

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE MENTOURI-CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE**

N° d'ordre :.....

Série :.....

**MEMOIRE**

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister en Physique

**Spécialité : Sciences des Matériaux**

**Option : Métallurgie**

**THEME**

**Elaboration et caractérisation des matériaux  
polycristallins à base de kaolin DD et KT2.**

Par :

***Belamri Zehira***

SOUTENU LE : 27 / 04 / 2008

**Devant le jury :**

<b>Président :</b>	A. BOUBERTAKH	<b>M. C.</b>	Université Mentouri-Constantine
<b>Rapporteur :</b>	A. BOUYOUCEF	<b>M. C.</b>	Université Mentouri-Constantine
<b>Examineurs :</b>	R. BENSABA	<b>Prof.</b>	Université Mentouri-Constantine
	C. SERRAR	<b>M. C.</b>	Université Mentouri-Constantine

# *Dédicaces*

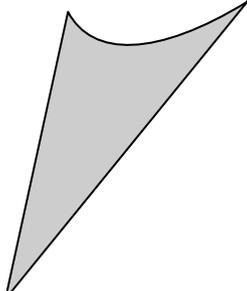
*Je dédie ce travail :*

*A Vous, mes parents, qui m'avez soutenue pendant quelques décennies, qui m'ont toujours laissée libre de mes choix, fait confiance et encouragée. C'est grâce à vous que j'ai le plaisir de rédiger cette page aujourd'hui, et c'est vers vous que je me tourne tout d'abord pour vous dire simplement "merci de m'avoir permis de devenir la personne que je suis aujourd'hui".*

*A ma soeur, **Ghania**, pour son aide, disponibilité et précieux conseils.*

*A ma famille, spécialement **Hocine, Ichraf, Riad, Mouhamed.***

*Et à tous ceux qui me sont chers.*



## ***Remerciements***

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Propriétés Thermodynamiques et de Traitement de Surface des Matériaux, Département de Physique, faculté des Sciences Exactes, université de Constantine, sous la direction de Monsieur **H. KARA ALI** Maître de Conférence.

Mes remerciements vont à Monsieur **A. BOUYOUCEF**, Maître de Conférence à l'Université Mentouri de Constantine, qui a contribué à l'encadrement de ce travail. Je souhaiterais ici lui témoigner ma sincère reconnaissance pour tous les conseils et les remarques objectives qu'il m'a apporté pendant les deux années.

J'exprime ma profonde gratitude à Monsieur **A. BOUBERTAKH**, pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de soutenance.

Que Monsieur **R. BENSAHA**, professeur à l'Université Mentouri de Constantine, qui a accepté de prendre de son temps pour juger ce travail, soit assuré de ma profonde reconnaissance.

Mes remerciements vont également à Monsieur **C. SERRAR**, Maître de Conférence à l'Université Mentouri de Constantine pour son aide et son soutien.

J'exprime ma profonde gratitude à Mademoiselle **Z. LAROUK**, professeur à l'Université Mentouri de Constantine, pour son aide et ses conseils.

Je n'oublie pas dans mes remerciements tout les membres du Laboratoire des Propriétés Thermodynamiques et de Traitements de Surface des matériaux, que j'ai côtoyé et qui m'ont facilité mon intégration au sein du groupe.

Je ne pourrai terminer ces remerciements sans y associer ma famille, mes amis de l'université Mentouri de Constantine, spécialement : *S. Mahmoudi, H. Belmajete, F. Zenikhri, L. Chetibi, A. Touil, S. Maamri*, ainsi que ma chère amie *S. Namous* à l'université de Alger.

# *Sommaire*

# *Sommaire*

<i>Introduction générale</i> .....	1
------------------------------------	---

## ***Chapitre I : Généralités sur les matériaux silico-alumineux polycristallins***

I-1- Introduction .....	3
I-2- Les matières premières .....	3
I-2-1- les argiles.....	3
I-2-1-1- Définition.....	3
I-2-1-2- Les types des minéraux argileux.....	4
I-2-1-3- Les impuretés dans les argiles.....	5
I-2-1-4- Classification des constitutions argileux.....	6
I-2-2- Les kaolins.....	8
I-2-2-1- Formation.....	8
I-2-2-2- Traitement du kaolin.....	9
I-2-2-3- Applications.....	10
I-2-3- La silice.....	10
I-2-4- Le quartz.....	10
I-2-4-1- Les transformations allotropiques du quartz.....	11
I-3- Les argiles cuites ou chamotte .....	12
I-4- les matériaux céramiques.....	12
I-5- Les matériaux réfractaires de système silice-alumine.....	13
I-6- Conclusion.....	16

**Chapitre II : Les matières premières locaux: kaolin de  
Tamazert brut, KT2, TV1**

II-1- Introduction.....	17
II-2- Les méthodes d'analyse des matières premières.....	17
II-2-1- Diffractométrie des rayons X (DRX).....	17
II-2-2- L'analyse thermique différentielle (ATD).....	21
II-2-3- L'analyse thermogravimétrie (ATG).....	24
II-2-4- L'analyse dilatométrique.....	25
II-2-5- Microscopie électronique.....	29
II-3- Le kaolin de Tamazert (KT).....	30
II-3-1- Enrichissement du kaolin (T) par un procédé industriel.....	31
II-3-2- Composition chimique et minéralogique de kaolin KT2.....	32
II-4- Les caractéristiques de kaolin KT2.....	33
II-4-1- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX).....	33
II-4-2- L'analyse thermique différentielle de kaolin KT2.....	35
II-4-3- Morphologie des plaquettes de kaolinite.....	37
II-5- Conclusion.....	38

**Chapitre III : Caractérisation des matières premières locaux:  
Kaolin DD3R et DD3P**

III-1- Introduction.....	39
III-2- Le kaolin de Djebel Debbagh.....	39
III-3- Caractérisation des kaolins DD3R et DD3P crus.....	39
III-3-1- L'analyse par la diffraction des rayons X.....	39
III-3-2- L'analyse thermogravimétrie (A.T.G).....	45
III-3-2-1- Mise en œuvre.....	45
III-3-2-2- Résultats.....	45
III-3-2-3- traitement de DD3P par l'eau oxygéné (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 10%).....	46
III-3-3- Morphologie des kaolins DD3R et DD3P.....	47
III-4- Caractérisation des kaolins DD3P et DD3R cuits.....	49

III-4-1- Préparation des échantillons et méthodes expérimentales.....	49
III-4-2- Détermination des dimensions des particules à partir des profils des raies de diffraction DRX.....	51
III-4-2-1-Diffraction des cristaux imparfaits.....	51
III-4-2-2-Méthodologie d'analyse de l'élargissement des raies.....	51
III-4-3- Développement de la mullite à partir des deux kaolins DD3P et DD3R.....	52
III-4-3-1- Détermination des dimensions des grains de mullite à partir des profils des raies de DRX de kaolin DD3R .....	53
III-4-3-2- Détermination des dimensions des grains de mullite à partir des profils des raies de DRX de kaolin DD3P.....	61
III-5- Conclusion.....	67

## ***Chapitre IV : Elaboration et caractérisation des matériaux***

IV-1- Introduction.....	68
IV-2- Le frittage des céramiques.....	68
IV-2-1- Considérations générale.....	68
IV-2-2- Le frittage des matériaux hétérogènes.....	69
IV-3- Elaboration des échantillons.....	72
IV-4- Mise en œuvre d'élaboration.....	72
IV-5- Analyse par DRX.....	73
IV-5-1- Résultats.....	73
IV-5-2- Discussions.....	75
IV-6- Etude dilatométrique.....	75
IV-6-1- Mise en œuvre expérimentale.....	75
IV-6-2- Résultats et discussions.....	76
IV-7- Etude des propriétés mécaniques des deux matériaux frittées à différentes températures.....	79
IV-8- Conclusion .....	82
<b><i>Conclusion générale</i></b> .....	<b>83</b>
<b><i>Références</i></b> .....	<b>85</b>

# *Introduction générale*

## *Introduction générale*

Les argiles sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans des nombreux domaines. Ces matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes des minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables.

De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , connaissent un nouvel essor dans la céramique industrielle et artisanale, et la poterie...etc. Elles sont utilisées pour l'élaboration des matériaux céramiques plus durs que la porcelaine et la faïence traditionnelle, ainsi que des couronnes dentaires à base de quartz-alumine.

Les briques d'aluminosilicates servent au revêtement des hauts fourneaux, des fours d'affinage et de nombreux fours de laboratoire.

La majorité des céramiques sont issues des matières premières minérales silico-alumineuses compactées et consolidées par frittage. Les critères de choix des utilisateurs sont moins liés à la composition chimique globale des matériaux argileux qu'à leurs comportement pendant les différentes étapes de la fabrication des produits céramiques.

Le frittage est l'étape essentielle au procédé de fabrication des céramiques, s'accompagne de la transformation des minéraux initiaux. Il s'agit de processus complexes, difficiles à appréhender en raison du caractère progressif et/ou transitoire de certaines transformations.

La tendance actuelle de l'industrie céramique est de réduire au minimum la durée et la température du frittage des produits. Par exemple, des cycles thermiques de 40 min sont aujourd'hui utilisés pour préparer des carreaux de sol à  $1200^\circ\text{C}$ . Il s'agit d'une performance technologique remarquable dans le cas des grandes pièces dont la porosité et la géométrie après cuisson doivent être bien contrôlées. L'optimisation des compositions et du procédé nécessaire à la fabrication des produits aux caractéristiques d'usage satisfaisantes, a été réalisée par une approche essentiellement empirique guidée par l'expérience.

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but, de l'élaboration et caractérisation des matériaux céramiques polycristallins issue des quelques types d'argiles kaoliniques choisirent pour leurs propriétés physico-chimiques adaptées.

Le document présentant les résultats obtenus comporte quatre chapitres essentiellement consacrés, d'une part, à l'étude des propriétés des matières premières crus et leurs

développement au cours de chauffage, d'autre part à l'étude des transformations des phases lors du frittage des matériaux élaborés à base de ces matières et leurs propriétés mécaniques.

*Le premier chapitre* est un aperçu bibliographique sur la définition des argiles, des rappels sur leurs structures, leurs classifications, et certain de leurs applications.

*Le chapitre II* décrit les caractéristiques chimiques et minéralogiques des matières premières locaux dérivées de kaolin de Tamazert brut. Ainsi que les méthodes de caractérisation de ces matières premières notamment la diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle, l'analyse dilatométrique et le microscope électronique.

*Le chapitre III* traité les caractéristiques minéralogiques des deux types des kaolins locaux de Djebel Debbagh (DD3R type 36% alumine et DD3P type 22% alumine). Ce chapitre est consacré aussi aux transformations thermiques des kaolins étudiés entre 1000°C et 1300°C on décrivant les processus de déshydroxylation et de réorganisation structurale, ainsi que l'évolution des phases formés dans ces kaolins après chaque traitement thermique.

*Le chapitre IV* de ce travail contient les différentes étapes de l'élaboration des mélanges préparés à base des matières premières étudiées au deux chapitres précédent. Après frittage, ils sont caractérisés par diffraction des rayons X, l'analyse dilatométrique, l'observation par le microscope électronique à balayage et par un essai de compression.

Notre souhait à terme est que cette démarche expérimentale et scientifique, appliquée à des matières premières locales d'utilisation courante, contribue au développement durable de nos pays. Cette préoccupation est toujours restée au coeur de notre activité de recherche sur la valorisation des matériaux locaux.

**Chapitre I :**

***Généralités sur les matériaux  
silico-alumineux polycristallins***

## **I-1- Introduction**

Les matières premières à l'origine de l'élaboration des matériaux du système silice-alumine sont très fréquentes dans la nature, ce qui explique en partie l'importance de leurs utilisations : parmi ces matières, elles se trouvent les argiles et les kaolins, les quartzites (source de silice) et des matières premières riches en alumine tel les sillimanites, andalousites et bauxites.

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 [1].

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 matériaux élaborés, et cela d'autant plus que leurs éliminations sélective ou totale est le plus souvent difficile et onéreuse.

## **I-2- Les matières premières**

### **I-2-1- Les argiles**

#### **I-2-1-1- Définition**

Les argiles ne constituent pas une matière définie et unique mais ils sont composés des associations complexes des minéraux, ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qui l'on appelés phyllosilicates [2].

Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques (T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface.

Les argiles ont une origine géologique secondaire [3], elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) due à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques.

La nature des produits argileux formés dépendra de la nature du roche mère, les conditions climatiques et du drainage.

Les roches silico-alumineuses contenant du potassium et du magnésium en quantité suffisante, s'altéreront pour donner des illites et de la montmorillonite, si les ions potassium et

magnésium ne sont pas évacués pendant la transformation (cas des climats arides et des milieux mal drainés).

Si les ions potassium et magnésium sont entraînés, il se formera de la kaolinite (climat tropical et milieu bien drainé).

### **I-2-1-2- Les types des minéraux argileux**

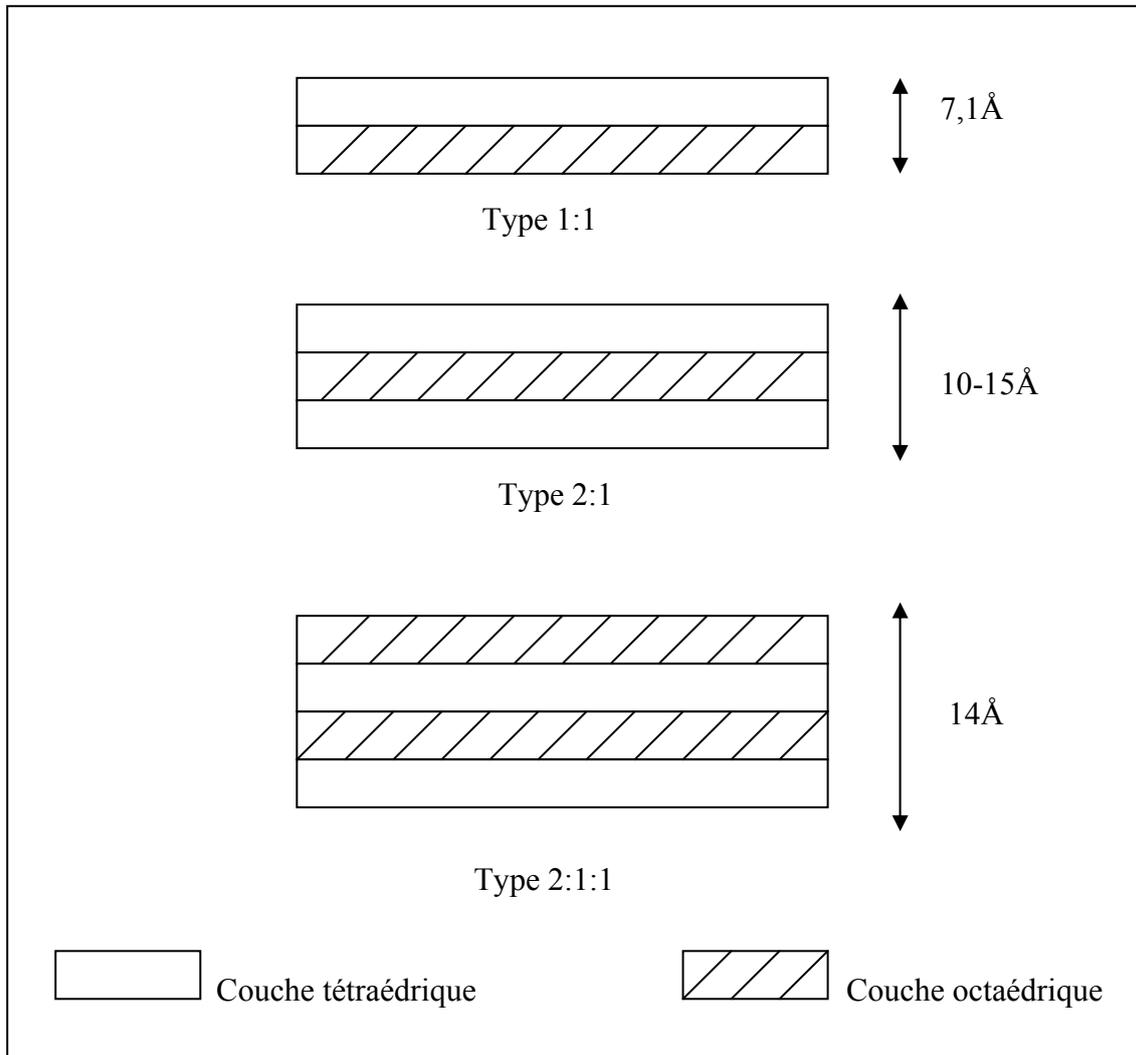
Selon le nombre des couches octaédriques (O) et tétraédriques (T), on distingue trois principaux types de minéraux [4] :

-les minéraux de type 1:1 (ou T-O) à une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ 7,1Å, ce type correspond le groupe de la kaolinite

-les minéraux de type 2:1 (ou T-O-T) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de 10 à 15Å selon le contenu de l'inter feuillet, ce type correspond aux groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas.

-les minéraux de type 2:1:1 (ou T-O-T-O) à une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å ; ce type correspond au groupe du chlorite.

La figure I-1 représente les structures des différents types des minéraux argileux.



**Fig. I-1 : Structure des minéraux argileux [4].**

### **I-2-1-3- Les impuretés dans les argiles**

Les argiles seront d'autant plus réfractaires, qu'elles seront plus pures. De plus, les impuretés rendent les matériaux cuits moins résistants à la corrosion chimique et aux brusques variations de températures.

Parmi les impuretés qui rencontrent les argiles on trouve le fer, qui il se rencontre sous forme de silicates de fer, d'hydrates de fer (limonite  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), d'oxydes de fer (hématites  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

On trouve aussi les sels de magnésie, les alcalis (soude  $\text{Na}_2\text{O}$  et potasse  $\text{K}_2\text{O}$ ), le titane  $\text{TiO}_2$ , les matières organiques....etc.

Ces sels contenus dans les argiles donneront en grande partie la coloration des argiles après cuisson.

#### I-2-1-4- Classification des constitutions argileux

Les minéraux argileux classés en plusieurs groupes, en plus de la silice libre, il y a deux seulement contiennent les principaux constituants des argiles utilisées dans l'industrie céramique ce sont :

- le groupe de la kaolinite.
- le groupe des micas.

Nous nous intéressons au groupe de la kaolinite qui comprend :

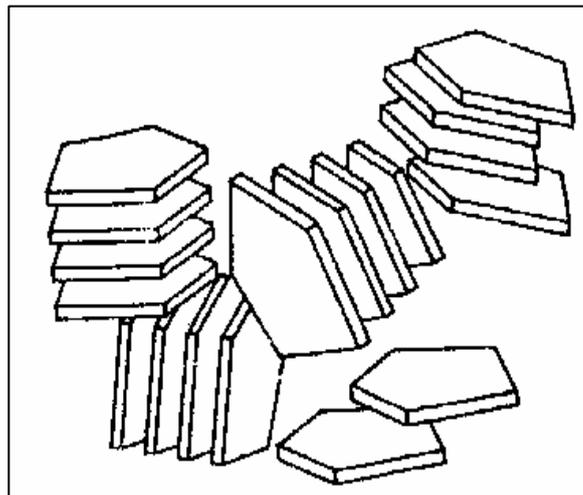
- la kaolinite :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ou :  $(\text{Si}_2) (\text{Al}_2) (\text{O}_5) (\text{OH})_4$

C'est le minéral essentiel des kaolins, elle est blanche quand elle est pure, cette roche se présente sous forme de tablettes hexagonales de 0,05-2  $\mu\text{m}$  d'épaisseur [5] (figure I-2).

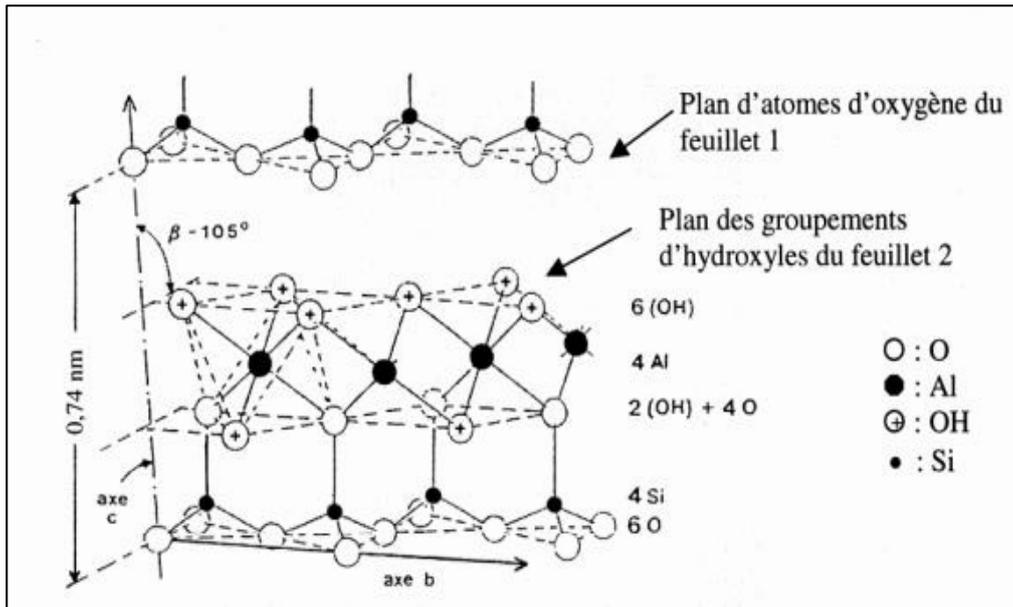
Les dimensions de la maille élémentaire sont [6] :

$$\begin{aligned} a &= 5,119\text{\AA} & b &= 8,932\text{\AA} & c &= 7,391\text{\AA} \\ \alpha &= 91,60^\circ & \beta &= 104,8^\circ & \gamma &= 89,9^\circ \end{aligned}$$

La figure I-3 représente la structure cristallographique de la kaolinite.



**Fig. I-2 : Disposition des feuillets dans des grains argileux [7].**

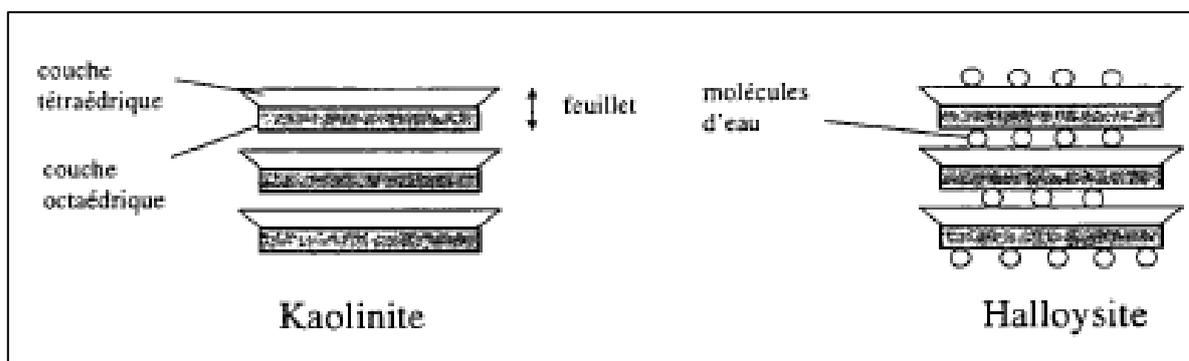


**Fig. I-3 : Structure cristallographique de la kaolinite [8].**

- L'halloysite:  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ( $n \geq 2$ ) ou :  $(\text{Si}_2)(\text{Al}_2)(\text{O}_5)(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Elle se présente en cristaux enroulés, formant des tubes. Elle renferme de l'eau supplémentaire appelée eau zéolitique, connue par ses propriétés réfractaires élevées (point de fusion  $1730\text{ C}^\circ$ - $1785\text{C}^\circ$ ). Cependant elle est rarement présentée seule dans le kaolin mais le plus souvent s'accompagne de la kaolinite [7].

La figure ci-dessous représente les molécules d'eau supplémentaires dans l'halloysite. Ces molécules d'eau augmentent l'intervalle interfoliaire.



**Fig. I-4 : Schéma des structures de la kaolinite et de l'halloysite [9].**

## **I-2-2- Les kaolins**

Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kaoling", nom d'une colline dans la province de Kiangsi.

### **I-2-2-1- Formation**

#### **❖ Les kaolins primaires ou kaolins résiduels**

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

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 [10], ont montré que la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de 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 [11].

Les kaolins résiduels sont généralement situés à la surface de la roche mère. Ils sont relativement purs, avec peu d'intrusion en leur sein [12].

#### **❖ Kaolins secondaires ou sédimentaires**

Les kaolins primaires peuvent être entraînés par les eaux de ruissellement. Ils sont mélangés 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 kaolinite

impure, sont communément appelés argiles kaoliniques (mélange avec d'autres éléments tels que micas, quartz, pyrites, etc.)

### **I-2-2-2- Traitement du kaolin**

Compte tenu, de la sensibilité du processus de kaolinisation à la modification des niveaux de circulation hydrothermale, aux variations de température dans la masse granitique et aux hétérogénéités de 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 traitements.

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 fait au sujet du comportement du kaolin au cours d'un traitement thermique [13], 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 contenus dans le kaolin avec la formation d'une kaolinite déshydroxylée définit comme le métakaolinite ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) [3]. S'agissant 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 ( $Al_2O_3\gamma$ ) [13,14], mais d'autres supposent la nucléation de la mullite et spinelle en même [15,16], la deuxième groupe suppose uniquement la nucléation de la mullite [17,18] mais la supposition du premier groupe est prédominante [13,19].

Donc la transformation entre 1100-1200°C est due à la formation du mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ) [3], ne traduit pas que la formation du mullite commence à partir de 1100°C mais peut être à des températures inférieure de 1100°C [3,20].

### **I-2-2-3- 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 porcelaine.

### **I-2-3-La silice**

La silice est le composé le plus abondant de l'écorce terrestre à l'état libre elle se trouve surtout sous la forme cristallisée quartz  $\alpha$  (dans les quartzites), mais elle se rentre également dans la composition d'un nombre élevé de composés naturels ou artificiels. Ainsi elle est un composé essentiel des kaolins, des micas, des feldspaths à l'état naturels et elle est aussi un constituant de base des matériaux naturels transformés par cuisson pour donner les matériaux réfractaires.

La silice cristallisée possède de nombreuses variétés allotropiques la plus fréquente et la plus stable est le quartz  $\alpha$  ou quartz de basse température (quartz low) qui se transforme en fonction de la température en plusieurs variétés allotropiques, d'abord en quartz  $\beta$  ou quartz de haute température (quartz high), puis en d'autres variétés cristallographiques telles la trydimite  $\alpha$  et  $\beta$  et surtout la cristobalite  $\alpha$  et  $\beta$  [7].

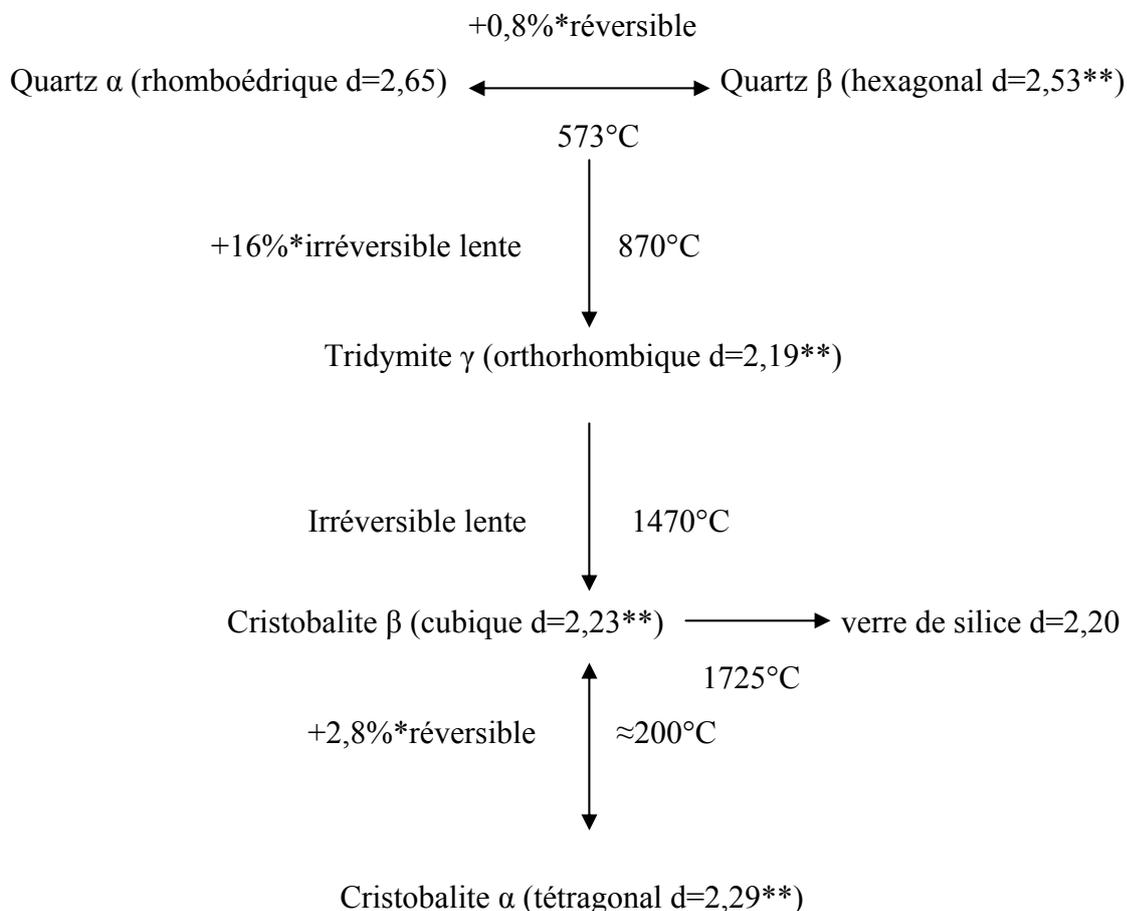
### **I-2-4-Le quartz**

C'est la silice à l'état cristallise, il représenterait environ 12% de la masse de la croûte terrestre, il se trouve sous la variété allotropique, quartz  $\alpha$  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, jouant sur le temps de refroidissement.

#### **I-2-4-1-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  $\alpha$  entraîne de la transformation de la structure cristalline selon le schéma suivant :



\* = Expansion en volume.

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

**Fig. I-5 : Transformation allotropiques du quartz [7].**

### I-3-Les argiles cuites ou chamotte

Les chamottes sont constituées par des argiles calcinées généralement à une température supérieure à la température de cuisson des pâtes qu'elles composent (exemple chamotte de KT2 : cuisson de kaolin KT2 à 1200°C). Dans ce cas, elles sont parfaitement inertes et réduisent les retraits.

Après cuisson, ces chamottes sont broyées tamisées et classées par grosseur avant d'être introduites dans les mélanges.

#### **I-4- les matériaux céramiques**

Le terme céramique évoque souvent des objets comme des poteries, des briques et des tuiles mais le terme de céramique signifie plus généralement un solide qui n'est un métal ni un polymère.

Une céramique est un matériau solide de synthèse et qui nécessite souvent des traitements thermiques pour son élaboration. La plupart des céramiques modernes sont préparées à partir de 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 (joints de grains) [21].

Kingery [22] a proposé la définition suivante d'une céramique : « une céramique est un produit solide composé essentiellement de matériaux non métalliques et non organique 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.

Ces 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 autres modes de liaison pour obtenir une structure minéralogique du matériau lui permettant les diverses sollicitations en services.

On peut distinguer [23]:

1. Auto liaison due aux impuretés, qui forment au refroidissement, un composé vitreux très dur, assurant la cohésion de produit.
2. Liaison directe due au frittage et grossissement des grains, dans le cas des produits très purs, portés à très haute température. Il se produit une recristallisation des grains avec formation des liaisons intergranulaires.

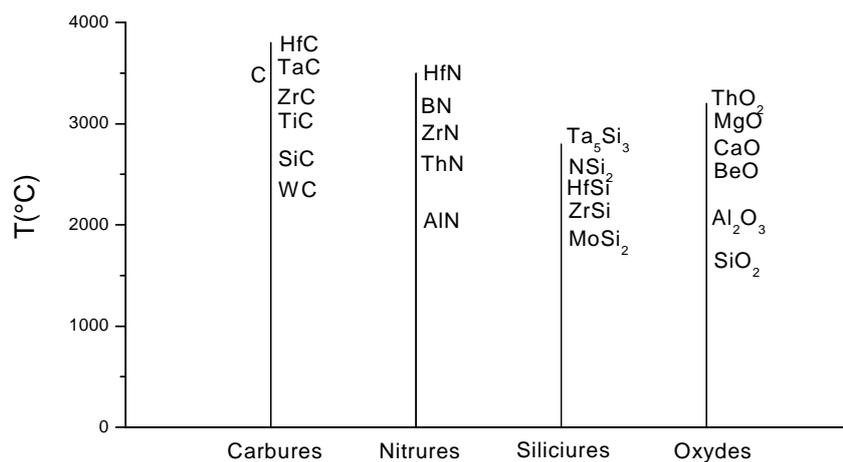
De nombreux efforts ont été déployés pour améliorer telle ou telle de ces caractéristiques en fonction d'une application déterminée. Ils imposent l'abandon de la technique du moulage d'une pâte au profit du frittage d'une poudre fine ou d'un mélange de poudre.

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-5- Les matériaux réfractaires de système silice-alumine

Une matière ou un mélange des matières, soit naturel soit artificiel, est dit réfractaire, par convention, lorsque sa température de fusion selon les normes, est supérieure à 1500°C [4].

La figure I-6 représente par types de composés, les températures de fusion des différentes substances réfractaires.



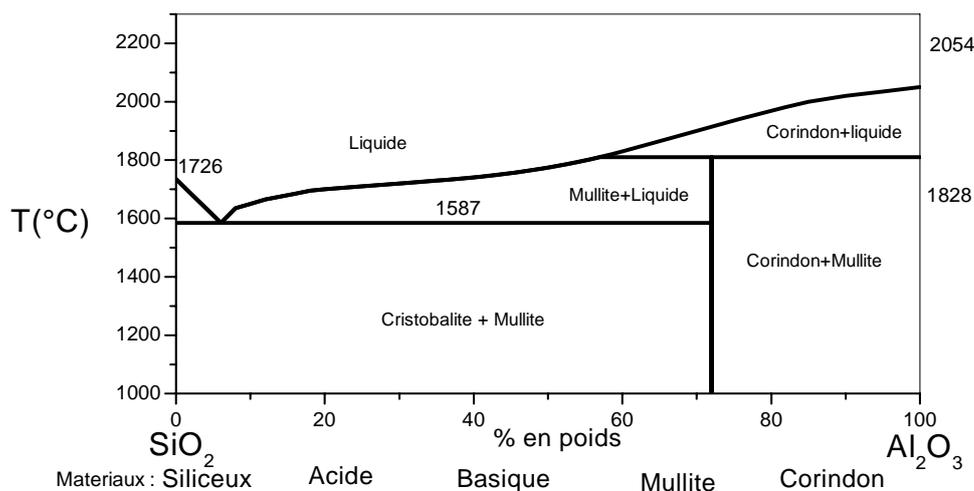
**Fig. I-6 : Température de fusion des substances réfractaires [7].**

La classification adoptée sur le plan international distingue trois familles principales, ou « système chimique » [23] :

- Le système silice-alumine;
- Le système des réfractaires basique, constitué principalement par des oxydes basiques simples ou combinés ce sont : la Magnésie (MgO), la Chaux (CaO), et la Dolomie (MgO CaO) ;
- Les autres produits, désignés sous le terme général de produits spéciaux correspondent à des matériaux généralement plus réfractaires et d'emplois plus spécifiques. Ils comprennent des

oxydes et des silicates non répertoriés dans l'un des deux précédents, et des produits d'autre nature : carbures, nitrures.....etc.

Ce qui concerne le premier système entre l'alumine et la silice, constituants les plus abondants de l'écorce terrestre, il existe un grand nombre de composés naturels utilisés dans la fabrication des matériaux réfractaires. La figure I-7, qui donne le diagramme d'équilibre silice-alumine ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) précise la minéralogie des produits obtenus après cuisson à haute température.



**Fig. I-7 : Diagramme de phase Silice-Alumine [7].**

Les matériaux réfractaires silico-alumineux ne se distinguent pas par des températures de fusion particulièrement élevées, puisque celles-ci sont comprises selon le diagramme d'équilibre  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (figure I-7) entre  $1726\pm 5^\circ\text{C}$  pour  $\text{SiO}_2$  et  $2054\pm 6^\circ\text{C}$  pour  $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec un eutectique à  $1587\pm 10^\circ\text{C}$ . Dans ce domaine ils sont largement dépassés par les nitrures, les carbures et autres siliciures ainsi que par les oxydes basiques CO ou  $\text{ThO}_2$  (figure I-6).

Ils ont cependant, une résistance pyroscopique suffisamment élevée pour en faire les matériaux réfractaires les plus utilisés dans des domaines industriels aussi divers que le revêtement des hauts fourneaux, les fours de transformation de l'acier, les zones de décarbonisation, des fours tournants de l'industrie des ciments, ainsi que dans les industries du verre, des céramiques et des matériaux de construction.

Les briques réfractaires silico-alumineuses sont caractérisées par la concentration relative (taux) en alumine, qui est variée en proportion inverse avec le taux de silice.

Lorsque leur taux en alumine est faible, inférieur à 10 %, les briques silico-alumineuses sont dites siliceuses, lorsque ce taux est compris entre 15 % et 35 % environ, elles sont dites

acides et entre 35 % et 55 % environ, elles sont dites basiques [7]. Les briques de mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) ont un taux d'alumine variant autour de 71,83 %, enfin les briques de corindon ont le taux d'alumine le plus élevé (>85%).

Il existe aussi, d'autres réfractaires silico-alumineux qui correspondent à la formule  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  dont les variétés sont la sillimanite, l'andalousite et la cyanite avec 63% en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 37 % en  $\text{SiO}_2$  et qui sont d'excellents matières réfractaires.

La bauxite, matière première d'extraction de l'alumine est également utilisée avec un rajout de kaolin pour obtenir des briques réfractaires riches en alumine (60 à 85 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

La qualité des briques réfractaires dépend non seulement de leurs composantes principales, alumine et silice, mais aussi de composés présent en plus faible quantités et considérés comme des impuretés, tel que les oxydes métalliques, ces impuretés jouent un grand rôle dans la qualité des matériaux réfractaires élaborés. C'est le cas en particulier des oxydes de fer abaissé notamment la résistance pyroscopique des produits finis selon les diagrammes ternaires ( $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ).

En général, les matériaux réfractaires sont des isolants thermiques et électriques. Ils trouvent leurs applications essentiellement en sidérurgie, notamment dans les hauts-fourneaux (briques réfractaires), et aussi dans la composition des moules pour l'acier ou des éléments de chauffage.

## **I-6- Conclusion**

Les minéraux argileux sont des silicates plus ou moins hydratés, constitués par un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiens.

La plupart de ces minéraux sont des produits issus de la transformation sous l'influence de processus physiques et chimiques de silicates primaires. Les produits obtenus renferment généralement de nombreuses impuretés susceptibles d'influencer l'évolution de ces matériaux pendant le traitement thermique.

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).

**Chapitre II :**

***Les matières premières locaux:  
kaolin de Tamazert brut, KT2, TV1***

## **II-1- Introduction**

La détermination de la nature et de la cristallinité des phases qui composent les matériaux argileux 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 ces matières argileuses, vont être définies à partir des résultats obtenus en utilisant les différentes techniques de caractérisation.

Parmi ces matières : le kaolin de Tamazert, qui est exploité par l'industrie céramique de l'Est Algérien. Les propriétés de ce kaolin et ses dérivés, sont décrites dans ce chapitre, ainsi que les différentes méthodes d'analyse des matières premières.

## **II-2- Les méthodes d'analyse des matières premières**

Les matières argileuses sont caractérisées par la présence d'une proportion de particules fines dont la taille supérieure est généralement fixée à 2 mm. Cette fraction est constituée par les minéraux argileux, mais on y trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates. L'analyse des aluminosilicates comme les argiles nécessite l'association de plusieurs techniques.

Les traces ou les faibles quantités inférieure à 0,1% présentes dans ces minéraux (Mn, Cu, Zn, les sulfates et les chlorures), nécessitent des techniques analytiques appropriées, suffisamment spécifiques et directes pour qu'il y ait le minimum d'interférences dues au nombre important d'oxydes présents dans ces matières [24].

### **II-2-1- Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux.

Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX: un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg.

L'application de ces méthodes aux matériaux argileux est rendue délicate à cause de la grande variabilité de la composition chimique et de la structure de ces matériaux. Cette variabilité affecte non seulement les intensités diffractées mais aussi le choix des minéraux de référence.

### ❖ DRX et cristallinité des kaolinites

Les minéraux argileux comportent généralement des défauts cristallins. Par exemple, dans la nature, les kaolinites existent sous des formes allant des très bien cristallisées à des très désordonnées.

Les diffractogrammes des poudres de la figure II-1, indiquent l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction caractéristiques de la kaolinite: des raies intenses et fines deviennent diffuses, et mal résolues, avec l'augmentation du désordre structural et des défauts d'empilement des feuillets de la kaolinite.

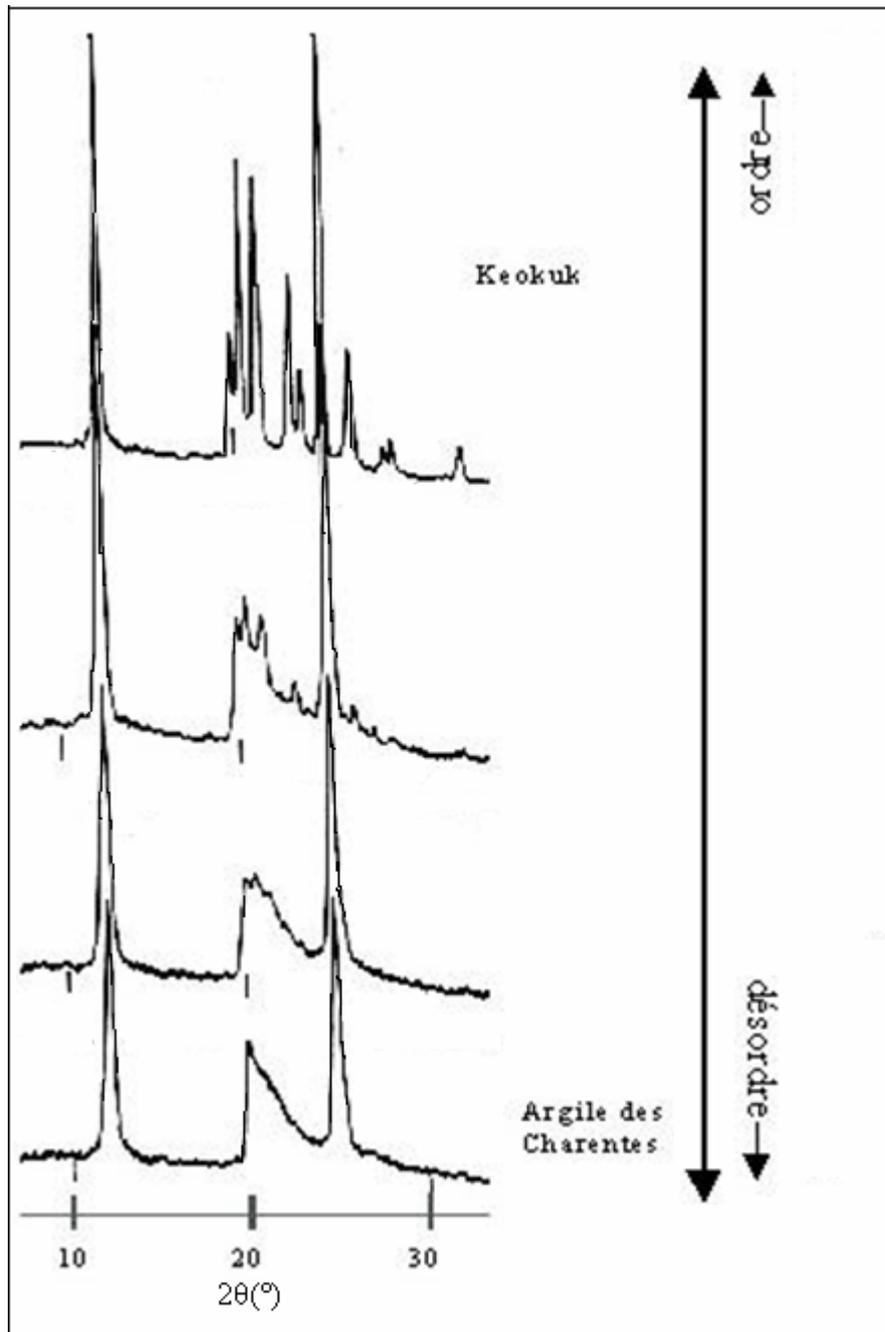
Les propriétés physico-chimiques des kaolinites sont fortement dépendantes de la nature et de la quantité de défauts. De nombreuses relations empiriques ont été établies afin d'estimer ce désordre cristallin. Elles sont basées sur l'intensité, la hauteur et la forme des pics de diffraction des bandes (hk0). Lorsque le désordre cristallin augmente dans le plan (a, b), les raies correspondantes deviennent plus larges et leurs intensités diminuent. Elles peuvent même constituer des ensembles sans pics distincts.

L'indice de cristallinité le plus utilisé est celui décrit par Hinckley [22], sensible à l'ensemble des défauts présents dans le plan (a, b), il est défini à partir des pics des bandes (02l) et (11l) (figureII-2) en utilisant l'expression:

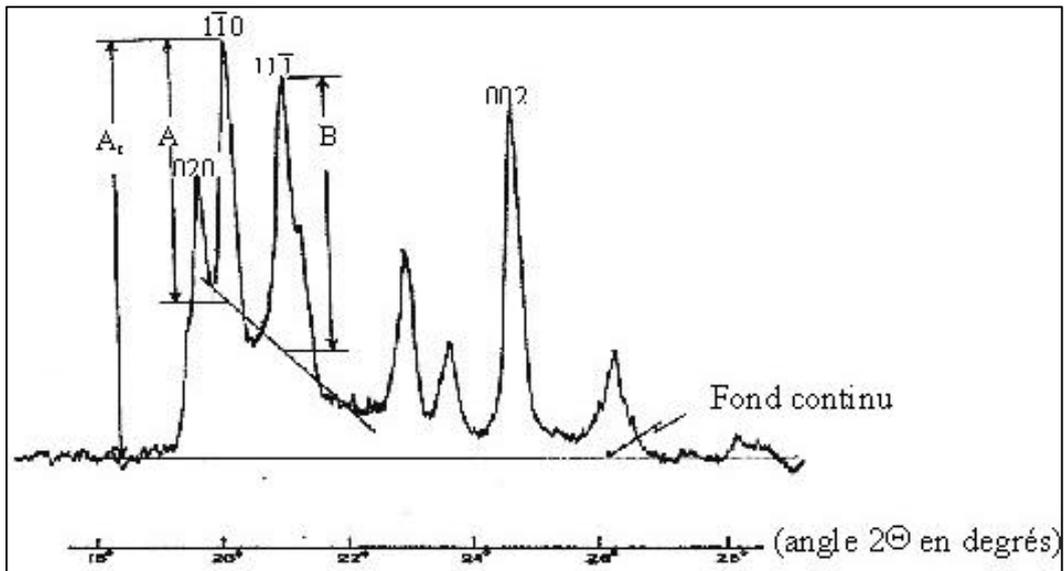
$$HI = \left( \frac{A+B}{At} \right)$$

A et B sont les hauteurs respectives des réflexions ( $1\bar{1}0$ ) et ( $11\bar{1}$ ) par rapport au bruit de fond local des bandes (02l) et (11l) et  $At$  est la hauteur du pic ( $1\bar{1}0$ ) mesuré à partir du fond continu existant en dehors de ces bandes.

Il est prouvé qu'une relation existe entre l'évolution de l'indice de Hinckley d'une kaolinite et l'augmentation du nombre de défauts structuraux dès lors que tous les diffractogrammes sont enregistrés sur le même appareil et dans les mêmes conditions [25].



**Fig. II-1 : Diffractogrammes des différentes argiles montrant l'évolution de la cristallinité de la kaolinite [25].**



**Fig. II-2 : Définition des paramètres A, B et  $A_t$  utilisés pour calculer l'indice de Hinckley d'une kaolinite [25].**

La forme et la position des pics (001) des spectres de diffraction de la kaolinite peuvent aussi être utilisés pour estimer le nombre de défauts d'empilement selon l'axe c. Ces réflexions sont sensibles à l'épaisseur des domaines cohérents dans la direction [001].

Non seulement la largeur mais aussi la position des pics (001), notamment (001) et (002), dépendent de la loi de distribution du nombre de feuillets. La position de la raie (001) est d'autant plus décalée vers les petits angles que le nombre de défauts structuraux présent au sein du minéral est grand. La distance basale de la raie (001) de la kaolinite (0,72nm) augmente donc avec le nombre de défauts d'empilement.

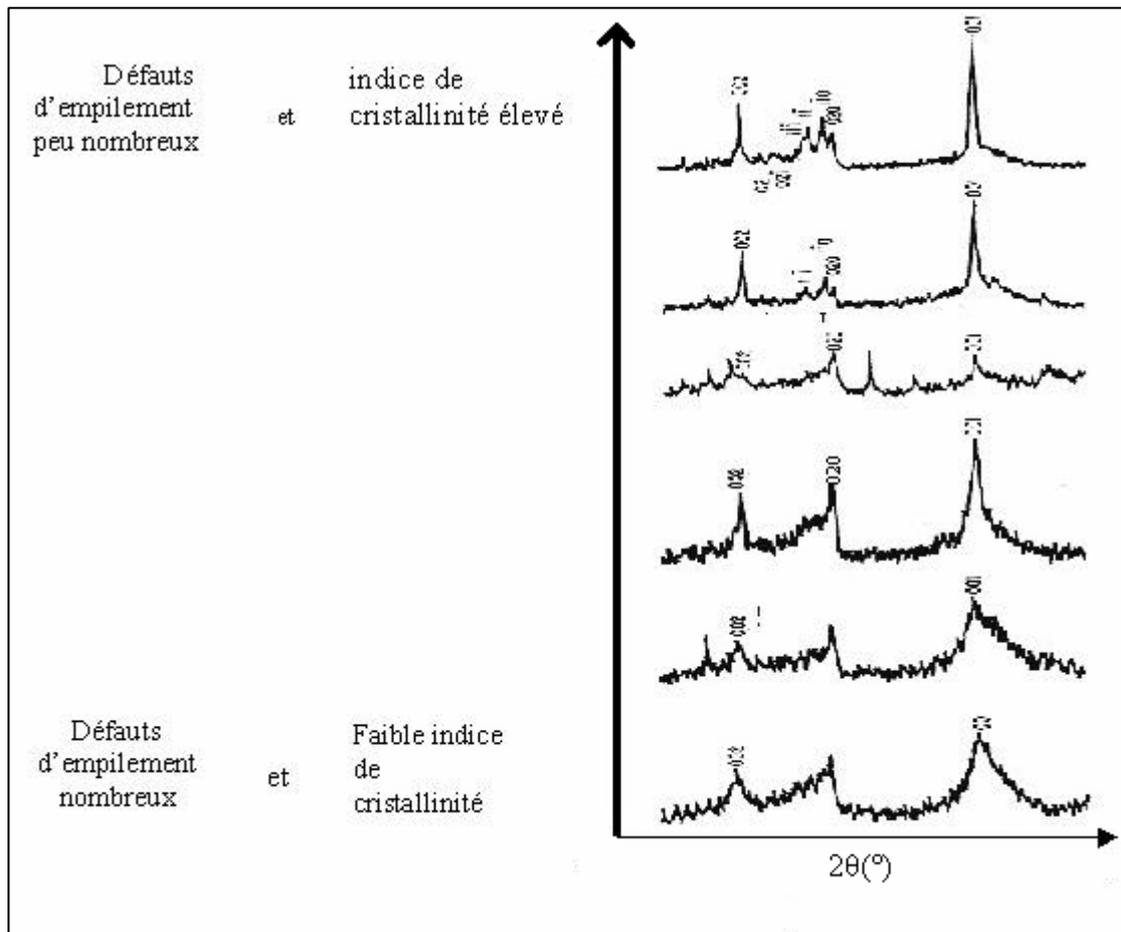
L'effet de ce désordre sur les réflexions (001) et (002) est illustré par la figure II-3. Les raies deviennent moins fines lorsque le désordre augmente. Il est donc possible d'utiliser le critère de la largeur des raies pour estimer le degré de cristallinité des kaolinites dès lors que les pics concernés sont suffisamment isolés sur les diffractogrammes.

La largeur à mi-hauteur de ces raies est liée au nombre de feuillets par domaine cohérent par la relation de Scherrer:

$$L = \frac{k\lambda}{(\beta \cdot \cos \theta)}$$

$\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic,  $\theta$  l'angle de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident, et  $k$  constante égale à 0,91 [25].

On considère que la kaolinite est bien cristallisée quand le nombre des feuillets  $\approx 75$  feuillets par domaine.



**Fig. II-3 : Influence des défauts d'empilement sur la forme des réflexions (001) et (002) de la kaolinite [25].**

### II-2-2- L'analyse thermique différentielle (ATD)

L'Analyse Thermique Différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré.

Tous changements de phase, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement.

Cette différence atteint son maximum quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus au moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint [26].

L'ATD est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux. Un exemple de courbe ATD, est illustré sur la figure II-4 pour l'halloysite du Djebel Debbagh (Est Algérien).

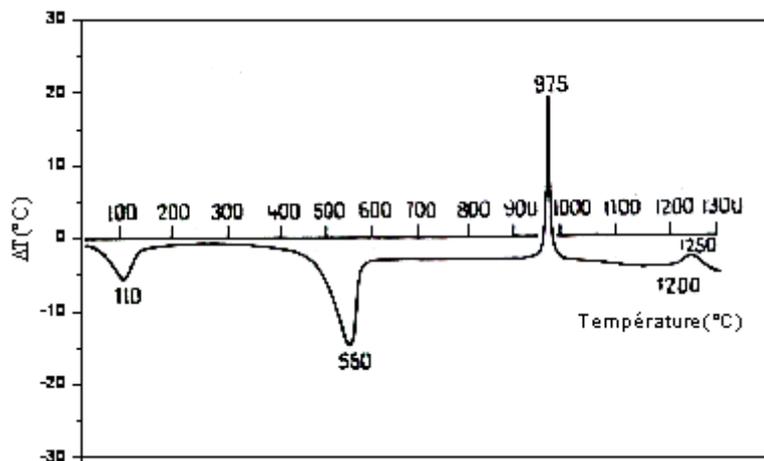


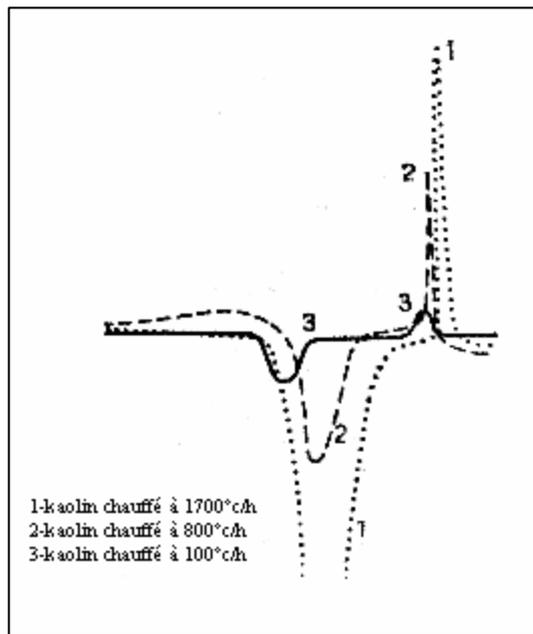
Fig. II-4 : La halloysite de Djebel Debbagh [27].

#### ❖ Les facteurs influents sur la courbe ATD

- *L'influence de la vitesse de chauffe*

Les courbes à vitesse de chauffe rapide donne tous les accidents thermiques avec des amplitudes suffisantes pour déceler ceux qui pourraient passer inaperçus à allure lente.

La courbe à allure lente permet de préciser avec plus d'exactitude la température à laquelle ils se produisent (figure II-5) [27].



**Fig. II-5 : variation de courbe thermique différentielle en fonction de la vitesse de chauffe [27].**

En pratique la courbe ATD d'un échantillon un peu incliné par rapport au corps de référence par suite de différence de diffusivité thermique [27].

Le coefficient de diffusivité thermique caractérise la vitesse de transport calorifique est donné par la relation suivant :

$$d = \frac{\lambda}{\gamma} = \frac{\lambda}{c\rho} [27].$$

$d$  : Coefficient de diffusion thermique

$\lambda$  : Coefficient de conductibilité thermique

$\gamma$  : Capacité calorifique (chaleur volumique)

$c$  : Chaleur spécifique (chaleur massique)

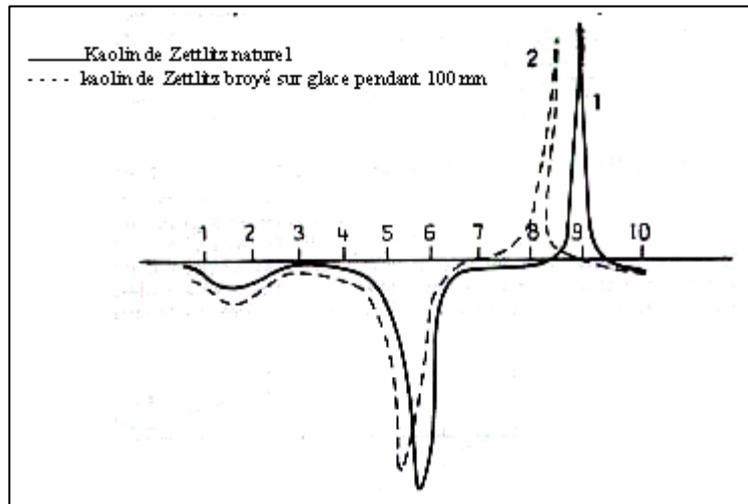
$\rho$  : Masse volumique

- ***L'influence de broyage***

Le broyage de la kaolinite conduit à des courbes d'analyse thermique différentielle analogue à celle des fire clays, c'est-à-dire de kaolinite à réseau perturbé [28].

Les crochets endo- et exothermiques sont déplacés vers des températures plus basses. Le broyage à sec agit plus énergétiquement que le broyage à l'eau. Il y a d'abord perturbation de la

structure réticulaire ordonnée sans rupture des grains, puis division des grains sous une force plus grande, d'où il résulte une structure désordonnée analogue à celle des fire clays naturels (figure II-6) [27].



**Fig. II-6 : Influence du broyage [27].**

### II-2-3- L'analyse thermogravimétrie (ATG)

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

L'ATG consiste donc à déterminer en fonction de la température les quantités de constituants volatils adsorbés ou combinés dans la matière.

Les valeurs de température correspondant aux pertes de masses apportent des informations complémentaires à celles obtenues par l'ATD.

La déshydratation des minéraux argileux se fait en plusieurs temps correspondant à la nature de l'eau éliminée:

- *L'eau zéolithique* est celle insérée entre les feuillets ou dans les cavités de la structure cristalline.
- *L'eau d'humidité ou d'absorption* est constituée par des molécules d'eau polaire retenues par attraction résiduelle à la surface de minéral. Elle départ de la surface spécifique de l'échantillon.

Le départ de ces deux sortes d'eau ne détruit pas la surface cristalline, la matière perdant son eau sans pour cela cesse d'être homogène, un premier départ a lieu entre la température ambiante et 200°.

- *L'eau de construction* s'élimine à des températures plus élevées, le départ de cette eau résultant de la libération des hydroxyles appartenant au réseau; elle détruit, par conséquent, la structure cristalline du minéral.

La présence de minéraux secondaires ou d'impuretés organique peut perturber la courbe de déshydratation. Par contre, des minéraux contenant des composées au minimum d'oxydation et, en particulier, de l'hydrate ferreux, peuvent conduire à des augmentations de poids. Dans le cas des silicates hydratés fortement ferrifères, les pertes de poids observées sont inférieures à celles des minéraux non ferrifères car enregistre la somme de deux phénomènes [27].



Et à la température à la quelle on opère, il y a oxydation de l'oxyde ferreux selon :



#### II-2-4- L'analyse dilatométrique

Le fait de chauffer un matériau accroît son énergie interne, en raison de l'agitation thermique. L'accroissement des distances inter-atomique moyennes peut être corrélée avec la température par un facteur de proportionnalité qui est le coefficient de dilatation. La mesure de la dilatation d'un matériau ne permet, en général, que de caractériser sa dilatation linéaire.

Pour chaque température on peut définir les coefficients de dilatation linéaire et volumique par :

$$\alpha_L = \frac{dL}{LdT} \quad (\text{Coefficient de dilatation linéaire}) [29].$$

$$\alpha_V = \frac{dV}{VdT} \quad (\text{Coefficient de dilatation volumique}) [29].$$

$\Delta L/L$  est le comportement thermique de matériau étudié.

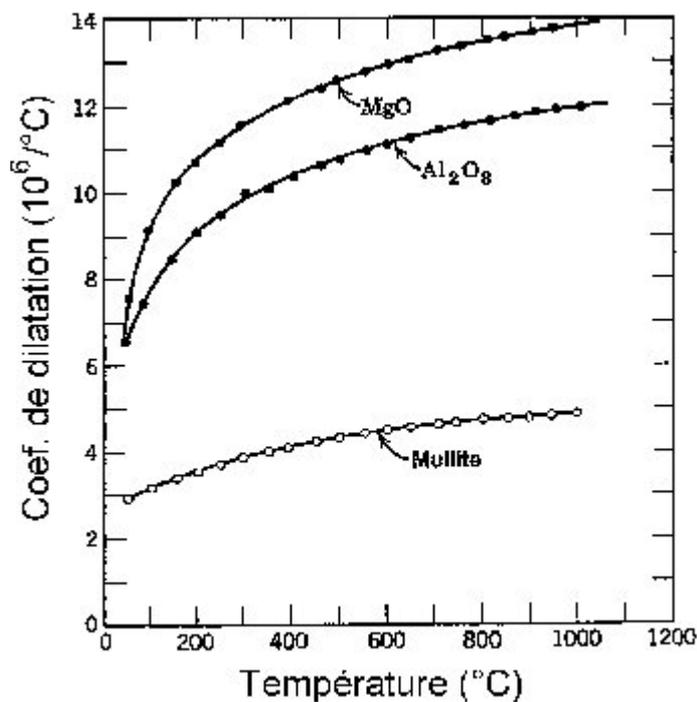
Par suite, le comportement thermique d'un matériau quelconque peut être, entre autre, caractérisé par les valeurs que prend le coefficient de dilatation entre deux températures données, ou à la limite (quand l'une des deux températures précitées tend vers l'autre) [29]. D'autre part, de nombreux matériaux sont susceptibles d'évoluer structuralement en fonction

de la température du fait qu'ils peuvent être le siège d'une réaction invariante, de transformations de seconde espèce, etc....

#### ❖ Dilatation des matières cristallisées

Pour un cristal donné, le coefficient de dilatation thermique augmente d'abord rapidement à basse température, et atteint ensuite un palier au delà d'une température dite de Debye, caractéristique de la matière.

L'augmentation du coefficient de dilatation résulte de la formation de défauts structuraux dont le nombre croît avec la température comme indiquée en figure II-7 [30] [22].



**Fig. II-7 : Coefficient de dilatation linéaire thermique de quelques matériaux céramiques [22].**

Le volume spécifique de la plupart des cristaux augmente avec la température. Cette variation de volume, due à des vibrations du réseau est en corrélation étroite avec l'augmentation du contenu énergétique. Par conséquent, les changements du coefficient de dilatation thermique avec la température, ont lieu parallèlement aux variations de la chaleur spécifique  $C_p$ .

Dans le cas d'un cristal cubique, les coefficients de dilatation suivant des axes cristallographiques différents sont égaux et les variations dimensionnelles avec la température sont symétriques.

Pour les matériaux isotropes, le coefficient de dilatation volumique moyen dans un intervalle de température limité, est en corrélation avec la dilatation linéaire.

Pour les cristaux anisotropes, la dilatation thermique change suivant les différents axes cristallographiques comme indiqué dans le tableau II-1 [22].

A haute température, l'anisotropie tend à diminuer et le rapport des coefficients de dilatation selon des axes différents se rapproche de l'unité. A ces différents types d'évolution sont associées des modifications de structure cristalline, qui se traduisent de façon plus ou moins conséquente sur la dilatabilité ou plus simplement sur les dimensions macroscopiques des échantillons soumis à l'essai [22].

<b>Cristal</b>	<b>Normale à l'axe c</b>	<b>Parallèle à l'axe c</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,3	9,0
3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .2SiO <sub>2</sub>	4,5	5,7
SiO <sub>2</sub> (quartz)	14	9

( $\alpha_L \cdot 10^6 / ^\circ\text{C}$ )

**Tableau II-1 : Coefficients de dilatation thermique pour quelques cristaux anisotropes [22].**

#### ❖ Dilatation des matériaux hétérogènes

Un matériau céramique fritté est constitué de grains cristallins et de phases amorphes dont les formes et l'orientation sont à priori aléatoires. Par ailleurs les coefficients de dilatation de chacune de ces phases peuvent être anisotropes. Il en résulte, lors du refroidissement du matériau chauffé, des contraintes locales pouvant provoquer des microfissurations.

Lorsque les phases constituent des domaines de petite taille, les liaisons intergranulaires sont suffisamment fortes pour ne laisser subsister que des micros contraintes localisées. Le coefficient de dilatation résultant d'une distribution de phases issues frittage a pu être évalué.

Les considérations précédentes montrent donc que chaque fois qu'un matériau est susceptible, au cours de son histoire, d'être soumis à un traitement thermique, l'étude de son comportement dimensionnel peut apporter de multiples et précieux renseignements. Certes, pas plus qu'une méthode physique quelconque prise isolément, la dilatométrie ne résout à elle seule l'ensemble des problèmes relatifs au traitement thermique des matériaux.

Toutefois, cette méthode simple, qui ne nécessite d'employer que des échantillons aisément façonnables, présente d'énormes intérêts car elle permet de mettre en évidence et de caractériser des phénomènes ou des processus extrêmement diversifiés et non spécifiques.

Toute courbe dilatométrique traduite donc par essence des variations dimensionnelles se produisant. En fait, pour un matériau donné, l'allure de ces variations peut être influencée, non seulement par la température, mais aussi par la présence de défauts physiques (lacunes, dislocations), ainsi que par la quantité et la nature des atomes de soluté ajoutés volontairement ou non au solvant de base; en outre, et c'est là un des intérêts essentiels de la dilatométrie, tout changement de structure cristalline induit des variations de volume spécifique des atomes constituant les mailles élémentaires, donc des variations dimensionnelles.

#### ❖ Effet du quartz

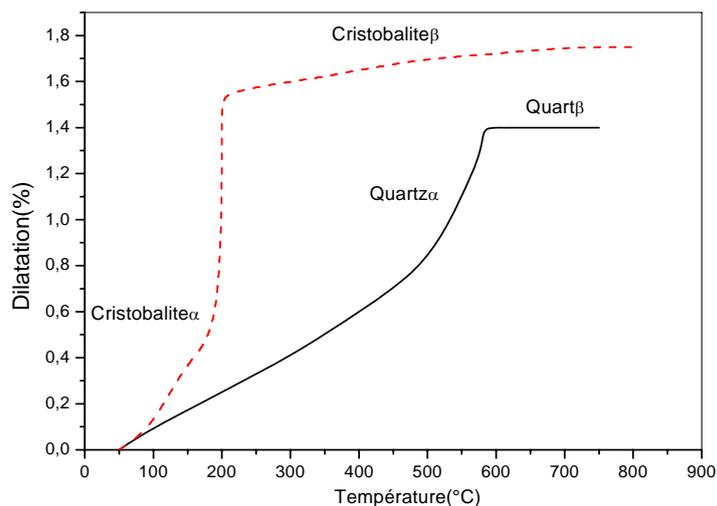
Pour le quartz, le point de la transformation  $\alpha \leftrightarrow \beta$  est connu avec précision  $T = 573^\circ\text{C}$  et le passage du quartz  $\alpha$  (densité = 2.55), au quartz  $\beta$  (densité = 2.53), s'accompagne d'un accroissement de volume de 0.83% [31].

La transformation quartz  $\beta \rightarrow$  cristobalite  $\beta$  à  $870^\circ\text{C}$  s'accompagne d'un accroissement de volume ce qui est considérable et nécessite des précautions particulières pour les matériaux subissant cette transformation qui est souvent incomplète. Cette transformation peut être cependant éliminée par des traitements thermiques, souvent très lents, qui transformeront l'intégralité du quartz en cristobalite ou en silice amorphe (figure II-8).

Ces particules beaucoup plus grosses que celles des argiles (20 à 60  $\mu\text{m}$ ) peuvent contribuer significativement à la résistance mécanique des pièces crues.

La transformation du quartz résiduel, peut commencer des  $1200^\circ\text{C}$ . Elle est favorisée par l'augmentation de la température, par la finesse des grains de quartz et par une atmosphère réductrice [25].

La dilatation thermique dans la direction du paramètre **a** du quartz est plus importante que celle dans la direction du paramètre **c** (d'après le tableau II-1) [22].



**Fig. II-8 : Expansion linéaire du quartz et de la cristobalite [7].**

### II-2-5- Le Microscopie Electronique

La microscopie électronique est un moyen d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière.

En microscopie électronique à balayage, ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail (entre 10 et 30 kV) sont généralement plus faibles que pour un microscope électronique en transmission (100 kV et plus) qui permet d'avoir une résolution plus grande, presque à l'échelle atomique pour les microscopes haute résolution.

L'observation par MEB des céramiques permet notamment de suivre l'évolution de la microstructure avec la température et de détecter l'apparition de nouvelles phases.

Très souvent, cet appareillage est couplé à un analyseur à dispersion d'énergie ou de longueur d'onde. Ce dernier montage permet de réaliser des analyses qualitatives et quantitatives des phases constitutives grâce aux rayons X émis lors du retour à l'équilibre après l'interaction électron-matière. La résolution usuelle du MEB est de l'ordre de 50 nm d'où la nécessité de recourir au MET pour l'observation d'objets nanométriques.

Le microscope électronique en transmission, en plus de la simple observation, donne accès à l'observation des sections de l'espace réciproque d'un matériau. Ceci permet donc de rendre compte des états transitoires à différents stades d'une transformation.

Cependant, il faut être prudent quant à la généralisation d'une observation à l'ensemble de l'échantillon. En effet, compte tenu de la taille des échantillons, le comportement observé peut être très localisé ou dû à des impuretés.

L'application de cette technique est délicate pour les minéraux argileux puisque ceux-ci sont très sensibles à l'effet combiné du vide et des échauffements locaux dus au faisceau d'électrons. C'est le cas pour la kaolinite qui subit une déshydroxylation au cours de l'observation au MET, caractérisée par la perte totale du cliché de diffraction électronique.

Cependant, il a été montré que l'augmentation de la tension d'accélération des électrons permet de diminuer l'interaction électron-matière, et donc de résoudre le problème de l'observation des phyllosilicates. C'est ainsi que la séquence de transformation kaolinite-métakaolinite-mullite a pu être étudiée par microscopie électronique en transmission.

### II-3- Le kaolin de Tamazert (KT)

Ce type de kaolin Situé dans la région d'El-Milia (Est algérien), 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 (tableauII-2).

kaolins	P. F	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
K.T brut	5,32	71,51	18,48	0,58	0,15	0,22	0,26	3,15	0,10

P.F : perte au feu à 1000°C.

**Tableau II-2 : compositions chimiques du kaolin de Tamazert brut (% en poids) [7].**

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 diffractogramme 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

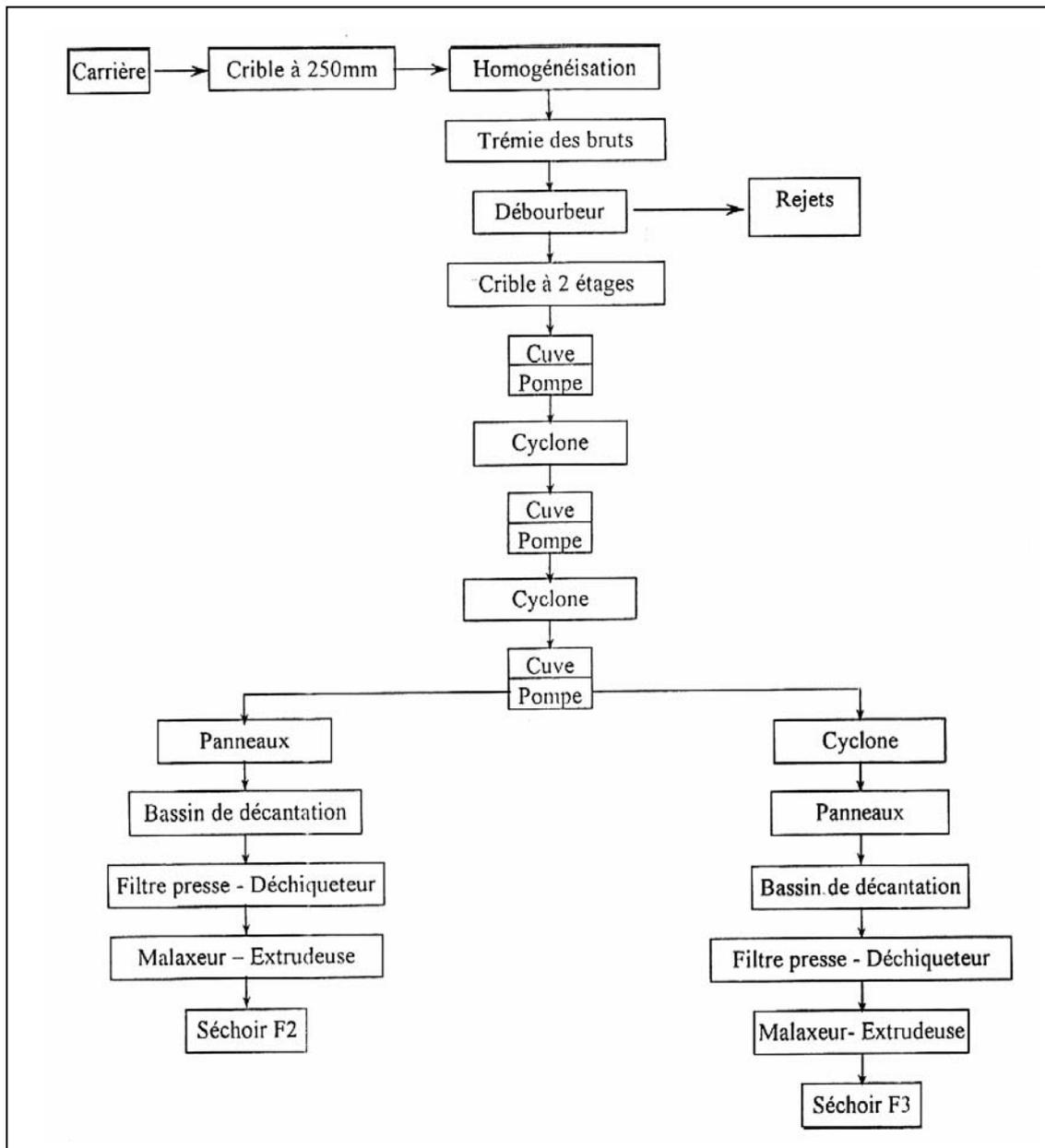
méthodes simples de traitement du minerai brut, qui fournissent des phases plus enrichies en minéraux principaux et des spectres de diffraction des RX plus exploitables.

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-3-1- Enrichissement du kaolin (T) par un procédé industriel**

Une usine d'enrichissement (SOALCA-ENOF) en kaolinite est actuellement en activité sur le site qui utilise le procédé de lévigation sur le minerai brut dans des cyclone, puis filtré et décanté (figureII-9) pour porter la concentration de la kaolinite à des taux >65% en poids pour le kaolin KT2.

Des résidus de quartz et des mica y persistent donc en proportion appréciables (entre 10 et 20% en poids), ainsi que les impuretés difficiles à éliminer, en particulier l'oxyde de fer qui provoquent, lors de la cuisson, des effets de couleur (coloration grisâtre) indésirable pour certains applications, mais qui peut dégrader aussi la réfractarité des matériaux élaborés avec ce kaolin.



**Fig.II-9 : enrichissement du kaolin brut : lévigation par cyclone, filtration et séchage.**

(Source ENOF, El-Milia) [7].

### II-3-2- 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.

Eléments	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	P.F
I.C.P	48,85	33,07	2,53	2,92	0,07	0,28	0,06	0,38	11,57

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

P.F : perte au feu à 1000°C.

**Tableau II-3 : composition chimique de kaolin enrichis (KT2) [33].**

Les résultats d'analyse minéralogique du même kaolin (KT2) est présentés sur le tableauII-4.

kaolinite	illite	quartz	geothite	autre	P au F
61.43	25.07	11.10	2.23	0.18	10.17

**Tableau II-4 : Analyse minéralogique du kaolin enrichis (KT2) [33].**

## II-4- Les caractéristiques de kaolin KT2

### II-4-1- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par DRX est effectuée sur des produits crus (le kaolin KT2 enrichie et le résidu brut TVI). Les diffractogrammes obtenues sont représentés sur les figures figure II-10 et figure II-11.

Les diffractogrammes des échantillons étudiés révèlent la présence de la kaolinite, de quartz, et du mica, où le minéral prépondérant est la kaolinite pour le kaolin KT2 étudié [33].

Pour l'autre argile le minéral prépondérant est le quartz et un peu moins de muscovite, ainsi que l'existence de feldspath et de kaolinite d'une faible concentration [33].

Les plans des pics les plus intenses sont présentés sur les même figures.

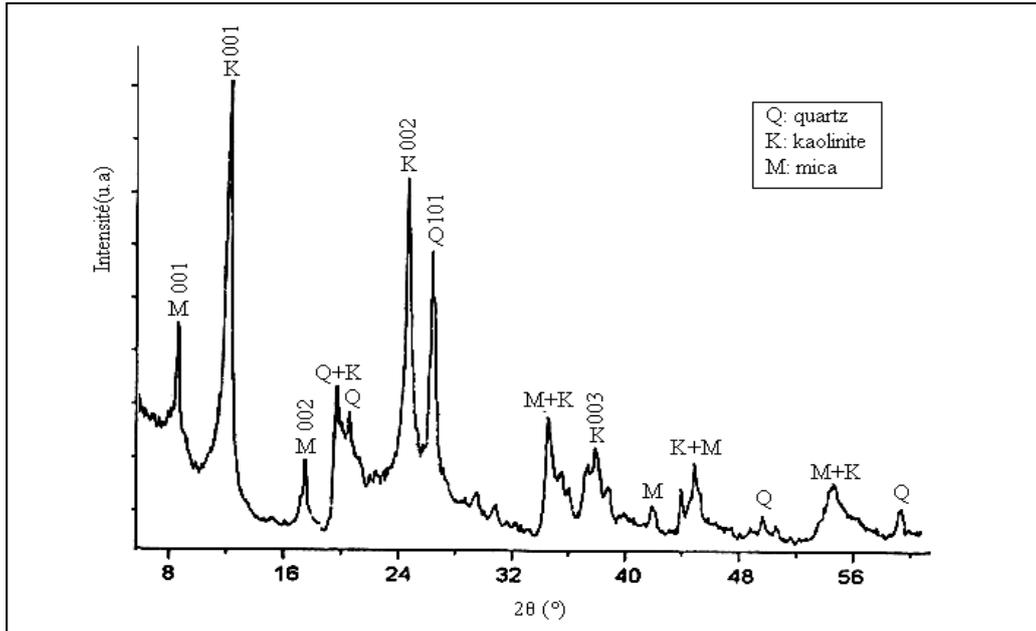


Fig. II-10 : Diffractogramme des RX : KT2 [33].

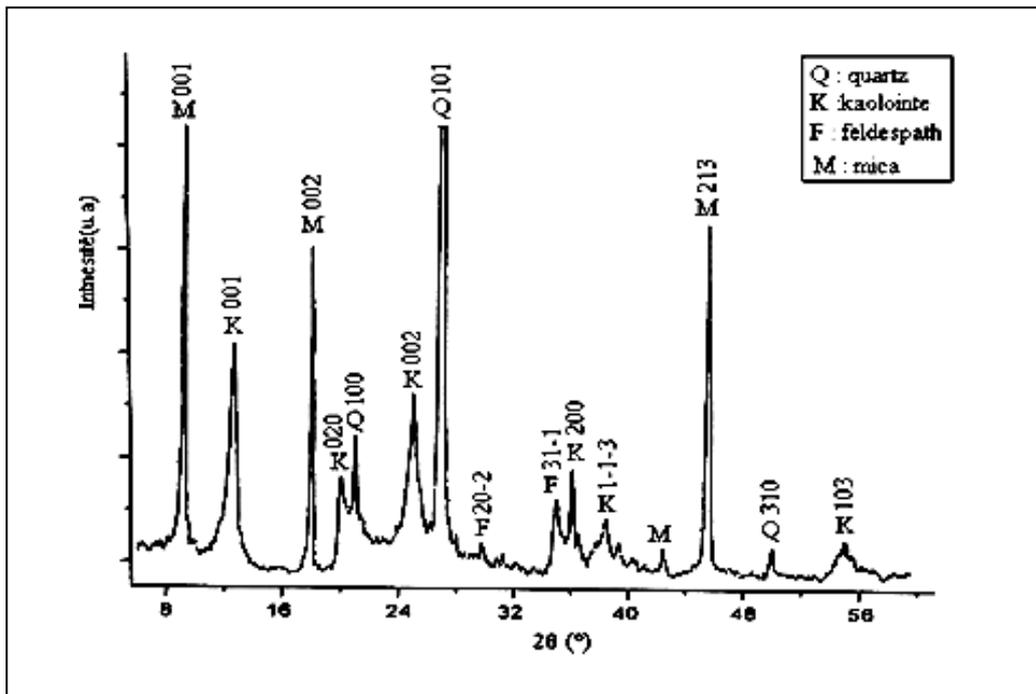


Fig. II-11 : Diffractogramme des RX : TV1 [33].

Les intensités relatives des raies les plus intenses des principales phases décelées sont reportées dans le tableau II-5.

Minéraux	kaolinite		Muscovite		quartz	
Plan	(001)	(002)	(001)	(002)	(100)	
$d_{hkl}$ (Å)	7.13	3.57	10.01	5.00	4.26	
$2\theta$ (°)	12.43	24.90	8.83	17.83	20.83	
$I_0$ (%)	KT2	100	50.53	71.23	32.19	48.20
	TVI	41.61	12	100	72	40.36

**Tableau II-5 : Intensité relative des raies principales de la kaolinite, de la muscovite, et du quartz observées sur les diffractogrammes des minéraux : KT2, TVI**

#### ❖ Cristallinité

La cristallinité de la kaolinite contenue dans le kaolin KT2 peut être évaluée à l'aide de l'indice de Hinckley, dont le principe de détermination est décrit dans le paragraphe précédant.

L'indice de Hinckley de kaolin KT2 obtenu d'après la relation analytique de HI est : 0.42 [33]. Ce résultat montre que la kaolinite contenue dans ce kaolin est insuffisamment cristallisée; en effet une kaolinite bien cristallisée aurait une indice HI >1. L'indice de Hinckley de TVI n'a pas pu être déterminés du fait de la présence de la raie (100) du quartz, très intense dans le domaine de  $2\theta$  à considérer et de la faible intensité des raies (110) et (111) de la kaolinite.

#### II-4-2- L'analyse thermique différentielle de kaolin KT2

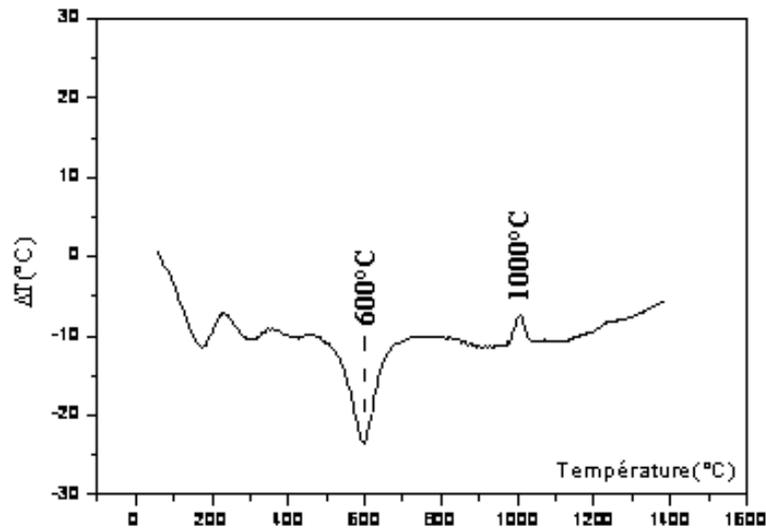
Dans un kaolin, une dérive endothermique, provoquée par le départ d'eau, peut être observée au-dessous de 200°C environ. Il s'agit d'eau absorbée à la surface externe des particules.

Le départ de cette eau présente en quantité variable selon le type et la nature des minéraux.

La kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques au cours d'un chauffage observables sur des courbes d'analyse thermique différentielle.

Dans le cas du kaolin de Tamazert constitué de kaolinite, de muscovite et de quartz, il s'agit simplement d'eau absorbée dont le départ ne modifie pas la structure des minéraux. Son élimination ne constituant donc pas une transformation thermique caractéristique du kaolin KT2.

La courbe représentative du comportement du kaolin KT2 pour une vitesse de chauffe 20°C/min, est présentée dans la figure II-12.



**Fig. II-12 : courbe ATD du kaolin KT2 traité à 20°C/min sous air [33].**

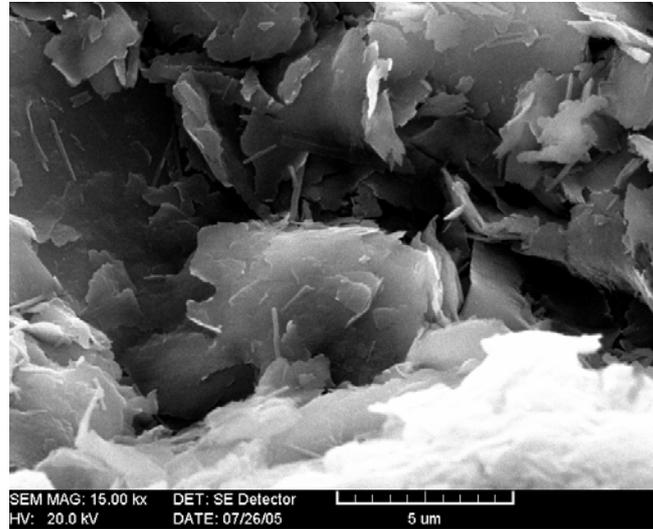
D'après la figure ci-dessus on constate les phénomènes suivants :

- Le pic dérivé endothermique, observé entre 100°C et 200°C, est provoqué par le départ d'eau absorbée.
- Le pic endothermique observé entre 490° C et 650°C est caractéristique de la déshydroxylation des minéraux argileux et la décomposition du métakaolin. Il s'agit du départ de l'eau de structure [34] [35].
- Le pic exothermique observé entre 950°C et 1025°C correspond à la réorganisation structurale des minéraux argileux, il est généralement attribué à la formation de mullite [13] [19] [36] [37] [38] [39] [40].

Les températures caractéristiques des pics observés sont indiquées sur la courbe de l'analyse thermique différentielle.

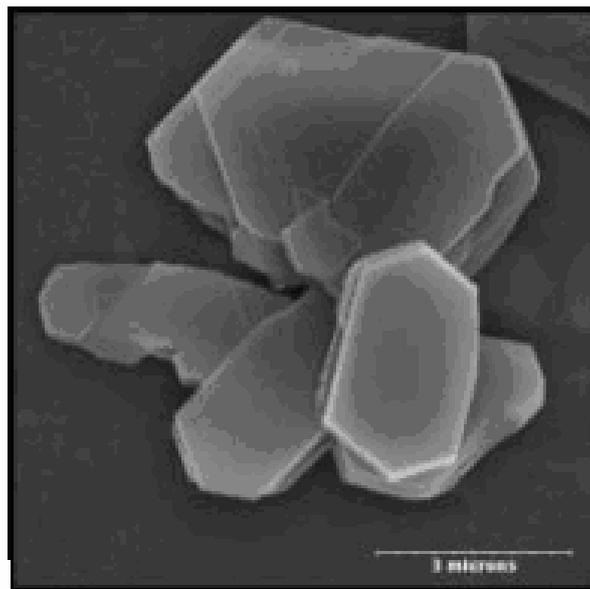
### II-4-3- Morphologie des plaquettes de kaolinite de kaolin KT2

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie et la taille des plaquettes de kaolinite présente au sein de kaolin KT2. L'image obtenue est représentée dans la figure II-13.



**Fig. II-13 : La morphologie d'une kaolinite contenu dans le kaolin KT2 cru [33].**

La figure II-13 montre des grains de la kaolinite contenus dans le kaolin KT2 relativement défectués d'une forme plane parfois circulaire souvent très irrégulière si l'on comparé avec une kaolinite bien cristallisée (figure II-14).



**Fig. II-14 : La morphologie d'une kaolinite bien cristallisée [41].**

## **II-5- Conclusion**

Le but de ce chapitre était de mieux connaître notre matière première crue notamment le kaolin de Tamazert KT et de ses dérivés (KT2, TVI). Afin d'exposer leurs caractéristiques, on décrit les différentes techniques de caractérisation de ces matières argileuses.

L'étude par diffraction des rayons X montre que les échantillons analysés sont constitués principalement de kaolinite avec un taux élevé dans le kaolin KT2 et de mica de type muscovite avec un taux similaires, ainsi que du quartz, en forte proportion pour TVI avec quelque trace de feldspath. Les principales impuretés dans ce type de kaolin sont les oxydes de fer d'après l'analyse chimique.

La faible valeur de l'indice de Hinckley observée pour le kaolin KT2 est caractéristique d'une kaolinite mal cristallisée, ce qui noté par l'observation au microscope électronique à balayage.

La kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques au cours d'un chauffage observables sur la courbe d'analyse thermique différentielle, caractérisé par des crochets exothermique et endothermique.

Ce type de kaolin et leurs dérivés, sont utilisés dans l'élaboration des matériaux céramiques locaux, mélangée avec d'autres kaolins notamment le kaolin de Djebel Debbagh. Les caractéristiques de ce dernier type de kaolin sont représentées dans le chapitre suivant.

**Chapitre III:**

***Caractérisation des matières  
premières locaux: kaolin de Djebel  
Debbagh (DD3P, DD3R)***

### **III-1- Introduction**

Dans ce chapitre on considère le kaolin de Djebel Debbagh. Cette matière première contient des minéraux argileux. La connaissance de la nature et de la cristallinité des phases est un préalable à l'interprétation du comportement de ces produits pendant un traitement thermique.

La transformation de ses constituants au cours de chauffage gouverne l'essentiel de l'évolution thermique des kaolins. Les caractéristiques de deux kaolins, DD3R (R pour riche) type 36% alumine et DD3P (P pour pauvre) type 22% alumine, vont être définies dans ce chapitre à partir des résultats obtenus en utilisant différentes techniques de caractérisation complémentaires.

### **III-2- Le kaolin de Djebel Debbagh**

Le kaolin DD de Djebel Debbagh est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie).

La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métalliques inférieures à 1% en poids et parfois des concentrations inférieures à 0,5% en poids (kaolin DD 1<sup>ère</sup> nuance) [7], ce type de kaolin a une apparence très blanche. Les tailles des grains sont inférieures à 2 $\mu$ m [7]. 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 [7]. La catégorie qui peut renfermer jusqu'à 5% d'impuretés, perd totalement l'aspect d'un kaolin elle est d'apparence noirâtre.

### **III-3- Caractérisation des kaolins DD3R et DD3P crus**

Les caractéristiques chimiques et cristallographiques des phases présentes dans les produits crus DD3P, DD3R et DD1 vont être définies, dans ce chapitre, à partir des résultats obtenus en utilisant différentes techniques de caractérisation sont : la diffraction des rayons X (DRX) l'analyse thermogravimétrie (A.T.G) et le microscope électronique à balayage (MEB).

#### **III-3-1- L'analyse par diffraction des rayons X**

Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX mais l'interprétation cristallographique des spectres est souvent très difficile dès qu'il ne s'agit pas d'une maille cristalline de

symétrie très simple et en pratique on compare les spectres avec ceux des espèces minérales connus bien cristallisés qui servent de référence.

L'analyse par DRX est effectuée sur des produits bruts (DD1, DD3R, DD3P) 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  $1^\circ$  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 (figure III-1, III-2 et III-3).

Pour l'indexation des spectres de diffraction des RX on utilise des méthodes conventionnelles de recherches des distances inter réticulaires des plans ( $d_{hkl}$ ) diffractants 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.

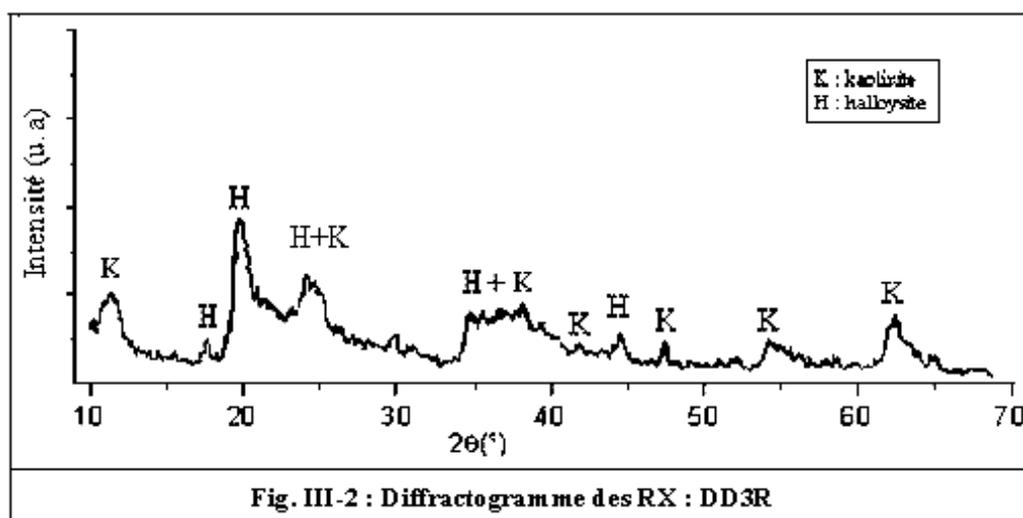
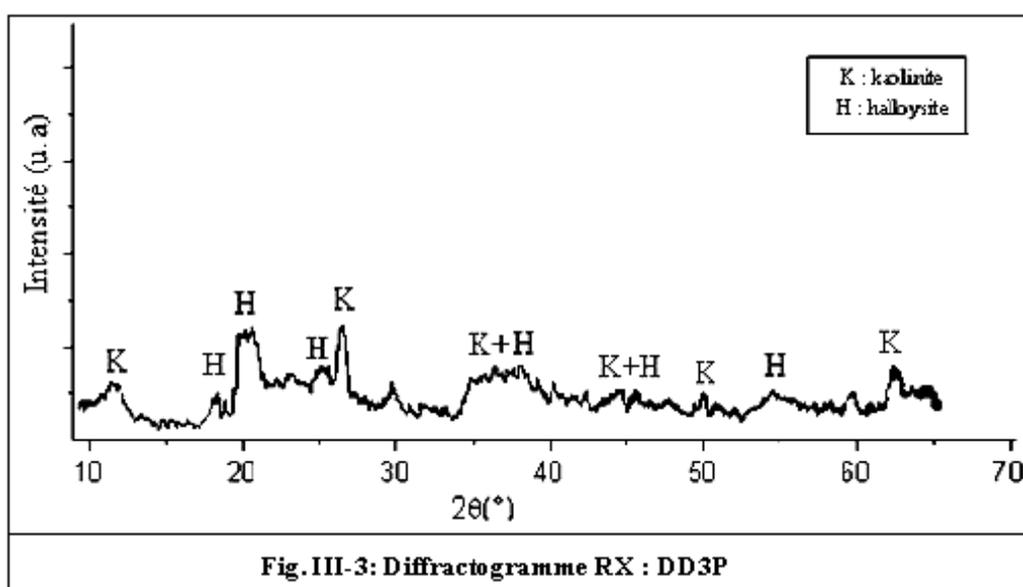
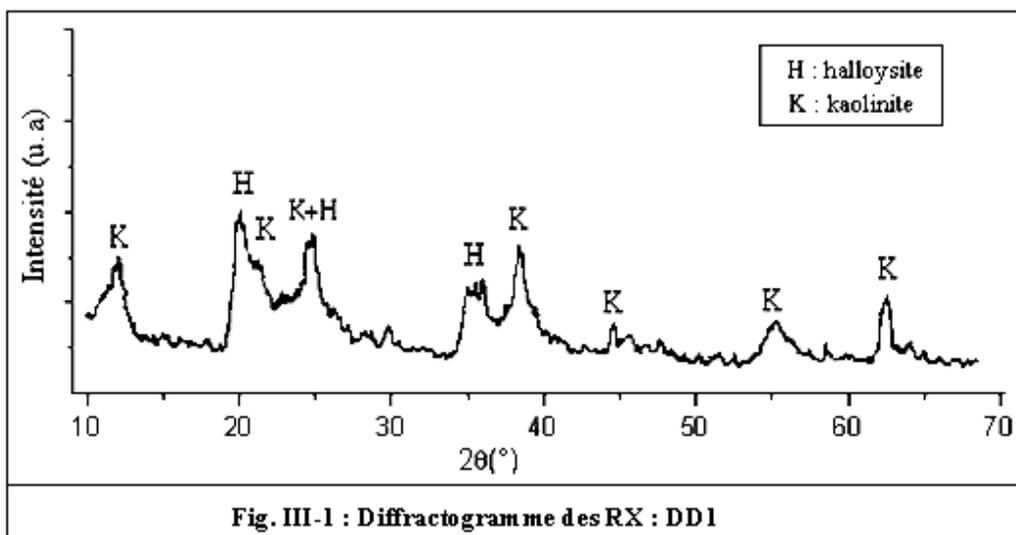
Le dépouillement des spectres de DRX est un peu difficile, car les kaolins bruts contiennent des phases minérales, des matières organiques et des impuretés.

Les trois spectres représentent les phases essentielles qui apparaissent dans les trois matières premières, ils sont composés de kaolinite et d'halloysite :

- kaolinite (fichier A.S.T.M 14-0164)
- halloysite (fichier A.S.T.M 13-0375)

Les tableaux (III-1, III-2 et III-3) représentent les positions des phases majeures qui apparaissent dans les trois matières premières et leurs intensités relatives.

Il y a des pics de faibles intensités qui ne sont pas identifiés, ainsi que le pic situé à  $2\theta = 30$  ( $^\circ 2\theta$ ) pour les trois types de kaolins.



Les raies	2θ (°).	d <sub>hkl</sub> (Å)	plans	phases	I/I <sub>0</sub> (%)
1	12.00	7.38	(001)	K	67
2	20.00	4.44	(110)	H	100
3	20.20	4.40	(-110)	K	91
4	21.00	4.23	(-1-11)	K	65
5	25.00	3.56	(002)	H+K	81
6	30.00	2.98	-	-	21
7	35.00	2.56	(200)	H	51
8	35.40	2.54	(122)	H	53
9	36.00	2.49	(200)	K	53
10	38.4	2.34	(1-31)	K	77
11	39.30	2.29	(131)	K	37
12	44.40	2.04	(-222)	K	26
13	54.10	1.69	(114)	H	19
14	54.80	1.67	(301)	H	35
15	55.00	1.67	(-240)	K	28
16	56.00	1.64	(-312)	K	19
17	62.4	1.49	(-3-31)	K	47

**Tableau III- 1 : Dépouillement du diffractogramme de RX de DD1**  
(K = kaolinite, H = halloysite)

Les raies	2θ (°).	d <sub>hkl</sub> (Å)	plans	phases	I/I <sub>0</sub> (%)
1	11.80	7.50	(001)	K	49
2	17.80	4.98	(001)	H	22
3	20.00	4.44	(110)	H	100
4	21.00	4.23	(-1-11)	K	33
5	25.00	3.56	(002)	H+K	31
6	26.60	3.35	(111)	K	22
7	30.00	2.98	-	-	44
8	34.90	2.57	(200)	H	36
9	35.50	2.53	(122)	H	31
10	36.00	2.49	(200)	K	36
11	37.60	2.39	(013)	H	36
12	38.20	2.36	(1-31)	K	42
13	39.40	2.29	(131)	K	38
14	40.40	2.23	(040)	K	18
15	42.00	2.15	(0-41)	K	13
16	44.40	2.04	(-222)	K	20
17	45.20	2.01	(123)	H	7
18	47.80	1.90	(-1-33)	K	18
19	52.20	1.75	(2-22)	K	4
20	54.00	1.70	(114)	H	18
21	54.60	1.68	(301)	H	16
22	55.00	1.67	(-240)	K	13
23	56.00	1.64	(-312)	K	7
24	62.40	1.49	(-3-31)	K	38

**Tableau III- 2 : Dépouillement du diffractogramme de RX de DD3R**  
(K = kaolinite, H = halloysite)

Les raies	2θ (°).	d <sub>hkl</sub> (Å)	plans	phases	I/I <sub>0</sub> (%)
1	12.00	7.38	(001)	K	48
2	18.40	4.82	(001)	H	32
3	19.80	4.48	(020)	K	94
4	20.00	4.42	(110)	H	90
5	20.20	4.40	(-110)	K	97
6	20.90	4.25	(-1-11)	K	100
7	25.10	3.55	(002)	K	58
8	26.60	3.35	(111)	K	97
9	30.00	2.98	-	-	35
10	35.00	2.56	(200)	H	42
11	35.50	2.53	(122)	H	45
12	36.00	2.50	(200)	K	45
13	37.60	2.39	(013)	H	52
14	38.40	2.34	(1-31)	K	58
15	39.30	2.29	(131)	K	42
16	40.20	2.24	(040)	K	35
17	42.50	2.13	(0-23)	K	29
18	44.40	2.04	(-222)	K	45
19	45.60	1.98	(123)	H	26
20	48.00	1.89	(-1-33)	K	19
23	50.20	1.82	(-223)	K	26
24	51.00	1.79	(004)	K	16
25	52.20	1.75	(2-22)	K	13
26	54.80	1.68	(301)	H	32
27	60.00	1.54	(1-14)	K	23
28	62.40	1.49	(-3-31)	K	48

**Tableau III- 3 : Dépouillement du diffractogramme de RX de DD3P**  
(K = kaolinite, H = halloysite)

### III-3-2- L'analyse thermogravimétrie (A.T.G)

#### III-3-2-1- Mise en œuvre

On travaille sur des échantillons (DD1, DD3P, DD3R) qui ont une forme cylindrique. Les pertes de masse des différents kaolins ont été mesurées sous air, entre 200°C et 1200°C, avec une balance électronique.

La cuisson a lieu dans un four électrique portant la marque GALLENHAMP muni d'un thermocouple platine – platine radium. Sa température varie entre 20°C et 1500°C avec une précision de 10°C.

En premier lieu nous mesurons le poids initial de l'échantillon par la balance, et puis elle subit un séchage jusqu'à 110°C pendant un temps suffisant de quelques heures, pour réduire l'eau de gâchage.

La vitesse de chauffe n'est pas constante, mais en augmente la température d'une manière graduelle (un pas de 50 °C pour les basses températures et un pas de 100°C à partir de 800°C) avec un maintien de 10 min à chaque température de chauffe.

#### III-3-2-2- Résultats

Les résultats obtenus pour les trois kaolins étudiés sont portés sur la figure III-4.

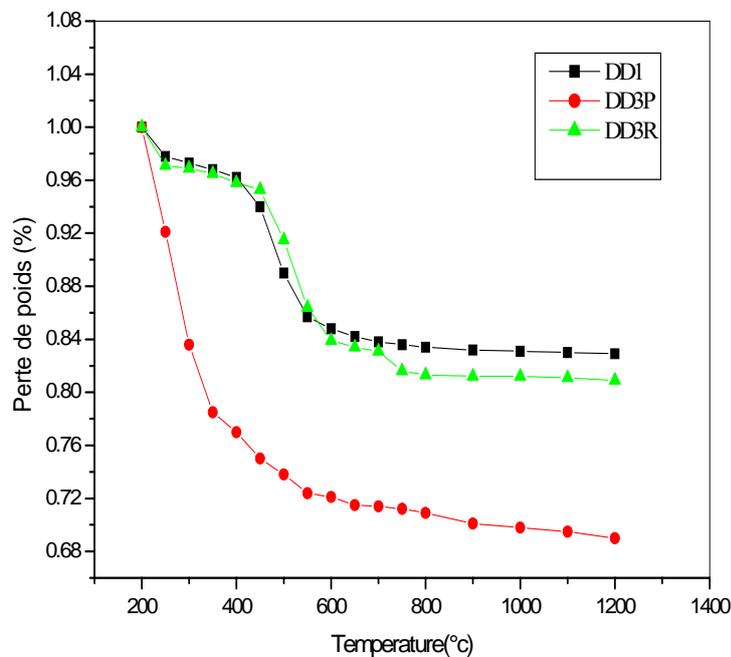


Fig. III-4 : Analyse thermogravimétrie des kaolins (DD1, DD3P, DD3R).

Entre 200 et 700°C on observe une perte de masse qui devient plus vite à partir de 400°C, pour les deux kaolins DD1 et DD3R, liée au départ d'eau de structure située entre les feuillets de la halloysite et de kaolinite.

Il est établi que la perte de masse dans cet intervalle de température correspondant à la déshydroxylation, proportionnelle à la quantité de kaolinite réagissante [42]. Donc la perte de masse de kaolin DD1 correspond à une teneur massique en kaolinite-halloysite de 99%. Pour le kaolin DD3R la présence de produits organique brûlé pendant la cuisson ne permet pas d'évaluer correctement la masse d'eau dégagée.

Pour le kaolin DD3P on observe une perte de masse très rapide à partir de 200°C, et la masse continue a diminué jusqu'à 1200°C ce qui signifie la présence d'une quantité très élevée des produits organiques dans ce kaolin.

Ces matières organiques distillés ou oxydés à basse température, peuvent aussi disparaître par traitements à l'eau oxygénée à 6 vol [27].

### **III-3-2-3- Traitement de DD3P par l'eau oxygénée (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10%)**

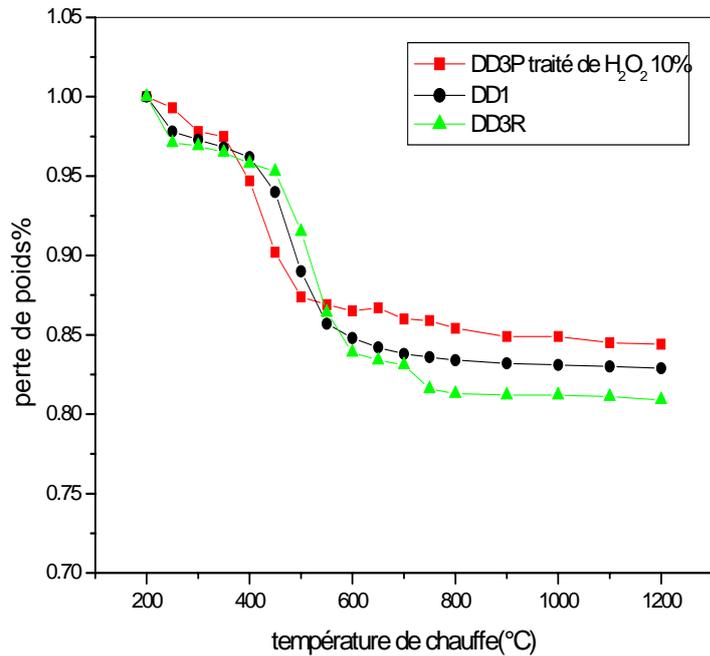
On pèse une quantité de DD3P brut avec une balance de précision de 0,1g et on couvre cette masse jusqu'à 100 mm de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10%, on obtient alors une solution qu'on agite pendant 1 heure à température ambiante.

Après séchage à 110°C pendant 24 heures nous récupérons la poudre de couleur brune de masse inférieure à la masse initiale.

Les résultats de l'analyse de DD3P traité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% par l'ATG avec comparaison aux autres échantillons sont représenté sur la figure III-5.

La valeur déterminée de l'eau dégagé pour le kaolin DD3P traité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% chauffé à 200°C, qui est lié à la déshydroxylation entre 200 et 700°C correspondent à un échantillon contenant environ 98% en masse de kaolinite-halloysite.

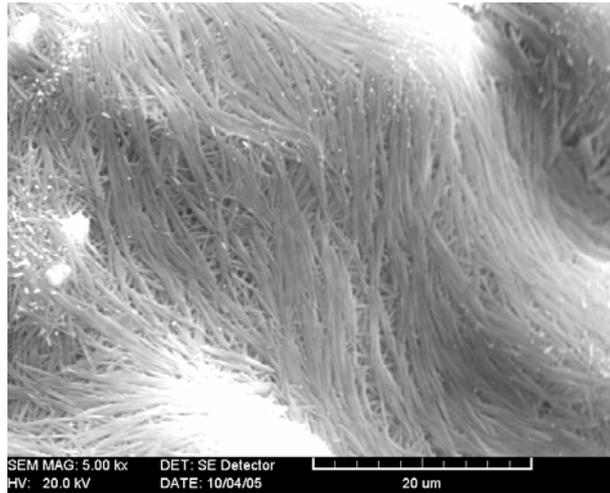
La figure III-5 représente que les courbes des trois échantillons sont similaires, c'est-à-dire que le traitement de kaolin DD3P par H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10% élimine une grande partie des produits organiques contenus dans ce kaolin.



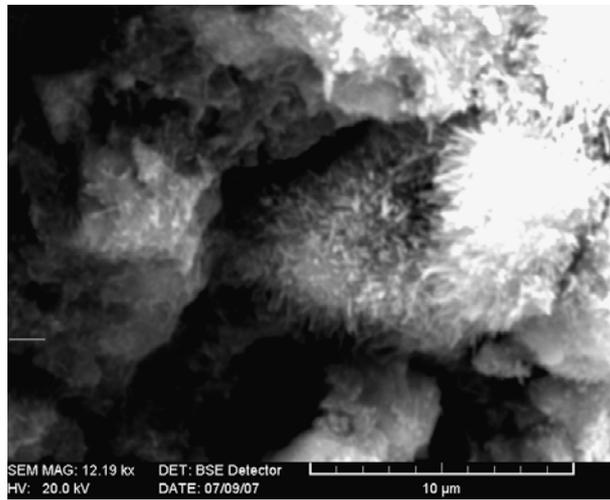
**Fig. III-5 : Analyse thermogravimétrie des kaolins (DD1, DD3R, DD3P traité de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10%).**

### III-3-3- Morphologie des kaolins DD3R et DD3P

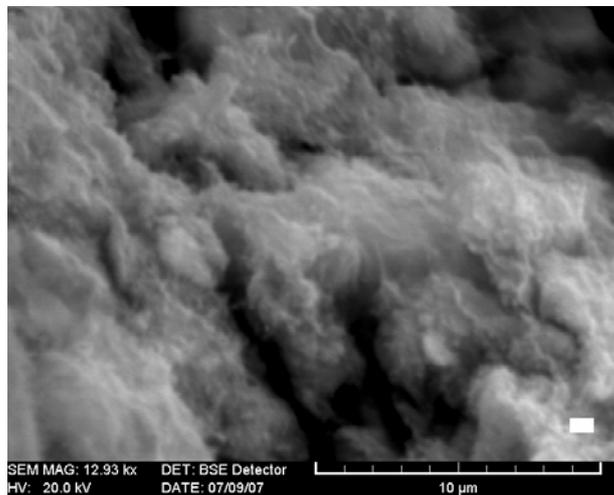
Les observations par le microscope électronique à balayage, faits sur les deux kaolins DD3R, DD3P, et la comparaison avec la morphologie de kaolin DD1, montrent une structure sous forme tubulaire (figure III-6, III-7 et III-8), en constate également un enchevêtrement dans toutes les directions des aiguilles de la halloysite avec une tendance à la coalescence dans la direction d'écoulement des fibres de l'halloysite.



**Fig. III-6: Kaolin DD1 cru [7].**



**Fig. III-7: Kaolin DD3P cru.**



**Fig. III-8: Kaolin DD3R cru.**

### **III-4- Caractérisation des kaolins DD3R et DD3P cuits**

#### **III-4-1- Préparation des échantillons et méthodes expérimentales**

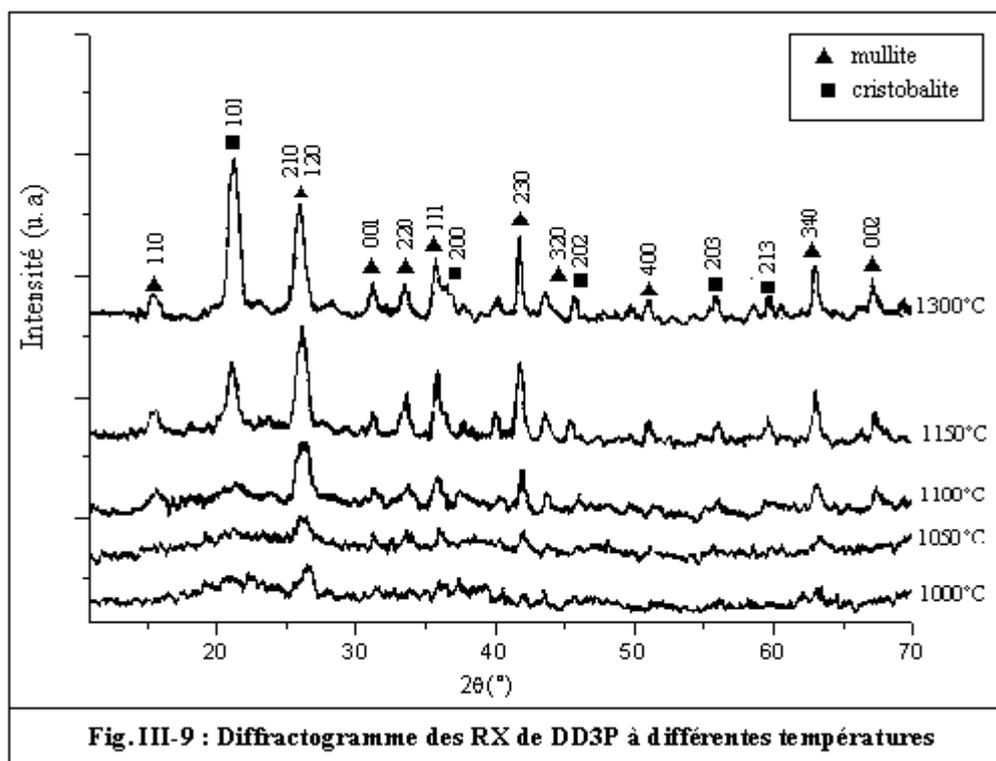
Les échantillons DD3R et DD3P, sous forme de poudre, subissent des cuissons rapides à des températures de 1000°C, 1050°C, 1100°C, 1150°C, 1300°C, sans maintien, suivi d'un trempe à l'air. Les traitements des deux kaolins DD3R et DD3P ont été réalisés dans un four tubulaire sous air.

Les diffractogrammes des RX des deux échantillons étudiés pour la température de chauffe 1000°C (figures III-9 et III-10) révèlent un début d'apparition des pics de mullite en particulier le doublet non séparé 210-120 à 1000°C pour DD3P et à 1100°C pour DD3R, large et de faible intensité, avec l'augmentation de la température l'intensité de ces pics devient plus élevée, avec des sommets plus fins.

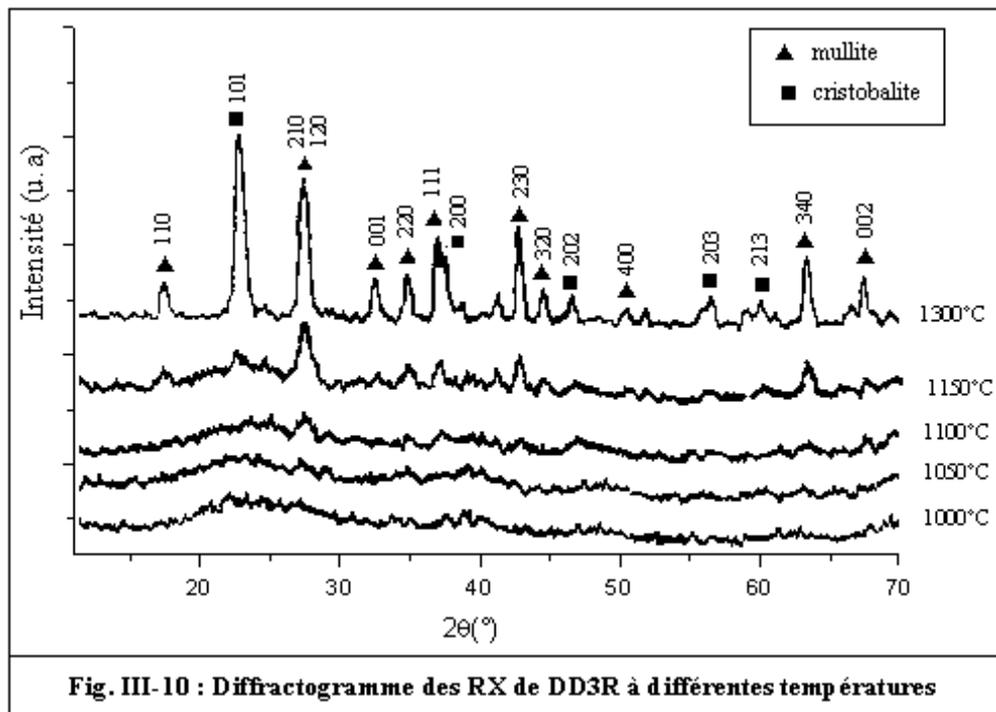
L'apparition des pics de diffraction de la cristobalite dépend aussi de la température de cuisson du kaolin (figures III-9 et III-10). Pour les températures 1000°C, 1050°C et 1100°C aucune raie de diffraction de la cristobalite n'est résolue pour les deux kaolins. On observe une excroissance (bosse dans le fond continu centré vers  $2\theta \approx 22^\circ$ ) qui apparaît mieux dans le kaolin DD3R, suggère la présence des nanocristeaux de cristobalite [7], leurs élargissement diminué avec l'augmentation de la température jusqu'à 1150°C où on observe un pic étroit au centre indiquant l'augmentation des tailles des grains de cristobalite [7]. Ce pic devient plus intense à la température de cuisson 1300°C.

Ils apparaissent aussi d'autres pics de la cristobalite à 1300°C mais de faibles intensités ainsi que d'autres pics en chevauchement avec des raies de la mullite.

Dans les spectres des RX il apparaît une anisotropie remarquable de développement de la cristobalite [7], le développement selon la direction 101 est beaucoup plus intense. Cela indique que la direction 101 est une direction privilégiée de développement des cristaux de cristobalite.



**Fig. III-9 : Diffractogramme des RX de DD3P à différentes températures**



**Fig. III-10 : Diffractogramme des RX de DD3R à différentes températures**

### **III-4-2- Détermination des dimensions des grains à partir des profils des raies de diffraction DRX**

#### **III-4-2-1- Diffraction des cristaux imparfaits**

La diffraction résulte de la périodicité du réseau. Chaque modification de cette périodicité conduit à une dispersion qui se traduit par un élargissement des raies sur le diagramme de diffraction des rayons X. Warren [43] a décrit les relations existant entre cet élargissement et les différents types d'imperfections. Il a ainsi montré que l'analyse de la largeur de plusieurs raies permet, dans certains cas, d'accéder à des informations relatives à ces imperfections, par exemple la taille des grains ou le taux de microdéformations.

##### *❖ Effet de taille*

L'effet de taille traduit une discontinuité du réseau cristallin, l'élargissement des raies peut être engendré par la présence de domaines de cristallites ou de grains. L'analyse du profil d'une raie de diffraction des rayons X permet de déterminer la taille moyenne des cristallites selon la direction perpendiculaire à la famille de plan considérée. L'étude de l'ensemble des pics permet de détecter des anisotropies de forme.

##### *❖ Effet de microdéformations*

L'effet de microdéformations résulte de l'existence de distorsions non uniformes du réseau cristallin. Ces déformations correspondent à une variation locale de position des atomes par rapport à la position idéale. Elles peuvent provenir de l'existence de contraintes résiduelles, d'une fluctuation de composition chimique ou de la présence de dislocations ou de défauts ponctuels. Les microdéformations provoquent simplement un élargissement des raies.

#### **III-4-2-2- Méthodologie d'analyse de l'élargissement des raies**

Une raie de diffraction X est une fonction de l'intensité des impulsions en fonction de l'angle de diffraction  $I(2\theta)$ . La fonction primitive récoltée sur le spectre de diffraction X, appelée aussi fonction observée, n'est pas rigoureusement représentative de la phase cristalline qui a diffracté les rayons X selon les différents angles  $2\theta$ , liés aux distances interréticulaires des plans de cristal par la relation de Bragg. Il faut corriger cette fonction observée par la fonction instrumentale causées par les différentes aberrations de l'instrument (qui élargissent et déforme le pic de diffraction).

Les méthodes de correction des aberrations instrumentales et de séparation des effets de taille et de microdéformation font appel à des hypothèses basées sur la mesure de la largeur des raies. Pour cela nous considérons des matériaux standards exempts de défauts ou de contraintes et dont les tailles des grains sont suffisamment grandes pour ne provoquer aucun

élargissement du pic de diffraction. Les phases standards choisis sont le feldspath orthose polycristallin, la mullite, le quartz naturel, n'ayant subit aucune cuisson.

Les largeurs intégrales  $\beta_g(^{\circ}2\theta)$  des pics obtenus au différents angles, caractérisent alors les largeurs intégrales instrumentales. Ces largeurs sont relativement constantes.

Les caractéristiques de chaque pic sont :

- $2\theta_{\max}$ : valeur de  $2\theta$  observé.
- a et b : valeurs des  $2\theta$  minimal et maximal
- $\beta_g$  : largeur intégrale instrumentale ( $\approx 0.20 (^{\circ}2\theta)$ )
- $\beta_h$  : largeur intégrale observé.
- $2\omega$  : LTMH (largeur totale à mi-hauteur)
- $\Phi$  : facteur de forme =  $2\omega / \beta_h$
- $\beta_f$  : largeur vraie =  $(\beta_h^2 - \beta_g^2) / \beta_h$  [44]

Pour séparer les effets de taille de ceux liés aux microdéformations, il est nécessaire de connaître la largeur propre aux raies de diffraction d'au moins deux familles de plans perpendiculaires à une même direction cristallographique. En effet, Williamson et Hall [45] ont montré que pour une direction cristallographique donnée, la largeur  $\beta$ , des raies propres à l'échantillon, est liée aux taux de microdéformations,  $\varepsilon$ , et à la taille, L, des grains dans la direction considérée par la relation :

$$\beta_f \cos \theta / \lambda = 1/L + 2\varepsilon \sin \theta / \lambda \quad [44]$$

Avec :  $\theta$  : angle de Bragg,

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau incident,

L : taille des grains dans la direction considérée.

Le tracé de  $(\beta_f \cos \theta / \lambda)$  en fonction de  $(\sin \theta / \lambda)$  permet, de séparer les effets de taille et de microdéformations : la taille des grains correspond alors à l'inverse de l'ordonnée à l'origine et le taux de microdéformations à la pente de la droite.

### **III-4-3- Développement de la mullite à partir des deux types de kaolins DD3R et DD3P**

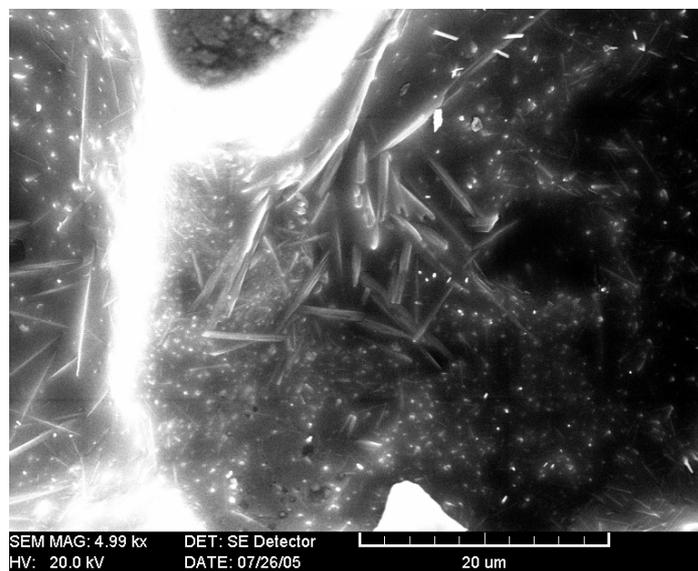
Les propriétés mécaniques de nombreux produits issus de la cuisson de matières premières minérales, sont très dépendantes de la quantité et de la microstructure de la mullite présente. Nous avons étudié l'influence de la température sur la mullitisation d'un produit riche en kaolinite comme les deux kaolins : DD3R et DD3P.

Afin de présenter l'influence de la température sur le développement de la mullite formé dans les deux précédents kaolins, on résume leur caractéristique dans quelques lignes.

La mullite apparaît lors de la cuisson du kaolin entre 930°C et 1000°C [27], il s'agit d'un composé au caractère réfractaire marqué utilisé dans la fabrication de nombreux produits industriels : les produits réfractaires et céramiques. L'existence des formes métastables, rend très difficile la détermination précise de la structure des mullites formés.

D'après la plupart des auteurs la structure de mullite est orthorhombique, d'une densité varie entre 3.11 et 3.26 [27] et de composition  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  [46] [47] [48].

la figure III-11, montre un exemple de la morphologie des grains de mullite formés dans le kaolin KT2 cuit à 1350/18h, [33], la morphologie de la mullite est allongés d'une taille considérables.



**Fig. III-11: la morphologie des grains de mullite formés dans KT2 Fritté à 1350/18h [33].**

#### **III-4-3-1- Détermination des dimensions des grains de mullite à partir des profils des raies de DRX de kaolin DD3R**

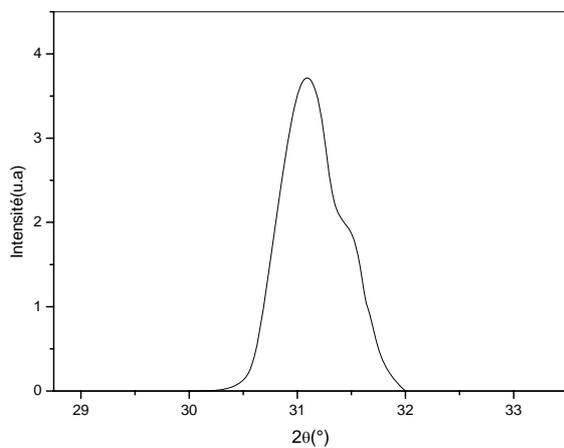
Le développement de la mullite entre 1000 et 1150°C doit résulter de la cristallisation de nouveaux germes ou de la croissance de ceux existants dès 1000°C dans la phase amorphe dérivée du métakaolin.

Nous étudions les profils des pics de diffraction des RX qui correspondent à la cristallisation de la mullite, lorsque le kaolin subi le traitement thermique avec une

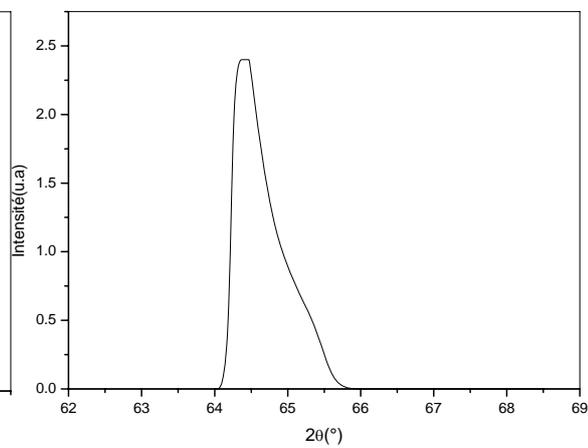
température de cuisson de 1150°C, puisque la quasi-totalité de la mullite est formée à cette température, et à la température de cuisson 1300°C.

❖ **Analyse des profils des raies de mullite pour DD3R traité à 1150°C**

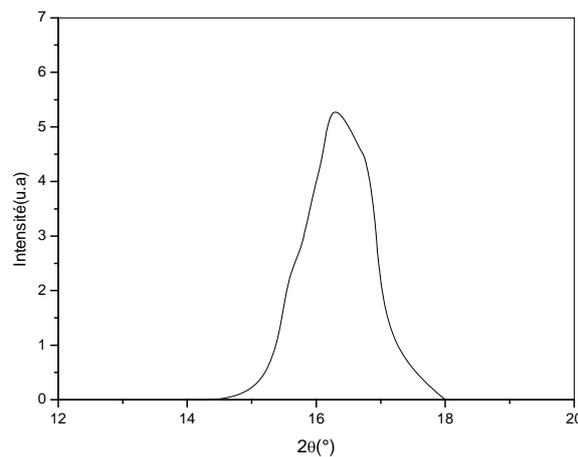
Pour cette étude nous considérons les raies de la mullite qui ne chevauchent pas avec les raies de la cristobalite. Les figures (III-12, III-13, III-14, III-15, III-16, III-17, III-18 ) montre les pics de mullite formé dans le kaolin DD3R traités jusqu'à 1150°C pour les directions (hh0) et (001).



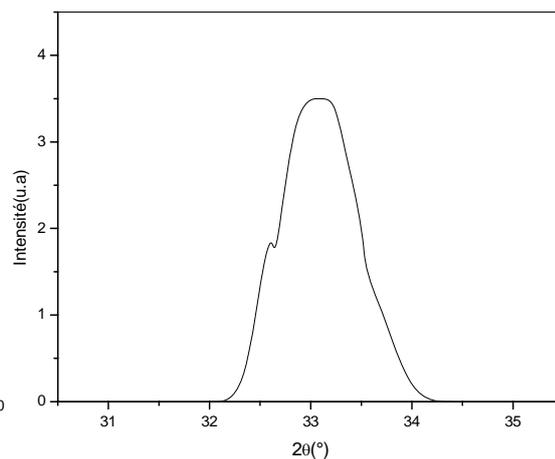
**Fig. III-12: pic 001**



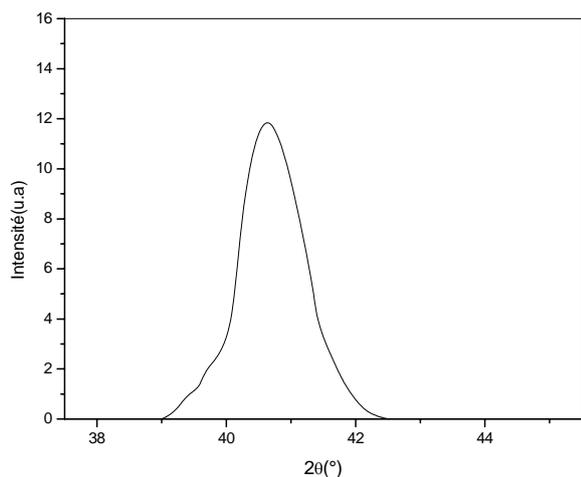
**Fig. III-13: pic 002**



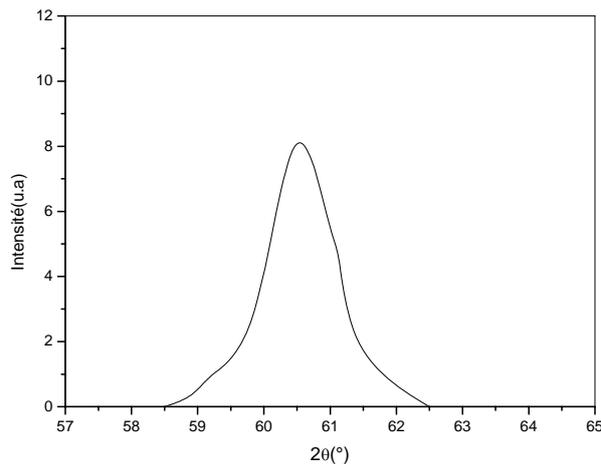
**Fig. III-14: pic 110**



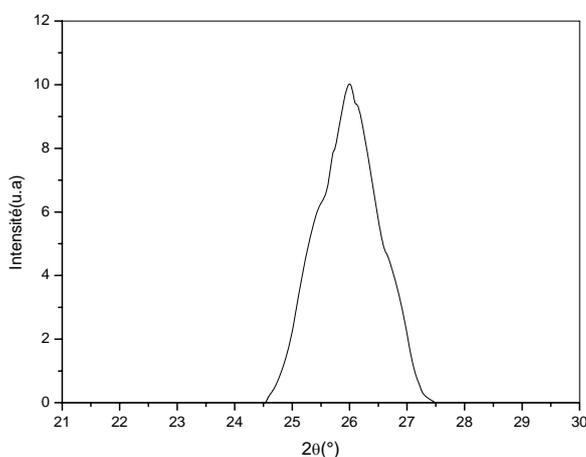
**Fig. III-15: pic 220**



**Fig. III-16: pic 230**



**Fig. III-17: pic 340**



**Fig. III-18: pic 120-210**

Le tableau III-1 représente les paramètres des profils des raies de la mullite formés dans le kaolin DD3R traité à 1150°C, ainsi que les tailles apparentes des grains selon Scherrer.

$$L = K \lambda / (\beta_f \cos\theta) \quad [44]$$

K : constante égale à 0,91[25].

Les pics de mullite contenus dans le kaolin DD3R à 1150°C sont plus larges indique que les tailles des grains sont petits, ce qui justifier par le calcul des tailles des grains selon la relation de Scherrer (Tableau III-1). Nous constatons également la présence des anomalies dans les formes des pics, ces anomalies peuvent être la conséquence de la convolution de deux pics.

Les raies	$2\theta_{\max}$ ( $^{\circ}2\theta$ )	a ( $^{\circ}2\theta$ )	b ( $^{\circ}2\theta$ )	$I_i$	Hm	$2\omega$ ( $^{\circ}2\theta$ )	$\beta_h$ ( $^{\circ}2\theta$ )	$\beta_f$ ( $^{\circ}2\theta$ )	$\Phi$	L ( $\text{\AA}$ )
001	31.03	30.00	32.00	2.63	4.00	0.50	0.66	0.60	0.76	291
110	16.23	14.00	18.00	6.69	5.50	1.13	1.22	1.19	0.92	142
120-210	26.00	24.54	27.50	13.26	10.80	1.15	0.62	0.56	0.93	288
230	40.63	39.00	42.50	15.48	14.00	1.02	1.10	1.06	0.93	163
340	60.50	58.50	62.50	11.05	10.00	1.03	1.12	1.08	0.92	180

**Tableau III-1: paramètres des profils de raies de la mullite pour DD3R traité à 1150°C.**

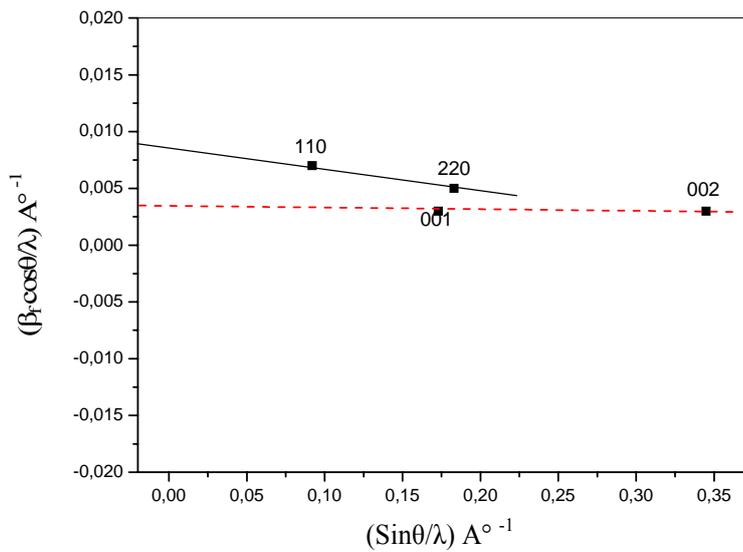
❖ **Diagramme de Williamson et Hall de la mullite pour DD3R à 1150°C**

Le tracé de ce diagramme permet de séparer les effets de taille et de microdéformations. Pour cette étude on considère les directions cristallographiques correspond aux pics harmoniques. Les valeurs de  $(\beta_f \cos \theta / \lambda)$  en fonction de  $(\sin \theta / \lambda)$ , sont données dans le tableau III-2, ces point sont représentés sur la figure III-19.

On prend  $\beta_g$  (largeur intégrale instrumentale) : 0.20 ( $^{\circ}2\theta$ ) pour tous les pics.

Les Raies	$2\theta_{\max} (^{\circ}2\theta)$	$\beta_f \cos \theta / \lambda (\text{\AA}^{-1})$	$\sin \theta / \lambda (\text{\AA}^{-1})$
110	16.23	0.007	0.092
001	31.03	0.003	0.173
220	32.84	0.005	0.183
002	64.25	0.003	0.345

**Tableau III-2 :  $(\beta_f \cos \theta / \lambda)$  en fonction de  $(\sin \theta / \lambda)$  des pics harmoniques de mullite pour DD3R traité à 1150°C.**



**Fig. III-19 : Diagramme de Williamson et Hall pour les pics de la mullite contenue dans le kaolin DD3R traité à 1150°C**

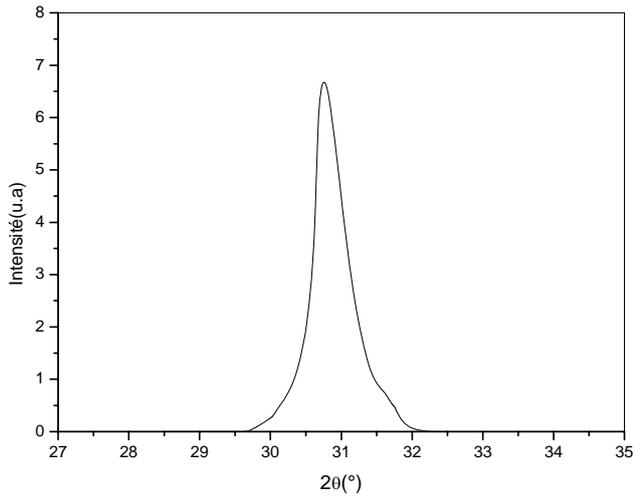
D'après le diagramme de Williamson et Hall pour la mullite formé dans le kaolin DD3R après un traitement à 1150°C, on constate que les points représentatifs des pics 110 et 220 sont alignés sur une droite qui présente une pente négative ce qui physiquement n'a pas de sens, donc on peut dire que les contraintes sont nulles selon ce diagramme [7].

Egalement, les points représentatifs des pics 001 et 002 sont alignés sur une droite qui est presque horizontale, ceci suggère que les contraintes sont nulles.

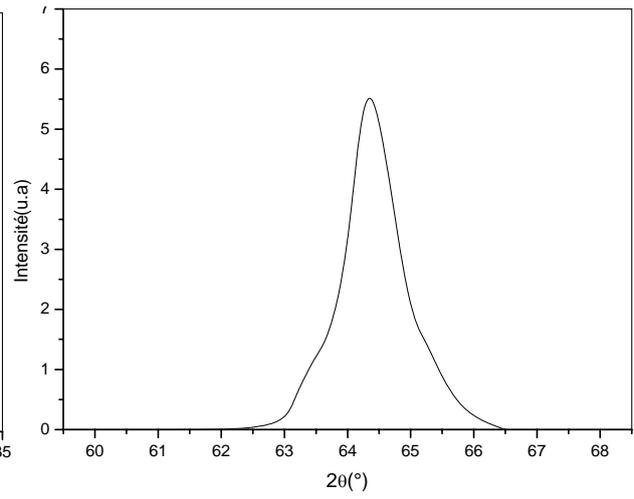
On peut dire donc, que l'élargissement des raies de diffraction est essentiellement dû à un effet de taille.

#### ❖ Analyse des profils des raies de mullite pour DD3R traité à 1300°C

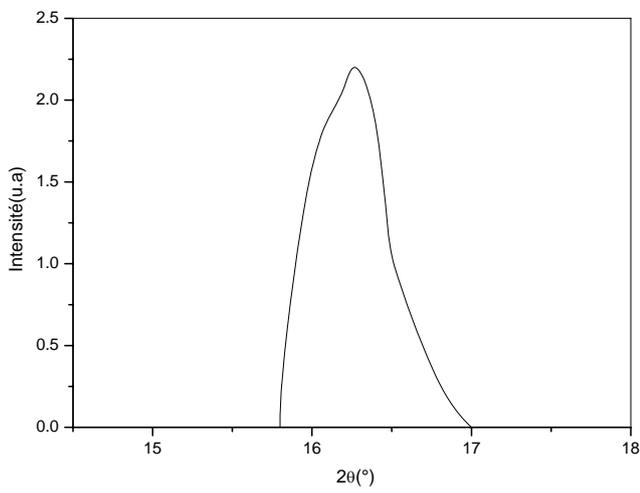
Les figures (III-20, III-21, III-22, III-23, III-24, III-25, III-26 ) montre les pics de mullite formé dans le kaolin DD3R traités à 1300°C, ne chevauchent pas avec les raies de la cristobalite.



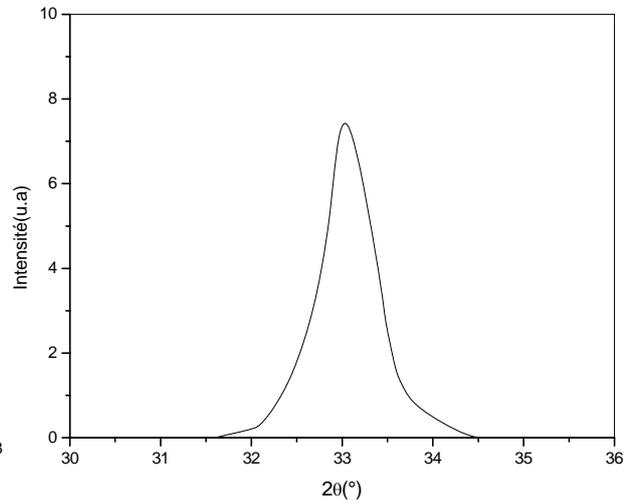
**Fig. III-20: pic 001**



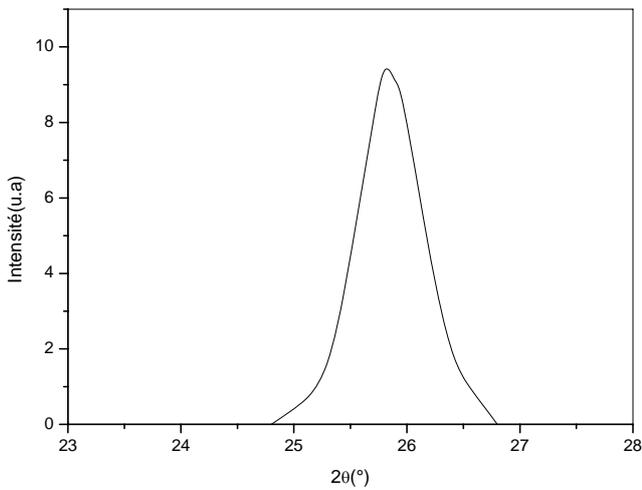
**Fig. III-21: pic 002**



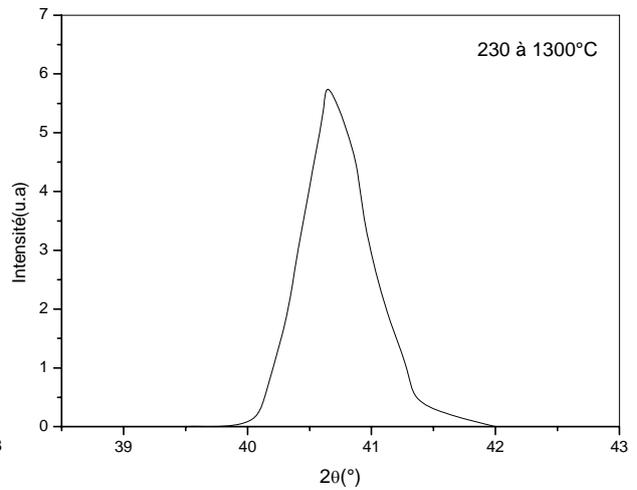
**Fig. III-22: pic 110**



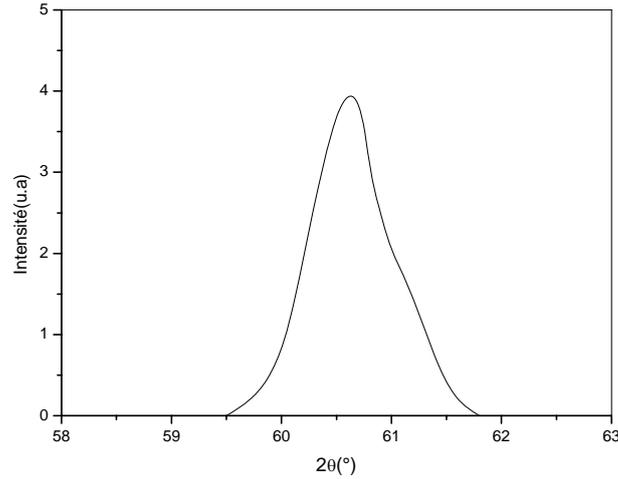
**Fig. III-23: pic 220**



**Fig. III-24: pic 120-210**



**Fig. III-25: pic 230**



**Fig. III-26: pic 340**

Le tableau III-3 représente les paramètres des profils des raies de la mullite formés dans le kaolin DD3R traité à 1300°C, ainsi que les tailles apparentes des grains selon Scherrer.

Les raies	$2\theta_{\max}$ (°2θ)	a (°2θ)	b (°2θ)	$I_i$	Hm	$2\omega$ (°2θ)	$\beta_h$ (°2θ)	$\beta_f$ (°2θ)	$\Phi$	L (Å)
001	30.80	28.50	32.50	4.29	7.20	0.44	0.60	0.53	0.74	291
110	16.25	15.80	17.00	1.37	2.30	0.48	0.60	0.53	0.80	283
120-210	25.80	24.80	26.80	6.93	9.80	0.50	0.36	0.25	0.70	720
230	40.64	39.50	42.00	3.87	6.00	0.50	0.65	0.59	0.78	300
340	60.50	59.50	61.80	3.59	4.00	0.86	0.90	0.86	0.93	217

**Tableau III-3 : paramètres des profils de raies de la mullite pour DD3R traité à 1300°C.**

D'après les résultats obtenus, nous pouvons faire des remarques pour les différents pics de diffraction obtenus après le traitement thermique à 1300°C par rapport aux pics obtenus après un traitement thermique à 1150°C.

Pour les pics obtenus à la température de cuisson de 1300°C, on observe que les pics sont plus fins qui indique que les grains grossissent, aussi que la largeur à la base du pic a légèrement augmenté cela peut être du à l'apparition de grains dont les tailles sont plus petites Ceci peut s'expliquer par la cristallisation secondaire de la mullite [49,50].

❖ **Diagramme de Williamson et Hall de la mullite pour DD3R à 1300°C**

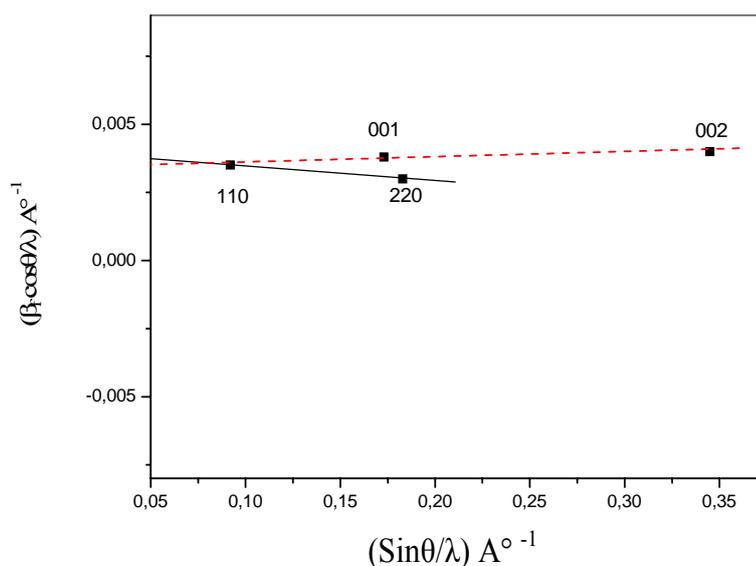
Pour cette étude on considère les directions cristallographiques correspond aux pics harmoniques. Les valeurs de  $(\beta_f \cos \theta / \lambda)$  en fonction de  $(\sin \theta / \lambda)$ , sont données dans le tableau III-4, ces point sont représentés sur la figure III-27.

On prend  $\beta_g$  (largeur intégrale instrumentale) : 0.20 ( $^{\circ}2\theta$ ) pour tous les pics.

Les Raies	$2\theta_{\max}(^{\circ}2\theta)$	$\beta_f \cos \theta / \lambda (\text{\AA}^{-1})$	$\sin \theta / \lambda (\text{\AA}^{-1})$
110	16.25	0.003	0.092
001	30.80	0.004	0.172
220	33.03	0.003	0.184
002	64.32	0.004	0.345

**Tableau III-4 :  $(\beta_f \cos \theta / \lambda)$  en fonction de  $(\sin \theta / \lambda)$  des pics de mullite pour DD3R traité à 1300°C.**

La figure III-27 représente les valeurs de  $(\beta_f \cos \theta / \lambda)$  en fonction de  $(\sin \theta / \lambda)$  pour le kaolin DD3R traité à 1300°C (diagramme de Williamson et Hall).



**Fig. III-27 : Diagramme de Williamson et Hall pour les pics de la mullite contenue dans le kaolin DD3R traité à 1300°C.**

Le diagramme obtenu pour la mullite contenu dans le kaolin DD3R traité à 1300°C, représente les droites horizontales qui contiennent les points représentatifs des pics 110, 220 et 001 et 002. L'élargissement des raies de diffraction est donc essentiellement dû à un effet de taille.

### III-4-3-2- Détermination des dimensions des grains de mullite à partir des profils des raies de DRX de kaolin DD3P

Nous étudions les profils des pics de diffraction des RX qui correspondent à la cristallisation de la mullite, lorsque le kaolin DD3P subit le traitement thermique avec une température de cuisson de 1150°C et à la température de cuisson 1300°C.

#### ❖ Analyse des profils des raies de mullite pour DD3P traité à 1150°C

Nous considérons les raies de la mullite qui ne chevauchent pas avec les raies de la cristobalite. Les figures (III-28, III-29, III-30, III-31, III-32, III-33, III-34) montrent les pics de mullite formés dans le kaolin DD3P traités jusqu'à 1150°C.

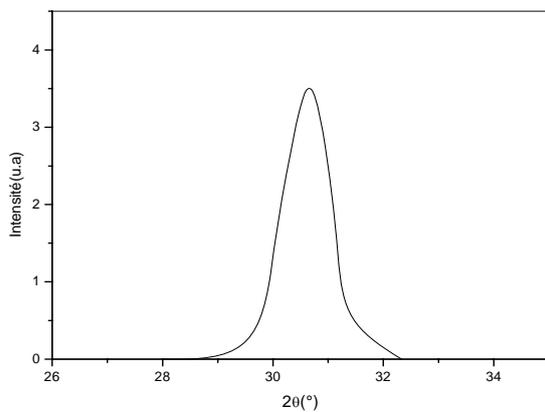


Fig. III-28: pic 001

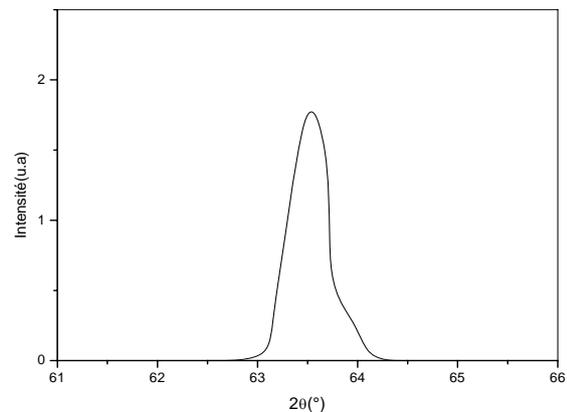


Fig. III-29: pic 002

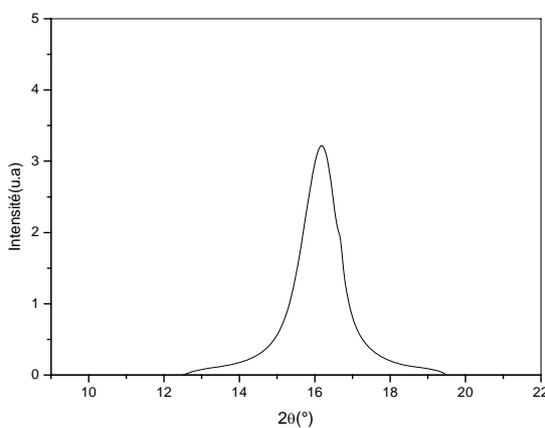


Fig. III-30: pic 110

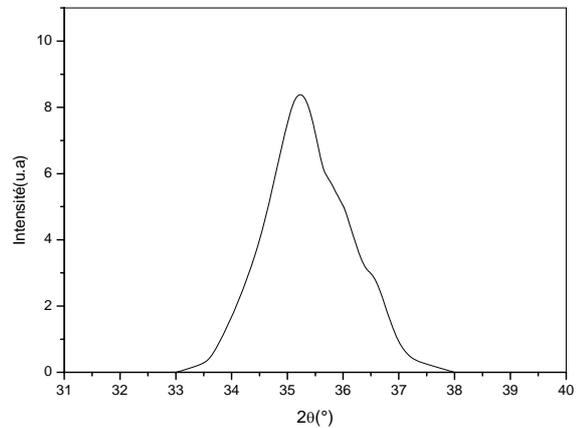
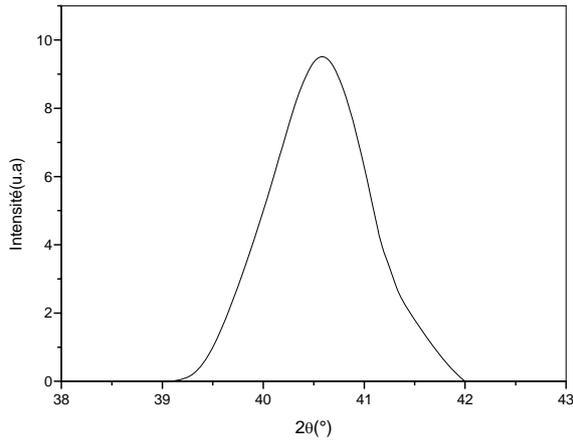
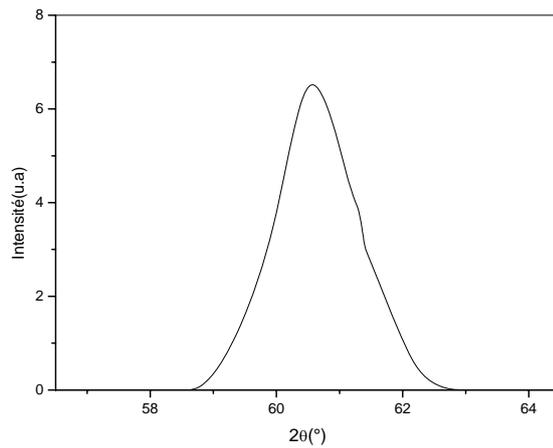


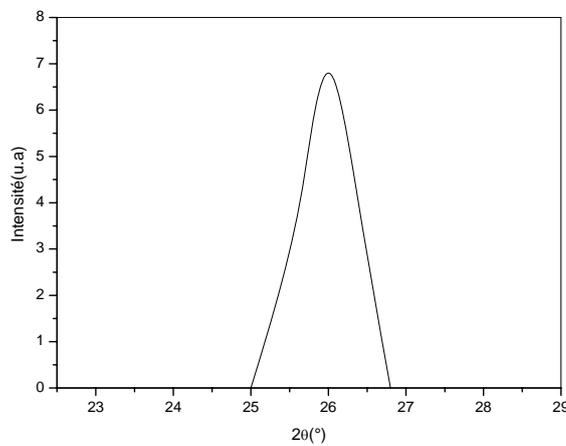
Fig. III-31: pic 220



**Fig. III-32: pic 230**



**Fig. III-33: pic 340**



**Fig. III-34: pic 120-210**

Le tableau III-5 représente les paramètres des profils des raies de la mullite formés dans le kaolin DD3P traité à 1150°C, et les tailles apparentes des grains selon Scherrer.

Les raies	$2\theta_{\max}$ (°2θ)	a (°2θ)	b (°2θ)	$I_i$	Hm	$2\omega$ (°2θ)	$\beta_h$ (°2θ)	$\beta_r$ (°2θ)	$\Phi$	L (Å)
001	30.72	28.00	32.33	3.79	4.00	0.80	0.95	0.91	0.84	182
110	16.20	12.50	19.50	4.43	4.00	1.00	1.11	1.07	0.90	157
120-210	26.00	25.00	26.80	6.30	7.20	0.65	0.88	0.35	0.74	480
230	40.60	39.00	42.00	11.95	11.50	0.97	1.04	1.00	0.93	166
340	60.50	58.50	63.00	10.66	8.00	1.20	1.33	1.30	0.90	162

**Tableau III-5: paramètres des profils de raies de la mullite pour DD3P traité à 1150°C.**

Les grains de mullite contenus dans le kaolin DD3P à 1150°C, ont des tailles petites. Nous constatons également la présence des anomalies dans les formes des pics.

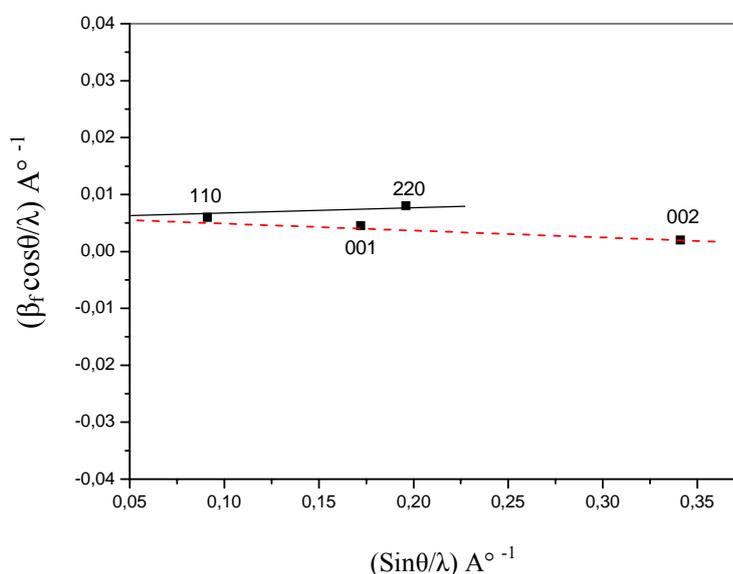
❖ **Diagramme de Williamson et Hall de la mullite pour DD3P à 1150°C**

Le digramme de Williamson et Hall obtenus pour les différent directions cristallographiques de la mullite pour DD3P traité jusqu'à 1150°C est représenté sur la figure III-35. Les valeurs de  $(\beta_f \cos \theta / \lambda)$  en fonction de  $(\sin \theta / \lambda)$ , sont données dans le tableau III-6.

On prend  $\beta_g$  (largeur intégrale instrumentale) : 0.20 ( $^{\circ}2\theta$ ) pour tous les pics.

Les Raies	$2\theta_{\max} (^{\circ})$	$(\beta_f \cos \theta / \lambda) \text{ \AA}^{-1}$	$(\sin \theta / \lambda) \text{ \AA}^{-1}$
110	16.20	0.006	0.091
001	30.72	0.005	0.172
220	35.20	0.008	0.196
002	63.50	0.002	0.341

**Tableau III-6 :  $(\beta_f \cos \theta / \lambda)$  en fonction de  $(\sin \theta / \lambda)$  des pics harmoniques de mullite pour DD3P traité à 1150°C.**

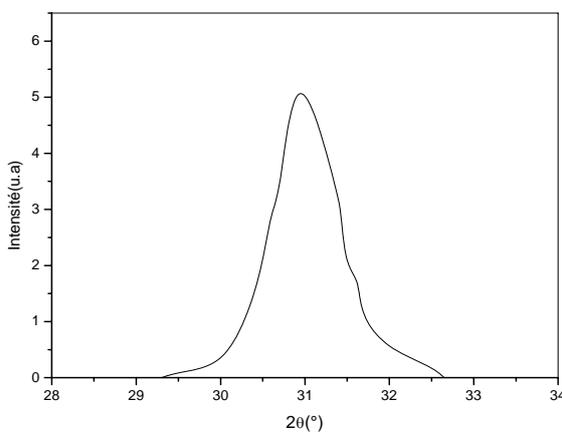


**Fig. III-35 : Diagramme de Williamson et Hall pour les pics de la mullite contenue dans le kaolin DD3P traité à 1150°C.**

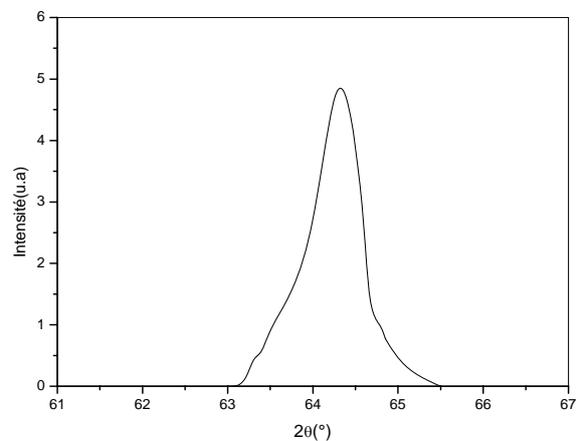
D'après le diagramme ci-dessus nous remarquons que les points représentatifs des pics 110 et 220 alignés sur une droite qui présente une pente très faibles ( $<1.5\%$ ) [25]. Alors que les points représentatifs des pics 001 et 002 sont alignés sur une droite horizontale, ceci suggère que les contraintes sont nulles.

#### ❖ Analyse des profils des raies de mullite pour DD3P traité à 1300°C

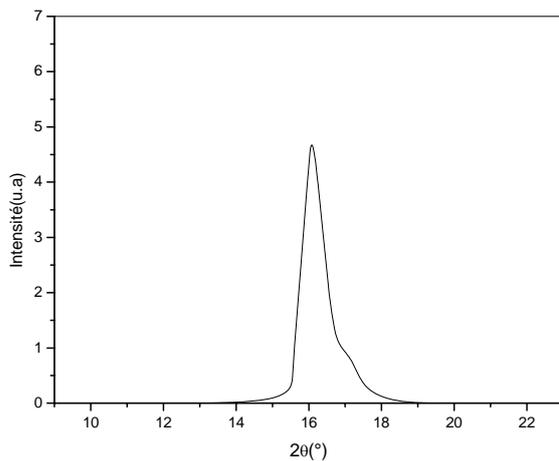
Les figures (III-36, III-37, III-38, III-39, III-40, III-41, III-42 ) montre les pics de mullite formé dans le kaolin DD3P traités à 1300°C, et qui ne chevauchent pas avec les raies de la cristobalite.



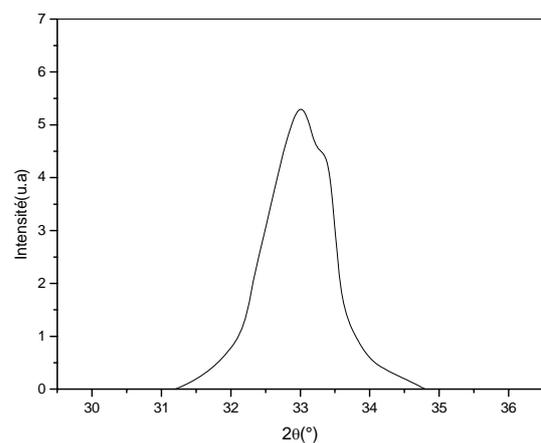
**Fig. 36: pic 001**



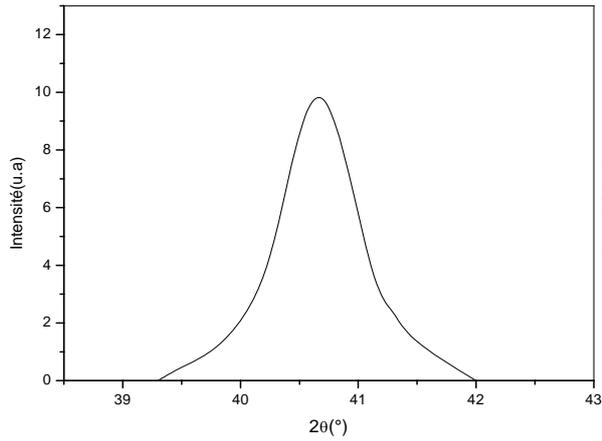
**Fig. 37: pic 002**



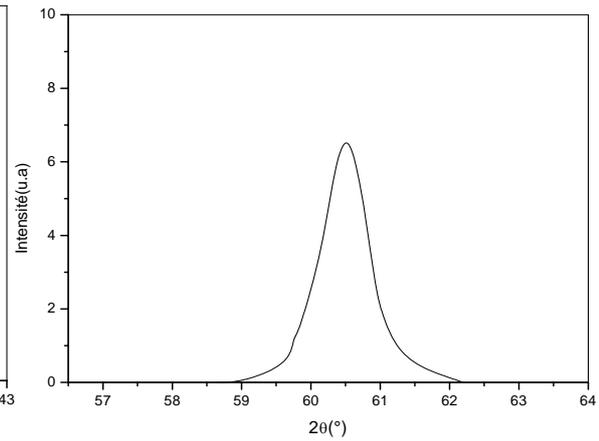
**Fig. 38: pic 110**



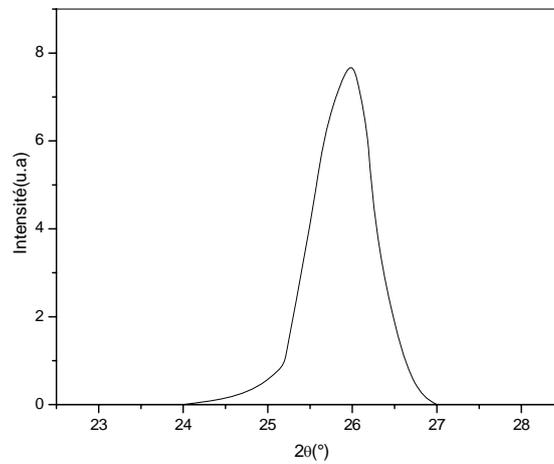
**Fig. 39: pic 220**



**Fig. 40: pic 230**



**Fig. 41: pic 340**



**Fig. 42: pic 120-210**

Le tableau III-7 représente les paramètres des profils des raies de la mullite formés dans le kaolin DD3P traité à 1300°C, et les tailles apparentes des grains selon Scherrer.

les raies	$2\theta_{\max}$ (°2θ)	a (°2θ)	b (°2θ)	$I_i$	Hm	$2\omega$ (°2θ)	$\beta_h$ (°2θ)	$\beta_f$ (°2θ)	$\Phi$	L (Å)
001	30.90	29.30	32.65	5.35	6.00	0.82	0.89	0.85	0.92	208
110	16.13	12.00	20.10	4.04	5.00	0.60	0.81	0.76	0.74	202
120-210	26.00	24.00	27.00	6.88	8.00	0.75	0.86	0.34	0.87	480
230	40.70	39.30	42.00	9.22	12.00	0.72	0.77	0.72	0.93	249
340	60.52	58.65	62.20	6.25	8.00	0.70	0.78	0.73	0.90	271

**Tableau III-7: paramètres des profils de raies de la mullite pour DD3P traité à 1300°C.**

Pour les pics obtenus à la température de cuisson de 1300°C, on observe que les pics sont un peu plus fins et que la largeur à la base du pic a légèrement augmenté cela est représentatif des grains dont les tailles sont plus petites. Ce phénomène est observé pour le kaolin DD3R.

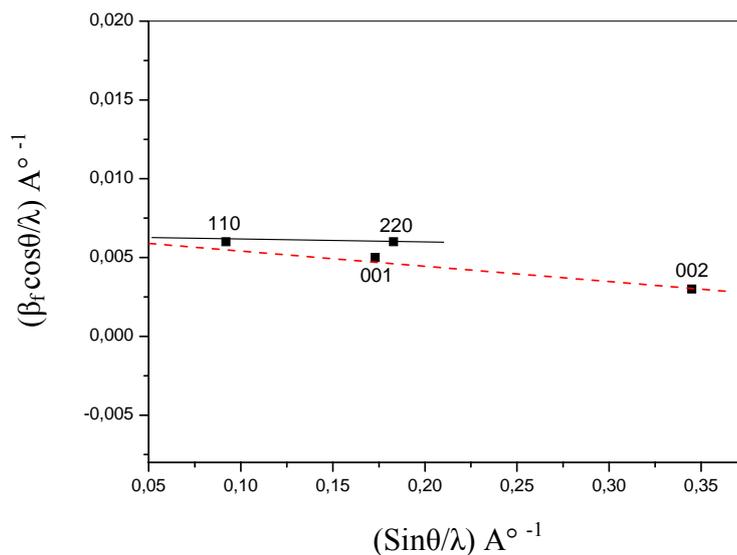
❖ **Diagramme de Williamson et Hall de la mullite pour DD3P traité à 1300°C**

Le diagramme de Williamson et Hall obtenus pour les différentes directions cristallographiques de la mullite pour DD3P traité jusqu'à 1300°C est représenté sur la figure III-43. Les valeurs de  $(\beta_f \cos \theta / \lambda)$  en fonction de  $(\sin \theta / \lambda)$ , sont données dans le tableau III-8.

On prend  $\beta_g$  (largeur intégrale instrumentale) : 0.20 ( $^{\circ}2\theta$ ) pour tous les pics.

Les Raies	$2\theta_{\max}(^{\circ})$	$(\beta_f \cos \theta / \lambda) \text{ \AA}^{-1}$	$(\sin \theta / \lambda) \text{ \AA}^{-1}$
110	16.13	0.006	0.092
001	30.90	0.005	0.173
220	35.20	0.006	0.183
002	63.50	0.003	0.345

**Tableau III-8 :  $(\beta_f \cos \theta / \lambda)$  en fonction de  $(\sin \theta / \lambda)$  des pics harmoniques de mullite pour DD3P traité à 1300°C.**



**Fig. III-43 : Diagramme de Williamson et Hall pour les pics de la mullite contenue dans le kaolin DD3P traité à 1300°C.**

Le diagramme obtenu pour le kaolin DD3P traité à 1300°C, représente la droite qui contient les points représentatifs des pics 001 et 002 dont la pente est négative, alors que les points représentatif des pics 110 et 220 sont alignés sur une droite horizontale. Cela indique que l'élargissement des raies de diffraction est donc essentiellement dû à un effet de taille.

### **III-5- Conclusion**

L'apport des différentes techniques complémentaires utilisées pour la caractérisation des deux matières premières DD3R et DD3P crus a permis de démontrer qu'elles sont constituées de la kaolinite et la halloysite. Cette dernière est d'une structure tubulaire avec un enchevêtrement dans toutes les directions avec une tendance à la coalescence dans la direction d'écoulement.

Lors de la cuisson des deux kaolins DD3R et DD3P, la cristallisation de la mullite au sein de métakaolin, semble effectivement précédée la cristallisation de la cristobalite d'après les diffractogrammes de DRX obtenus où la direction 101 est la direction privilégié de développement de la cristobalite.

L'intensité des pics de mullite est sensible à l'augmentation de température de cuisson, plus la température est élevé plus les sommets des pics apparaissent fins.

La taille et la morphologie des cristaux formés à 1150°C ont été suivies par diffraction des rayons X les tailles apparentes des grains de mullite selon Scherrer, sont sensibles à l'élévation de température. Les diagrammes de Williamson et Hall obtenus à 1150°C et 1300°C montre que l'élargissement des raies de diffraction est donc essentiellement dû à un effet de taille.

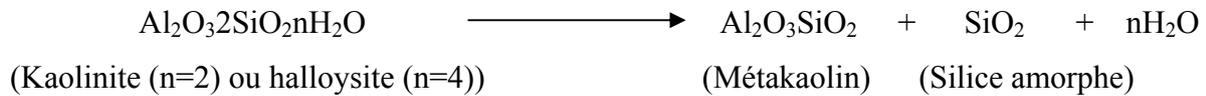
Les caractéristiques des deux kaolins DD3R et DD3P sont bien définies dans ce chapitre, il reste à étudier les caractéristiques d'un matériau élaboré à base de ces kaolins. Il sera décrit dans le chapitre IV.

**Chapitre IV :**

***Elaboration et caractérisation des  
matériaux***

## IV-1- Introduction

La cuisson des matériaux céramiques du système silice-alumine (contenant des argiles ou des kaolins) dissocie la kaolinite à partir de 700°C:



A partir de 900°C le métakaolin se dissocie en donnant en particulier de la silice amorphe instable, qui réagira aux températures supérieures, selon trois réactions: une partie avec l'alumine  $\gamma$  pour donner la mullite  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , une autre partie cristallise dans la forme cristobalite  $\beta$ . Cette cristobalite  $\beta$  à haute température (structure cubique) se transforme en la variété  $\alpha$  à basse température (structure quadratique) entre 170°C et 240°C [45].

Dans les matériaux céramiques de système silice-alumine, ayant une concentration de cristobalite élevée, la transformation  $\beta \rightarrow \alpha$  se manifeste par une variation positive de  $\Delta L/L$  très caractéristique des courbes d'expansions thermique (fig. II-8, chap. II) [47].

Cette partie de nos travaux a été consacrée à l'étude du comportement thermique et de l'évolution structurale de mélanges de kaolin DD3P et DD3R et de KT2 plus le TV1 en restant proche des quantités utilisées dans l'industrie céramique.

Après un bref rappel des procédures expérimentales, les résultats obtenus seront présentés et discutés.

## IV-2- Le frittage des céramiques

### IV-2-1- Considérations générales

Le cycle d'élaboration d'un produit céramique peut être schématisé de la façon suivante:

*Poudre*  $\longrightarrow$  *mise en forme et pressage*  $\longrightarrow$  *traitement thermique (frittage)*

Au cours de la cuisson la pièce se consolide en gardant sa forme; sa porosité peut diminuer jusqu'à s'annuler éventuellement [51]. Afin de conserver ses propriétés mécaniques l'ensemble de la pièce ne peut atteindre son point de fusion durant le traitement thermique.

Le frittage peut donc se définir comme la consolidation sous l'action de la chaleur d'un milieu dispersé sans fusion totale de celui-ci. Cette consolidation est souvent accompagnée d'une augmentation de la densité qui se traduit par un retrait volumique.

Généralement, on distingue trois types de frittage [52] :

- *En phase solide* : tous les constituants restent à l'état solide au cours du frittage. La densification passe par un changement de la forme des grains. Le transport de matière se produit principalement par diffusion en phase solide et aux joints de grains.

- *En phase liquide* : formation d'un liquide visqueux qui remplit plus ou moins complètement les espaces poreux du compact initial. La densification se produit principalement par mise en solution et précipitation du solide, permettant un transport rapide de matière.
- *Réactif* : deux ou plusieurs constituants entrent en réaction pendant le frittage. La densification se fait par précipitation du nouveau composé.

Dans les deux premiers cas la composition chimique du produit, après frittage, est semblable dans son volume, à celle de la poudre initiale. Le traitement thermique ne servant qu'à la consolidation, alors que dans le dernier cas le traitement thermique a un double but: synthèse d'un nouveau composé chimique par réaction solide-solide et densification de ce nouveau composé [29].

La force motrice pour le frittage est la réduction d'énergie libre de surface du système, d'une part, en remplaçant les interfaces solide-gaz par des joints de grains (densification), d'autre part, en réduisant le rapport surface/volume des joints de grains (grossissement des grains). C'est pourquoi la densification s'accompagne souvent d'un grossissement des grains.

Au niveau local, les forces motrices pour le transport de matière sont les énergies dues aux gradients de concentration des défauts ponctuels (exemple : lacunes) et les différences de pression dues aux différences de courbure dans la microstructure [53].

#### **IV-2-2- Le frittage des matériaux hétérogènes**

Les kaolins constituent une des composantes des mélanges utilisés pour préparer de nombreuses céramiques silicatées. Ils sont composés des matières premières minérales ; ce sont des matériaux hétérogènes du point de vue composition chimique, la répartition des phases cristallines ainsi que la distribution de taille des grains et des pores.

Pendant le cycle de cuisson, ils sont impliqués dans des réactions connues [54] et dans le développement de nouvelles phases telles que le métakaolin et de la mullite. Ils conduisent aussi, à plus haute température, à la formation d'une phase liquide susceptible de se recristalliser en mullite secondaire. Leur évolution au cours du traitement thermique est déterminante pour la répartition de la porosité des différents retraits et de la recristallisation.

De manière générale, on connaît mal les mécanismes du frittage de ces poudres, il est possible de proposer certains mécanismes susceptibles d'intervenir lors du frittage des matériaux hétérogènes.

#### ❖ influence des inclusions

La cinétique des joints de grains dépend des mécanismes par lesquels ceux-ci sont freinés. Leur déplacement peut être ralenti par la présence d'inclusions (figure IV-1). Des impuretés (atomes ou particules) peuvent introduire des contraintes mécaniques locales lorsqu'elles sont dispersées dans un réseau hôte [55].

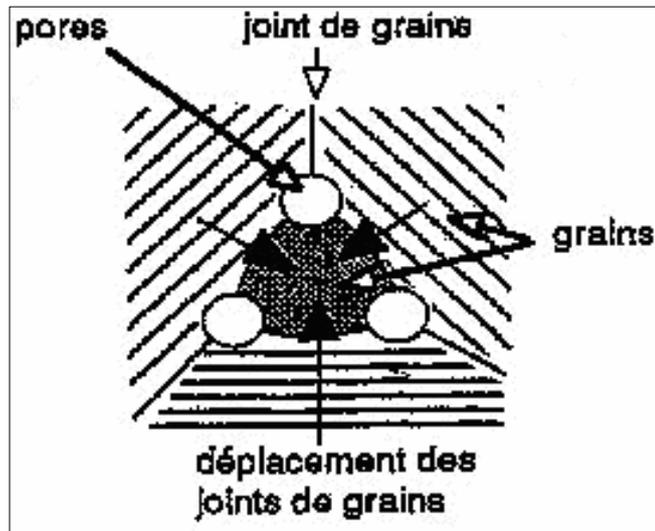


Fig. IV-1 : Déplacement des joints de grains et blocage par des inclusions [55].

De façon générale, les impuretés exercent une force de freinage sur le joint de grain qui se déplace lors de la densification. Si les impuretés peuvent diffuser suffisamment vite pour rester liées aux joints de grains, les conditions sont réunies pour que la force de rétention exercée par les impuretés soit importante.

Par contre si la vitesse de déplacement du joint de grain est énorme par rapport à celle des impuretés, le joint de grain tend à les dépasser, ce qui diminue leur capacité de rétention [55].

#### ❖ influence des pores

Les pores jouent un rôle similaire à celui des impuretés vis à vis de la migration des joints de grains. C'est pour cette raison que la croissance granulaire se produit généralement durant les derniers stades du frittage au cours desquels il y a moins de pores pour freiner les joints de grains.

La migration des atomes contrôle la croissance granulaire qui n'est pas affectée par les pores [56].

La porosité est caractérisée par plusieurs paramètres [56]:

1. *Le type* : on distingue entre la porosité ouverte et fermée. Dans le premier cas, les pores communiquent avec l'extérieur du matériau, ils peuvent être théoriquement remplis avec un fluide. Dans le second cas, les pores sont isolés dans le matériau.
2. *La taille des pores* : importantes pour les propriétés finales, et lors du frittage.
3. *La forme des pores* : les pores ouverts sont généralement fins et allongés et de forme irrégulière alors que les pores fermés sont plutôt sphériques.
4. *La distribution de la porosité* : lors de la réalisation de couches céramiques, la porosité n'est pas toujours homogène sur l'épaisseur de la couche.

#### ❖ **recristallisation**

Au cours du frittage, la rétention des joints de grains par les pores diminue graduellement en raison de leur disparition progressive. Aussi les joints de grains finissent-ils par se séparer des pores. On est alors dans le régime de croissance anormale avec recristallisation. Dans ce cas, les grains croissent linéairement avec le temps. Deux cas de séparation ou de rattrapage entre les pores et les joints de grains sont à considérer.

Dans le premier cas, les pores ne sont plus capables de retenir les joints de grains qui se déplacent librement; c'est ce qui finit souvent par se produire avec un matériau suffisamment pur.

Dans le second cas, les joints de grains sont déjà séparés des pores. Lorsque leur déplacement se fait plus lentement, les pores rattrapent et sont freinés par ces derniers. Ceci se produit en particulier lorsque des impuretés en inclusion participent au ralentissement de la croissance anormale.

Pour suivre d'un point de vue macroscopique, l'évolution d'un corps crû lors du frittage et pour comprendre le rôle des ajouts, on va analyser les mesures de dilatométrie, pour comprendre le rôle de ces ajouts.

ANSEAU et al [57] ont étudié le frittage des céramiques à base d'argile. Ils ont distingués trois étapes [58].

Pendant l'étape initiale, plusieurs mécanismes tels que l'effondrement du réseau du métakaolin, la création de la phase liquide et le réarrangement particulaire peuvent contribuer simultanément à la densification.

L'étape intermédiaire correspond à la présence d'une quantité importante de liquide. La déformation plastique du matériau sous l'effet des forces est alors le principal mécanisme contribuant à la densification.

Dans l'étape finale, suite aux phénomènes de dissolution et de cristallisation concomitant à l'étape précédente, le volume de la phase liquide résiduelle n'est plus suffisant pour combler la porosité du matériau.

Il apparaît donc que la densification d'un kaolin dépend de la quantité de liquide formé, de la viscosité. Il s'agit là de paramètre qui doit être fortement dépendante des interactions entre minéraux.

#### **IV-3- Elaboration des échantillons**

La préparation des échantillons se fait à partir des kaolins étudiés précédemment (KT2, TVI, DD3P et DD3R). D'abord nous traitons le kaolin DD3P à 400°C avant de le mélanger avec les deux autres composés.

Deux séries de mélanges préparés dont la composition en poids est la suivante :

Serie1 (S1): DD3R 30%+KT2 30% + TVI 40%.

Serie2 (S2): DD3P 30%+KT2 30% + TVI 40%.

Les deux séries subissent l'ensemble du processus d'élaboration suivant :

*Broyage* → *Tamisage* → *Mélange* → *Moulage* → *Pressage* → *Séchage* → *Frittage*.

Les composés utilisés sont passés par un broyage fin d'une granulométrie inférieure à 80µm.

Les échantillons préparés sont bien malaxés jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène. Ils sont ensuite humidifiés avec 10% d'eau et moulés sous forme d'éprouvettes dans un moule de forme cylindrique. Ils sont pressés à 300 bars, la force appliquée correspondant à 1 KN.

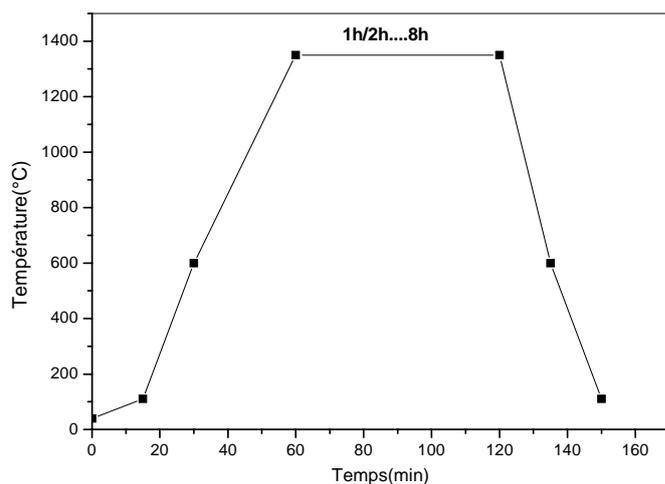
Ils subiront ensuite un séchage dans un four tunnel. Les trois segments du traitement thermique sont :

- Une montée en température de 20 à 110°C pendant 1 heure.
- Un maintien à 110°C pendant 30 minutes.
- Un refroidissement jusqu'à 20°C.

#### **IV-4- Mise en œuvre de l'élaboration**

Les éprouvettes subissent un frittage rapide à des températures maximal : 1200°C, 1400°C, pour différents maintiens : 1h, 2h, .....et 8 h, dans un four programmable.

Lorsque les éprouvettes atteignent la température maximale de cuisson, elles sont refroidies dans le four. Les différents segments de chauffe, du maintien et de refroidissement sont portés dans la figure IV-2.



**Fig. IV-2 : Le cycle thermique du frittage.**

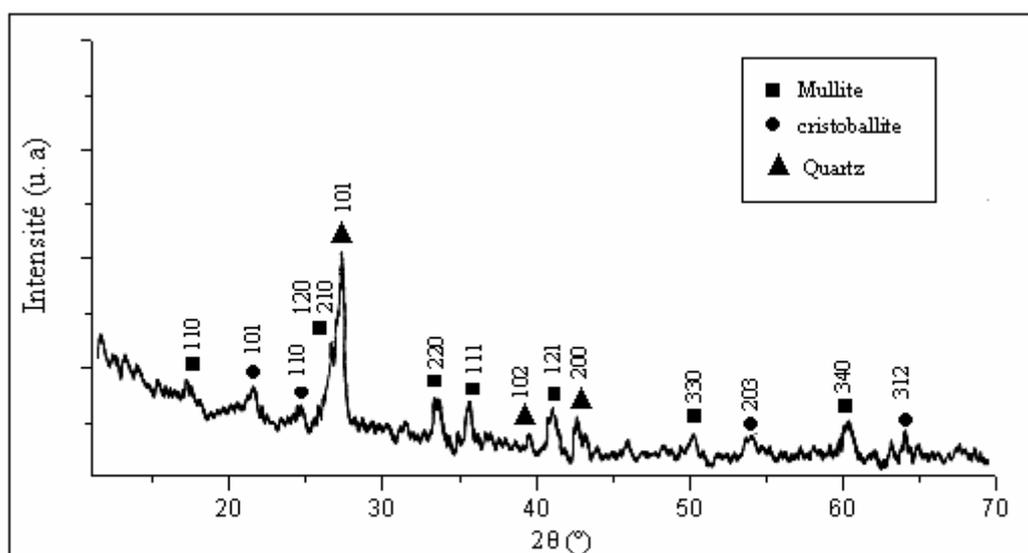
#### IV-5- Analyse par DRX

Après chaque traitement thermique, les échantillons sont soumis à l'analyse par DRX. L'analyse des spectres résultants permet d'évaluer les phases présentes dans les échantillons.

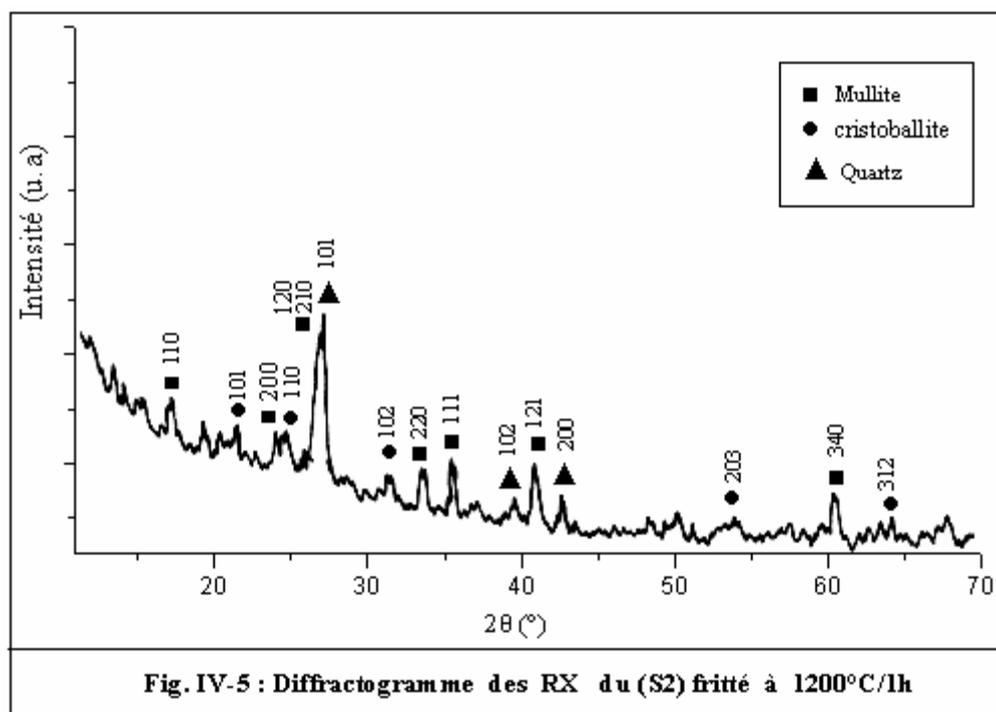
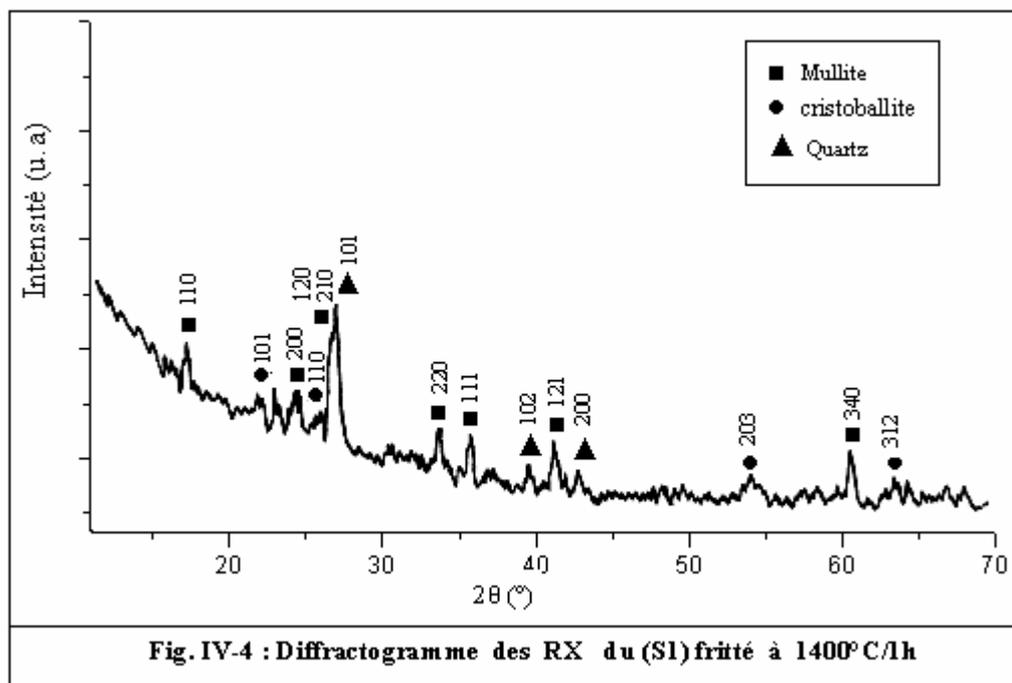
Les spectres obtenus sont indexés par des méthodes conventionnelles de recherche des distances interreticulaires des plans diffractant correspondants à chaque raie de diffraction des RX, puis comparés avec les fiches A. S. T. M.

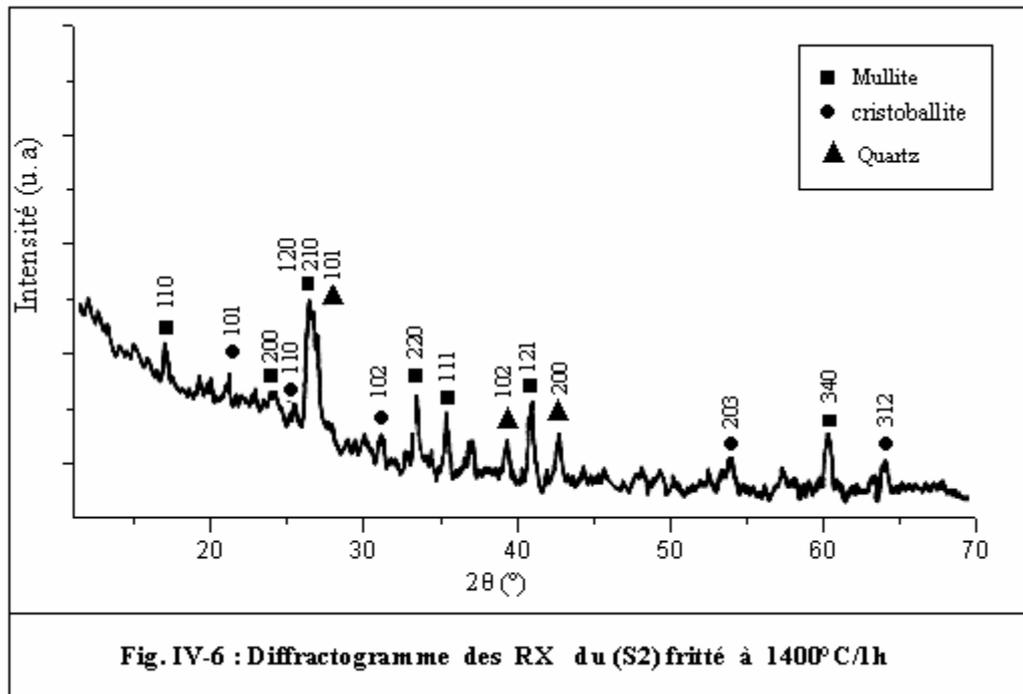
##### IV-5-1- Résultats

Les diffractogrammes des échantillons frittés jusqu'à 1200 °C et à 1400°C pendant 1heure sont présentés sur les figures (IV-3, IV-4, IV-5, IV-6) respectivement.



**Fig. IV-3 : Diffractogramme des RX du (S1) fritté à 1200°C/1h**





#### IV-5-2- Discussions

D'après Les diffractogrammes des RX obtenus des quatre échantillons frittés à différentes températures, on observe pour les échantillons S1 et S2 fritté à 1200°C pendant 1heure (figure IV-3, IV-5), l'apparition d'un premier pic à faible intensité qui correspond aux grains de mullite suivant la direction  $\langle 110 \rangle$ , la faible intensité indique la faible développement des grains dans cette direction, nous constatons également la présence d'un pic plus intense du quartz dans la direction  $\langle 101 \rangle$  chevauchant à la base avec deux pics de mullite correspondant aux directions  $\langle 210 \rangle$  et  $\langle 120 \rangle$ .

Nous observons sur les diffractogrammes des RX des deux matériaux obtenus à 1400°C maintenu 1heure (figure IV-4, IV-6), et à 1200°C maintenu 1heure (figure IV-3, IV-5) que les pics de la mullite ont sensiblement la même intensité avec des sommets de même finesse. L'apparition des pics de cristobalite de faible intensité constatée à cette température.

#### IV-6- Etude dilatométrique

##### IV-6-1-Mise en œuvre expérimentale

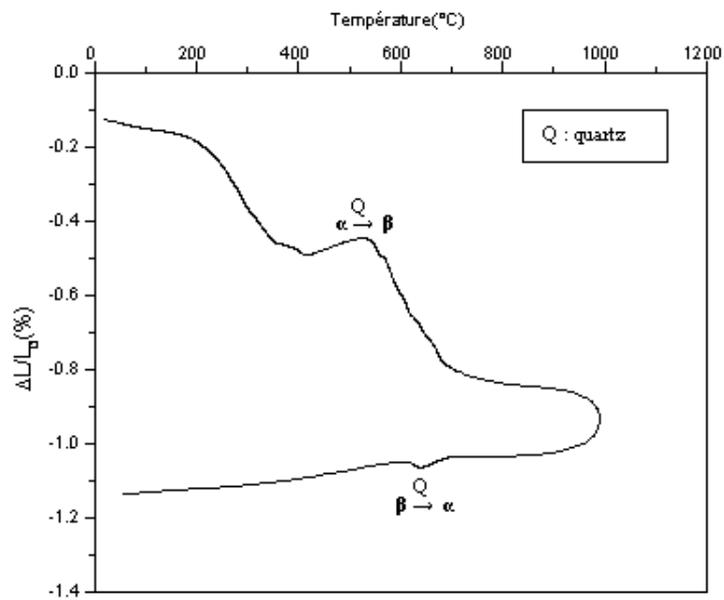
Dans notre étude on a utilisé un dilatomètre horizontal "NETZSCH", sa température varie entre 20 et 1200 °C équipé d'un enregistreur pour suivre les variations dimensionnelles des échantillons.

Cet appareil permet de travailler avec des vitesses de chauffage constantes comprises entre 5 et 20°C/min. la sensibilité est de 5µm sur une échelle de variation de 500µm.

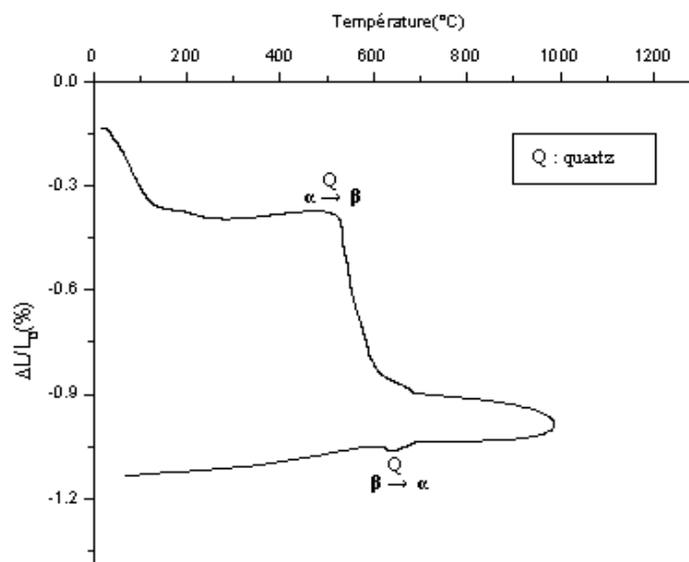
L'étude dilatométrique effectuée sur des échantillons crus des deux séries préparées précédemment, S1 et S2 ,et des échantillons frittés à 1200°C avec un maintien de 1 heure.

#### IV-6-2- Résultats et discussions

Le comportement dilatométrique au cours du chauffage des deux types matériaux (S1 et S2) à l'état cru est représenté sur la figure IV-7 et figure IV-8.



**Fig. IV-7 : Comportement dilatométrique du matériau (S1) cru.**



**Fig. IV-8 : Comportement dilatométrique du matériau (S2) cru.**

## ❖ Discussions :

Pendant le cycle thermique il apparaît sur les courbes dilatométriques pour les deux échantillons successivement :

- entre 20 et 400°C : un premier retrait qui correspond à la perte de l'eau zéolitique, suivi d'un palier qui correspond à deux phénomènes opposés, la dilatation du quartz et le début de déshydroxylation du matériau (contraction) jusqu'aux environs de 530°C. La dilatation du quartz est plus marquée pour S1.
- entre 530 et 700°C un second retrait qui correspond à une contraction de l'échantillon lorsque l'eau de structure est éliminée pendant la déshydroxylation des minéraux argileux.

Ce retrait, observé au moment de départ endothermique de l'eau de structure de la kaolinite entre 530 et 700°C environ, correspond à une diminution de la distance entre les feuillets lorsque l'eau de structure est éliminée.

Après cet intervalle de température, le matériau désorganisé structuralement [59], subit ensuite une réorganisation structurale progressive jusqu'à 1000°C, Cette réorganisation correspondrait à une ségrégation en domaines riches en Al ou Si [36], et devient très rapide à partir de 1000°C environ.

- au refroidissement, la transformation du quartz résiduel est observée aux environs de 600°C.

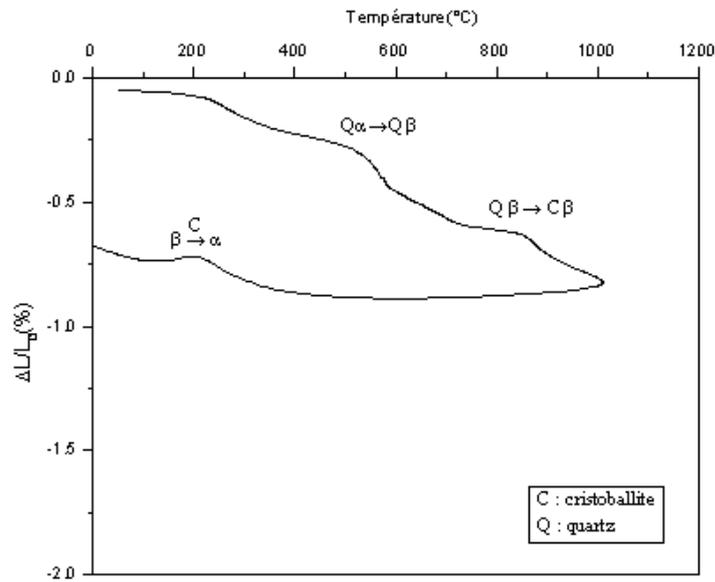
BRINDLEY et al [60] ont remarqué que le produit chauffé à 1,5°C/min jusqu'à 1200°C d'un mélange argileux, formé initialement de 60% en masse de kaolinite, 15% de mica et 25% de quartz, contient encore 18% de quartz après refroidissement. Le fait d'utiliser des vitesses de montée en température élevées et des paliers très courts devrait encore diminuer les interactions entre le quartz et les autres phases.

Les courbes (figure IV-7 et IV-8) des mélanges à l'état cru, montrent que la poussée dilatométrique de chaque constituant s'ajoute. Ainsi la dilatation du matériau est très sensiblement égale à la somme des dilatations des minéraux présents.

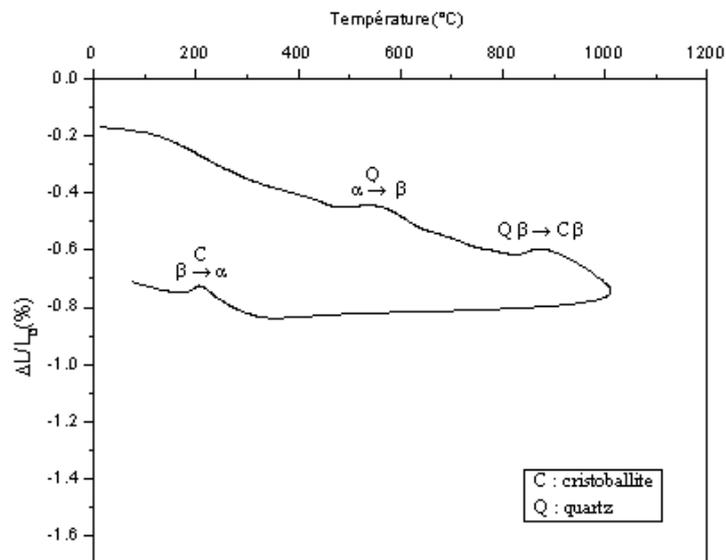
On constate que la courbe de variation de dimensions pendant le refroidissement est différente de la courbe pendant l'échauffement. Il s'agit d'une substance différente de celle de départ.

On remarque que les retraits liés à la déshydroxylation sont beaucoup plus importants pour S1. Ceci laisse supposer que ce matériau est riche en minéraux argileux, notamment en kaolinite et en halloysite.

Pour les échantillons cuits, Les éprouvettes nécessaires à l'étude dilatométrique ont été réalisées selon le protocole décrit au paragraphe précédent. Les variations relatives de longueur des échantillons de ces deux séries (S2 et S1), sont représentées sur les figures IV-9 et IV-10.



**Fig. IV-9: Comportement dilatométrique du matériau (S1) fritté à 1200°C/1h.**



**Fig. IV-10 : Comportement dilatométrique du matériau (S2) fritté à 1200°C/1h.**

### ❖ Discussions

Le comportement dilatométrique des deux matériaux peut se résumer en une succession des quatre événements :

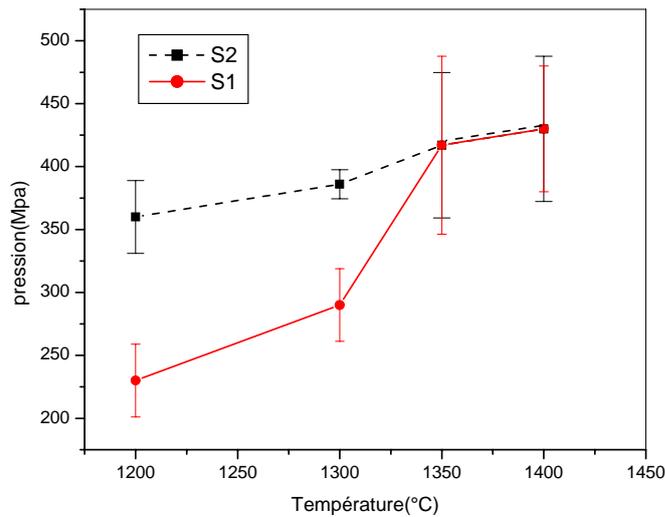
- un retrait entre 200 et 450 °C environ au dépend de la porosité.
- un point d'inflexion vers 570°C correspondant à la transformation allotropique du quartz ( $\alpha \rightarrow \beta$ ).
- un autre retrait plus important entre 600 et 800°C, suivi d'un autre point d'inflexion vers 870°C qui correspond à la transformation du quartz  $\beta$  en cristobalite  $\beta$ .
- transformation de cristobalite  $\beta$  en cristobalite  $\alpha$  observé environ de 200°C au cours de refroidissement.

On remarque que les deux matériaux présentent des retraits de faibles amplitudes. Ceci est probablement lié à sont forte teneur en quartz.

### **IV-7- Etude des propriétés mécaniques des deux matériaux frittés à différentes températures**

Nous avons étudiés les propriétés mécaniques (la résistance à la compression) des différents échantillons préparés précédemment (S1 et S2) par la mesure de la force appliquée sur ces échantillons frittés à différentes températures (1200, 1300, 1350, 1400°C) et pour différents temps de maintien (1, 2, 4 et 8 heures) à 1300°C.

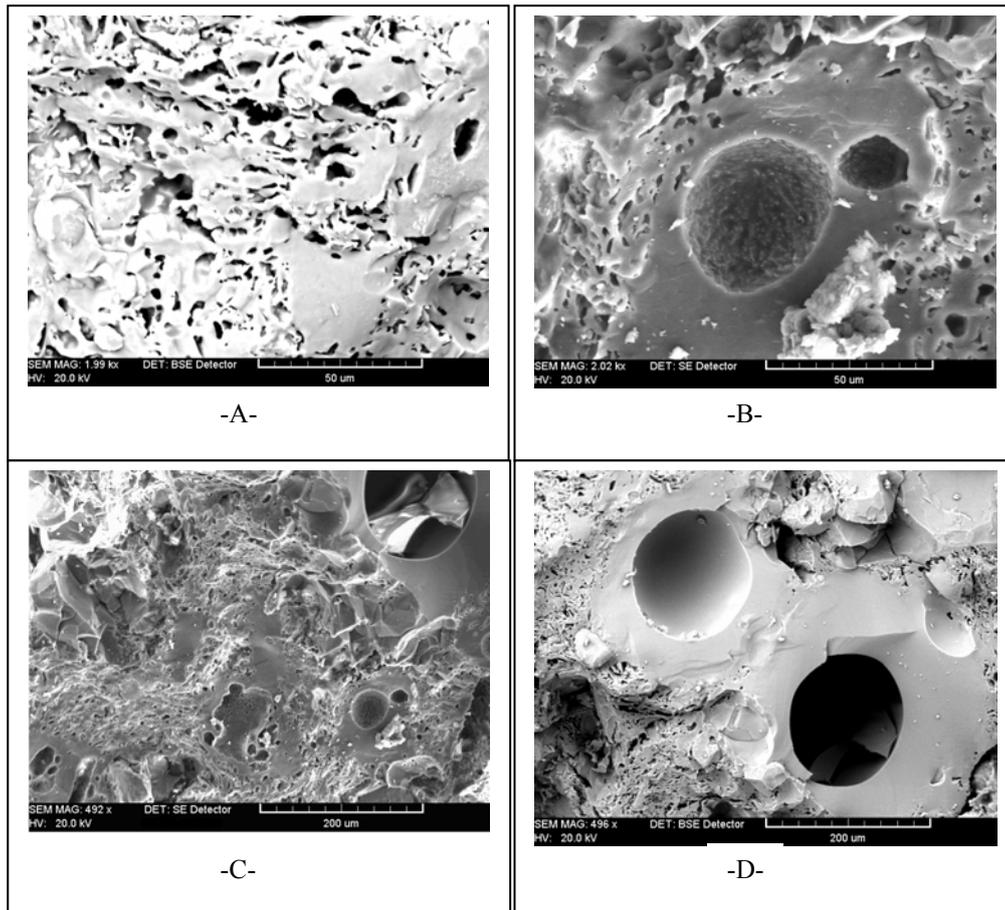
Les prise de mesure de la résistance du matériau sont effectuées pendant la compression des échantillons qui ont la forme d'une pastilles ( $S=1.11 \text{ cm}^2$ ) avec une même épaisseur par une presse qui consiste a mettre l'échantillon entre deux supports parallèles l'un fixe et l'autre mobile (porte échantillon), lorsque l'échantillon s'écraser la force correspondante sera indiquée sur l'appareil de mesure. La figure IV-11 montre la résistance à la compression de chaqu'un des deux matériaux



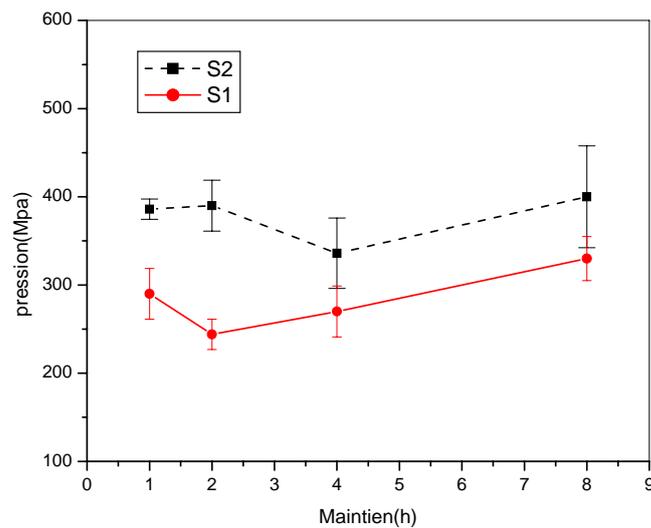
**Fig. IV-11 : La résistance des deux matériaux S1 et S2 frittés /1h  
à différentes températures**

L'augmentation de la résistance mécanique avec l'augmentation de la température de frittage, peut s'expliquer en partie par le phénomène de migration et de coalescence des pores ; à 1200°C les petits pores, aux formes quelconques (figure IV-12-A-), migrent par diffusion, vers les pores les plus grands qui les absorbent (figure IV-12-B- et IV-12-C-). La forme des pores absorbants évolue pour aboutir à des formes parfaitement sphériques à des températures les plus élevés (à 1400°C et à 1350°C), où la résistance des deux matériaux atteint la valeur maximale 430 Mpa. Immédiatement, autour de ces pores se trouve une zone totalement exempte des pores où le matériau a donc une densité maximale (figure IV-12-D-).

Les propriétés mécaniques du matériau se trouvent sensiblement améliorés par les deux phénomènes: la forme sphérique des pores et la densification du matériau autour des pores.



**Fig. IV-12 : Structure du matériau S1 fritté à 1350°C.**



**Fig. IV-13 : La résistance des deux matériaux S1 et S2 frittés à 1300°C en fonction du temps de maintien.**

La figure IV-13 montre que la résistance à la compression du matériau S2 fritté à 1300°C est supérieure à celle du matériau S1 pour les différents maintiens.

La résistance des deux matériaux diminue ensuite après un temps de maintien de 4 heures, cette diminution peut s'expliquer par plusieurs facteurs : évolution de la porosité, transformation physico- chimique de la phase vitreuse ou transformations microstructurales des phases cristallines.

Pour un maintien de 8 heures, la résistance à la compression des deux matériaux atteint une valeur maximal ; 400 Mpa pour le matériau S2 et 330 Mpa pour le matériau S1. C'est la consolidation maximale des deux matériaux [61, 29, 62].

D'après la figure IV-13 on constate que la valeur de la résistance à la compression pour chaque matériau, obtenue à 1300°C pendant 1heure, est presque égale à la valeur obtenue après un temps de maintien de 8 heures. Donc, le maintien à 1300°C n'est pas d'effet considérable sur les propriétés mécanique.

#### **IV-8- Conclusion**

L'analyse par DRX sur des échantillons composés d'un mélange basé sur les kaolins DD3P et DD3R, montre l'apparition des pics de mullite, de quartz et de cristobalite d'une faible concentration à une température de cuisson de 1200°C.

Les pics de mullite sont plus intenses que les pics de cristobalite, les grains de quartz sont cristallisés suivant la direction <101> qui apparaît en chevauchement avec le pic de <210> de mullite.

Le comportement dilatométrique de ces mélanges à l'état cru et à l'état cuis des échantillons préparés, donne des résultats complémentaires aux résultats obtenus à partir de l'analyse par DRX, les courbes dilatométriques présentent des retraits selon les transformations des phases contenues dans le mélange.

Les transformations de phase qui ont lieu procurent à ces matériaux une forte résistance mécanique à la compression.

Le phénomène de migration et de coalescence de pores dépend surtout de la température de frittage.

## *Conclusion générale*

## *Conclusion générale*

L'objectif de cette étude était d'élaborer et de caractériser des matériaux polycristallins à base de deux types de kaolins locaux. Il s'agit de kaolins de Djebel Debbagh (DD3 pauvre type 22% alumine et DD3 riche type 36% alumine) et le kaolin de Tamazert KT2 et TV1.

Les travaux présentés dans ce mémoire décrivent l'ensemble des processus qui interviennent dans la transformation de deux types de kaolins de Djebel Debbagh (DD3P et DD3R) chauffé jusqu'à 1300°C.

La caractérisation minéralogique des kaolins étudiés, a permis de déterminer les phases essentielles présentent, se sont la kaolinite et la halloysite.

Les observations au microscope électronique à balayage des deux types de kaolins, montrent leurs structure tubulaire avec un enchevêtrement dans toutes les directions des aiguilles d'halloysite.

L'analyse thermogravimétrie de kaolin DD3P révèle la présence des produits organiques, qui donnent la couleur noirâtre. Ces matières disparaissent par traitement à basse température (400°C) ou par traitements répétés à l'eau oxygénée à 6 vol.

La caractérisation des kaolins DD3R et DD3P traités de 1000°C jusqu'à 1300°C par diffraction des rayons X indique l'apparition de cristobalite et de mullite, où la cristallisation de la mullite semble effectivement précédée la cristallisation de la cristobalite.

L'étude des profils des raies de diffraction des rayons X a permis de suivre le développement de la mullite formé à partir de métakaolin dans chacun des deux kaolins. Dès 1000°C on constate l'apparition des germes de mullite, leurs tailles et leurs morphologies ont été déterminées en fonction de température de chauffe.

Les diagrammes de Williamson et Hall révèle l'absence de la déformation des plans réticulaires des grains de mullite, qui indique l'absence des contraintes internes dans les cristaux de mullite à la température ambiante, ce qui suggère que l'élargissement des raies de diffraction est essentiellement dû à un effet de taille.

Au cours du chauffage jusqu'à 1300°C, l'augmentation de la taille des grains de mullite est plus marquée suivant les directions  $\langle 210 \rangle$  et  $\langle 120 \rangle$  qui sont des directions privilégiées de développement.

Les diffractogrammes des rayons X, montre que la cristobalite apparaît après une cuisson à 1150°C, où les grains sont fortement anisotropes, leurs développement est privilégié suivant la direction  $\langle 101 \rangle$ .

La caractérisation des mélanges préparés (S1 et S2) à base de ces kaolins avec des dérivés de kaolin KT, est suivie par différentes méthodes de caractérisation. Les diffractogrammes des rayons X des échantillons frittés à 1200°C pendant une heure, révèle la présence des pics caractéristiques de mullite, du quartz et de cristobalite à une faible concentration.

Après traitement jusqu'à 1400°C, on constate, d'une part, une diminution de l'intensité des raies de quartz et, d'autre part, la cristobalite a peu évolué, alors que les raies de la mullite se sont affinées.

L'étude dilatométrique donne des résultats complémentaires aux résultats obtenus par diffraction des rayons X. Le comportement dilatométrique de ces mélanges à l'état cru présente des retraits qui dépendent des transformations des minéraux contenant dans le mélange, où on constate que chaque minéral se comporte comme s'il était seul dans le mélange.

Pour les échantillons frittés à 1200°C, les courbes dilatométriques présentent des retraits significatif des transformations des phases intervenant dans ces matériaux.

Les transformations des phases qui ont lieu procurent à ces matériaux un forte résistance mécanique à la compression.

Ces travaux ont permis d'approfondir la connaissance des kaolins locaux dans un mélange céramique. Les retraits et la mullitisation de ces matières sont définis selon l'influence des températures.

## *Références*

## *Références*

- [1] F. H. Norton, Ed., Robert E. Krieger, USA, 27 (1978)
- [2] M. A. Hilmi, « Métallurgie », Ed., Engelot, Egypt, 100-300 (1977)
- [3] A. Vatan, « Manuel de Sédimentologie », Ed., Thecnip., Paris, 383-385 (1967)
- [4] G. Aliprandi, « Matériaux réfractaires et céramiques techniques », **1**, Ed., septima. Paris, 85-94 (1979)
- [5] J. Kulka, Acta Univ. Carol., Geologica, N°1-2, Prague, 141-170 (1959)
- [6] Z. Pouba, Acta Univ. Carol. Geologica, Prague, 343-361 (1959)
- [7] A. Bouyoucef, Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Mentouri, (2003)
- [8] N. M. Trackov, **1**, Ed., AK. Nauk., Moscow, 212 (1962)
- [9] M. Thierry, Thèse Doctorat d'Etat, CEA Grenoble, (1999)
- [10] H. C. Helgeson, R. M. Garrels, F. T. Mackenzie, Acta, **33**, 455-481 (1969)
- [11] J. Konta, « Deposits of ceramic raw materials», monograph 1.1.3, Ceramic Monographs- Handbook of Ceramics, (1979)
- [12] M. Kuzvart, J. Konta, Acta Univ. Carol. Geologica, N°1-2, Prague, 1-19 (1968)
- [13] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, A. Aksay, J. Am. Ceram. Soc., **70**, 837-842 (1987)
- [14] S. Caillere, S. Henin et M. Rautreau, « Minéralogie Des Argiles », Ed. Masson., 1-20 (1982)
- [15] H. J. Percival, J. F. Ducan and P.K. Foster, J. Am. Ceram. Soc., **57**, 37- 43 (1977)
- [16] A. K. Chakravorty, D. K. Ghosh, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 1401-1406 (1991)
- [17] J. E. Comfor, R. B. Fischer and W. F. Bradly, J. Am. Ceram. Soc., **31**, 254-259 (1948)
- [18] W. F. Bradly , R. E. Grim, J. Am. Min., **36**, 182-201 (1951)
- [19] K. Okada, N. Otsuka, J. Osaka, J. Am. Ceram. Soc., **69**, 251-253 (1986)
- [20] R. M. Orenstein, D. J. Gereen, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 1899-1905 (1992)
- [21] W. Kurz, J. P. Mercier, G. Zambelli, revue et augmentée, Presse Polytechnique et Universitaires, romandes, Suisse, 2 (1995)
- [22] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, « Introduction to ceramics », 2<sup>nd</sup> Ed., J. Wiley and Sons, (1976)
- [23] P. Coanteurs, Y. Lapogade, H. Ferran, P. Gillot, « traité pratique sur l'utilisation des produits réfractaires », Ed., H. Vial, (1986)
- [24] A. Voinovitchi, J. Debrasguedon, J. Louvrier, « L'analyse des silicates », Ed., Hermann, 77-120 (1962)

- [25] O. Castelein, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Limoges, (2000)
- [26] R. Bouaziz, A. P. Rollet, « l'analyse thermique: l'examen des processus chimiques », **2**, Ed., G. Villars, 443-469 (1972)
- [27] C. A. Jouenne, « traité de céramique et de matériaux minéraux », Ed., Septima, 100-120 (1990)
- [28] D. Wiegmann, « quelques observations relatives aux modifications de la kaolinite au cours du broyage ». Bull. S. F. C, N°36, (1957)
- [29] D. Bernache, B. Assollant « Chimie physique du frittage », Ed., Hermès, Paris 65, 53 (1993)
- [30] J. Yvon, P. Garin, J. F. Delon, J. M. Cases, « Valorisation des argiles kaolinitiques de Charente dans le caoutchouc naturel », Bull. Minéral., 105 (1982)
- [31] N. G. Aincle, J. D. Mackensie, D. Turnbull, J. Phys. Chim., **65**, 1718-1724 (1961)
- [32] O. Castelein, B. Soulestin, J.P. Bonnet, B. Blanchart, J. Ceram. Int., **27**, 517-522 (2001)
- [33] R. Hallal, Thèse de magistère, Univ. Mentouri (2006)
- [34] R. S. Gordon and. W. D. Kingery, J. Amer. Ceram. Soc., Budapest 143 (1968)
- [35] F. Toussaint, J. J. Fripiat, R. F. Gastuche, J. phys. chim. **67**, 26-30 (1963)
- [36] M. Slaughter, W. D. Keller, J. Am. Ceram. Soc., **38**, 703-707 (1959)
- [37] J. Lemaitre, A. J. Léonard, B. Delmon, « Mechanism of the thermal transformations of Metakaolinite », Bull. Mineral., **105**, 501-507 (1982)
- [38] K. Srikrishna, G. Thomas, R. Martinez, M. P. Corral, De S. Aza, J. S. Moya, J. Mater. Sc., **25**, 607-612 (1990)
- [39] I. W. M. Brown, K. J. D. Mackenzie, M. E. Bowden, R. H. Meinhold, J. Am. Ceram. Soc., **68**, 298-301 (1985)
- [40] A. Gualtieri, M. Belloto, G. Artioli, S. M. Clark, J. Phys. Chem. Miner., **22**, 215-222 (1995)
- [41] N. K. L. G. Laure, Thèse Doctorat d'Etat, Univ. Limoges, (2004)
- [42] A. D. Karathanasis, B. F. Hajek, J. Am. Soil. Sci., **46**, 419-425 (1982)
- [43] B. E. Warren, « X-ray diffraction », Ed., Addison-Wesley, Massassuchets (1969)
- [44] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, J. Appl. Cryst., **11**, 102-113 (1978)
- [45] G. K. Williamson, W. H. Hall, Acta. Metall., **1**, 22-33 (1953)
- [46] I. A. Aksay, J. A. Pask, J. Am. Ceram. Soc., **58**, N°11-12, 507-512 (1975)
- [47] T. Epicier, J. Am. Ceram. Soc., **74**, N°10, 2359-2366 (1991)
- [48] R. J. Angel, R. K. Mullan, C. T. Rrewitt, J., Am. Miner., **76**, 332-342 (1991)

- [49] S.M. Johnson, J. A. Pask, J.S. Moya, J. Am. Ceram. Soc., **65**, 31-35 (1982)
- [50] A. K. Chakraborty, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 2013-2016 (1992)
- [51] R. Slader, J. Inter. Ceram., **45**, N°3, 147-152 (1996)
- [52] N. J. Shaw, Powder Metallurgy International, **21**, N°3, 16-29 (1989)
- [53] R. M. German « Sintering theory and practice », Ed., John Wiles and Sons, New York, (1996)
- [54] W. M. Carty, U. Senapatu, J. Am. Ceram. Soc., **81**, N°1, 3-20 (1998)
- [55] F. Theveno, « Céramiques composites à particules : cas du frittage-réaction », Ed., Septima, Paris, (1992)
- [56] R. W. Rice, « Porosity of Ceramics », 2<sup>nd</sup> Ed., J. Wiley and Sons, New York, (1998)
- [57] M. R. Anseau, M. Deletter, F. Cambier, J. Br. Ceram. Soc. **80**, 142-146 (1981)
- [58] F. Cambier, N. Ilung, M. R. M. Deletter, J., Silic. Ind., **11-12**, 219-225 (1984)
- [59] P. Dion, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Orléans (1994)
- [60] G. W. Brindley, S. Udagawa, J. Am. Ceram. **43**, N°2, 59-65 (1960)
- [61] V. J. Hurst. Clays and Clay Minerals, J. Geo Science World, **45**, 274-285 (1997)
- [62] K. Traoré, Thèse de Doctorat d'Etat, Univ. Limoges (2003)