (2005)

[158] J.Temuujin, K.J.D.MacKenzie, M.Schmucker, H.Schneider, J.McManus, S.Wimperis, *Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite)*, Journal of the European Ceramic Society, p.413-421, (2000)

[159] K.H.Schüller, *Reaction between mullite and glassy phase in porcelains*, Transaction British Ceramic Society, p.103-117, (1964)

[160] K.H.Schüller, *Structure development in porcelain*, Deutsh Ceramic, p.299-307, (1965)

- [1611]** J.Banjuraizah, M. Hasmaliza, A.A. Zainal, *Crystal structure of single phase and low sintering temperature of α -cordierite synthesized from talc and kaolin*, Journal of Alloys and Compounds, p.429–436, (2009)
- [1622]** S.J.Mahantappa, M.Goswami, A.Sarkar, T.Mirza, L.A.Udachan, G.P.Kothiyal, *Dielectric measurement on magnesium aluminum silicate glass–ceramics prepared by different routes*, Materials Letters, p.619– 627, (2002)
- [1633]** N.Obradovic, N.Dordevic, S.Filipovic, N.Nikolic, D.Kosanovic, M.Mitric, *Influence of mechanochemical activation on the sintering of cordierite ceramics in the presence of Bi_2O_3 as a functional additive*, Powder Technology, p.157–161, (2012)
- [1644]** S.Maity, K.Sarkarb, *Phase Analysis and Role of Microstructure in the Development of High Strength Porcelains*, Ceramic international, p.259 264, (1998)
- [1655]** D.U.Tulyaganov, M.E.Tukhtaeva, J.I.Escalante, M.J.Ribeiro, J.A.Labrincha, *Processing of cordierite based ceramics from alkaline-earth aluminosilicate glass, kaolin, alumina and magnesite*, Journal of the European Ceramic Society, p.1775–1782, (2002)
- [1666]** H.Zıpkın, L.Israel, S.Guler, C.Guler, *Dielectric properties of sodium fluoride added kaolinite at different firing temperatures*, Ceramics International, p.663–667, (2007)
- [1677]** V.Viswabaskaran, F.D.Gnanam, M.Balasubramanian, *Mullite from clay–reactive alumina for insulating substrate application*, Applied Clay Science, p.29– 35, (2004)
- [1688]** E.Rambaldi, W.M.Carty, A.Tucci, L.Esposito, *Using waste glass as a partial flux substitution and pyroplastic deformation of a porcelain stoneware tile body*, Ceramic International, p.727–733, (2007)
- [1699]** E.Tkalcec, S.Kurajica, H.Ivankovic, *Crystallization behavior and microstructure of powdered and bulk $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glass-ceramics*, Journal of Non-Crystalline Solids, p.149–157, (2005)
- [1703]** G.T.Adylov, G.V.Voronov, N.A.Kulagina, E.P.Mansurova, M.K.Rumi, *Properties of high-voltage porcelain with alumina-containing raw material from Uzbekistan*, Glass and Ceramics, p.437-438, (2007)
- [1711]** Z.Chlup, D.N.Boccaccini, C.Leonelli, M.Romagnoli, A.R.Boccaccini, *Fracture behavior of refractory ceramics after cyclic thermal shock*, Ceramics Silikaty, p.245-250, (2006)
- [1722]** N.Bouzidi, A.Bouzidi, P.Gaudon, D.Merabet, P.Blanchart, *Porcelain containing anatase and rutile nanocrystals*, Ceramics International, p.489-495, (2013)
- [1733]** M.Mizuno, H.Saito, *Preparation of highly pure fine mullite powder*, Journal American Ceramic Society, p.377-382, (1989)
- [1744]** L.Saadi, R.Moussa, *Synthesis of mullite precursors in molten salts. Influence of the molten alkali nitrate and additives*, Journal of European Ceramic Society, p.517-520, (1999)
- [1755]** S.Hong, G.Messing, *Anisotropic Grain Growth in Boria doped Diphasic Mullite Gels*, Journal of European Ceramic Society, p.521-526, (1999)
- [1766]** S.P.Chaudhuri, P.Sarkar, *Constitution of porcelain before and after heat-treatment. Part II: Aspect ratio and size-distribution of mullite*, Journal of European Ceramic Society, p.851-855, (1996)
- [1777]** N.Montoya, F.J.Serrano, M.M.Reventos, J.M.Amigo, J.Alarcon, *Effect of TiO_2 on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain*, Journal of the European Ceramic Society, p.839-846, (2009)
- [1788]** A.Weibel, R.Bouchet, P.Bouvier, P.Knauth, *Hot compaction of nanocrystalline TiO_2 (anatase) ceramics. Mechanisms of densification: Grain size and doping effects*, Acta Materialia, p.3575–3583, (2006)
- [1799]** B.Karasu, S.Turan, *Effects of cobalt, copper, manganese and titanium oxide additions on the microstructures of zinc containing soft porcelain glazes*, Journal of the European Ceramic Society, p.1447–1450, (2002)
- [1803]** Z.Yi, Q.Chi, W.Jianqing, L.Ming, R.Pinggen, L.Xiaoxi, *Synthesis of leucite from potash feldspar*, Journal of Wuhan University of Technology Materials Science, p.452-455, (2008)
- [1811]** V.Satava, A.Klouzkova, D.Lezal, M. Novotna, *Leucite porcelain*, Ceramics Silikaty, p.37-40, (2002)
- [1822]** M.Novotna, A.Klouzkova, J. Maixner, V.Satava, *Preparation of leucite powders with controlled particle size distribution*, Ceramics Silikaty, p.252-258, (2005)
- [1833]** R.R.Menezes, M.S.Pollyane, H.R.Kiminami, *Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies*, Journal of Materials Processing Technology, p.223–229, (2007)
- [1844]** C.M.F.Vieira, L.A.Pecanha, S.N.Monteiro, *Effect of kaolinitic clays from the State of Rio de Janeiro in the composition of whiteware floor tile bodies*, Cerâmica, p.138-145, (2006)
- [1855]** G.N.Maslennikova, T.V.Stoikova, *Household porcelain with mineralizing additives*, Glass and Ceramics, p.248-249, (2001)
- [1866]** M.Mirzaee, M.M.Amini, M.Sadeghi, F.Y.Mousavi, M.Sharbatdaran, *Preparation and characterization of boehmite CuO , TiO_2 and Nb_2O_5 by hydrothermal assisted sol-gel processing of metal alkoxides*, Ceramics Silikaty, p.40-47, (2005)

- [187]** W.Hedzelek, R.Wachowiak, A.Marcinkowska, L.Domka, *Infrared spectroscopic identification of chosen dental materials and natural teeth*, Acta Physica Polonica, p.471-484, (2008)
- [188]** P.Sooksaen, J. Boonmee, C.Witpathmwong, S.Likhitlert, *Effect of K_2O/SiO_2 ratio on the crystallization of leucite in silicate-based glasses*, Journal of Metals, Materials and Minerals, p.11-19, (2010)
- [189]** J.A.Griggs, A.Kishen, K.N.Le, *Mechanism of strength increase for a hydrothermal porcelain*, Dental Materials, p.625-631, (2003)
- [190]** E.A.Vanina, N.S.Kostyukov, *Infrared spectroscopic investigations of the compensation effect in ceramic materials*, Atomic Energy, p.208-209, (1995)
- [191]** G.Kudabiene, A.Sadūnas, *Synthesis and properties of feldspar ceramics designated for metal-ceramics composites*, Chemidja, p.42-48, (2004)
- [192]** Z.V.Kolpashchikova, E.V.Shcherbakova, N.S. Kostyukov, *Neutron irradiation produced change in the dielectric properties of electric-grade porcelain*, Atomic Energy, p.566-571, (2003)
- [193]** T.K.Mukhopadhyay, S.Ghatak, H.S.Maiti, *Pyrophyllite as raw material for ceramic applications in the perspective of its pyro-chemical properties*, Ceramics International, p.909-916, (2010)
- [194]** M.K.Naskar, M.Chatterjee, *A novel process for the synthesis of cordierite ($Mg_2Al_4Si_5O_{18}$) powders from rice husk ash and other sources of silica and their comparative study*, Journal of the European Ceramic Society, p.3499-3508, (2004)
- [195]** C.Volzone, L.B.Garrido, *Changes in suspension properties of structural modified montmorillonites*, Ceramica, p.4-8, (2001)
- [196]** E.A.Lavat, M.C.Grasselli, J.E.Tasca, *Phase changes of ceramic whiteware slip-casting bodies studied by XRD and FTIR*, Ceramics International, p.1111-1117, (2007)
- [197]** P.Colomban, *Raman spectroscopy, a unique tool to analyze and classify ancient ceramics and glasses*, Applied Physics A: Materials Science & Processing, p.167-170, (2004)
- [198]** P.Colomban, V.Milande, H.Lucas, *Analyse sans contact des céramiques anciennes par diffusion Raman*, Journal of Raman Spectroscopy, p.12-17, (2004)
- [199]** E.Ozel, G.Unluturk, S.Turan, *Production of brown pigments for porcelain insulator applications*, Journal of the European Ceramic Society, p.735-740, (2006)
- [200]** M.Udur, A.Kuntman, A.Merev, *Comparison of the artificial contamination accelerated test methods used in the assement of the polymeric insulators*, Elektryk-Elektronnyk Dergygy, p.111-122, (2002)
- [201]** Y.Zhang-Steenwinkel, H.L.Castricum, A.Bliek, E.Esveld, *Perovskite-type oxides as susceptor materials in dielectric heating*, Journal of Materials Science, p.5851-5859, (2007)
- [202]** Y.Pu, W.Chen, S.Chen, H.T.Langhammer, *Microstructure and dielectric properties of dysprosium-doped barium titanate ceramics*, Cerâmica, p.214-218, (2005)
- [203]** P.T.Tsarabaris, C.G.Karagiannopoulos, N.J.Theodorou, *A model for high voltage polluted insulators suffering arcs and partial discharges*, Simulation Modelling Practice and Theory, p.157-167, (2005)
- [204]** V.P.Ilina, *Feldspar material from Karelia for electrical engineering*, Glass and Ceramics, p.195-197, (2004)
- [205]** S.J.Hwang, Y.J.Kim, H.S.Kim, *$La_2O_3-B_2O_3-TiO_2$ Glass/ $BaO-Nd_2O_3-TiO_2$ ceramic for high quality factor low temperature co-fired ceramic dielectric*, Journal Electroceram, p.121-128, (2007)
- [206]** M.S.Khalil, *The influence of titanium dioxide additive on the short-term D.C. breakdown strength of polyethylene*, Conference Record of the 1990 IEEE International Symposium on Electrical Insulation, (1990)
- [207]** I.M.Reaney, *Microwave dielectric ceramics for resonators and filters in mobile phone networks*, Journal American Ceramic Society, p.2063-2072, (2006)
- [208]** M.S.Yoon, Y.M.Kim, S.Y.Kweon, T.W.Hong, Y.G. Lee, S.L.Ryu, I.H.Kim, *Effects of ZnO on the piezoelectric properties of $Pb(Mn_{1/3}Sb_{2/3})O_3-Pb(Zr,Ti)O_3$ ceramics*, Journal Electroceram, p.73-75, (2007)
- [209]** S.H.Kim, Y.H.Hwang, J.A.Kim, Y.S.Yang, B.G.Chae, *Study of frequency dependent $\epsilon(\omega)$ in amorphous ferroelectrics modified generalized langevin equation analysis*, Journal of Applied Physics, p.347-351, (1999)
- [210]** M.P.Kumar, T.Sankarappa, B. V.Kumar, N.Nagaraja, *Dielectric relaxation studies in transition metal ions doped tellurite glasses*, Solid State Sciences, p.214-218, (2009)
- [211]** V.Trnovcova, I.Furar, F.Hanic, *Influence of technological texture on electrical properties of industrial ceramics*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, p.1135-1139, (2007)
- [212]** S.Kumar, M.Husain, M.Zulfequar, *Dielectric studies of tin based chalcogenide glasses*, Journal of Materials Science, p.143-148, (2007)
- [213]** K.H.Seo, N.K.Kim, *Dielectric properties of $Pb(Zn_{1/3}Ta_{2/3})O_3$ -introduced $(Ba,Pb)TiO_3$ ceramic system*, Journal of Materials Science, p.298-301, (2007)

- [2144]** A.S.Demirkiran, R.Artir, E.Avci, *Electrical resistivity of porcelain bodies with natural zeolite addition*, Ceramics International, p.917-921, (2010)
- [2151]** S.P.Chaudhuri, P.Sarkar, A.K.Chakraborty, *Electrical resistivity of porcelain in relation to constitution*, Ceramics International, p.91-99, (1999)
- [2161]** S.P.Chaudhuri, S.K.Patra, A.K.Chakraborty, *Electrical resistivity of transition metal ion doped mullite*, Journal of the European Ceramic Society, p.2941-2950, (1999)
- [2177]** W.Gallala, M.E.Gaied, *Sintering behaviour of feldspar and influence of electric charge effects*, International Journal of Minerals Metallurgy and Materials, p.132-(2011)
- [2181]** J.Bera, S.K.Rout, *Synthesis of $(Ba_{1-x}Sr_x)(Ti_{0.5}Zr_{0.5})O_3$ ceramics and effect of Sr content on room temperature dielectric properties*, Journal Electroceram, p.33-37, (2007)
- [2191]** H.M.El Mallah, N.A.Hega, *Studies on a.c. properties of $Ca_{1-x}Sr_xTiO_3$ perovskites*, Journal of Materials Science, p.332-336, (2007)
- [2201]** E.Husain, M.M.Mohsin, A.Masood, M.U.Zuberi, M.S.Alam, *Dielectric Behavior of Insulating Materials under Liquid Nitrogen*, IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, (2002)
- [2211]** N.P.Leshchenko, Z.K.Vartanyants, *Feldspar concentrate for electrical porcelain*, Keramika, p.21-23, (1978)
- [2221]** S.Boskovic, S.Zec, G.Brancovic, Z.Brancovic, A.Devacerski, B.Matovic, F.Aldinger, *Preparation, sintering and electrical properties of nano-grained multidoped ceria*, Ceramics International, p.121-127, (2010)
- [2231]** D.Kaur, S.B.Narang, K.S.Thind, *Processing, dielectric behavior and conductivity of some complex tungsten-bronze dielectric ceramics*, Journal of Ceramic Processing Research, p.31-36, (2006)
- [2241]** L.Carbajal, F.R.Marcos, M.A.Bengochea, J.F.Fernandez, *Properties related phase evolution in porcelain ceramics*, Journal of the European Ceramic Society, p.4065-4069, (2007)
- [2251]** P.Sooksaen, I.M.Reaney, D.C.Sinclair, *Engineered sintering aids for PbO-based electroceramics*, Journal Electroceram, p.77-85, (2007)
- [2261]** Y.Al Ramadin, A.M.Zihlif, Z.M.Elimat, G.Ragosta, *Dielectric and AC electrical conductivity of polycarbonate kaolinite composites*, Journal of Thermoplastic Composite Materials, p.617-632, (2009)
- [2271]** R.A.Islam, Y.C.Chan, M.F.Islam, *Structure–property relationship in high-tension ceramic insulator fired at high temperature*, Materials Science and Engineering B, p.132-140, (2004)
- [2281]** X.Wang, P.Xiao, *Characterisation of clay sintering process using impedance spectroscopy*, Journal of the European Ceramic Society, p.471-478, (2002)
- [2291]** V.L.Mathe, K.K.Patankar, *Studies on structural, dielectric and electrical properties of $DyxBi_{1-x}FeO_3$ solid solutions*, Journal of Materials Science, p.136-142, (2007)
- [2301]** H. C.Chaudhuri, V.J.Shinde, *Dielectric study of moisture laden soils at X-band microwave frequency*, International Journal of Physical Sciences, p.75-78, (2008)
- [2311]** V.A.Demchuk, G.B.Shchekina, N.S.Kostyukov, A.A.Lukichev, B.B.Kalinichenko, *Fabrication of electroporcelain on the basis of raw materials from the Amur region*, Glass and Ceramics, p.132-135, (2009)
- [2321]** J.M.Amigo, J. V.Clausell, V. Esteve, J.M.Delgado, M.M.Reventos, L.E.Ochando, T. Debaerdemaeker, F.Marti, *X-ray powder diffraction phase analysis and thermomechanical properties of silica and alumina porcelains*, Journal of the European Ceramic Society, p.75-81, (2004)

ملخص

تأثير الإضافات بنسب صغيرة و كبيرة على الخصائص الفيزيائية للبورسلان

تطرقنا في هذا العمل إلى تحضير ودراسة الخصائص العزلية و المجهريية للبورسلان حيث تم تحضير صيغ مختلفة من التركيبات و بنسب مختلفة للبورسلان لتقييم قدرتها على استخدامها للأغراض الصناعية.

إن من أهم النتائج المتحصل عليها خلال هذا البحث هو تمكننا من تحضير البورسلان انطلاقاً من مواد محلية بسيطة و أخرى اصطناعية. فقد قمنا في بادئ الأمر بدراسة التلييد باستعمال طريقة الطور الصلب. و باعتماد هذه الطريقة تمت دراسة اضافة نسب ضئيلة من اكسيد التيتان و الألمين في تلييد و تبلور البورسلان . و عند استعمال هيدروكسيد الألمنيوم و الطالك و تحصلنا على عدة مركبات مهمة كالمليت، الكوريندوم و الكوديريت.

لقد قمنا في هذا العمل باستعمال عدة طرق تجريبية منها أشعة X، التحليل بالأشعة تحت الحمراء، المجهر الإلكتروني إلخ إن مثل خصائص المركبات المحضرة تؤهلها لإستعمالها في مختلف التطبيقات الإلكترونية (كعوازل كهربائية)

الكلمات المفتاحية: البورسلان، الميليت، الكورندوم، الكورديريت.

ABSTRACT

EFFECT OF SMALL AND HIGH PROPORTIONS OF ADDITIONS ON PORCELAIN PHYSICAL PROPERTIES

In this work we are concerned with the preparation and characterization of porcelain. Different formulations of porcelain in various proportions have been studied to evaluate their ability to be used for industrial purposes.

The main conclusion to be drawn from this work is the possibility of the preparation of porcelain, from local raw materials. At the beginning, we have followed one method of crystallisation; a solid state reaction. Relying on this method, we studied the influence of addition of small amounts of TiO_2 and Al_2O_3 on sintering and crystallisation of the compounds. We have used aluminium hydroxide and talc in order to crystallize other compounds like mullite and corundum and cordierite.

In addition, we have studied some properties of the compounds based on X-ray diffraction, DTA, MEB, FTIR, etc. These compounds can be used in electrical insulation.

Keywords: *porcelain, mullite, corundum, cordierite.*

RESUME

IMPACT DES ADDITIONS EN PETITES & GRANDES PROPORTIONS SUR LES PROPRIETES PHYSIQUES DE LA PORCELAINE

Ce travail a porté sur la préparation des porcelaines ainsi que sur la caractérisation de leurs propriétés structurales et diélectriques. Différentes formulations des porcelaines en proportions variées ont été étudiées pour évaluer leur aptitude à être utilisées à des fins industrielles.

La conclusion principale que nous pouvons tirer de ce travail, est la possibilité de la préparation de la porcelaine à partir des matières premières locales et autres synthétiques disponibles. Au début, nous avons suivi une méthode essentielle ; une réaction chimique à l'état solide. En se basant sur cette même méthode, nous avons étudié l'influence des additions de Al_2O_3 et de TiO_2 sur le frittage et la cristallisation de la porcelaine. En utilisant l'hydroxyde d'aluminium, le talc et l'alumine, nous avons pu faire cristalliser d'autres phases : la mullite, le corindon et la cordiérite.

En plus, nous avons étudié quelques propriétés des composés élaborés, en se basant sur la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'ATD, le MEB...etc. Ces propriétés permettent d'utiliser ces composés dans des applications électrotechniques comme isolants.

Mots clés : *porcelaine, mullite, corindon, cordiérite*