

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE

ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI – CONSTANTINE

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N° d'ordre :

Série :

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de magister en physique

SPECIALITE : Science des Matériaux

OPTION : CERAMIQUE

THEME

**ETUDE THERMODYNAMIQUE DE MATERIAUX FRITTES A BASE DU
KAOLIN TAMAZERT .**

Par

REBIAI LAKHDAR

Soutenu le :/...../ 2006

Devant le jury :

Président :	S. HAMAMDA	Prof	Université Mentouri - Constantine
Rapporteur :	N. BOUKHEIT	M.C	Université Mentouri - Constantine
Examineurs :	A. BOUYOUCEF	M.C	Université Mentouri - Constantine
	S. BARAMA	M.C	Université Mentouri - Constantrine

REMERCIEMENTS

L'étude présentée dans ce mémoire a été effectuée dans sa totalité au laboratoire des «Propriétés Thermodynamique et Traitements de Surface des Matériaux » du département de physique de la Faculté des Science de l'Université Mentouri de Constantine, dirigé par le professeur : Smail Hamamda.

Je veux exprimer ma sincère gratitude à mon encadreur Monsieur : N. Boukheit Maître de Conférence au département de physique, pour ses conseils, pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction de ce mémoire et l'interprétation des résultats.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur : S. Hamamda , Professeur au département de physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri de Constantine Pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence de jury.

J'adresse mes plus sincères remerciements à Monsieur : A. Bouyoucef Maîtres de Conférence au département de physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri de Constantine , qui a accepté de faire partie de mon jury.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Monsieur : S. Barama Maîtres de Conférence au département de physique de la Faculté des Sciences de l'Université Mentouri de Constantine , qui a accepté de faire partie de mon jury.

Enfin , Je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire , en particulier l'équipe du laboratoire « Propriétés Thermodynamique et Traitements de Surface des Matériaux » notamment A.Youcef , Z. Imed et B.Adel, ainsi que mon collègue B. Rabah du laboratoire des « céramiques».

DEDICACE

Au nom de dieu le tout -puissant ,le tout -compatissant, je dédie ce travail à l'esprit de mon père, à mère, à mes frères (Kamel et Zino) et leurs enfants , à mes sœurs et leurs enfants, à mes beaux frères (Mokhtar , Mohamed , Lamine et Wahid), à ma femme et mon petit fils Mohcène ,à toute la famille Rebiai et Barbache ainsi que mes amis (M.Salah, S.Ismail, C.Nouar , B.Yazid et B.Nouredine) pour leurs encouragements illimités.

Mille Merci à tous.

Rebiai – Lakhdar Fev 2006

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE.....

Chapitre I : Généralités

I-1 Les matériaux céramiques

I-1-1 Introduction

I-1-2- Domaines d'utilisation des céramiques:.....

I-1 -3 Essai de classification des céramiques.....

I-1-4 Elaboration des céramiques.....

I-1-5 Propriétés générales des céramiques.....

a) Propriétés mécaniques.....

b) Propriétés thermiques.....

c) Propriétés électroniques.....

d) Propriétés optiques.....

I-1-6 Les céramiques silico- alumineux

I-2 Le frittage des céramiques.....

I-2-1 Introduction.....

I-2-2 Définition de frittage.....

I-2-3 Différentes techniques de frittage.....

a- Frittage naturel.....

b- Frittage sous charge.....

c- Frittage en présence des réactions.....

I-2-4 Description général de phénomène.....

I-2-5 Les forces motrices du processus.....

I-2-6 Mécanismes de frittage.....

1- Frittage en phase solide.....

2- Frittage en présence d'une phase liquide.....

I-2-7- Activation du frittage

Chapitre II : Les matières premières silico-alumineuses

II-1 Introduction.....	
II -2 les argiles.....	
II -2 -1 Définition.....	
II -2 -2 Formation Des argiles.....	
II -2 -3 Classification des constituants argileux.....	
II -2 -4 Structure des minéraux argileux.....	
II-2-5 La mullite.....	
II-2-6 Les illites.....	
II-2-7 Les micas.....	
II-2-8 Les feldspaths.....	
II-3 La silice.....	
II-4 Les kaolins.....	
II-4-1 La kaolinite	
II-4-2 La mullite	
II-4-3 La halloysite.....	
II-5 Le kaolin de Tamazert (Kaolin T.....	
II-5-1 Le kaolin T brut.....	
II-5-2 Enrichissement du kaolin T par un procédé industriel.....	
II-5-3 Caractérisation du kaolin KT3.....	
II-5-4 Reconstitution minéralogique approchée sur les résultats de la séparation SMHG...	
II-5-5 Mesure de la surface spécifique BET de micro et la mesoporosité.....	

Chapitre III: Caractérisation des matières premières crues

Introduction.....	
III-1 Analyse thermo gravimétrique du kaolin KT3 (A.T.G).....	
III-1 –1 Introduction.....	
III-1-2 Mise en œuvre expérimentale.....	
III-1-3- Résultat et discussion.....	
III-1-4 Comparaison avec le kaolin de Djebble Debbagh (D.D1).....	
III -2- L'Analyse thermique différentiel (A.T.D).....	

III-2-1 Principe.....	
III-2-2 Résultats et discussion.....	
III-3 Analyse par DRX.....	
III-3-1 Paramètres instrumentaux.....	
III-3-2 Indexation des diffractogrammes de RX.....	
III-3-3 Courbes de calibration.....	
a- Résultats et discussion.....	
III-3-4 Cristallinité de la kaolinite de KT3.....	
a- Indice de Hinckley.....	
b- Résultat et discussion.....	
III-3-5 Profils des pics de diffraction.....	
III-3-6 Décomposition des pics de diffraction.....	
III-3-7 Résultats et discussion.....	
a- Profil du pic (001) brut kaolinite (KT3).....	
b- Analyse de profil du pic (001) observé	
c- Analyse de profil du pic (001) principal	
d- Analyse de profil du pic (001) secondaire	
e- Tailles des cristallites selon Scherrer.....	
f- profil du pic (002) kaolinite KT3	
g- Profil du pic (001) brut muscovite KT3.....	
h- Analyse de profil du pic (001) muscovite KT3 brut.....	
i- Profil du pic (002) muscovite KT3.....	
j- Analyse de profil du pic (002) muscovite KT3	
k- Mesure de la taille moyenne apparente des cristallites et les contraintes.....	
l- Profil du pic (001) fin muscovite KT3	
m- Profil du pic (002) fin muscovite KT3	
n- Mesure de la contrainte et la taille moyenne apparente des cristallites des pics (001)f et (002)f.....	

Chapitre IV : Elaboration et techniques d'analyses des matériaux frittés

IV-1- Les Composés	
IV-1-1- Le kaolin Tamazert KT3	
IV-1-2 le sable GO	
IV-1-3 Le Tout Venant. T V 3.....	
IV-1-4 Le sable GW2.....	
IV-2- Méthodes d'élaboration des échantillons	
IV-2-1- préparation des échantillons.....	
a) Le broyage	
b) Le tamisage	
c) Le mélange.....	
d) Le moulage et pressage.....	
e) Le séchage.....	
IV-3 Les méthodes expérimentales.....	
IV-3-1 Traitement thermique.....	
IV-3-2 Etude dilatométrique	
IV-3 -3 Analyse par DRX	
IV-3-4 Le microscope électronique à balayage (M.E.B)	
IV- 4 les appareilles utilisés.....	

Chapitre V : Résultats et discussions

V-1 La Composition des échantillons	
V-2 Frittage des échantillons	
V-3 Etude dilatométrique	
V-3-1 Echantillon : 60KT3+40GO (cru)	
a) Courbes thermiques	
b) Courbes dilatométrique	
V-3-2 Echantillon : 60KT3+40GO (Cuit)	
a) influence de temps de frittage sur le comportement dilatométrique des échantillons	
b) Discussion	
V-3-3 Influence de la composition du mélange sur le comportement dilatométrique	
a) Résultats	

b) Discussion

V-4 Analyse par diffraction des rayons X

V-4-1 Echantillons 60KT3+60GO.

a) Résultats

b) Le dépouillement des diffractogrammes des RX

c) Discussion

V-4-2 Echantillons 60KT +20GO+20TV3

a) Résultats

b) Le dépouillement des diffractogrammes des RX

c) Discussion

V-4-3 Echantillons 60KT3+20GO+20GW2.

a) Résultats

b) Le dépouillement des diffractogrammes des RX

c) Discussion

V-5 Mesure de la résistance mécanique

V-5-1 Résultat et discussion

V-5-2 Evolution de la forme des pores

CONCLUSION GENERALE

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCE BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] : W.D.KINGREY, H.K.BOWEN and D.R UHLMN «Introduction To Ceramics» 2nd
Ed, John Willey, and sons .New York p : 540-560 (1975)
- [2] : G.ALIPRANDI «Matériaux Réfractaires et Céramiques Techniques » Ed .Septima p:443-459(1979)
- [3] : J.PHILIBERT « Recueil de Communication » Deuxième Séminaire Des Sciences Des matériaux, université de Constantine , p.2-16 (1985)
- [4] : G.ALIPRANDI «Matériaux réfractaires et céramiques techniques » Ed. septima p : 109 (1979)
- [5] :J.VOLLAYER ,C.JARDIN,D.TREHEUX «Optical and Dielectric Behaviors of Alumina After an Electromagnetic Irradiation» PUB. Elsevier Science B.V 2001
- [6] :C. A. JOUENNE « Traité de Céramique et De Matériaux Minéraux » Ed .Septima Paris .p.100-120 (1990)
- [7] : G.ALIPRANDI «Matériaux réfractaires et céramiques techniques » Ed .Septima p : 85-94
- [8] : J.L . CHARMANT « Les Céramiques Thermomécanique » presses du CNRS p : 18-22 France (1989)
- [9] : L.GION « Aspect Théorique et Pratique Du Frittage Des Oxydes Purs », extrait de l'industrie céramique », France p159-163 (1969)
- [10] : J.PEYSSOU «Procédés d'Activation et De Régulation Durant Le Frittage » « extrait de l'industrie céramique », France p : 18-23 (1968)
- [11] : G. CIZERON « Le Frittage » Institut de Céramique Française, France, p : 1-17 (1968)
- [12] : Y. JORAND, Thèse d'Etat, Institut National des Science Appliquées de Lyon, France (1990).
- [13] : A. PAUL and A. YOUSEFI , J. Mater .Sci. , 13 p. 97 (1978).
- [14] : T. HAYASHI and H. SAITO, J. Mater . Sci. , 15 p. 102 (1971).
- [15] : M.A.HILMI « Métallurgie » ,Ed .Engelot, Egypte ,P100- 300 (1977)
- [16] : A. VATAN « Manuel de Sédimentologie » , Ed, Thecnip. P (1967)
- [17] :G.Aliprandi «Matériaux réfractaires et céramiques techniques » Ed. septima p : 85-94
- [18] : O.CASTELLIN Thèse de Doctorat, Université de Limonge , Bourkinafassau (2000),p :16.
- [19] : A. JOURDAIN et F. BENOT- CATION « La Technologie Des Produits Céramiques Réfractaires » Paris ,p.20-40 (1993).
- [20] : R.ARTHAR et V. HIPPEL « Les Diélectriques et Leurs Applications » Ed,Dunod ,Paris, p232-234(1961)

- [21] : S. CAILLÈRE, S.HENIN et M.RAUTREAU «Minéralogie Des Argiles » Ed. Masson
p : 1-20(1982)
- [22] : B. SONUPARLAK, M.SARIKAYA and I.A.AKSAY, J.Am.Ceramic. Soc 70[22] (1987)
- [23] : C.S. ROSS and P.F.KERR « The kaolin Mineral » U.S Geological Survey Progress paper
N° : 165E (1930)
- [24] : H.J.PERCIVAL, J.F.DUCAN and P.K. FOSTER, J.Am. ceram. Soc 57 [8] 37- 43 (1977)
- [25] : A.K.CHAKRAVORTY and D.K.GHOSH ,J.Am.ceram.soc, 61 [2,3] 170-73 (1978)
- [26] : J.E.COMFOR, R.B. FISCHER and W.F.BRADLY, J.Am.Ceram.soc 31[17] 254-
259(1948)
- [27] : W.F.BRADLY and R.E.GRIM, Am.min36. 182-201(1951)
- [28] : K.OKADA, OTSUKA, and J.OSSAKA, J.Am.ceram.soc 69 [19] c 251-c253 (1986)
- [29] : P.MUNIER, « Les Grès et Les Argiles à Grès », Conférence Prononcée le 26 Avril 1950
France . p 163-168(1950)
- [30] : R.M. ORENSTEIN and D.J GREEN, J.Am.céram .soc 75[16]1899-1905 (1992)
- [31] : H.SCHNIDER, K.OKADA « Mullite and Mullite Céramics » Ed. John Willey and sons,
New York . p : 100-220(1994)
- [32] : A.HARABI, P.H.D.The sis, Manchester materials science center. Manchester(1990)
- [33] : A.BOUYOUCEF, Thèse Doctorat d'Etat Université Mantouri ,Algérie 2004 ,P.12-16
- [34] : E.N.O.F .EL MILIA
- [35] : A. MESSIF , Thèse de Magistère , Université de Constantine ,Algérie (1996).
- [36] : C. A. JOUENNE « Traité de Céramique et De Matériaux Minéraux » Ed .Septima Paris
p.134 (1990)
- [37] : O.CASTELLIN, Thèse de Doctorat, Université de Limoges , Bourkinafassau (2000),p :32.
- [38] : DE KEIJSER (Th.H) , LANGFORD (J.I) , MITTEMEIJER (E.J) , VOGELS (A.B.P) ,
J.APPL.Cryst., **15** [33] (1982), p.308.
- [39] : LANGFORD (J.I), WILSON (A.J.C), **J.APPL.Cryst.**, **11** [33] (1978), p.102-113
- [40] : LANGFORD (J.I), **J.APPL.Cryst.**, **11** [33] (1978), p.10-14.
- [41] : M. J. MARTINEZ- LOPE, M. E. GARCIA- CLAVEL et M. T. CASALSALVAREZ,
Elsevier Science Publisher. B. V, Amsterdam., **177**.p.77-82 (1982).
- [42] : K. C. LIU, G. THOMAS, A. CABALLERO, G.S. MOYA and S. DE AZA,
J. Am. Ceram. Soc., **77**[42] 1545-52 (1994).
- [43] : F. ONIKE, G.D. MARTIN and A.C. DUNHAM, J. Mater. Sci., 7 p.73-82 (1982).
- [44] : S. M. JOHNSON, J. A. PASK and J. S. MOYA, J. Am. Ceram. Soc., 65 [4] 31-35 (1982).

shers

- profil du pic (002) muscovite F3B :

Nous étudions le profil du pic (002) brut de muscovite F3B, de diffraction des rayons x, les résultats sont reportés au tableau 7 :

paramètres	2 ω	a	b	2 ω (2 σ°)	I _i	H _m	B (2 σ)	Φ
Pic (002) muscovite	9,02	7,80	9,92	0,32	8,52	16,9	0,50	0,64

D'où : 2 ω : position de maximum d'intensité

2 ω : largeur totale à mi-Hauteur

I_i : intensité totale

a : abscisse minimale du pic

b : abscisse maximale du pic

H_m : Hauteur maximale du pic

B : largeur intégrale du pic

Φ : facteur de forme

Nous remarquons que le pic est voigtien ($\Phi = 0,64$) il est perturbé sous l'influence de l'anisotropie des tailles des grains.

- analyse de profil du pic (002) Muscovite F3B OBSERVE :

Le profil du pic (002) muscovite (fig) est ajusté par une fonction de gauss et une fonction de Lorenz dont les caractéristiques sont :

paramètres	2 ω	I _i	H _m	2 ω (2 σ°)	B (2 σ)	Φ
Gauss	8,98	4,53	13,80	0,26	0,33	0,79
Lorenz	8,99	6,91	15,41	0,29	0,45	0,64

Nous remarquons que les caractéristiques données par la fonction de Lorenz sont plus proches des caractéristiques du pic observé que celles données par la fonction de gauss

Nous constatons également que le centre de la base est décalé, il est inférieur à

2 $\sigma^\circ = 9,02^\circ$ qui est le maximum du pic et il apparaît une nette dissymétrie entre la partie gauche (l'angle supérieur à 2 ω) et la partie droite (angle inférieur à 2 ω)

cette dissymétrie apparaît précisément au niveau de la base du pic sous forme d'un élargissement perceptible à la base du pic subi d'une perturbation du roté de 20min.

-Profil du pic (020) kaolinite F3B :

Nous étudions le profil du pic (020) kaolinites de diffractions des rayons x dont les caractéristiques sont :

paramètres	20°m(20)	a	b	2w(20°)	Ii	Hm	B(20°)	Φ
Pic(020)	19,88			0,39	10,1	23	0,44	0,77

On constate que ce pic est voigtient ($\Phi = 0,77$)

-Analyse du pic (020) kaolinite F3B :

Le profil du pic fig () est ajusté par une fonction de gauss et une fonction de Lorenz dont les caractéristiques sont :

paramètres	20m	Ii	Hm	B(20)	2w(20°)	Φ
Fit-gauss						
Fit-lorenz						

7-Tailles des cristallites du pic (020) kaolinite F3B selon scherrer :

Comme nous avons vu dans le cas du pic (001) , nous allons utilisé la même méthode pour calculer la taille apparente du cristallite du pic (020) .

Mes paramètres sont reportés dans le tableau 4 :

paramètres	20m	Φ	Bn(20°)	Bgl(20)	Bnl(20°)	Bnl(20)	L (A°)
Pic (020)	19,88	0,77	0,44	0,12	0,26	0,41	641

INTRODUCTION GENERALE

Actuellement, la majorité des produits céramiques fabriqués à ce jour est encore obtenue à partir de matières premières minérales silico-alumineuses qui sont disponibles dans la nature en quantité importante puisque formant l'essentiel de la croûte terrestre. Certaines de ces matières premières telles que les argiles présentent des propriétés remarquablement bien adaptées aux applications dans le domaine de la céramique traditionnelle (brique, tuile, vaisselle, sanitaire, carreau et verre), ainsi que quelques espèces de kaolins de différentes compositions chimiques sont utilisées largement dans la fabrication des matériaux réfractaires de bonne qualité.

La caractérisation de la matière première utilisée et leur comportement pendant les différentes étapes de préparation sont indispensables dans l'industrie des matériaux céramiques.

Les céramiques sont obtenues souvent par frittage, généralement entre 1000 et 1400 °C selon la composition du mélange utilisé et les propriétés physico-chimiques de ses composés. Cette étape, essentielle au procédé de fabrication des céramiques s'accompagne d'une transformation des minéraux. Il s'agit de processus difficiles à appréhender en raison du caractère progressif et /ou transitoire de certaines transformations. Ces phénomènes, contrôlés par la cinétique de transfert de matière, sont bien sûr dépendants des conditions du traitement thermique réalisé.

Dans ce travail, nous présentons une étude thermodynamique de matériaux frittés à base de kaolin de Tamazert (ELMILIA) traité (KT3). Les échantillons utilisés sont constitués de mélange de trois composés (KT3, TV3 et GW2) dont le KT3 a 60% en masse et nous suivons leurs comportements en fonction du traitement thermique à 1250 °C pour différents temps de maintien et cela du point de vue thermodynamique, en utilisant des techniques d'analyses classiques pour la caractérisation des échantillons obtenus.

Ce mémoire se présente de la manière suivante :

Le premier chapitre est constitué de deux parties, la première est un aperçu général sur les matériaux céramiques notamment : leur origine, leur classification et leurs différentes propriétés physiques. La deuxième partie est consacrée au frittage des céramiques et la cinétique de transfert de matière.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur les différentes matières premières silico-alumineuses et leurs composés minéralogiques tels que les argiles et les kaolins ainsi que une étude référentielle du kaolin utilisé (KT3) donnée par le fournisseur (E.N.O.F, EL MILIA).

Le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des matières premières utilisées crues (KT3, TV3, GW2) par les différentes techniques d'analyses (A.T.G, ATD, DRX).

Le quatrième chapitre décrit les procédures expérimentales d'élaboration et les techniques d'analyses et de caractérisation des matériaux cuits.

Nous présentons dans le cinquième chapitre les résultats expérimentaux obtenus et leurs analyses.

Enfin, nous terminons par une conclusion et une liste des références bibliographiques sur laquelle notre étude a été basée.

I-1 Les matériaux céramiques

I-1-1 Introduction

La céramique est l'art de fabriquer des poteries fondées sur les propriétés des argiles de donner avec l'eau une pâte plastique facile à façonner, devenant dure, solide et inaltérable après cuisson. Le qualificatif céramique vient du grec kiramics qui signifie substance cuite [1]. De manière générale, céramique est qualificatif qui recouvre beaucoup de matériaux différents pour peut qu'ils soient durs et réfractaires. plus largement et pris dans son sens le plus étendu, le terme céramique peut englober les matériaux de grande diffusion, en particulier les verres et les ciments, voir même la quasi-totalité de l'écorce terrestre. Quand les matériaux céramiques sont des combinaisons d'éléments métalliques dont le plus courant est l'oxygène, ils portent le nom générique de céramo-métalliques.

Les céramiques selon l'Académie des science des Etats-Unis sont donc des matériaux non métallique et non organique obtenue par cuisson, frittage ou calcination composés au moins de deux éléments et souvent d'avantage[1].

Pour la British Ceramic Society (1979), les céramiques sont des matériaux ni métalliques ni organiques et qui font appel à des traitements thermiques pour l'élaborer[1].

On peut classer dans une première approche, les céramiques d'après un caractère de noblesse croissante ou les moins noble sont les moins élaborées donc les moins chères.

- Les produits de terre cuite : briques, tuiles, diverses variétés de poterie, céramiques pour sanitaire.
- Les porcelaines et émaux
- Les réfractaires
- Les abrasifs
- Les ciments
- Les verres
- Les céramiques pour l'électrotechnique : porcelaines isolantes, ferrites, matériaux piézoélectriques.
- Les céramiques spéciales : vitrocéramiques à coefficient de dilatation thermique nul.

Ces dernières décennies, l'industrie des céramiques est considérablement évoluée et conduit à la mise au point d'une nouvelle génération de céramique [2], produit assez sophistiqués soit par leurs propriétés soit en ce qui concerne les processus de

fabrication les céramiques pour prothèses dentaires représentent un bon exemple.

I-1-2- Domaines d'utilisation des céramiques:

a) Industrie électrique

Les céramiques sont d'excellents isolants électriques, en raison de leur résistivité électrique élevée. La fabrication d'isolateurs électriques a longtemps été l'une de la principale utilisation des céramiques [2,3].

b) Industrie électronique

Les céramiques sont utilisées comme condensateurs. Le matériau de base est souvent le titanate de baryum BaTiO_3 dont les propriétés d'usage sont ajustées par ajouts d'aditifs, comme les zirconates ou d'autres titanates. De même les céramiques sont utilisées comme supports de circuits électroniques à cause de leur caractère isolant et leur pouvoir de dissipation thermique. Les substrats et boîtiers sont essentiellement fabriqués en alumine Al_2O_3 . Pour les circuits électroniques à très forte intégration, l'alumine est remplacée par le nitrure d'aluminium afin d'obtenir une plus grande dissipation thermique.

c) Matériaux piézoélectriques

Certaines céramiques sont utilisées comme matériaux piézoélectriques afin de produire des champs de surfaces (source d'étincelle, allumez de gaz,..). En effet, sous l'effet d'une contrainte mécanique, elles développent une différence de potentiel à leurs extrémités. Ces céramiques sont à base de quartz ou des titanate zirconates de plomb dénommées céramiques PZT [2].

d) Supraconducteurs

LaCuO_3 est un composé isolant, si on multiplie sa maille élémentaire par un facteur cinq tout en substituant un atome de lanthane par un atome de baryum, on obtient un autre matériau de composition $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{(13+x)}$ qui est un bon conducteur de l'électricité à basse température. Le fait d'avoir dans un même matériau des atomes de cuivre ayant des valences différentes et des degrés d'oxydation différents confère au matériau des propriétés supraconductrices [2].

I-1 -3 Essai de classification des céramiques

a) Première tentative

Dans cette tentative, la classification des céramiques est basée sur le caractère chimique (liaison, structure électronique). Les diverses céramiques connues se répartissent en 5 grandes familles ou groupes[2,4,6].

Groupe A

Les éléments légers de la colonne IVb (C, Si, Ge, Sn, Pb) forment des liaisons covalentes, à l'état solide ces matériaux sont très durs et leurs températures de fusion sont élevées ces deux propriétés T_f élevée et dureté permettent de les considérer comme céramiques. On peut citer comme composés types: diamant, silicium, carbure de silicium,

Groupe B:

Les métaux réfractaires ou métaux de transitions sont caractérisés par une température de fusion élevée due à leurs sous couche (d) incomplet.

Groupe C

Ce groupe regroupe les familles de carbures et de nitrures des métaux de transition. Les céramiques de ce groupe ont des températures de fusion très élevées, en outre ils sont très durs et souvent utilisés comme abrasifs. Il est à remarquer que quelques autres nitrures d'aluminium et nitrure de silicium ont aussi leur T_f très élevée.

Groupe D

C'est le groupe des oxydes et en particulier les oxydes des éléments de la colonne IV (IV. a et IV.b) du tableau périodique des éléments. Ce groupe est divisé en deux sous groupes, les éléments légers ou oxydes de la colonne IV.a et les oxydes des éléments de transition de la colonne IV.b.

Groupe E

On regroupe ici les divers, qui sont en fait les céramiques les plus répandues et en particulier les nombreux aluminosilicates.

b) Deuxième tentative

Dans cette seconde tentative, la classification des céramiques n'est plus basée sur le caractère chimique, mais sur les propriétés physiques intéressantes et utilisées cette classification éclairera un peu plus la notion vaste et vague de céramiques. En fait cette classification prédestine les domaines potentiels d'utilisation des céramiques.

Les verres

Ce sont des silicates de Na et de Ca essentiellement Leur structure est amorphe, ils sont donc isotropes. De plus, ils sont transparents et peuvent être colorés par ajouts d'impuretés (FeO pour le vert bouteille, Fe₂O₃ pour la couleur roille)[2].

Les ciments

Ce sont des silicates de Ca et Mg, elles sont non transparentes pour des raisons de microstructure (pores, fissures,...)[2].

Les terres cuites

Ce sont des aluminosilicates divers, on trouve la poterie, les tuiles, les briques, les faïences, la porcelaine [2].

Les réfractaires

On trouve des silicates de Mg, des oxydes d'Al, de Zr,...pour les réfractaires chers les oxydes ne sont plus des minéraux naturels, on les obtient par synthèse[2].

Les abrasifs

On trouve les carbures SiC, B₂C₃ et les oxydes Al₂O₃ [2,4].

Les optoélectroniques

Ces matériaux transforment les impulsions électriques en signaux optiques. C'est le cas de niobate de lithium LiNbO₃ monocristallin, du vanadate de lithium LiVO₃ Monocristallin, ces monocristaux sont de synthèse donc très onéreux [2].

Les magnétiques

Ces matériaux de types ferrite Fe₃O₄ servent de mémoires magnétiques.

Les ferroélectriques

Ces céramiques ont une très haute constante diélectrique, ils sont du type titanate de baryum BaTiO_3 pour applications piézoélectriques, ils transforment une impulsion électrique en impulsions mécaniques et réciproquement. Notons que le quartz possède également cette propriété [2].

Les électrolytes solides

Ces matériaux sont des super conducteurs ioniques. Ils ont une haute conductivité et peuvent servir de piles ou d'accumulateurs d'énergie. C'est le cas d'alumine β qui est en fait un aluminat de sodium $\text{Na}_3\text{Al}_2\text{O}_3$ [2].

I-1-4 Elaboration des céramiques

Le produit de base des céramiques ordinaires est la terre que nous foulons. La composition de l'écorce terrestre, telle qu'elle résulte de nombreuses analyses ponctuelles est :

Elément	O	Si	Al	Fe	Ca, Na,...
%Atomique	>60%	=20%	15%	2%	traces
%poids	46,6%	27,7%	8,13%	5%	0,1%

Le matériau de départ est d'un mélange d'aluminosilicates phyliteux (structure en feuillets) [4] clivant très facilement. Dans ces minéraux la structure cristalline peut être décrite comme des feuillets plans d'aluminosilicates reliés les uns aux autres par des liaisons faibles type liaison hydrogène. Ces minéraux se présentent généralement sous formes de petits cristaux en plaquettes sensiblement hexagonales et chargées électriquement, positivement d'un coté négativement de l'autre. Le mélange de ces plaquettes et l'eau donne une pâte d'argile appelée barbotine. Cette pâte a des propriétés rhéologiques particulières, c'est un corps de bingham viscoplastique. Ces propriétés rhéologiques ont une grande importance pour de la mise en forme du produit désiré. Cette barbotine éventuellement changée par d'autres ajouts et mise en forme et cuite au four. Si la cuisson n'est pas très longue il reste en général des pores. Si on veut rendre

étanche le produit, il faut en général recouvrir sa surface d'une poudre (ou mélange eau poudre) et on chauffe jusqu'à température de fusion de la poudre. L'émail obtenu peut être coloré, décoré,.....

Un autre procédé d'élaboration est le frittage. Cette technique consiste à agréger des grains qui se collent les uns aux autres au détriment de la porosité de départ [4].

I-1-5 Propriétés générales des céramiques

a) Liaisons chimiques

Ces liaisons assurent la cohésion du matériau et jouent un rôle principal dans la détermination des certaines propriétés physiques et dans la classification des céramiques elles sont fortes à cause de sa nature covalentes, ioniques et peut être mixtes[3].

liaison	SI-C	SI-SI	SI-O	B-N	C-C
Energie (ev)	3.38	2.30	4.60	4.55	3.60

Tableau I- 1: Energie des liaisons de quelques matériaux [3]

b) Structures cristallographiques

Les structures des céramiques sont complexes, en effet, les natures des liaisons assurent leurs cohésions sont souvent mixtes, il faut donc s'attendre à ce que leurs structures cristallographiques soient variées. La différence d'électronégativité entre les composés est fondamentale pour la structures des céramiques, si cette différence est grande la structure sera de type ionique, Inversement, si elle est faible c'est le caractère covalent qui prédominera. Dans le cas d'une différence moyenne, nous aurons des liaisons mixtes et de la contribution de chacune des liaisons pures sera déterminée par différence d'électronégativité, ces liaisons mixtes rencontrées dans les céramiques acquièrent ainsi une certaine qualité polaire qui les rend sensible au champ électrique[4].

c) Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques sont extrêmement importantes tant pour la fabrication que pour les applications de ces matériaux, ils sont généralement fragile car l'effort nécessaire Pour la fracture est inférieur à l'effort demander pour la déformation [4]. On a donc suppose avec une très bonne approximation, que leur comportement est élastique jusqu'à la rupture et à cause de ces fortes liaisons les céramiques possèdent des grandes valeurs de coefficients d'élasticité en comparaisons avec les métaux , les caractéristiques qui rendent fragiles les céramiques sont en même temps celles qui leur confèrent les propriétés désirées de dureté, réfractarité et résistance chimique [4].

d) Propriétés thermiques

1- Température de fusion

Les céramiques possèdent une température de fusion très élevée qui peut dépasser 2000°C [3] à cause de ses liaisons chimiques qui sont fortes.

Le tableau I-2 montre quelques valeurs de température de fusion (T_f) de quelques céramiques.

Matériau	Al ₂ O ₃	MgO	CaO	TiN	SiO ₂
T_f (°C)	2070	2640	2625	2950	1700

Tableau I-2: Température de fusion de quelques céramiques [3]

2- Conductibilité thermiques

En général, les céramiques sont considérées comme des isolants thermiques à cause de l'absence totale des électrons libres et la nature des liaisons chimiques, la conductibilité dépend de la composition chimiques de l'état d'agrégation et de la température , elle dépend aussi considérablement de la forme ,de la grosseur ,de l'orientations et de la répartitions des pores. Des considérations purement théorique , il résulte que tandis que dans les substance vitreuses la conductibilité thermique croit avec la température mais dans les corps cristallins au contraire elle est inversement proportionnelle à la température [4].

e) Propriétés électroniques

Les céramiques contiennent trois catégories des matériaux, isolants, semi-conducteurs et autres conducteurs mais en général la plupart des céramiques sont des isolants et leurs conductivités sont faibles par rapport aux métaux à cause de la nature des liaisons et l'absence des électrons libres [4].

f) Propriétés optiques

La couleur est l'une des propriétés optiques les plus importantes qui permet aux céramiques d'être utilisées dans diverses applications tels que les pigments dans les matériaux produits et utilisés à basse températures.

La couleur résulte de l'absorption des proches longueurs d'onde des radiation à l'intérieur de la région visible. Elle peut être due aussi à la nonstoichiométrie dans la structure. Quelques ions peuvent différentes couleurs dépendant de leur position dans la structure atomique et des ions adjacents.

Exemple : Cr^{+3} produits une couleur dans le Cr_2O_3 et une couleur emraude et rouge dans le spinelle et le rubis respectivement

I-1-6 Les céramiques silico alumineux

Les céramiques silico - alumineux sont fondamentalement formés par la combinaison de la silice et d' alumine sur la base du diagramme de l'équilibre silice – alumine[6], ils sont en premier lieu utilisés en fabrication des matériaux réfractaires qui se distinguent par leur température de fusion élevées plus de 1500°C et une résistance pyroscopique suffisamment élevée sont les plus utilisés dans les domaines industriels aussi divers que le revêtement des haut fourneaux et des fours de transformation de l'acier etc. . .

Il existe dans la nature trois genres des silicates d'alumine qui correspondent à la formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$

- La sillimanite.
- L'andalousite.
- La Cyanite

Ils sont d'excellentes matières réfractaires qui se transforment en mullite à des températures différentes et avec des gonflements variables en libérant de la silice. Ces

minéraux ne se transforment pas de l'un à l'autre. La cyanite est la plus employée pour la fabrication des réfractaires multiques en raison de sa facile transformation en mullite et de sa pureté généralement plus grande que les autres, en générale la mullite se trouve dans les produits céramiques et réfractaires sous forme de fins cristaux aciculaires . Il est obtenu artificiellement par le processus de frittage[4 ,6].

I-2 Le frittage des céramiques

I-2-1 Introduction

Le frittage est la dernière étape pour l'élaboration d'un matériau céramique. c'est un phénomène compliqué dont le quel on trouve ces dernières années des nombreux études ont été réalisés sur la cinétique et sur le mécanisme du frittage et malgré cela aucune théorie ne semble capable d'expliquer ce processus, soit du point de vue cinétique soit du point de vue thermodynamique[7].

En conséquence parmi les différentes caractéristiques physico-chimiques, ils ont choisis d'habitude la porosité comme paramètre pour la description du processus de frittage des corps céramiques car les variations géométriques du matériau peuvent être interprétées par les variations de dimensions et de formes des pores qui sont liées aux phénomènes de croissance des phases cristallines.

Les variations géométriques du matériau durant le frittage dépendent des facteurs suivants :

- Nature du matériau fritté (oxydes, simples ou mixtes)
- Présence de phase liquide.
- Dimensions et formes des grains du matériau.

Mais aussi aux conditions de frittage :

- Température
- Temps de traitement
- Atmosphère et pression appliquée.

Malgré la complexité extrême du processus et la difficulté de l'étudier directement, le mécanisme de frittage obligent à fonder les descriptions du phénomène sur des modèles définis et particulièrement simples [7].

I-2-2 Définition de frittage

Il est assez difficile de donner une définition complète et concise du terme frittage aussi ne peut-on au mieux que résumer en quelques phrases caractéristiques essentielles de ce phénomène : on peut considérer que le frittage est une opération métallurgique qui permet à un ensemble de particules de poudre comprimé ou non de se transformer en matériau cohérent sous l'influence d'une élévation de la température à une température inférieure à la température de fusion [8].

Par ailleurs, il est considéré comme un traitement thermique avec ou sans application de pression extérieure au moyen duquel un système de particules individuelles ou un corps poreux modifie quelque unes de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état de compacité maximale c'est à dire vers un état de porosité nulle [7].

Ce phénomène est généralement accompagné par :

- Diminution des dimensions initiales (retrait) de la pièce traitée et augmentation de sa masse volumique.
- Croissance des liaisons entre particules donc augmentation de la rigidité du matériau.
- Réduction de l'énergie globale du système provoqué par le grossissement des grains.
- Amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des pièces produites.

Notons que la température de frittage doit être toujours inférieure à celle de fusion du matériau mais suffisamment élevée pour mettre la consolidation de ce dernier. Même s'il y a fusion de l'un des constituants on appelle le frittage dans ce cas frittage en phase liquide. Pour que le frittage ait lieu, certains critères doivent se réaliser, citons :

- Présence d'un mécanisme de transport de matière.
- Présence d'une source d'énergie pour activer et soutenir le transport de matière.

Le mécanisme de diffusion ainsi que le flux visqueux sont les deux plus importants mécanismes pour l'étude du phénomène de transport. On peut considérer aussi que le traitement thermique est la source d'énergie primaire pour le transport de la matière ainsi que la présence d'un gradient due au contact particule-particule et la tension superficielle.

I-2-3 Différentes techniques de frittage

a) Frittage naturel

C'est un traitement thermique simple d'une pièce préalablement moulée, ce procédé est économique mais conduit le plus souvent à une porosité résiduelle importante. Les conditions pour diminuer au maximum cette porosité et éviter la croissance exagérée sont en général assez délicates à obtenir, on doit avoir recours à des ajouts et parfaitement contrôler l'atmosphère de frittage [8].

b) Frittage sous charge

Lors de frittage sous charge le matériau est comprimé d'une façon uniaxiale à haute température dans un moule généralement de forme assez simple, c'est le procédé classiquement utilisé en métallurgie des poudres pour la densification en phase solide ou en présence d'une phase liquide. Si la pièce finie des formes complexes on doit avoir recours à l'usinage par outils diamants ce qui est coûteux [8].

Cette technique est utilisée dans la préparation des matériaux de la technologie avancée.

c) Le frittage en présence des réactions

C'est le produit d'une réaction de deux matériaux différents dans une température bien déterminée. Ce mécanisme de frittage peut être en état solide ou en présence d'une phase liquide [8].

I-2-4 Description générale du phénomène

a) Point de départ

Le point de départ est l'existence d'un compacte granulaire caractérisé, en ce sens que chaque grain est en contact mécanique avec au moins un autre grain de même nature ou de nature différente. Les zones de contact grain à grain sont au départ de l'action de la chaleur, le front de consolidation. La consolidation primaire est favorisée par l'addition de liants plastiques ou liquides plus ou moins visqueux. Dès le début de l'action de la chaleur, les produits liquides s'évaporent, les liants organiques se carbonisent ce qui entraîne une variation des dimensions du compact.

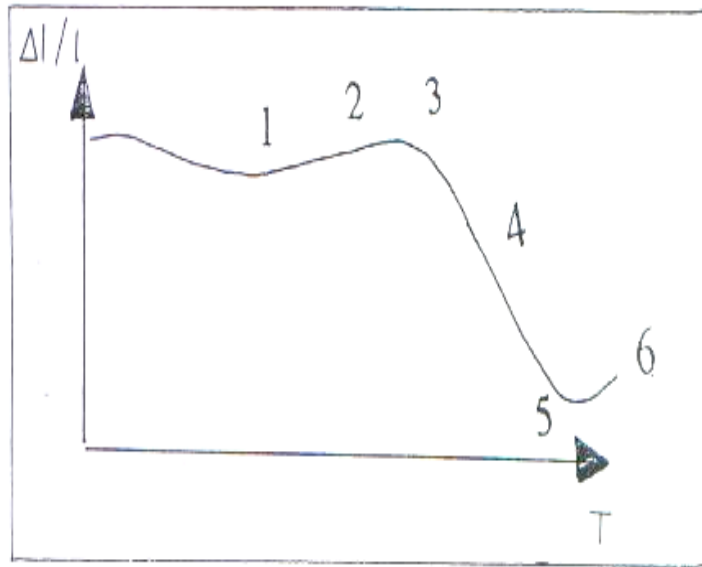


Figure I- 1 : Courbe dilatométrique d'un barreau de poudre comprimée [9]

b) Le retrait

la réorganisation cristalline, l'augmentation des aires de contact entre grains et la réduction des dimensions des pores puis leur disparition, entraînent une variation du volume apparent, sous forme de retrait [9].

L'ensemble de ces phénomènes sont résumés sur la figure(I-1) et dans les points suivants:

Zone 1

La courbe de dilatation après la période du retrait dû au séchage, correspondant à la somme des dilatations de chaque grain. Pendant les premières centaines de degrés, les liants organiques et l'humidité absorbée disparaissent en effet vers 400 à 600 °C, il n'existe plus alors que des grain minéraux[9].

Zone 2

Dès que la température est suffisamment élevée, on assiste à une réorganisation interne du désordre de chaque grain. Les zones amorphes se cristallisent, ce stade est appelé recristallisation primaire[9].

Zone 3

dans cette zone, l'aire de contact entre les grains s'agrandit, c'est le début de frittage. cet agrandissement s'accompagne d'un rapprochement de leurs centres qui annule la dilatation puis l'emporte sur la dilatation. c'est le début de retrait et de la disparition de la porosité ouverte [9].

Zone 4

Le contact entre les grains continue à croître, les pores de forme étoile deviennent sphériques. De petits pores disparaissent par suite de l'échappement des bulles de gaz occlus (fermés). Les gros pores absorbent les petits et disparaissent parfois par migration jusqu'à la surface en suivant les joints de grains[9].

Zone 5

Dans cette zone, la densité du produit est maximale. C'est l'optimum que l'on puisse obtenir [9].

Zone 6

Un phénomène nouveau apparaît (la recristallisation). Entre grains voisins de cristallisation différemment orientée, s'opère un phénomène de réarrangement tel que les gros grains croissent aux dépens de leurs voisins plus petits par progression puis disparition du joint des grains. Macroscopiquement, la lutte entre gros grains arrivant finalement à un contact se traduit par l'apparition d'une porosité généralement néfaste aux propriétés du produit. Pratiquement donc, cette zone est à éviter et l'on doit arrêter le frittage à la zone 5 [9].

I-2-5 Les forces motrices du processus

Afin que le matériau puisse donner lieu un produit fritté, il est nécessaire qu'il y ait une force motrice capable de conduire le système vers un état de stabilité thermodynamique maximal, même si cette force est différente pour les différents états de processus.

Pratiquement, toute fois une condition de ce genre ne se vérifie jamais et l'on obtient une structure polycristalline qui dans des condition particulière de frittage peut aussi avoir une porosité nulle. Parmi ces forces motrices l'excès d'énergie libre superficielle présente dans un système finement dispersé et aussi le rôle joué par l'apparition de surfaces arrondies dans le système [7].

a- Energie superficielle

L'énergie de surface d'une poudre est plus grande que son énergie en état de monocristal. Cette augmentation dans l'énergie superficielle est celle qui crée une force motrice qui participe à l'évolution du système (donc à son frittage) et à la densification de la matière.

Le système essaie donc de minimiser son énergie superficielle par réduction (minimisation) de l'aire de sa surface. Cette réduction se fait par le soudage des grains et leur croissance (grossissement) les uns par rapport aux autres. La compétition entre ces deux évolutions sera constamment présente lors du chauffage du matériau.

L'énergie superficielle peut s'exprimer par la relation :

$$dG = \sigma \cdot dS \quad (1)$$

dS : variation dans l'aire.

Dans la première étape du processus, cette énergie est liée directement au potentiel superficiel de la matière et la surface totale des particules (grains). Cependant elle correspond à la somme des énergies des joints de grains entre particules voisines et l'énergie superficielle des surfaces libres (solide-vapeur) , donc elle peut être exprimer par la relation :

$$dG = \sigma_{SS} dA_{SS} + \sigma_{SV} dA_{SV} \quad (2)$$

avec

$\sigma_{SS} dA_{SS}$: Energie des forces interfaciales aux joints de grains.

$\sigma_{SV} dA_{SV}$: Energie de tension superficielle des surfaces libres.

$dA_{SS} > 0$: représente l'augmentation des surfaces de contacts entre grains (joints de grains).

$dA_{SV} < 0$: représente la diminution des surfaces solide- vapeur due au retrait du volume totale de la matière.

Les énergies des joints de grains sont beaucoup plus faibles que les énergies des solide-vapeur ce qui explique que dG serait négatif.

Notons que l'excès d'énergie du système, lié à l'énergie de surface , ne peut à lui seul faire évoluer le système, mais seulement orienter cette évolution . l'essentiel de l'énergie nécessaire étant parallèlement apporté couramment par voie thermique.

b- Energie liée à l'existence d'un excès de défauts physiques au voisinage de surface courbe.

La diffusion atomique est l'un des phénomène qui régit le processus de frittage, elle lui correspond une diffusion de lacunes dans le sens contraire. Cette diffusion ne peut avoir lieu seulement s'il existait un gradient de lacunes.

Dans un réseau cristallin à l'équilibre, il existe une concentration C_0 de lacunes qui peut être évaluée aisément à l'aide de la thermodynamique statistique et qui peut être exprimer par la relation :

$$C_0 = n / N = \exp. (- \Delta H / KT) \quad (3)$$

Tel que :

n = Nombres des lacunes

N = nombres des sites

ΔH = Energie de formation d'une lacune

K = Constante de Boltzmann

T = Température absolue en degré Kelvin

Cette expression s'applique en toute rigueur à un volume élémentaire, considéré loin de la surface limitant le solide monocristallin. Si le volume élémentaire est au contraire voisin de la surface et que cette dernière n'est pas plane , on observera soit un excès, soit un défaut de lacunes (par rapport à la concentration d'équilibre).

Soit ΔC , cet écart à la concentration C_0 , il est directement lié aux de courbures principaux au point de surface, au voisinage duquel on cherche à l'estimer.

Cet écart est exprimé par l'équation :

$$\Delta C / C_0 = - V_m \cdot \sigma_s \cdot (1/R_1 + 1/R_2) / 2 \cdot R \cdot T \quad (4)$$

V_m = volume molaire (volume atomique x nombre d'Avogadro)

σ_s = Energie superficielle

R = Constante des gaz parfaits

R_1, R_2 = Rayons principaux de courbures en point donné.

Dans cette formule, les rayons de courbures sont affectés d'un signe positif s'ils sont dirigés vers le centre de courbure de la phase condensée (donc vers les surfaces concaves) et d'un signe négatif dans le cas contraire (surfaces convexes).

Donc d'après la relation (4), l'écart ΔC est positif dans les surfaces concaves, ce qui revient à dire qu'il y a un excès de lacunes dans ce cas et un défaut de ces dernières dans le cas des surfaces convexes. Cette différence de concentration (présence de gradient) de lacunes engendre avec la croissance de la température une migration des lacunes des régions de forte concentration (concaves) vers les régions de faible concentration (convexes) ce qui lui correspond une diffusion d'atomes dans le sens contraire.

c- Energie liée à l'existence de tensions dérivant elles-mêmes de la courbure de surface

Le système considéré, comprend une phase vapeur, si l'interface solide-vapeur en équilibre avec le solide est plane, on peut définir la pression P_0 de vapeur en équilibre avec le solide à une température donnée.

Si l'interface est courbe, la pression de la vapeur en équilibre avec le solide change en fonction de la courbure de surface et prend une valeur P_1 qui peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\text{Log} (P/P_0) = V_m \cdot \sigma_s \cdot (1/R_1 + 1/R_2) / 2 \cdot R \cdot T \quad (5)$$

Avec $P_1 = P_0 + \Delta P$

La relation (5) devient alors : $\Delta P/P_0 = V_m \cdot \sigma_s \cdot (1/R_1 + 1/R_2) / R \cdot T$ (6)

Cette relation montre qu'au voisinage d'une surface concave, il y a chute de pression d'équilibre, tandis qu'à proximité d'une surface convexe, il y a excès de pression qui est susceptible, si elle est assez notable de créer un écoulement de matière des parties convexes. Cet écoulement aura donc tendance à accroître la surface latérale S du pont et à en développer les dimensions. La relation précédente est valable en présence d'une phase liquide.

I-2-6 Mécanismes de frittage

C'est l'ensemble de manières que suivent les particules (ou grains) pour leur densification et grossissement. Vu la complexité de ces phénomènes, des modèles très ont été proposé pour leur étude. Le plus simple d'entre eux est l'empilement (réarrangement régulier) de sphères identiques.

Au début les points de contact entre les sphères adjacents peuvent être assimilés à des liaisons simples entre grains dont l'origine est la diffusion atomique mutuelle entre particules adjacentes.

La compréhension de la première étape (début de frittage) nécessite l'étude du mécanisme de la formation et développement des zones de raccordement donc l'étude de l'évolution du rayon de courbure en fonction du temps . cependant le stade final est lié à l'étude de la distribution et le grossissement des grains.

Puisque les matériaux céramiques sont des composés comprenant plusieurs phases (solide –liquide- vapeur), les mécanismes varient suivant la nature des phases présentes

On peut distinguer deux groupes des mécanismes [6,7] :

- 1- Mécanismes de frittage en phase solide
- 2- Mécanismes de frittage en présence d'une phase liquide

1- Mécanismes de frittage en phase solide

Ces mécanismes ont été proposés sur la base des modèles relativement simples que l'on peut diviser en deux groupes principaux :

Le premier groupe concerne des associations sphères – sphères ou spheres-plan. Va de soit que de tels modèles ne permettent seulement que décrire la croissance des ponts de raccordement, dans ce groupe on suppose qu'il n'y a pas de rapprochement des centres de sphères (pas de retrait) ou la zone de raccordement (pont) s'édifie à partir des régions convexes (sphères tangentes).

a - Modèle des sphères tangentes

a-1 - Mécanisme vaporisation – condensation :

Prenons deux grains ayant le même rayon assimilés à deux sphères tangentes (figureI-2) . La surface extérieure près de la zone de raccordement est concave tandis qu'elle est convexe dans le reste de la zone. Comme il a été cité auparavant, la pression dans les régions convexes est supérieure à celle dans les régions concaves ce qui entraîne une évaporation de la matière (transfert d'atomes par la phase gazeuse) dès la surface de la sphère vers la surface latérale du pont ou elle subit une condensation. [7].

Ils ont démontré mathématiquement que la variation du rayon de courbure (X) est donnée par la relation suivante :

$$X^3 / r = [3.M.P_0.V_m / d.K.T.(M/2\pi R.T)^{1/2}] \dots\dots(7)$$

d : Densité de la matière frittée.

a-2 - Mécanisme de diffusion superficielle :

La relation (4) montre qu'au voisinage de la surface du pont, il existe un excès de lacunes, par contre à proximité de la surface des sphères, loin du pont, il existe un défaut de lacunes. Ce gradient de concentration provoque la diffusion des lacunes depuis le pont vers la surface voisine des sphères avec un coefficient de diffusion D, il existe en sens inverse un flux équivalent d'atomes qui contribuera à remplir le pont ,toute fois cet échange de lacunes et d'atomes sera limité à une couche superficielle d'épaisseur d_s (de l'ordre du diamètre atomique des atomes constituant les sphères) (figureI-3) [7].

La loi reliant le rayon X du pont au temps est donnée par la formule [10]:

$$X^7 = 14.D.V_m. \sigma_s.s_0.r^2. t. /R.T.....(8)$$

Avec :

D : coefficient de diffusion

V_m : volume molaire

σ_s : Energie superficielle

t : temps.

R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

s_0 : l'épaisseur du film entre les grains

a-3- Mécanisme de diffusion en volume

Ce mécanisme est basé également sur l'existence d'un excès de lacunes au voisinage de la surface du pont et d'un défaut de lacune à proximité de la surface des sphères loin du pont. Ce gradient provoque avec l'élévation de la température un flux de lacunes dès le pont vers les surfaces libres des sphères tangentes. [10]

Le rayon X dans ce cas est donné par l'équation suivante :

$$X^5 / r^2 = 5.\pi. D.V_m. \sigma_s / 2kT..... (9)$$

b – Modèle des sphères sécantes

b-1 – Mécanisme de diffusion en volume

Dans ce mécanisme de frittage (figureI-4) , il existe une interpénétration des grains, donc un rapprochement des centres des sphères d'une distance Y qui peut être exprimé par la formule suivante[10] :

$$Y = x^2 / 2 r (10).$$

Ce rapprochement est accompagné par un retrait en volume. Sa variation relative peut être donnée par la relation :

$$\Delta V / V = 3x^2 / 2r \quad \dots (11)$$

avec :

r : Rayon de courbure.

b-2 – Mécanisme d'écoulement visqueux

pour comprendre ce phénomène, considérons un bloc de matériau pressé entre deux pistons, son diamètre s'élargit et la surface convexe qui en résulte est sous tension mécanique, alors que le cœur est sous compression. De ce fait, il existe un fort supplément de densité de lacunes au voisinage de la surface convexe, celle-ci diffusent vers le centre, avec une diffusion atomique dans le sens contraire. Comprimons maintenant deux grains, l'un contre l'autre, la zone de contact centrale est sous compression, mais cette zone se trouve entourée d'une zone circulaire sous tension, riche en lacunes. Il y aura donc une diffusion des lacunes vers le centre et enrichissement d'un véritable (col) en atomes[9].

Ce mécanisme peut intervenir dans deux cas :

- Cas de frittage sous charge.
- Attraction d'un grain vers l'autre par effet de la tension superficielle.

2-le frittage en présence d'une phase liquide

On distingue deux cas relatif à la consolidation d'une phase solide par une phase liquide.

a- La phase liquide n'a qu'une fonction de liant

Supposons des particules solides en présence d'une quantité de phase fondue insuffisante pour remplir les cavités qui les séparent [7]. Si le liquide est suffisamment mouillant chaque sphère est recouverte par une pellicule de ce liquide et les phénomènes qui on a précédemment vus se reproduiront. Si le liquide garde l'état vitreux après le refroidissement, la consolidation est assuré par l'adhérence des deux phases, Le liquide a joué le rôle de liant en fonctionnant comme une colle, il est donc important que le liquide mouille le solide a forte tension superficielle et une viscosité faible même la forme et les dimensions des grains de la phase solides sont très importantes [7].

b-La phase liquide réagit avec la phase solide

Dans le premier type déjà vu, la densification est due surtout au rapprochement purement mécanique à chaud des grains sous l'action des forces capillaires du flux vitreux, au cas où les deux phases solide et liquide réagissent entre elles, les phénomènes déjà examinés se compliquent de néo cristallisations ou de grossissement des grains par dissolution ou précipitation avec ou sans apparition de nouvelles phases solides [7].

1-2-7 Activation du frittage

L'activation du frittage consiste à accélérer le frittage par la diminution de la température et le temps de cuisson par des procédés usuels [10, 11, 12,13,14] qui vont être brièvement cités dans ce qui suit :

- finesse des grains par broyage ou par préparation chimique.
- Répartition granulométrie.
- Homogénéité des mélanges.
- Fortes pressions et usage de pression isostatique.
- Emploi de phases vitreuses (fondants).
- Utilisation des poudres possédant une distribution granulométrie où les petits grains remplissent les vides (pores) entre les gros grains ce qui augmente la surface de contact.

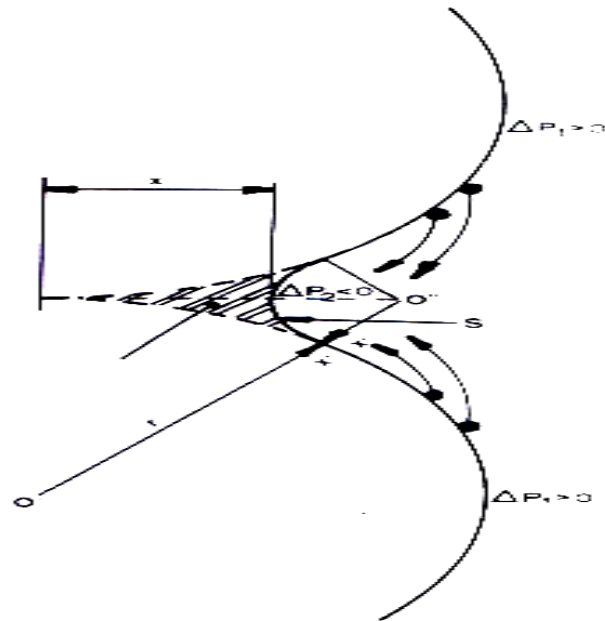
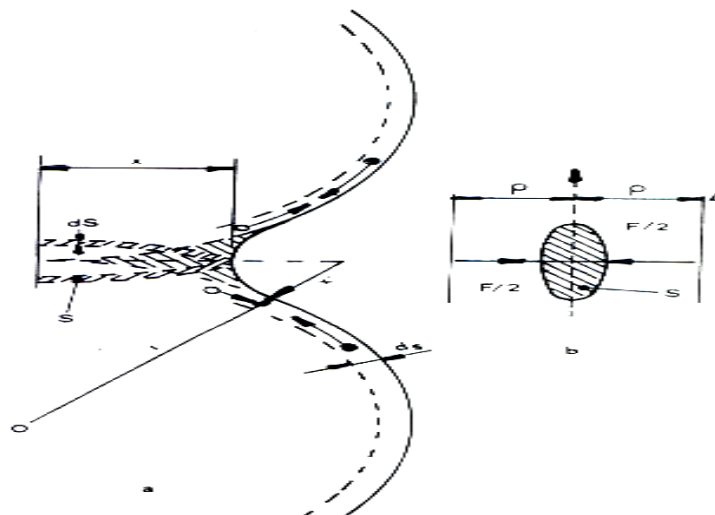


Figure I- 2: Mécanisme vaporisation – condensation[11]



FigureI-3 : - Mécanisme de diffusion superficielle [11]

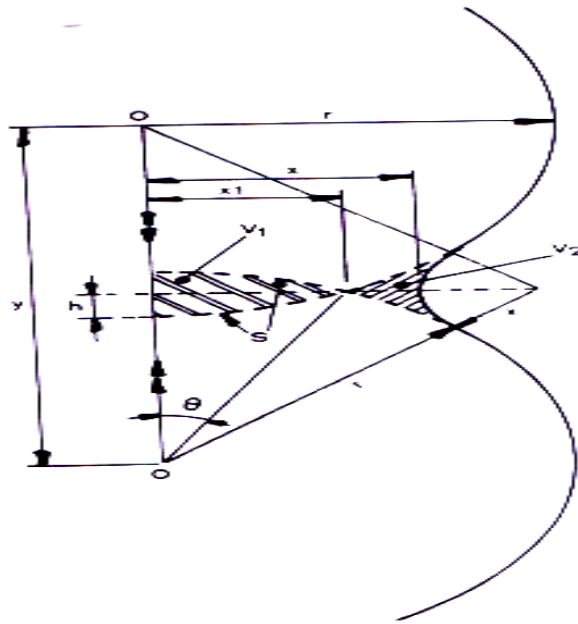


Figure I-4 : Mécanisme de diffusion en volume [11]

II-1 Introduction

Les matières premières silico –alumineuses sont très fréquentes dans la nature, ce qui explique en partie l'importance de leur utilisation. Parmi elles se trouvent les argiles, les kaolins, les quartzites (source de silice) et des matières premières riches en alumine tel que les bauxites, silimanites et andalousites.

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 le mica dans les kaolins et les argiles.

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 thermodynamique et micro structurales des matériaux élaborés et cela d'autant plus que leur élimination sélective ou totale est plus souvent difficile et onéreuse.

II -2 Les argiles

II -2 -1 Définition

Les argiles ne constituent pas une matière définie et unique mais sont composées des associations complexes de minéraux ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qui l'on appelés phyllosilicates [15].

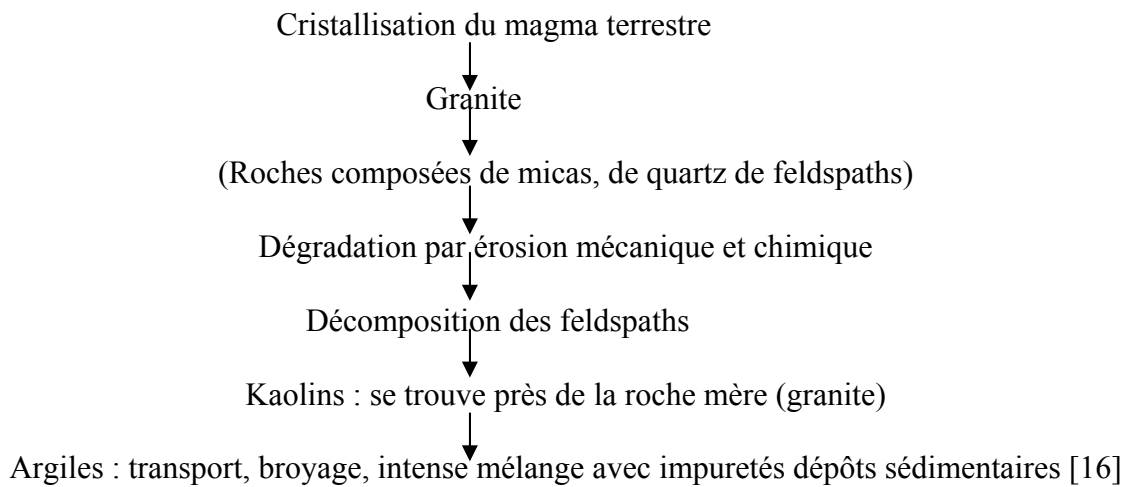
Mais la magnésie, le fer peuvent remplacer dans une certaine proportion l'alumine et même certains minéraux sont exclusivement magnésiens et ferragineux Ces minéraux ont en outre la propriété de fixer les base alcalines et alcano- Terreuse, cette propriété se fait par absorption et non pas par combinaison chimique car les argiles ne sont pas des acides. [15]

II -2 -2 Formation des argiles

Les argiles ont une origine géologique secondaire [16], elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) dues à des phénomènes d' érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques.

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

Le schéma ci dessous montre la formation des matières argileuses.



II -2 -3 Classification des constituants argileux

Les minéraux argileux sont des silicates d'alumine hydratés ,parfois plus au moins magnésiens ou ferriques et quelque fois calciques et même alcalins.

On peut citer quelques constituants des argiles utilisées dans l'industrie Céramique [17] :

- A- Le groupe de la kaolinite
- B- Le groupe des illites (ou des micas)
- C- Les montmorillonites
- D- Les sépiolites...etc.

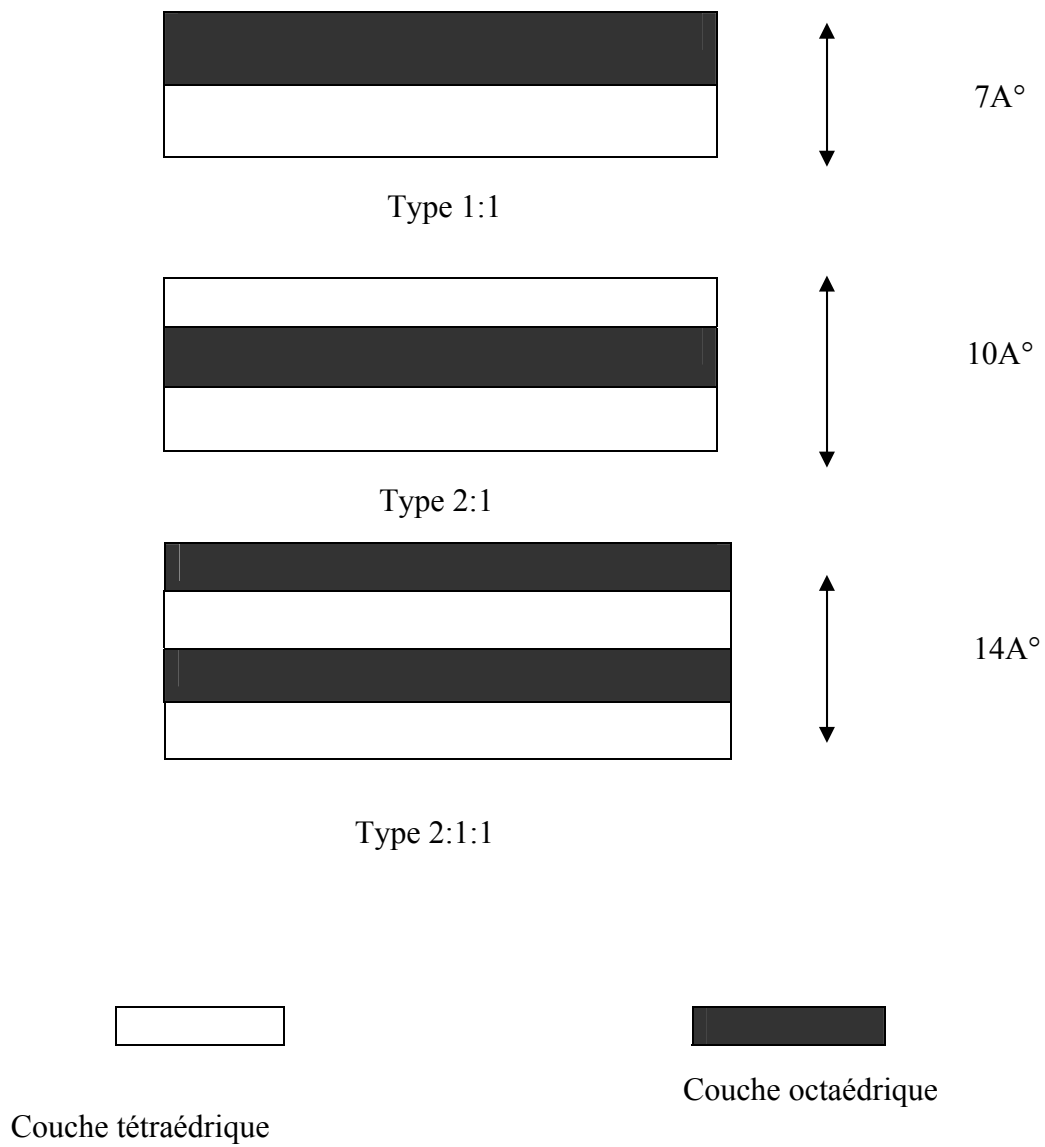
II -2 -4 Structure des minéraux argileux

Les divers types de minéraux argileux résultent de différents agencements des couches tétraédrique et octaédrique on a ainsi le feuillet élémentaire de type 1: 1(groupe de la kaolinite donné par la combinaison d'une couche tétraédrique avec une couche octaédrique [17].

Le feuillet type 2: 1(groupe montmorillonite et micas) est donné par la combinaison du couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques, dans le type 2:1:1(chlorites) à des unités du types 2:1 s'intercale une autre couche octaédrique. (Fig.II- 1)

Sous groupe	N°=couches/ feuillets	Epaisseur/feuillets (Å)
1-kaolinite	2	7,1-7.4
2-micas	3	9,5(talc)-10(micas)
3-chlorites	4	14

--
Tableau II- 1 : Classification des phyllosilicates [17]

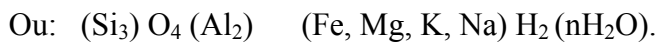
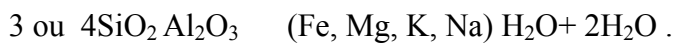


FigureII-1 : Structure des minéraux argileux [17]

II-2-5 Les illites

Ce sont des minéraux aluminomagnésien potassique parfois calcique et ferreux ils ont une formule structurale variable ils sont surtout caractérisés par la présence de potassium [6].

La formule générale peut s'écrire :

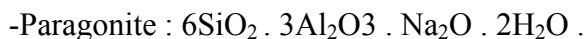
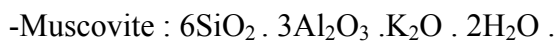


Les illites sont très répandues dans la nature caractérisent surtout les milieux marins. du fait de la présence d'alcalines dans le réseau elles sont peu réfractaires, ce sont des minéraux grésantes.

II-2-6 Les micas

Ce sont des fondants alcalins se présentent en lamelle ou en paillettes brillantes ils contiennent souvent des impuretés colorantes qui limitent leur emploi [6].

On peut citer :



Le type le plus répandu est la muscovite ou mica blanc qu'on trouve dans les roches kaolinifères. D'une masse molaire 796,62 g/mole, d'une structure phyllosilicate de trois couches deux tétraèdres et l'autre octaèdre elle est souvent associée aux minéraux argileux et devient Ne faste si la teneur en fer est importante.

II-2-7 Les feldspaths

Les feldspaths sont des roches dures constituées par des silico-aluminates de potassium et de sodium et de calcium ils proviennent à des roches granitiques acides; on distingue trois types des feldspaths [6].

a) Feldspath potassique (orthose)

Sa formule développée en oxydes : $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$

Masse molaire : 556,70g/mol

Il est utilisé comme fondant par excellence des produits céramiques vitrifiés et semi-chénillés.

b) Feldspaths sodique (albite)

Sa formule développée en oxydes : $6\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$

Masse molaire : 524,48 g/mol

Il est utilisé comme fondants des produits céramiques vitrifiés et semi vitrifiés, plus actif que l'orthose.

c) Feldspaths calcique (anorthite)

Sa formule développée en oxyde : $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$.

Masse molaire : 278,22 g/mol

Il est caractérisé par sa température de fusion trop élevée.

II-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 α (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 α ou quartz de basse température (quartz low) qui se transforme en fonction de la température en plusieurs variétés allotropiques, d'abord en quartz β ou quartz de haute température (quartz high), puis en d'autres variétés cristallographiques telles la trydimite α et β et surtout la cristobalite α et β [33].

II-4 Les kaolins

Les kaolins font partie de la famille des argiles avec les illites et montmorillonites, ils ont une structure d'hydrophilosilicates ils provient de l'altération dans certaines conditions des feldspaths contenus dans les roches granitiques acides.

La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) ou l'hallowasite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; $n \geq 4$).

Les kaolins ne se trouvent plus purs dans la nature mais le plus souvent on les trouve mélangés avec d'autre minéraux détritique (quartz, micas, etc.) Ils forment alors des sables kaolinitiques. Souvent, les kaolins bruts sont directement utilisables en l'état, mais ils peuvent être également enrichis en kaolinite par élimination de tout ou partie de certains composés par

des techniques tel que la lévigation (Permettant de séparer les constituants d'une poudre avec un courant liquide) ou l'électro-osmose ou par des méthodes granulométriquement) [33]

II -4-1 La kaolinite

C'est l'élément fondamentale de plupart de l'argile employée dans l'industrie céramique, elle est constituée de feuillets comprenant une couche octaédrique accolée à une couche tétraédrique leur distance basale varie de 7,10 à 7,40 Å, le feuillet peut être considéré comme un empilement de 5 plans atomiques[18].

-un plan non compact d'atomes d'oxygène, appelé plan hexagonal qui forme la base des tétraèdres SiO₄

-un plan d'atomes de silicium.

-un plan compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles (hydroxyles Interne) commun aux couches tétraédriques.

-un plan d'atomes d'aluminium.

-un plan compact de groupements hydroxyles (hydroxyles externes) Figure(II -2).

La kaolinite se présente sous forme de masses argileuses banches, plus ou moins friables souvent souillée par deshydroxydes de fer du quartz et des micas.

.a) Compositions chimiques

La formule chimique de la kaolinite est: Al₂O₃ 2SiO₂ 2H₂O ou (Si₂) (Al₂) (O₅) (OH)₄

Elle correspond aux pourcentages massiques suivants [19] :

39,5% masse de Al₂O₃

46,6% masse de SiO₂

13,9% masse de H₂O

Concernant la kaolinite idéale, ils varient suivant la nature des impuretés existantes.

b) Structure cristallographique

La kaolinite cristallise dans le système triclinique en tablette hexagonale de dimensions Variables entre 0,3 et 10 µm de diamètre et 0,05 - 2 µm d'épaisseur [20].

Les dimensions de la maille élémentaire sont: [20]

A=5,119 Å B=8,932 Å C=7,391 Å

α =91,60° β=104,8° γ =89,9°

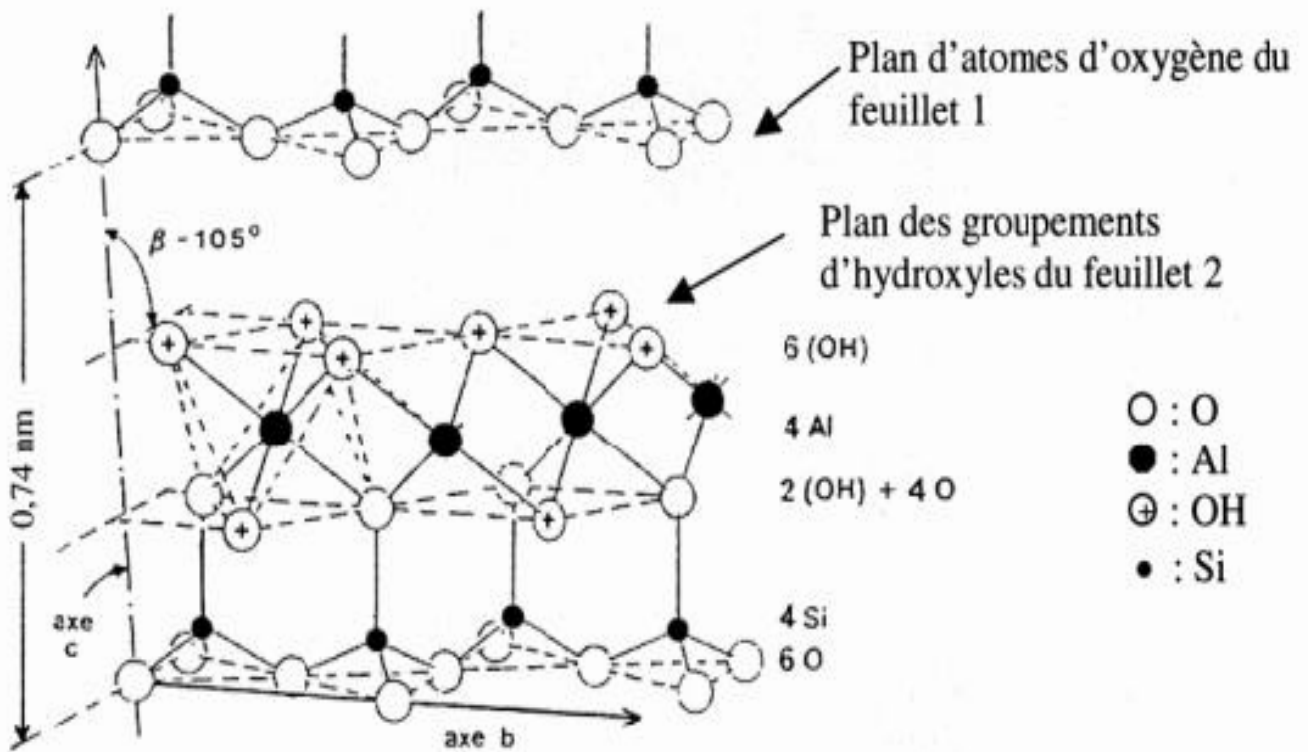


Figure II-2 : Structure cristallographique de la kaolinite [18]

c) Propriétés de la kaolinite

Propriétés	valeur	réf
Masse volumique (g/cm)	2,6 - 2,63	[15]
Dureté (Gpa)	2 - 2,5	[20]
Coefficient de dilatation (20 - 700°C)	$5 - 7 \cdot 10^{-6}$	[21]
Conductibilité thermique (cal/cm.s.°C)	$4 - 5 \cdot 10^{-3}$	[21]
Température d'utilisation (°C)	1700	[21]
Résistance de traction (kg/cm)	50 - 210	[21]

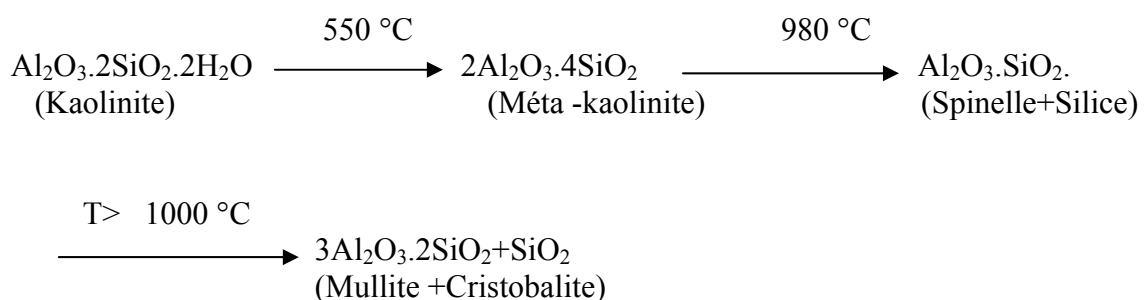
Tableau II-3 : Propriétés de la kaolinite

d) Comportement de la kaolinite pendant traitement thermique

Plusieurs études ont été faites au sujet de comportement de la kaolinite au cours du traitement thermique [22]. 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, en effet, elle est due au dégagement de la totalité de l'eau de structure compris dans l'intrefeuillelets avec la formation d'une kaolinite deshydroxylée définit comme le méta kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [16]. La réaction exothermique situer dans la limite de 980°C, elle représente un point d'un inflexion chez les différents chercheurs, le premier groupe suggère que cette réaction est dû à la formation de l'alumine phase spinelle ($\text{Al}_2\text{O}_3\gamma$) [22,23], mais d'autres suggèrent la formation de la mullite et spinelle en même temps [24,25], la deuxième groupe suggère uniquement la formation de la mullite [26,27] mais la supposition du premier groupe est la plus Prédominante[22,28].

Quant a la transformation entre 1100 -1200°C elle est due à la formation de la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [14,27], cela ne traduit pas que la formation de la mullite commence à partir de 1100°C mais peut être à des températures inférieures de 1100°C [16,30] selon le taux de l'alumine compris dans la kaolinite [30].

On peut résumer ces transformations dans le schéma suivant ci dissous:



II-4-2 La mullite

La mullite naturelle étant une rareté minéralogique [4]. Devant certaines difficultés d'approvisionnement des silicates d'alumine anhydre, ils ont cherché à produire de la mullite artificielle à partir d'une réaction de la silice (SiO_2) et d'alumine (Al_2O_3) par cuisson à haute température. Des nombreux paramètres jouent un rôle fondamental sur la formation de la mullite [31]. Parmi ceux-ci le choix des matières premières est particulièrement important, la grosseur des grains le mélange intime des réactifs, la température et le temps de cuisson

l'atmosphère oxydante ou réductrice, aussi bien que la présence des fondants qui diminuent la viscosité et des substances étrangères toujours présentes dans les matières premières, c'est à partir des différentes combinaisons de ces paramètres que se déterminent les caractéristiques du produit final, non seulement en ce qui concerne la combinaison chimique et la structure minéralogique mais aussi les caractéristiques physiques telles que la densité et la porosité [31].

a) Composition chimique

La formule chimique est : $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$.

Sa composition centésimale théorique est [4,16]:

28,20% masse de SiO_2

71,80% masse de Al_2O_3

b) Structure cristallographique

La mullite cristallise habituellement sous forme de cristaux allongés de structure aciculaire dans le système orthorhombique les dimensions de la maille élémentaire sont [16,31]:

$A=7,55 \text{ \AA}$; $B=7,68 \text{ \AA}$; $C=2,88 \text{ \AA}$

c) Propriétés du mullite

La mullite a une grande application dans l'industrie à cause de leurs propriétés citées ci dessous :

- 1-Un bon matériau réfractaire.
- 2-Le coefficient de dilatation thermique faible.
- 3-Faible conductibilité thermique.
- 4-Bonne stabilisation chimique.
- 5-Bonne résistance au choc thermique.

propriété	valeur	référence
Densité théorique (g/cm^3)	3,17	[4]
Dureté (Gap)	15	[31]
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	1890	[32]
Coefficient de dilatation thermique (k^{-1})	$5 \cdot 10^{-6}$	[4]
Constante diélectrique à 1MHZ	6,5	[1]

Tableau II-4: Propriétés de la mullite

II-4-3 La halloysite

C'est l'une des constituants de kaolins purs elle se présente en cristaux enroulés. Formants des tubes, elle renferme de l'eau supplémentaire appelée eau zéolitique sa formule chimique est $(Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O; n \geq 4)$ elle est connue par ses propriétés réfractaires (point de fusion $1730 - 1735C^\circ$), cependant elle est rarement présentée seule dans le kaolin mais le plus souvent s'accompagne de la kaolinite [33].

II-5 Le kaolin de Tamazert (Kaolin T)

Situé dans la région d'El-milia (Est algérien), le gisement de kaolin de tamazert, découvert en 1925, est exploité depuis 1932. La taille 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 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[33] La qualité de ce kaolin à l'état brut, est donc très médiocre.

II-5-1 Le kaolin T brut :

Le kaolin brut est un mélange de plusieurs minéraux. Dans les diffraction des RX, les minéraux suivants apparaissent, par ordre de décroissance de l'intensité des raies: d'abord le quartz SiO_2 ($\approx 50\%$ en poids) . Dont les raies sont de loin les plus intenses, puis la muscovite $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$ ($\approx 28\%$ en poids), de la famille des micas, ensuite la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ($\approx 18\%$ poids), avec des raies larges mais peu intenses, enfin le Feldspath orthose (quelque % assez variable) avec des raies de faibles intensités [34].

L'analyse chimique révèle, en plus, la concentration des impuretés d'oxydes métalliques, qui varient de 3 à 5% en poids, et dont la principale impureté est l'oxyde de fer, qui peut dépasser 2% en poids (Tableau II-5).

P. F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
5,32	71,51	18,48	0,58	0,15	0,22	0,26	3,15	0,10
5,09	70,72	18,66	0,86	0,32	0,27	0,19	3,83	0,21
4,45	71,5	18,19	1,03	0,34	0,29	0,36	0,36	0,23
4,00	70,22	19,10	1,50	-	0,40	0,33	3,10	-
4,90	70,90	18,70	0,88	0,32	0,01	0,34	3,44	0,12

P.F: perte au feu à 1000C°

Tableau II-5 : Compositions du kaolin de Tamazert brut (% en poids) [34].

II-5-2 Enrichissement du kaolin T par un procédé industriel :

La nécessité de l'enrichissement en kaolinite du kaolin de Tamazert s'est vite fait sentir et une unité de traitement, de construction récente, implanté à proximité du gisement réalise actuellement cette opération.

Le minerai brut est lévigné dans des cyclones puis filtrés et décanté (figureII-3), pour porter la concentration de la kaolinite à 73% en poids (kaolin F2) et 76% en poids (kaolinF3).

Des résidus de quartz et de micas y persistent donc en proportion appréciable (entre 15 et 20% en poids), ainsi que des impuretés difficiles à éliminer, en particulier l'oxyde de fer trivalent) (tableau II-5), qui provoquent, lors de la cuisson, des effets de couleur (coloration grisâtre), indésirable pour certaines application, mais qui peut dégrader aussi la réfractarité des matériaux élaborés avec ce kaolin [33].

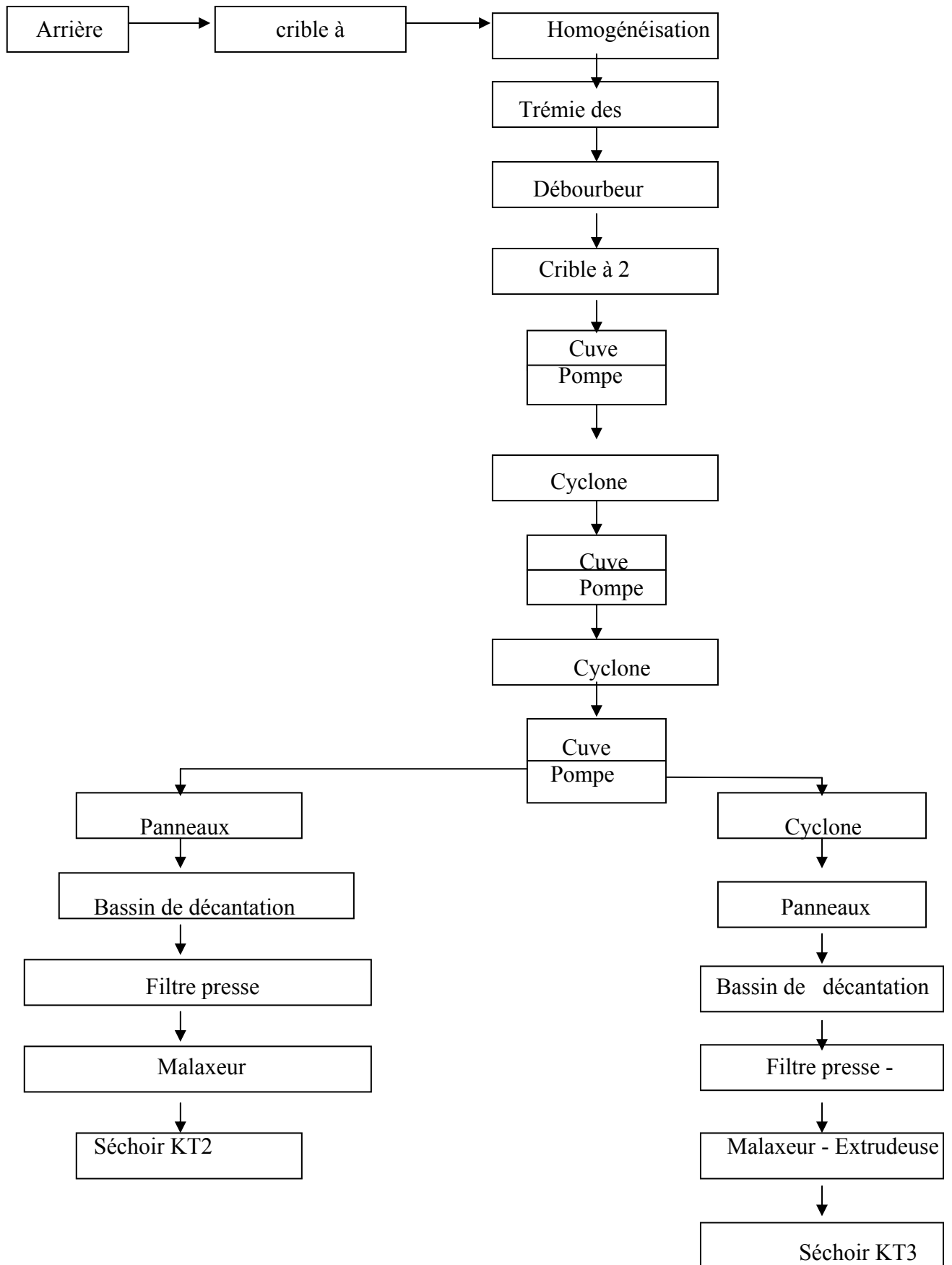


Figure II-3 : enrichissement du kaolin brut : lévigation par cyclone, filtration et séchage[33 ,34].

II-5-3 Caractérisation du kaolin KT3**a- Granulométrie tamisage ultrasons [34]:**

Granulométrie μ	% poids
>25	0,39%
25 -20	0,99%
20 – 15	1,20%
15 – 10	13,32%
10 – 5	17,87%
0 -5	66,23%
	100,00%

Tamis μ	passants	Refus
25	99,61%	0,39%
20	98,62%	1,38%
15	97,41%	2,59%
10	84,10%	15,90%
5	66,23%	33,77%
0	0,00%	100,00%

b- Granulométrie laser Malvern[34] :

Tamis μ	Passants	Refus
28	94,26%	5,74%
18,5	87,96%	12,04%
15	83,25%	4,89%
9,91	71,70%	22,81%
5,29	51,92%	43,68%
0	0,00%	100,00%

c- Résultats d'analyse chimique [34]

Elements	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂
ICP.MS5 (CRPG)	48,91%	33,65	1,33	2,78	0,22	0,26
A. A LEM	50,76%	33,89	1,20	2,86	0,26	0,25
LEM corrigée	51,02%	34,06	1,21	2,87	0,26	0,25
Eléments	CaO	Mg a	P.à.F	Humidité		
ICP MS (CRPG)	0,04	0,34	12,22			
A.A LEM	0,03	0,35	10,45	0,50		
A.A LEM	0,03	0,35	10,45			

II-5-4 Reconstitution minéralogique approchée sur les résultats de la séparation SMHG

Pour faciliter l'interprétation des analyses chimiques et avant d'avoir pu exploiter les résultats des analyses minéralogiques par microscopie électronique, nous avons fait une reconstitution minéralogique approchée en partant des hypothèses suivantes issues de la première observation[34] :

Le minerai est composé de 4 principaux constituants : Kaolin, illite, quartz et goétie.

Le Kaolin contient 1% de Fe en substitution de l'aluminium, soit une composition en oxyde pour le Kaolin et l'illite.

Kaolin : 46,5% SiO₂, 38,5% Al₂O₃ , 1% Fe₂O₃ , 14% perte au feu.

Illite : 45,6% SiO₂, 38% Al₂O₃ , 11,9% K₂O, et 4,5% perte au feu.

Goethite : 80% Fe₂O₃ et 20% de perte au feu.

A partir de ces compositions théoriques, nous pouvons calculer à partir des analyses chimiques, une composition minéralogique théorique qui correspond aux informations connues. On peut vérifier nos calculs en mesurant l'écart entre la perte au feu théorique et la perte au feu mesurée. on obtient les résultats suivants[34] :

	KT3
Kaolin	64,30
Illite	24,03
Quartz	9,90
Hydroxyde	0,70
Autre (différence à 100)	1,07
Perte au feu calculée	10,22
Ecart avec P au F mesurée	0,23

Ces calculs ont été faits sur les séparations magnétiques sur bobine supraconductrice avec ou sans cyclonage, ces essais donnant les meilleurs résultats au point de vue de la séparation des phases et de l'épuration de la goethite [34].

II-5-5 Mesure de la surface spécifique BET de micro et la mesoporosité

On mesure le volume d'azote absorbé en fonction de la pression relative P/P_0 . A partir du volume absorbé à la monocouche, on détermine la surface spécifique. L'échantillon a été préalablement dégagé sous vide. Les méso pores de taille entre 20 et 400 nm, domaine de la condensation capillaire, donnent une hystérèse lors de la désorption. On peut donc calculer la distribution en taille de ces pores. Le calcul nécessite une hypothèse sur la forme des pores. Dans le cas présent, compte tenu qu'il s'agit de phyllosilicates, on prend généralement un système à pores à parois parallèles. Mais vu la présence de goethite et d'hallosyte (étude par microscopie électronique), il est nécessaire de considérer une deuxième famille de pores à parois cylindrique.

Les résultats obtenus sont les suivants:

Surface BET	18,3% m ² /g
Volume de micropores	1,24 x 10 ⁻³ cm ³ /g
1 famille de méso pores à parois parallèles à 30 Å°	
1 famille de méso pores à parois cylindriques à 40 Å°	

La surface BET diminue fortement après le traitement chimique du blanchiment. Comme l'analyse granulométrique est quasiment équivalente, cette perte de surface pourrait être attribuable à l'élimination de la goethite. Il y a peu de différence des familles de méso pores [34].

Introduction

Les matières premières argileuses étant un mélange complexe de minéraux, la détermination de la nature, de la composition et de l'état cristallin de chacune d'entre elles est un préalable à toute étude approfondie de son comportement.

Les caractéristiques chimiques et cristallographiques des phases présentes dans le kaolin Tamazert vont être définies dans ce chapitre à partir des résultats obtenus en utilisant les différentes techniques de caractérisation notamment :

- 1 - Analyse Thermo Gravimétrique (A.T.G).
- 2 - Analyse Thermique Différentiel (A.T.D).
- 3 - Diffraction de Rayons X (DRX).

Les matières premières étudiées sont les dérivés du kaolin de Tamazert de El Milia produit par l'usine d'enrichissement SOALCA-ENOF, suivantes:

- **KT3** (Kaolin Tamazert 3 et traité Blanc ou **F3B**), kaolin enrichi de meilleure qualité et traité chimiquement pour éliminer les oxydes et hydroxydes de fer libre.
- **TVIII** (Tout Venant III)
- **GW2** (Résidus sableux 2)

III-1 Analyse thermo gravimétrique du kaolin KT3B

III-1 –1 Introduction

L'analyse thermogravimétrique fait partie des certaines techniques d'analyse pour déterminer les constituants d'un matériau solide ainsi que les pourcentages de ses éléments, le principe consiste à suivre en continue la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température au cours de son chauffage. Dans le cas des matériaux argileux la connaissance de l'amplitude des pertes de masse ainsi que les températures aux quelles elles se produisent peuvent aider à caractériser leur nature.

III-1-2 Mise en œuvre expérimentale

Pour effectuer cette expérience nous utilisons un échantillon de 2,48 g, une balance électronique de marque KERNEG300 (précision 1mg), un four électrique GALLENHAMP muni d'un thermocouple platine – platine radium sa température varie entre 20 et 1500°C et 1°C de précision, un creuset (porte échantillon) en alumine.

Dans une première étape l'échantillon subit un séchage préalable jusqu'à 110°C pendant une heure pour éliminer l'eau de gâchage. Après séchage, l'échantillon subit un étuvage selon un programme de température entre 110 et 1300°C d'un pas de 50°C avec un maintien de 10 min pour chaque pas. Au cours de chaque opération (enfournement/défournement) nous mesurons la masse de l'échantillon afin d'obtenir la masse de l'eau dégagé (perte de masse) dans chaque domaine de température, la période totale de expérience est de 8 heures les résultats sont présentés dans la figure (III-1).

III-1-3- Résultat et discussion

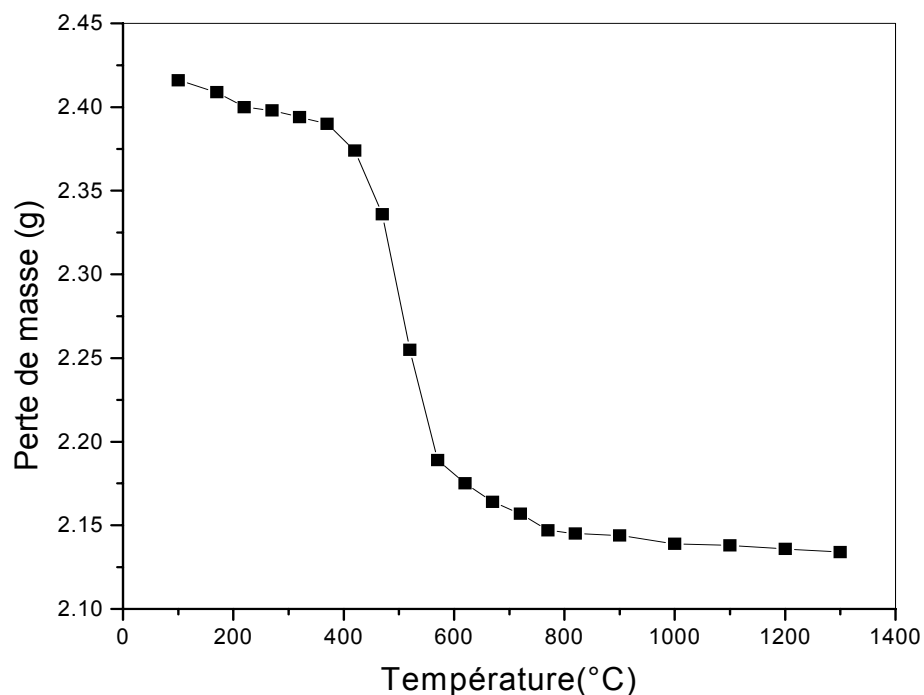


Figure III -I : Courbe A.T.G de KT3

Il apparaît à partir de la courbe représentative (figure III-1) que dans le domaine de température comprise entre 110 et 400°C nous constatons une diminution faible de la masse. Cette diminution s'explique par le dégagement de l'eau supplémentaire absorbé par le matériau[16], cependant une diminution rapide de la masse entre 420 et 600°C est également constatée, due à la perte de l'eau de structure compris dans les intrefeuillets de la kaolinite. Ce phénomène est bien connu [16,18] il est associé à l'élimination des groupements hydroxyles de la kaolinite au cours de la formation du metakaolin

alors que la transformation de la kaolinite en méta kaolin est toujours achevée vers 650-700°C [18].

Après 600°C, nous remarquons que la masse de l'échantillon continue à diminuer jusqu'à 1300°C. Ce phénomène serait dû à l'élimination des groupements hydroxyles résiduels [6,18].

Par conséquent, la perte de masse totale (11,41 %) est proche de la perte au feu à 1000°C annoncée par le fournisseur ENOF (10,22%), l'essentiel de cette perte 9,74% se produit entre 420 et 600°C correspondant au 0,215 g de l'eau dégagé.

Donc on peut calculer le taux de la kaolinite compris dans le KT3 en connaissant la masse de l'eau dégagé entre 420 et 600°C par rapport au taux massique de l'eau compris dans la kaolinite idéal ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) qui est 13,94 % : $(0,215 / 13,94 \% = 1,542 \text{ g de kaolinite})$ et on trouve que le taux massique de la kaolinite dans le KT3 est 64,52 % : $(1,542 / 2,39 = 64,52\%$ de kaolinite) d'où 2,39 g est la masse de l'échantillon en 420°C.

En appliquant la même méthode analytique pour calculer le taux du mica présent dans le domaine de température entre 670 et 1300°C correspondant au perte de masse de 0,508 g on obtient un taux massique de 21,25 % de mica.

Si nous comparons les résultats obtenues avec ceux donnés par L'ENOF [34](chapitre II) nous constatons une concordance.

III-1-4 Comparaison avec le kaolin de Djebel Debbagh (DD1)

Le kaolin DD1 est un kaolin très pur. il ne contient que de la kaolinite et de l'halloysite avec un taux d'impureté inférieure à 1%. Dans notre étude nous prenons la courbe A.T.G du kaolin DD1 comme témoin à titre de comparaison (figure III-2).

D'après la figure (III-2) nous remarquons que la pente de l'échantillon témoin ($5,5 \times 10^{-5} \text{ g/}^\circ\text{C}$) est Plus raide que la pente de KT3 ($6,1 \times 10^{-5} \text{ g/}^\circ\text{C}$), cela serait dû à la présence des résidus durs du mica compris dans le KT3. Le kaolin DDI à subit une des hydroxylation rapide de la kaolinite et halloysite.

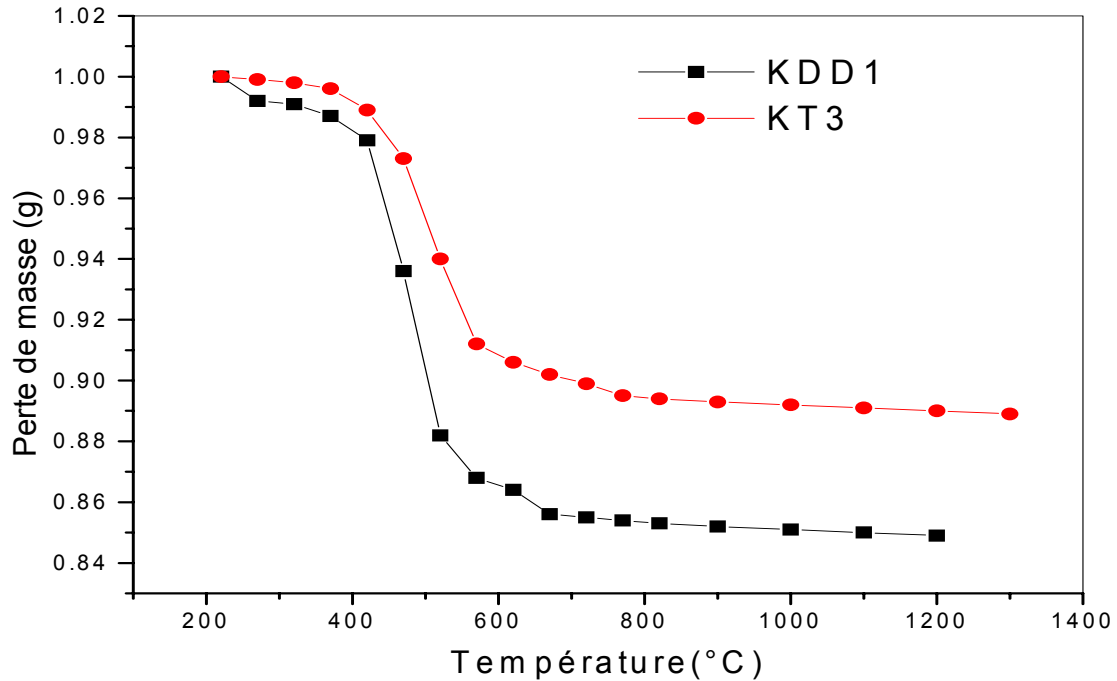


Figure III-2: Courbes A.T.G de KT3 et DD1 (témoin)

III -2- L'Analyse thermique différentiel

III-2-1 Principe

L'analyse thermique différentielle (A.T.D) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. La différence de température (ΔT) entre l'échantillon et un corps de référence qui ne subit aucune modification lors du traitement thermique est enregistrée. Tout changement de phase, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait 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 la chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus ou moins lentement jusqu'à ce que l'équilibre de température soit de nouveau atteint. C'est une technique de choix pour caractériser les phénomènes endothermiques ou exothermiques caractéristiques des minéraux argileux.

III-2-2 Mise en œuvre expérimentale

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un appareil SETRAM, sous balayage d'air jusqu'à 1300°C. Les vitesses de montée en température étaient constantes pendant chaque mesure et comprise entre 5, 10 et 20 °C/min. Toutes les caractérisations ont été réalisées avec une masse rigoureusement identique d'échantillon (100 mg), afin d'obtenir des résultats comparables. Les échantillons ont été préalablement séchés à 110°C pendant une heure avant caractérisation.

III-2-3 Résultats et discussion

Les courbes A.T.D représentatives du comportement du kaolin KT3 au cours d'un chauffage Pour les différentes vitesses (5, 10 et 20°C/min) sont présentées sur les figures (III-3, 4,5)

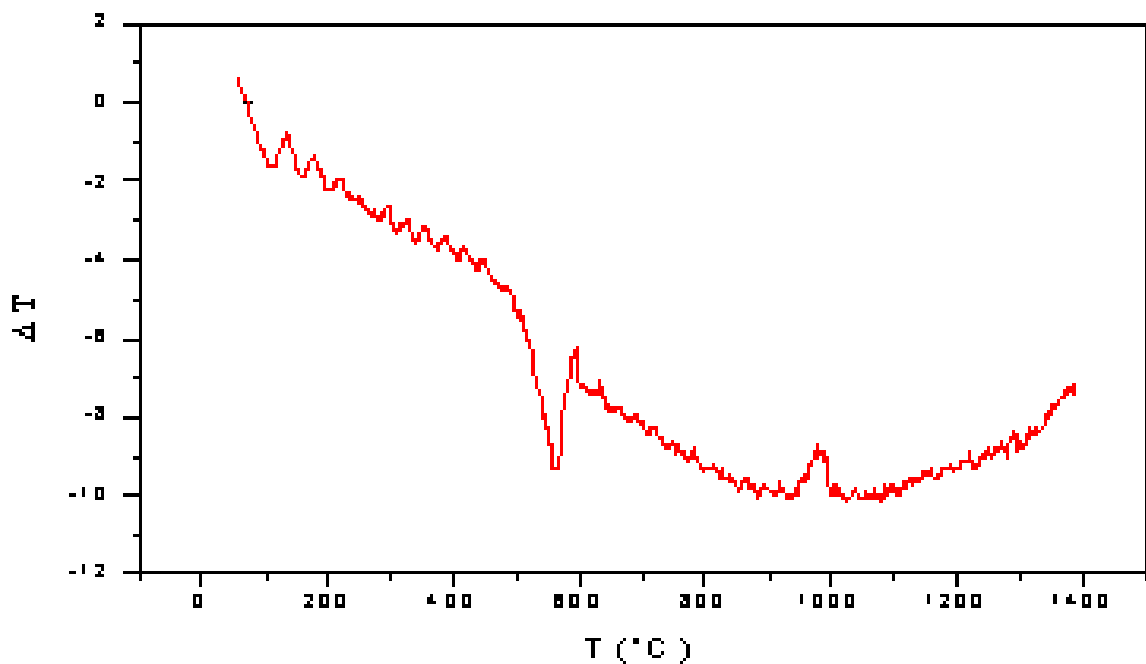


Figure III-3 : Courbe ATD du kaolin KT3 traité à 5°C/min sous air

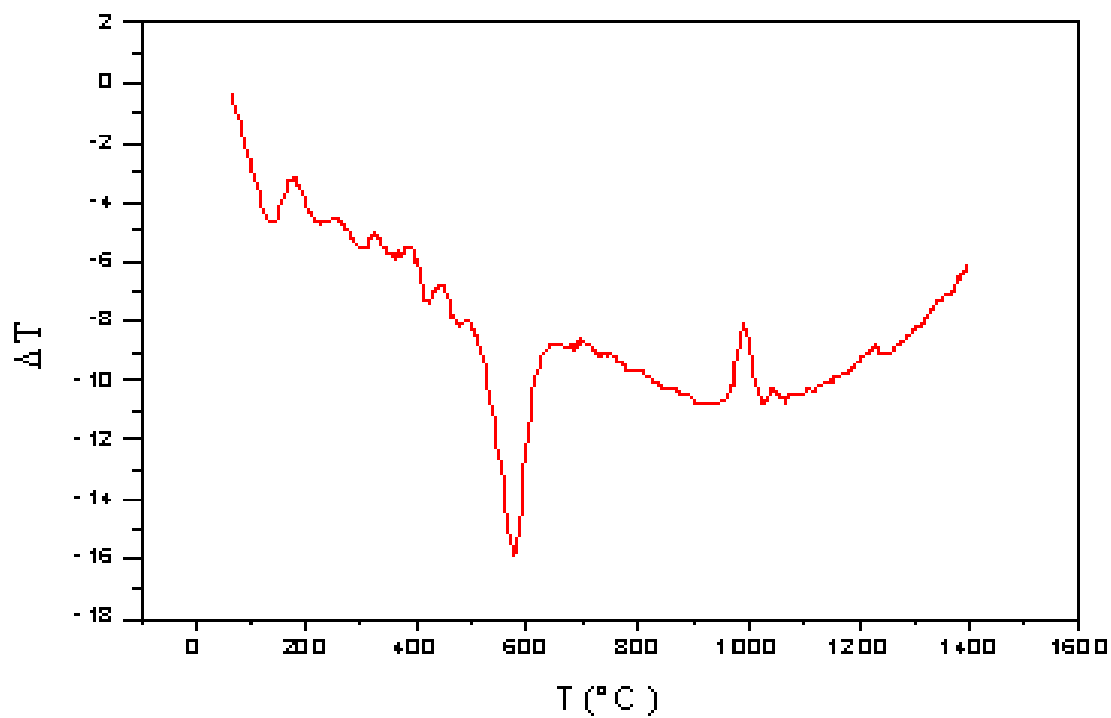


Figure III-4 : Courbe ATD du kaolin KT3 traité à 10°C/min sous air

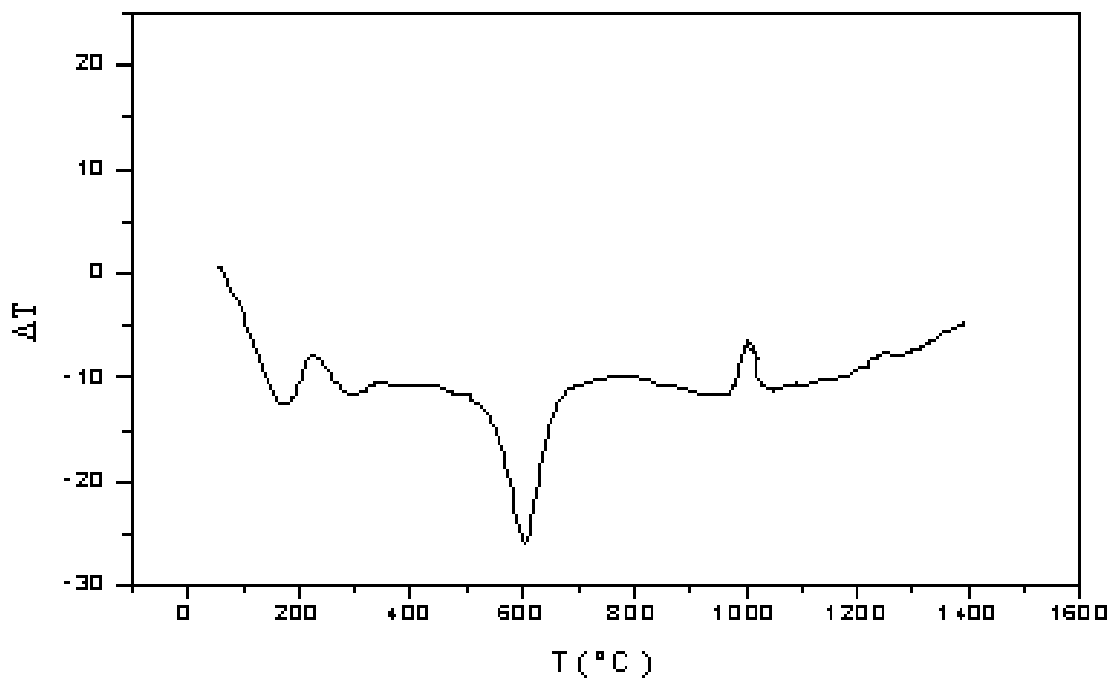


Figure III-5 : Courbe ATD du kaolin KT3 traité à 20°C/min sous air

Nous constatons à partir des résultats obtenus que la vitesse de chauffage de 5°C/min est faible pour déterminer les transformations subit par le matériau au cours de son chauffage d'une façon bien résolue, mais pour les deux autres vitesses de chauffage 10 et 20°C/min, on constate précisément des phénomènes liés à des modifications structurales et des transformations de phase pendant le chauffage du matériau.

Les phénomènes principaux observés sont:

- un pic exothermique débutant vers 110°C et dont le maximum est situé vers 200°C qui est dû au dégagement de l'eau supplémentaire [4] situé autour des particules de matériau.

- un pic endothermique débutant vers 500°C et dont le maximum est situé vers 600°C et se termine vers 700°C qui traduit le dégagement total de l'eau de structure situé à l'inter feuillet de la kaolinite[6,7]. Ce phénomène est lié à la déshydroxylation de la kaolinite qui se transforme en metakaolin [16,19].

- un pic exothermique de faible intensité débutant vers 970°C et dont le maximum est situé vers 1000°C et se termine vers 1050°C qui peut être traduit[22] par la formation de l'alumine vers 980 °C résultant de la décomposition de la métakaolinite qui contribuera à la formation de la mullite ou d'une spinelle (Al_2O_4Si) [22,23]. Nous prévoyons dans notre cas que la formation de la mullite débutera vers 1000°C selon le taux d'alumine compris dans le kaolin [30] par la réaction entre la silice (amorphe) et le spinelle. Le même phénomène a été observé avec le kaolin DD3 (Djebel Debbagh) traité à 1050°C [35], ou la mullite et la cristobalite apparaissent vers 1050°C puisque le kaolin DD3 contient un taux (35,50%) assez élevé d'alumine que KT3 (33,65%). Nous constatons également que l'intensité du pic est faible cela traduit par la faible concentration des phases cristallines formées dans ce domaine de température.

- un faible pic exothermique dont le maximum est situé vers 1250°C qui serait due à la cristallisation de la mullite secondaire mais aussi à la formation de la cristobalite(phase cristalline de la silice) à partir de la silice amorphe résiduelle[6].

III-2-4 Influence de la vitesse de chauffage sur le comportement du KT3

L'influence de la vitesse de chauffage sur le comportement du KT3 lors de son chauffage à l'air jusqu'à 1300°C à une vitesse constante comprise entre 5 et 20 °C/min est résumée au tableau ci-dessous :

Vitesse de chauffe °C/min	Pics exothermiques			Pics endothermiques		
	T _{déb} °C	T _{max} °C	T _{fin} °C	T _{déb} °C	T _{max} °C	T _{fin} °C
5	95	100	110	500	550	600
	900	950	1000			
10	100	150	200	500	580	650
	920	980	1020			
20	110	200	250	500	600	700
	950	1000	1050			

Plus la vitesse de chauffage est élevée, plus les pics observés sont importants. Il est pratiquement deux fois plus important quand l'échantillon a été chauffé à 20°C/min plutôt qu'à 5°C/min.

Il existe un certain décalage de la position du maximum des pics exothermiques et endothermiques en température et qui est lié précisément à la variation de la vitesse de chauffe.

A faible vitesse de chauffage (5°C/min) l'intensité ainsi que l'amplitude des pics est réduite, la diminution est plus grande pour les pics exothermiques que celle des pics endothermiques. Les courbes à vitesse de chauffe rapide montrent d'une manière plus claire les différentes modifications structurales subissent par le matériau au cours de son chauffage.

Nous constatons également que les courbes représentatives sont inclinées précisément pour les faibles vitesses de chauffage dû à la différence de diffusibilité thermique entre l'échantillon et le corps de référence selon la relation [36] : $D = \lambda/\gamma$

D'où :

D : coefficient de diffusion thermique.

λ : coefficient de conductibilité thermique.

γ : chaleur volumique.

Cette diffusibilité caractérise la vitesse de transport calorifique, elle est inversement proportionnelle à la vitesse de chauffe.

III-3 Analyse par DRX

III-3-1 Paramètres instrumentaux

L'analyse par diffraction des RX est réalisée à l'aide d'un diffractomètre à focalisation Bragg-Brentano, muni d'un anticathode de cuivre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) avec un filtre de nickel, une fente de divergence de 1° et une fente de réception de $0,1\text{mm}$. Les rayons X diffractés par l'échantillon sont détectés par un compteur proportionnel a gaz (Xe) scellé et les impulsions électriques qu'il délivre sont traitées et comptées par une chaîne électrique de comptage.

Les RX émis par l'anticathode rendus parallèles par un jeu de fentes (fentes de soller, fentes de divergence) arrivant sous l'angle θ sur l'échantillon polycristallin sont diffusée par les atomes d'un même plan réticulaire dans toutes les directions de l'espace, le détecteur des photons faisant un angle de 2θ avec le plan de l'échantillon, seuls les photons diffracté dans la direction 2θ par rapport au faisceau incident seront détectés et comptés mais les photons X provenant de tous les atomes des différents plans réticulaires arrivant au même instant au niveau du détecteur, seules les ondes en concordances de phase seront détectés. Cette condition n'est vérifié que pour les atomes situes sur les plans réticulaires dont les distances satisfont a la relation de Bragg $2d \sin \theta = n \lambda$ (d , est la distance entre les plans réticulaires, λ la longueur d'onde émise par l'anticathode et n l'ordre de diffraction).

III-3-2 Indexation des diffractogrammes de RX

Les spectres de diffraction des RX sont indexés par des méthodes conventionnelles de recherches des distances interrtilculaires des plans diffractants correspondants a chaque raie de diffraction des RX. Les angles de diffraction des différents plans réticulaires de chaque phase ainsi que les distance inter réticulaires d_{hkl} (\AA) sont reportés dans les tableaux (III- 1, 2 et 3) puis comparés avec les fichiers A.S.T.M. (Américan Society for Testing Materials) compilant l'ensemble des informations obtenues par diffraction des RX sur les phases cristallines.

III-3-3 Courbes de calibration:

Pour corrigé l'erreur systématique d'indexation provoqué par un éventuel décalage de L'instrument, nous établissons des courbes de calibrations en prenant comme standard interne une phase stable: le quartz. Nous calculons les angles en 2θ lus sur les diffractogrammes de RX pour le quartz, et nous comparons ces valeurs avec les valeurs des angles 2θ correspondantes du fichier A S T M. Puis nous corrigeons les valeurs des angles 2θ des autres phases à partir des décalages observés pour le quartz.

Deux plans de diffraction pour le quartz ont été pris comme références: les plans(100) et(113). Ces deux plans ont le double avantage d'être aux extrémités du spectre de diffraction d'une part et de ne présenter aucun chevauchement avec les raies des autres phases d'autre part.

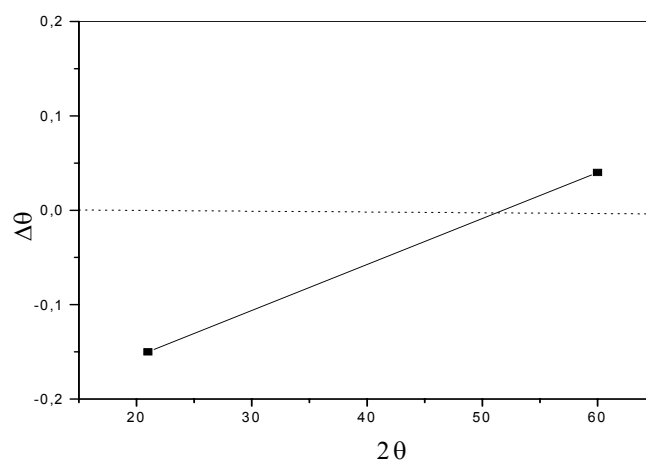


Figure III-6 : Courbe de calibration instrumentale de KT3

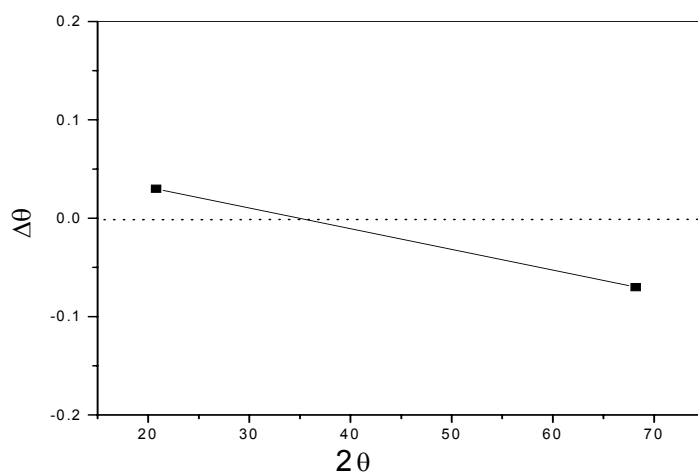


Figure III -7: Courbe de calibration instrumentale de TVIII

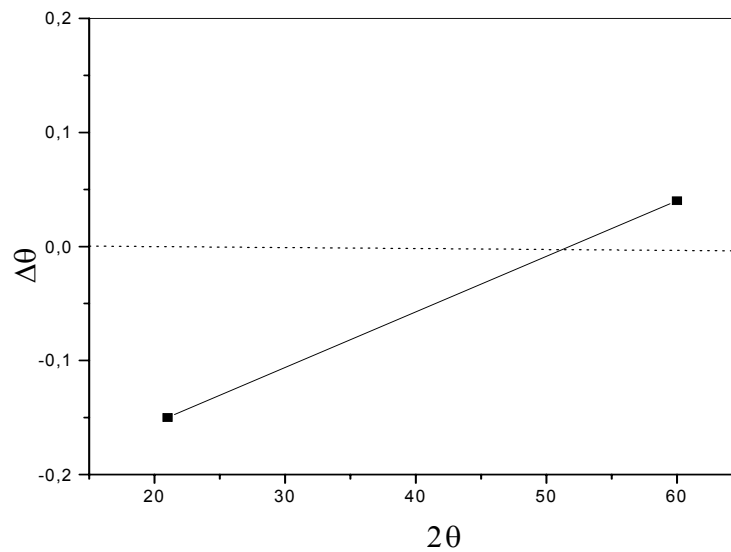


Figure III-8 : Courbe de calibration instrumentale de GW2

a) Résultats et discussion

D'après les résultats reportés aux tableaux (III- 1, 2 et 3) on constate que les trois matières premières sont donc essentiellement composées de la kaolinite, de mica et de quartz.

Les raies les plus intenses correspondent aux plans réticulaires :

- (001) et (002) pour la kaolinite.

- (001) et (002) pour la muscovite.

- (100) et (101) pour le quartz.

La kaolinite est de type 1t (fichier A.S.T.M14-164) de formule brute $Al_2(OH)_4Si_2O_5$.

Le mica est de type muscovite 1M (fichier A.S.T.M 7-25) de formule brute $KAl_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$

Le quartz est de la formule SiO_2 (fichier A.S.T.M 5.0490).

Le feldspath est de type Microcline (fichier A.S.T.M 19-952) de formule brute $KAlSi_3O_8$.

Nous constatons que le KT3 est riche en kaolinite mais il contient un taux assez faible de quartz et de mica ainsi que le feldspath est inférieur à 1%.

Pour les autres matières TVIII et GW2 le minéral prépondérant est le quartz qui est surtout présent dans les résidus sous la forme de grains moyens et gros le mica (muscovite) et la kaolinite constituent les fractions les plus fines des matériaux.

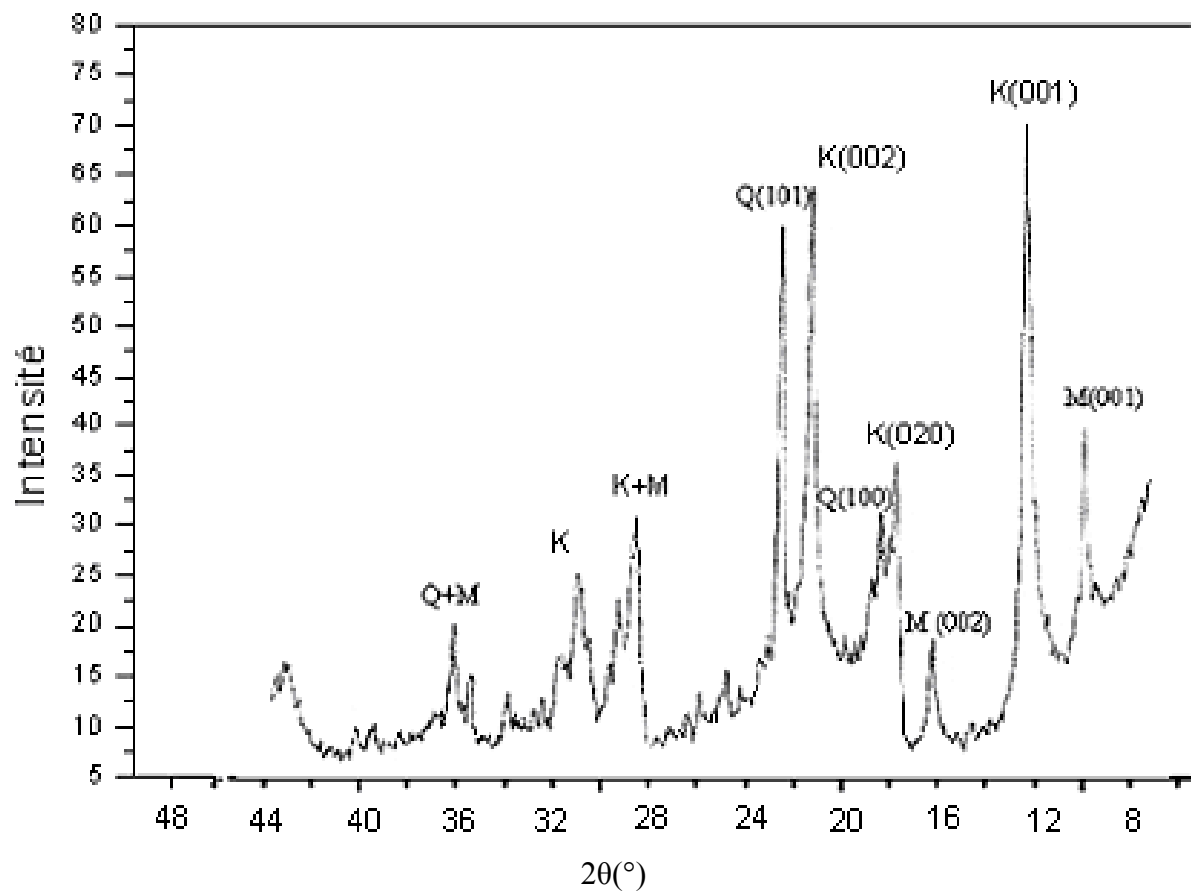


Figure III- 9 : Diffractogramme des rayons X du kaolin KT3

(K = kaolinite, M = muscovite, Q = quartz, F= feldspath)

Raie (N°)	2θ° (lue)	2θ° (corrigé)	d _{hkl} (Å)	(h k l)	Minéral	I _o
01	09	8,58	9,992	(001)	M	100
02	12,50	12,35	7,167	(001)	K	100
03	17,90	17,75	4,997	(002)	M	48
04	20,00	19,85	4,473	(020)	M+K	49
05	21,00	20,85	4,260	(100)	Q	53
06	25	25,02	3,559	(002)	K	85
07	26,60	26,66	3,344	(101)	Q+M	100
08	27,60	27,65	3,226	(002)	F+M	48
09	28,00	28,05	3,181	(112)	K	22
10	29,20	29,24	3,055	(114)	M	35
11	29,20	29,93	2,986	(025)	M	22
12	31,40	31,42	2,847	(115)	M	32
13	32,00	32,01	2,796	(116)	M	25
14	35,20	35,18	2,551	(202)	M	75
15	36,20	36,16	2,484	(13 $\bar{1}$)	K	31
16	36,60	36,56	2,458	(113)	Q	27
17	37,90	37,87	2,376	(003)	K	25
18	38,40	38,38	2,345	(202)	K	33
19	39,20	39,19	2,298	(131)	K	21
20	39,60	39,59	2,276	(132)	K	22
21	40,40	40,40	2,232	(032)	K	16
22	41,00	41,01	2,201	(132)	K	16
23	42,60	42,62	2,121	(043)	M	32
24	44,60	44,65	2,030	(044)	M	35
25	45,20	45,25	2,004	(137)	M	29
26	45,80	45,86	1,979	(201)	Q	33
27	50,10	50,21	1,817	(112)	Q	16
28	50,20	50,30	1,814	(002)	Q	15
29	53,20	53,22	1,721	(004)	K	11
30	54,60	54,58	1,681	(241)	K	16
31	55,00	54,97	1,670	(240)	K	21
32	55,40	55,36	1,659	(133)	K	21
33	55,80	55,74	1,649	(312)	K	19
34	56,80	56,72	1,623	(133)	K	16
35	57,40	57,30	1,608	(210)	Q	19
36	59,20	59,20	1,560	(211)	M	21
37	60,00	60,04	1,541	(211)	Q	20
38	62,40	62,44	1,487	(331)	K	48
39	63,40	63,44	1,466	(331)	M	22
40	64,20	64,24	1,450	(113)	Q	15
41	65,00	65,04	1,434	(300)	Q	15

Tableau III- 1 : Dépouillement du diffractogramme de RX de KT3B
(K = kaolinite, M = muscovite, Q = quartz ; F= feldspath)

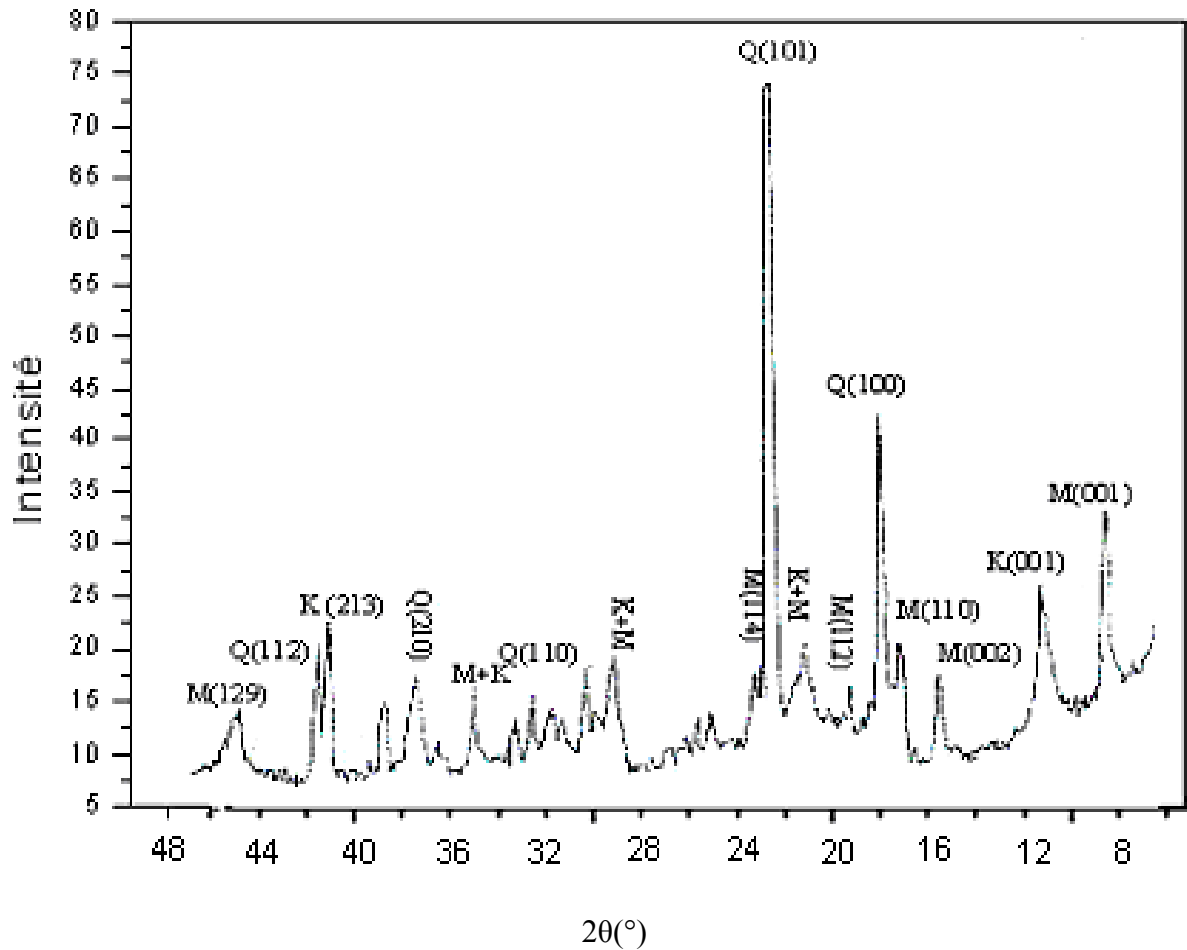
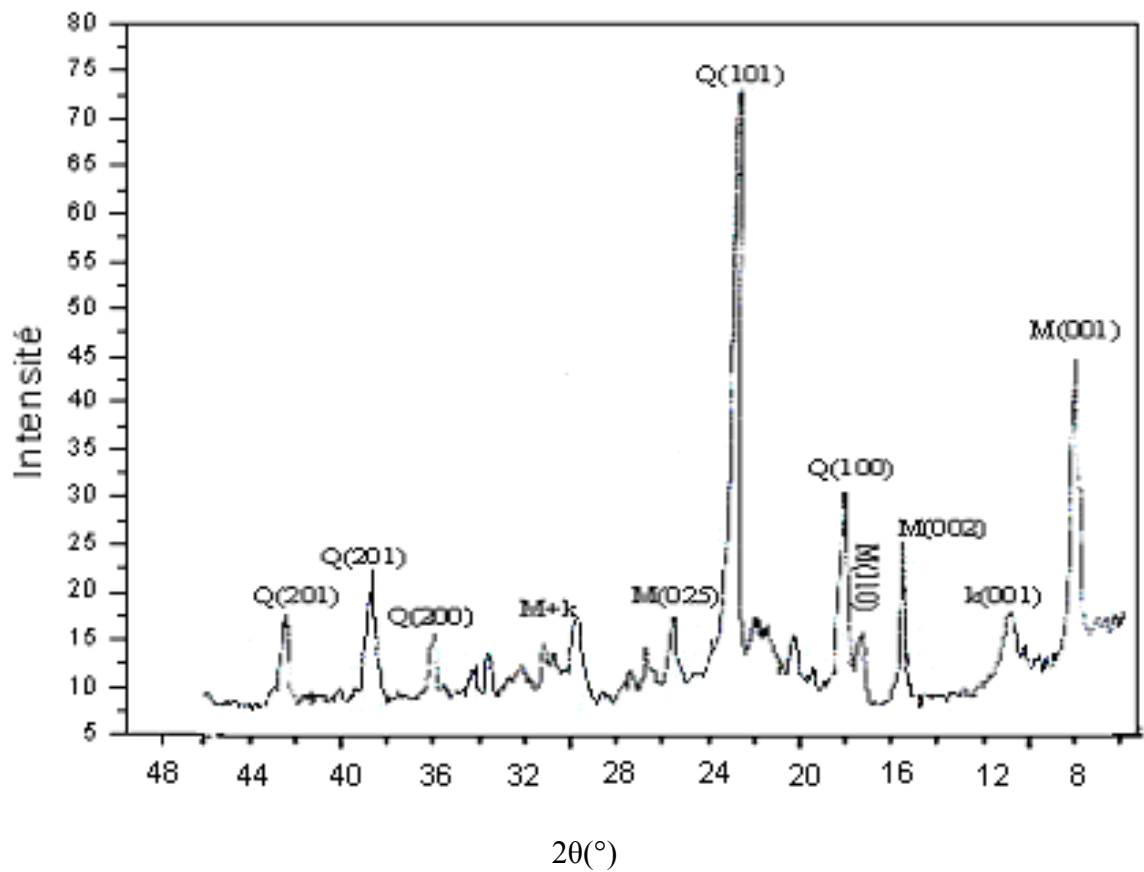


Figure III-10 : Diffractogramme des rayons X du TV3

(K = kaolinite, M = muscovite, Q = quartz)

Raie (N°)	20° (lue)	20° (corrigé)	d _{hkl} (Å)	(h k l)	Minéral	/ I _o
01	8,80	8,83	10,015	(100)	M	100
02	12,40	12,43	7,121	(100)	K	100
03	13,40	13,43	6,593	-	-	<1
04	13,60	13,63	6,497	-	-	<1
05	14,20	14,23	6,224	-	-	1
06	15,20	15,23	5,818	-	-	<1
07	17,60	17,63	5,031	-	-	<1
08	19,80	19,83	4,774	(200)	M	59
09	20,80	20,83	4,264	(100)	Q	56
10	22,40	22,42	3,965	(112)	M	46
11	23,40	23,41	3,800	(021)	M+K	60
12	24,80	24,81	3,589	(002)	K	77
13	26,60	26,60	3,351	(101)	Q+M	100
14	27,40	27,38	3,257	(114)	M	48
15	29,60	29,57	3,021	(025)	M	36
16	30,60	30,56	2,925	(113)	M	34
17	31,00	30,96	2,888	(115)	M	29
18	32,00	31,95	2,801	(6-11)	M	25
19	34,80	34,73	2,583	(116)	M	55
20	36,00	35,92	2,500	(131)	K	49
21	36,60	36,52	2,460	(110)	Q	21
22	37,60	37,55	2,395	(204)	M	34
23	38,40	38,37	2,346	113()	M	39
24	39,20	39,24	2,296	(131)	K	56
25	40,40	40,52	2,226	(102)	Q	18
26	41,60	41,66	2,168	(132)	K	33
27	42,40	42,48	2,128	(043)	M+K	46
28	44,20	44,34	2,043	(211)	K	21
29	45,60	45,78	1,982	(201)	Q	21
30	47,00	47,17	1,926	(213)	K	51
31	50,20	50,33	1,813	(112)	Q	29
32	52,40	52,51	1,745	(129)	M	79
33	54,80	54,88	1,673	(241)	K	51
34	55,80	55,87	1,645	(314)	M	52
35	59,90	59,92	1,543	(211)	M+Q	21
36	61,80	61,80	1,501	(300)	M	23
37	64,20	64,24	1,454	(113)	Q	11
38	65,40	65,36	1,427	(300)	Q	9
39	67,60	67,54	1,387	(203)	Q	29
40	68,20	68,13	1,376	(301)	Q	24
41	70,20	70,13	1,343	(104)	M	16

Tableau III- 2 : Dépouillement du diffractogramme des RX de TVIII
(K = kaolinite, M = muscovite, Q = quartz)



Raie (N°)	2θ° (lue)	2θ° (corrigé)	d _{hkl} (Å)	(h k l)	Minéral	I / I ₀
01	4,80	4,44	19,903	-	-	-
02	7,40	7,04	12,557	-	-	-
03	9,00	8,64	10,235	(001)	M	100
04	11,40	11,04	8,015	-	-	-
05	12,80	12,44	7,116	(001)	K	100
06	17,80	17,44	5,085	(002)	M	54
07	20,00	19,64	4,520	(110)	K+M	32
08	21,20	20,84	4,262	(100)	Q	41
09	22,60	22,24	3,997	(112)	K+M	22
10	23,80	23,44	3,795	(023)	K+M	30
11	27,00	26,64	3,346	(101)	Q	100
12	29,90	29,70	3,008	(025)	M	35
13	31,30	31,18	2,868	(115)	M	27
14	32,20	32,14	2,785	(116)	M	21
15	35,00	35,01	2,563	(116)	M+K	30
16	36,40	36,47	2,463	(110)	Q	17
17	37,90	37,92	2,372	(003)	K	06
18	39,50	39,42	2,286	(102)	Q	15
19	40,40	40,28	2,239	(111)	Q	13
20	42,45	42,45	2,129	(200)	Q	19
21	45,60	45,78	1,982	(201)	Q	27
22	50,21	50,28	1,814	(112)	K+Q	20
23	54,91	54,87	1,673	(202)	Q	13
24	62,00	61,78	1,501	(331)	M	25
25	64,20	64,24	1,450	(113)	Q	24
26	68,60	68,28	1,373	(203)	Q	9
27	70,00	69,68	1,349	(301)	Q	26
28	71,60	71,28	1,323	(104)	Q	11
29	72,40	72,08	1,310	(104)	Q	10

Tableau III- 3: Dépouillement du diffractogramme du sable GW2

(K = kaolinite, M = muscovite, Q = quartz)

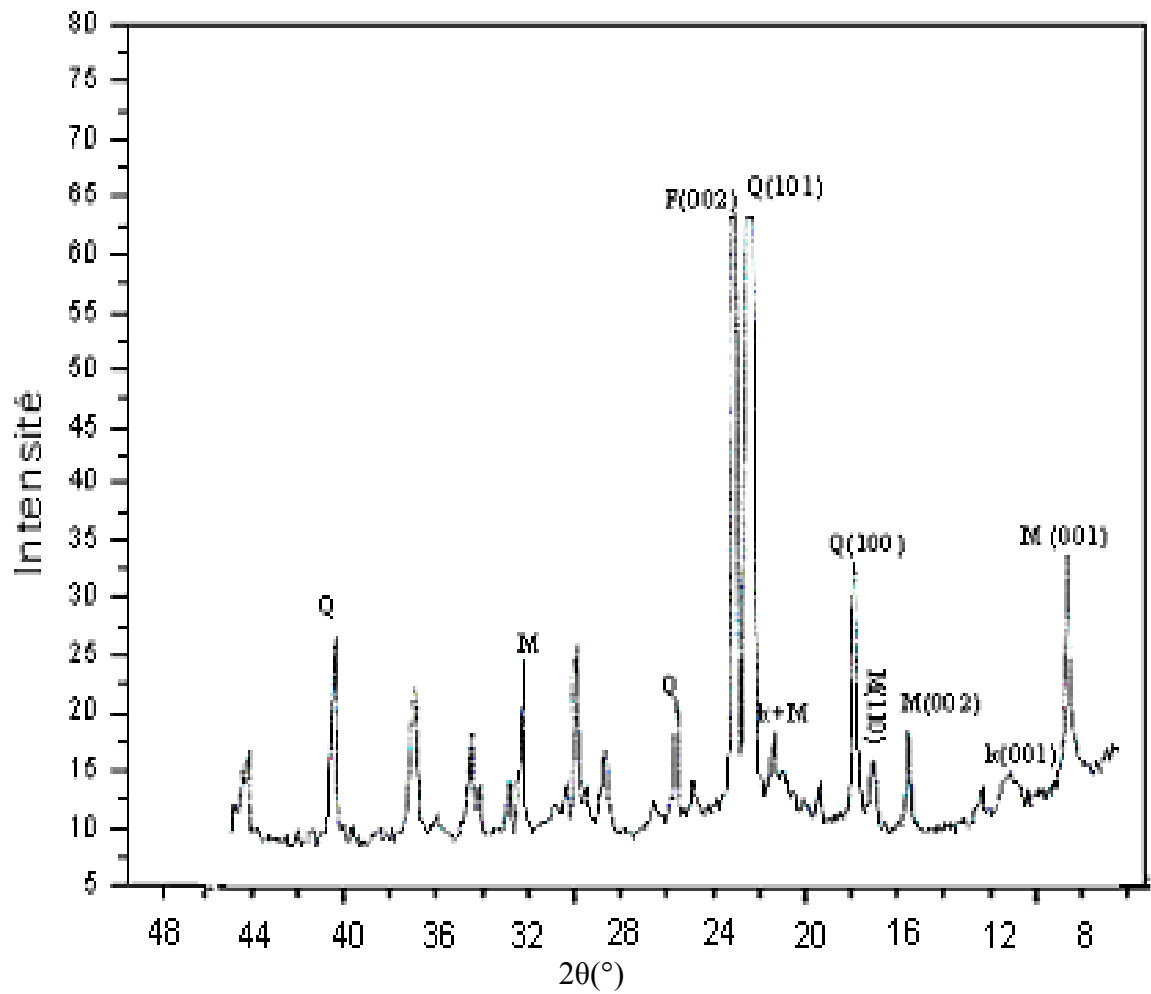


Figure III-12 : Diffractogramme des rayons X du sable GO

(K = kaolinite, M = muscovite, Q = quartz, F= feldspath)

III-3-4 Cristallinité de la kaolinite de KT3

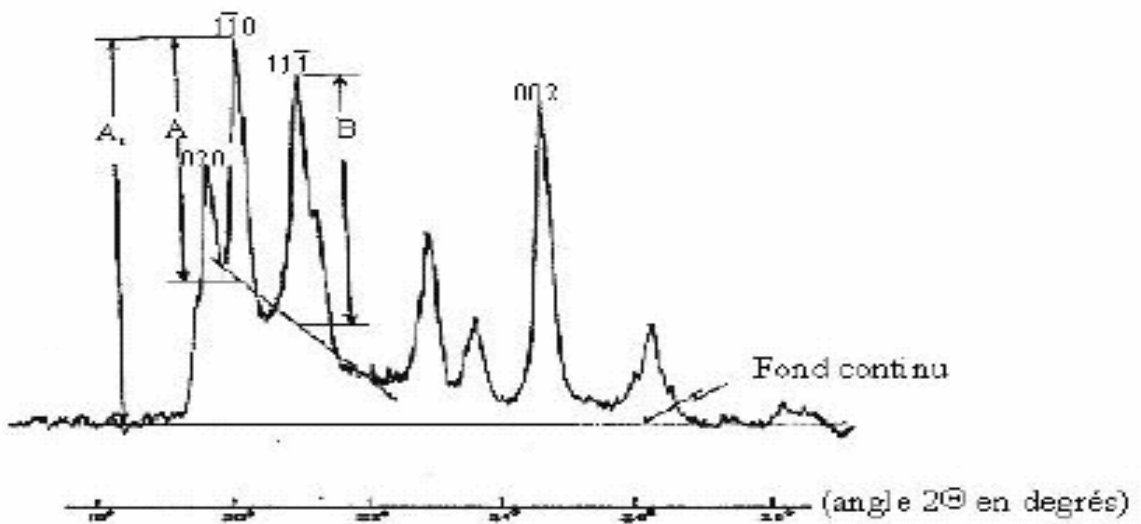
a) Indice de Hinckley :

La kaolinite comme la plupart des minéraux argileux peut présenter de nombreux défauts cristallins. Elle existe dans la nature sous des formes allant des très bien cristallisées (Keokuk), à très désordonnées (argile des charentes).

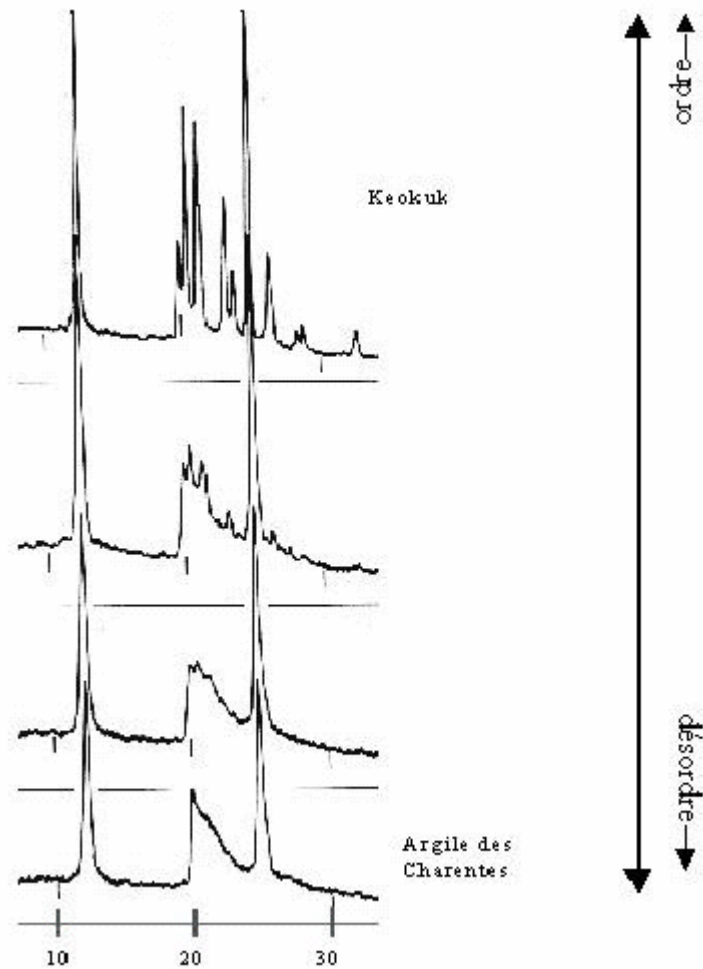
Dans la mesure ou le comportement de la kaolinite est fortement dépendant de la nature et de la quantité des défauts, plusieurs méthodes ont été proposées pour définir un paramètre représentatif de ce désordre cristallin. La plupart d'entre elles repose sur l'analyse de l'intensité, de la hauteur et / ou de la forme des pics de diffraction des bandes (hk0). Lorsque le désordre cristallin croît dans le plan (a, b), les raies constituées de ces bandes deviennent plus larges et leurs hauteurs relatives diminuent. Elles peuvent même constituer des ensembles sans pics distincts. Le paramètre caractéristique de la concentration en défauts le plus utilisé est l'indice de cristallinité défini par HINCKLEY [37]. Cet indice (HI) est déterminé à partir des pics des bandes (02ℓ) et (11ℓ) (figureIII-13) en utilisant l'expression :

$$\mathbf{HI} = \frac{\mathbf{A+B}}{\mathbf{A_t}}$$

Où A et B sont, respectivement, les hauteurs des raies (110) et (111) définies par rapport au bruit de fond local des bandes (02ℓ) et (11ℓ). A_t est la hauteur du pic (110) mesurée à partir du fond continu existant en dehors de ces bandes. Il a été prouvé qu'une relation existe entre l'évolution de cet indice de cristallinité et l'augmentation du nombre de défauts structuraux présents dans le plan (a, b) de différentes kaolinites, dès lors que tous les diffractogrammes sont enregistrés sur le même appareil et dans les mêmes conditions [37].



FigureIII-13: définition des paramètres A, B et A_t utilisés pour calculer l'indice d' HINCKLEY d'une kaolinite [37]:



FigureIII-14 : Influence du désordre du à la présence de défauts cristallins sur la forme des raies de diffraction des rayons X de la kaolinite [37].

b) Résultats et Discussion

Dans notre étude les paramètres extraient à partir de diffractogramme du kaolin KT3 (figure III-16) sont: $A_t = 22.5$ $A = 2.5$ $B = 4,40$

D'après la relation analytique de HI on déduit que la valeur de $HI = 0.31$. cette valeur montre que la cristallinité de la kaolinite comprise dans le KT3 est faible cependant, une kaolinite bien cristallisée aurait une indice qui varie entre 0.98 et 1.4 [37] cela est dû en première hypothèse à la présence des défauts cristallins mais aussi au faible nombre de feuillets de la kaolinite et l'ordre de l'empilement des plans le long de l'axe (001).

La comparaison des pics (020), (110), (111) du KT3 avec celles du keocuk (kaolin de référence contenant de la kaolinite bien cristallisée) figure (III-13) montre que l'intensité du plan (020) est faible par rapport au deux autres plans (110) et (111) ce qui est le contraire pour le KT3.

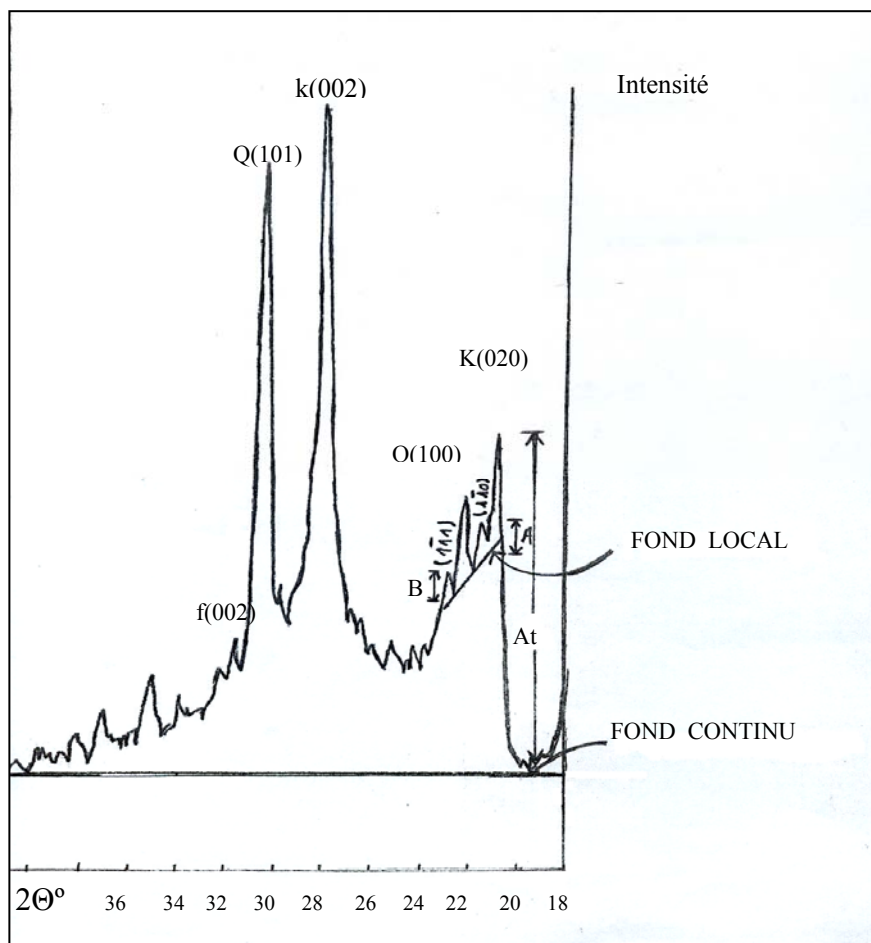


Figure III-16: Définition des paramètres A , B et A_t utilisés pour calculer l'indice d' HINCKLEY de la kaolinite du KT3

Par ailleurs, le pic (110) qui est intense dans le koeuk devient faible et mal résolu dans le KT3 qui signifie une faible cristallisation dans cette direction.

Enfin notons qu'il n'est pas possible de calculer l'indice de Hinckly pour le TV3 et GW2 à cause de la faible intensité des raies (111), (110) et (020) sur les spectres des RX (figure III-17) et aussi la présence d'un pic intense de quartz (001) dans cette intervalle de 2θ .

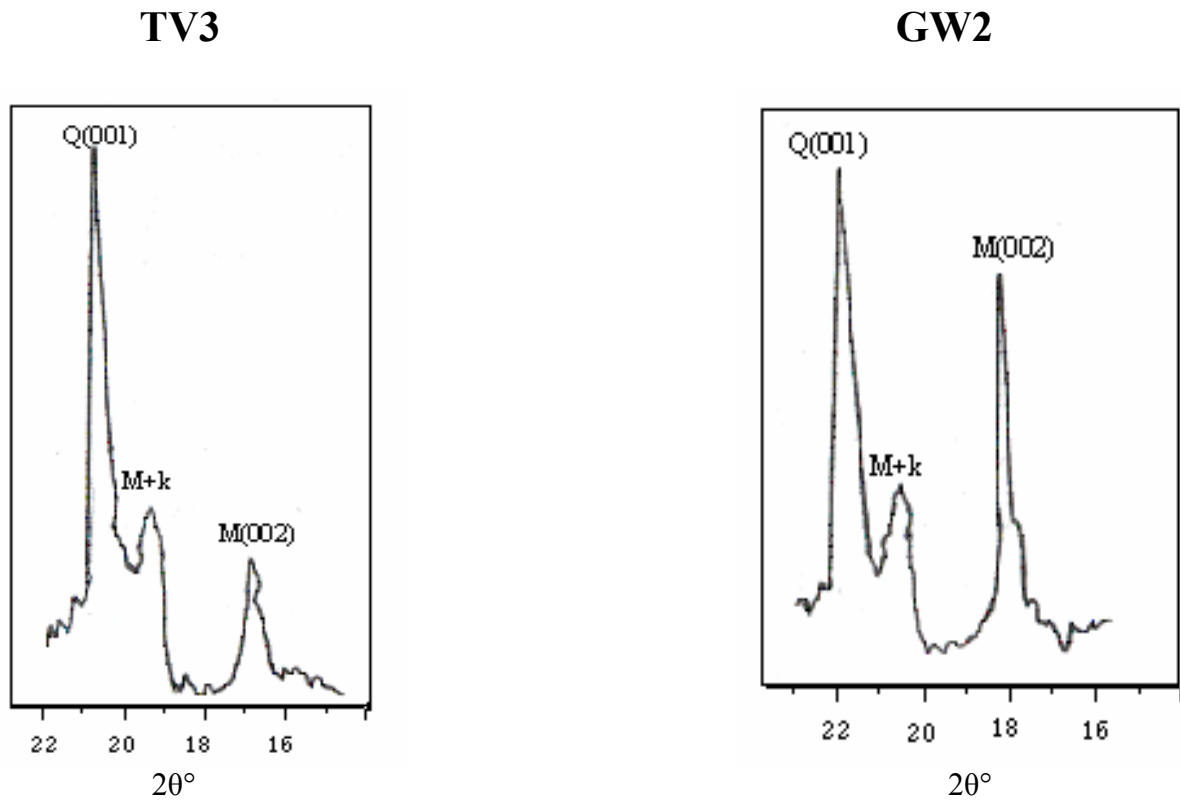


Figure III-17 : Influence du désordre dû à la présence de défauts cristallins sur la forme des raies de diffraction des rayons X pour TV3 et GW2 respectivement

III-3-5 Profils des pics de diffraction

Des phénomènes physiques importants sont à prendre en considération dans l'analyse des spectres de diffraction. En effet un phénomène d'élargissement des raies de diffraction des RX peut se produire avec une intensité variable, pour les différentes raies des spectres de diffraction obtenue en fonction de la microstructure de l'échantillon. Il en résulte une distribution particulière de la fonction $I(2\theta)$.

La forme de cette distribution ou profil de pic de diffraction peut être représentative de plusieurs facteurs physiques caractérisant la microstructure mais aussi des aberrations de l'instrument parmi les facteurs physique qui influencent le profil d'une raie de diffraction X la microstructure du matériau (tailles des cristallites, forme des cristallites, contraintes externes et contraintes internes dans les cristaux).

Comme facteurs instrumentaux nous pouvons citer : les différentes aberration de l'appareillage polarisation, 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 récolté 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 2θ liés aux distances inter réticulaires des plans de cristal par la relation de bragg. Il faut corrigé cette fonction observée par la fonction instrumentale causées par les différentes aberrations de l'instrument (qui élargissent et déforme le pic de diffraction). Une approche mathématique pour décrire les profils des raies de diffraction X a connue un développement spectaculaire ces dernières années grâce en particulier à l'outil informatique, et beaucoup d'études ont été développés ces dernières années, en particulier par les écoles de Cambridge et de Rennes, sur l'analyse des profils de diffraction X [33].

Un des objectifs a consisté à approcher le profil de la raie par une fonction mathématique Connue cette opération est appelée fitting (ou ajustement). La première fonction proposée a été la fonction de gauss $y(x) = 1/\sigma\sqrt{2\pi} \cdot \exp. (-(x-\mu)^2/ 2.\sigma^2)$.

Mais l'ajustement n'étant pas toujours correcte, une autre fonction a été proposé la fonction de Lorenz-couchy. Cette fonction ne représentait pas non plus tous les profils rencontrés. Une convolution des deux fonctions appelée fonction de Voigt, avec un facteur de forme mesurant sont caractère gaussien ou lorentzien, a donnée des résultats plus satisfaisants. D'autres fonctions sont actuellement utilisées comme la fonction de Pearson. Des méthodes rigoureuses de dé convolution des raies, pour obtenir la fonction vraie du pic de diffraction ont été proposées : nous citerons la méthode de Stockes appliquant la

transformation de Fourier au pic observé et la méthode LWL (du nom des auteurs : Louer, Wagner et Lou Boutin). Des méthodes rapides ont également été proposées, en particulier par Langford, telle que: la méthode des largeurs intégrales et la méthode de variance. La microstructure de l'échantillon diffractant a une influence considérable sur le profil d'une raie de diffraction, il est possible par l'étude des différentes caractéristiques du pic du diffraction (le facteur de forme, la largeur intégrale vraie, la largeur totale à mi-hauteur (L.T.M.H), l'intensité intégrale ...) de caractériser la microstructure de la phase cristalline par exemple la taille des grains et les contraintes [33].

III-3-6 Décomposition des pics de diffraction

Il arrive souvent que certaines raies de diffraction des rayons X constituant un diffractogramme, n'aient pas des formes régulières et présentent par exemple des points d'inflexion pour lesquels la dérivée seconde de la fonction $I(2\theta)$ s'annule[33].

La fonction de distribution des impulsions $I(2\theta)$ est représentative de la population des grains diffractant les photons X. Elle donne une représentation statistique d'un phénomène micro structurale. Cette fonction de distribution peut donc refléter certaines « anomalies » constituant la population des grains réflecteurs. L'apparition d'un pic de diffraction au dessus d'un bruit de fond, qui constitue un diffractogramme n'est rien d'autre que la mise en évidence d'une « anomalie » microstructurale caractérisé par l'existence de grains cristallisé selon un ordre à grande distance par rapport à une matrice non cristalline. L'apparition de cette « anomalie » se manifeste par un point d'inflexion dans la courbe de distribution. La décomposition des raies de diffraction X est basée sur le même principe que la séparation du pic de son bruit de fond. un phénomène microstructurale qui influence le plus la forme d'un pic de diffraction X est la taille des grains cristallins diffractant.

III-3-7 Résultats et discussion

a- Profil du pic (001) brut de la kaolinite du KT3

Nous étudions le profil du pic (001) brut de diffraction des rayons X de la kaolinite KT3 les résultats sont reportés au tableau (III-1)

pic	$2\theta_M$	a	b	$2\omega(^{\circ}2\theta)$	I_i	H_M	$\beta (^{\circ}2\theta)$	Φ
(001)	12,39	10	13,72	0,44	31,38	47	0,66	0,66

Tableau III- 1 : Paramètres du pic (001) brut de la kaolinite du KT3.

Les caractéristiques de ce pic sont [33] :

- position du maximum d'intensité : $2\theta_M$ (en° 2θ)
- largeur totale à mi-hauteur : L.T.M.H = 2ω (en° 2θ)
- intensité intégrale totale : $I_t = \int_a^b I(2\theta)d\theta$.

Avec $a = 2\theta_{\min}$ et $b = 2\theta_{\max}$, c.a.d les abscisses minimale et maximale du pic.

L'unité de mesure = (unité d'intensité relative) x ° 2θ

Hauteur du pic H_M = Hauteur maximale de la raie (pour la position $2\theta_M$) – Hauteur du bruit de Fond. L'unité de comptage de l'intensité absolue est généralement le nombre d'impulsion par seconde (c/s). Mais les intensités sont exprimée par rapport a une intensité de référence égale à 100 pour la totalité de l'échelle (range)

Intensité intégrale mesurée :

$$I_i = I_t - (I_{BFG} + I_{BFD}) / 2$$

$$I_t = \text{intensité totale (aire du pic)} = \left(\int_a^b I(2\theta) \cdot d\theta \right).$$

$$(I_{BFG} + I_{BFD}) / 2 = 1 / 2 \cdot \left[\int_{a-c}^a I(2\theta) \cdot d\theta + \int_b^{b+c} I(2\theta) \cdot d\theta \right].$$

= 1/2 intensité intégrale du bruit de Fond à gauche et à droite du pic sur une

Largeur égale à $C = \Delta(2\theta) = 2\theta_{\max} - 2\theta_{\min}$

Largeur intégrale du Pic : $\beta = I_i / H_m$

Facteur de forme : $\Phi = 2\omega / \beta$

On constate d'après le tableau (III- 1) que le pic (001) observé est voigtien ($\Phi = 0,66$).

Sachant que : $0,63 \leq \Phi \leq 0,93$ pour les pics Voightiens [33].

b- Analyse de profil du pic (001) brut de la kaolinite du KT3

Le profil du pic (001) kaolinite (figIII-18) est ajusté par une fonction de Gauss et une fonction de Lorenz dont les caractéristiques sont :

	$2\theta_M$	I_i	H_M	2ω ($^\circ 2\theta$)	β ($^\circ 2\theta$)	Φ
Gauss	12,31	19,09	36,84	0,41	0,51	0,81
Lorenz	12,31	32,74	41,62	0,50	0,77	0,64

Tableau III-2: paramètres du pic (001) brut de la kaolinite du KT3

Nous remarquons que les caractéristiques données par la fonction de Lorenz sont plus proches des caractéristiques de la raie observée que celles données par la fonction de Gauss. Nous constatons également la présence d'une certaine asymétrie entre la partie droite et la Partie gauche du pic par rapport à la position du maximum d'intensité $2\theta = 12.39$ ($^\circ 2\theta$).

Pour vérifier cette asymétrie, nous calculons la position du centroïde du pic correspondant à la moitié des intensités intégrales ($\int_a^b I(2\theta) \cdot d\theta / 2$) c.a.d le barycentre des intensités. Pour cela nous calculerons l'aire de demi pic à droite et à gauche de $2\theta_{max}$, nous trouvons que les deux aires sont différentes ($A_D = 21.79$, $A_G = 9.53$) ce qui est une indication de décalage du centroïde vers la droite. Cette dissymétrie apparaît précisément au niveau de la base du pic sous forme d'un élargissement perceptible. Enfin la base du pic subit une perturbation du côté de $2\theta_{min}$

Autour de $2\theta = 11,77$ ($^\circ 2\theta$) un point d'inflexion de la courbe apparaît, il y a un léger changement de la pente. Pour expliquer cette anomalie et sans rejeter totalement l'hypothèse d'une cause instrumentale, ce pic pourrait être la conséquence de la convolution de deux pics, l'un principal et l'autre secondaire de faible intensité dus à une anisotropie de tailles des grains ou à la présence de champs de contraintes pouvant déformer le réseau cristallin.

Il est possible de décomposer ces deux pics en introduisant certaines hypothèses :

- le pic principal obtenu en faisant la symétrie des points constituant la partie gauche du pic brut par rapport au point de position maximum de l'intensité $2\theta_M$.
- pour avoir le pic secondaire, nous faisons la différence entre les valeurs d'intensités du pic principal (p_p) et le pic brut (p_b).

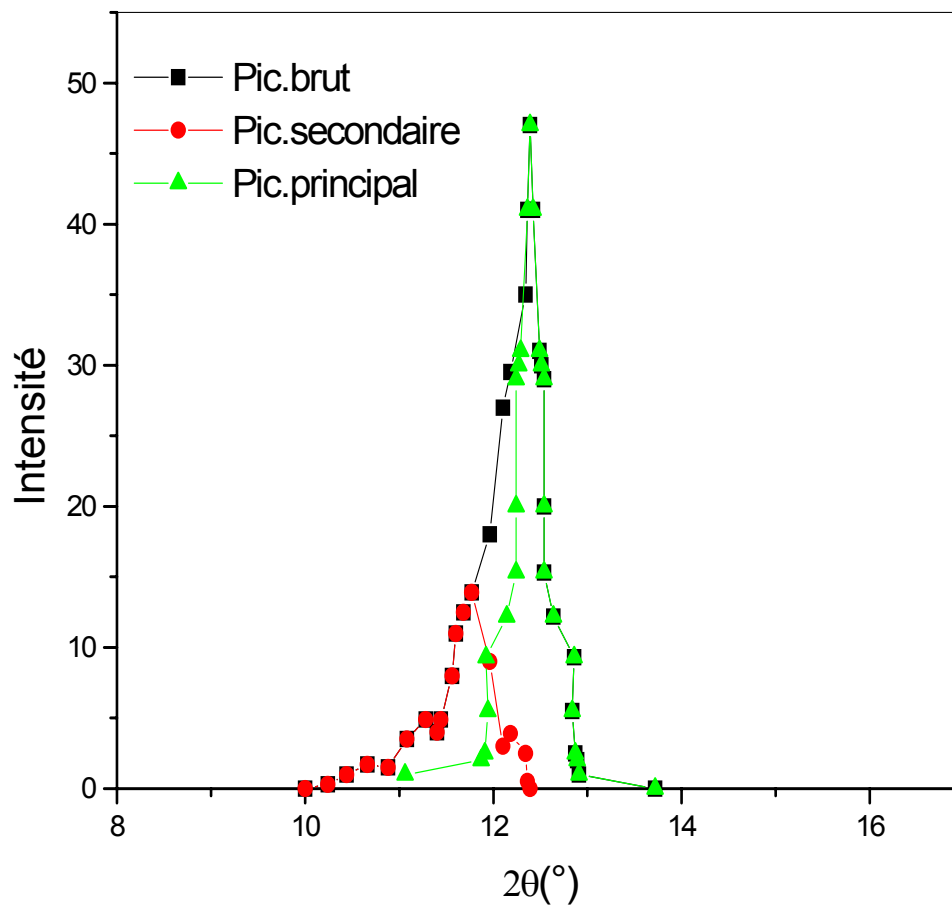
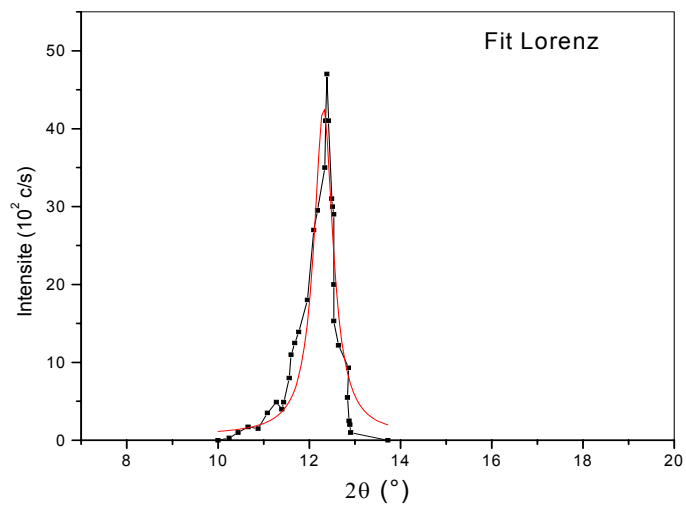
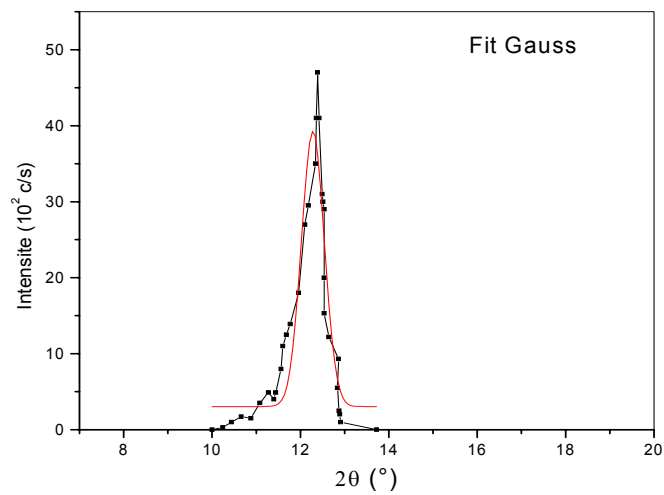
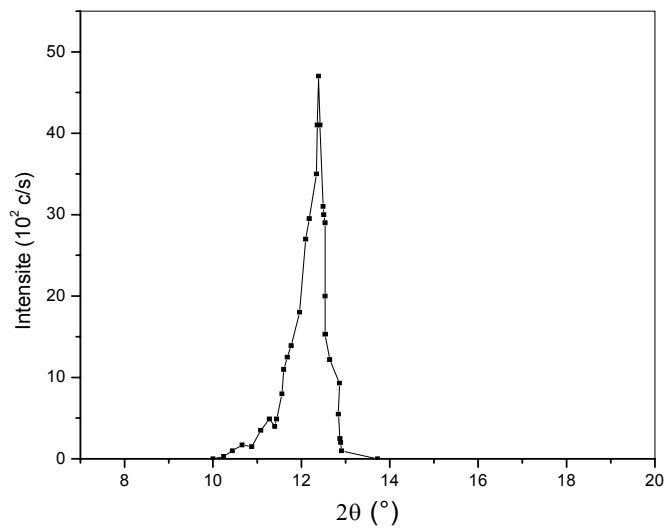


Figure III- 17 : Décomposition du pic brut (001) de la kaolinite du KT3



FigureIII-18: Pic (001) brut de la kaolinite du KT3

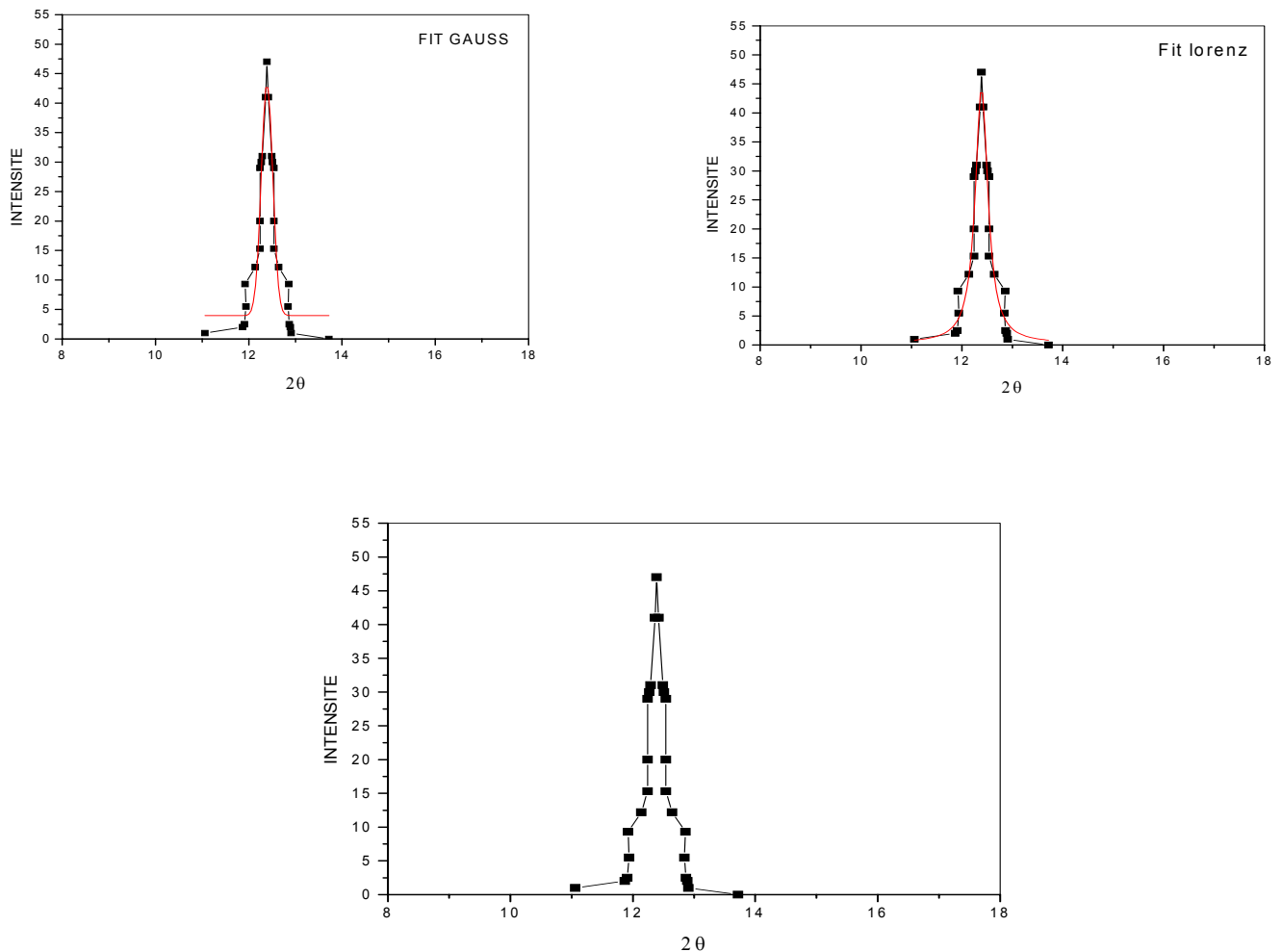
c- Analyse du profil du pic (001) principal de la kaolinite du KT3

Ce pic est le symétrique de la partie gauche du pic observé (001), le profil du pic (figIII-19) est ajusté par une fonction de gauss et une fonction de Lorenz dont les caractéristique sont :

pic	$2\theta_M$	I_i	H_m	2ω ($^\circ 2\theta$)	B ($^\circ 2\theta$)	Φ
principal	12,39	19,87	47	0,30	0,42	0,71
Gauss	12,39	12,04	39,32	0,24	0,31	0,77
Lorenz	12,39	20,87	44,16	0,30	0,47	0,64

Tableau III-3: Paramètres du pic (001) principal de la kaolinite du KT3

Nous remarquons que les caractéristiques données par la fonction de Gauss sont plus proches des caractéristiques de la raie observée que celles données par la fonction de Lorenz



FigureIII-19 : Pic (001) principal de la kaolinite du KT3

d- Analyse du profil du pic (001) secondaire de la kaolinite du KT3

Ce pic est le résultat de la décomposition du pic observé (brut) (001) au point d'inflexion, son profil est ajusté par une fonction de Gauss et une fonction de Lorenz dont les caractéristiques sont :

Pic secondaire	$2\theta_M$	I_i	H_M	2ω ($^\circ 2\theta$)	β ($^\circ 2\theta$)	Φ
Observé	11,77	9,99	13,9	0,54	0,72	0,75
Gauss	11,75	6,26	12,06	0,41	0,52	0,79
Lorenz	11,74	10,15	17,74	0,47	0,73	0,64

Tableau III-4: Paramètres du pic (001) secondaire de la kaolinite du KT3

Le profil gaussien est plus proches du profil observé ($\Phi = 0,75$), la base du pic subit un élargissement du côté droit de $2\theta_{max}$.

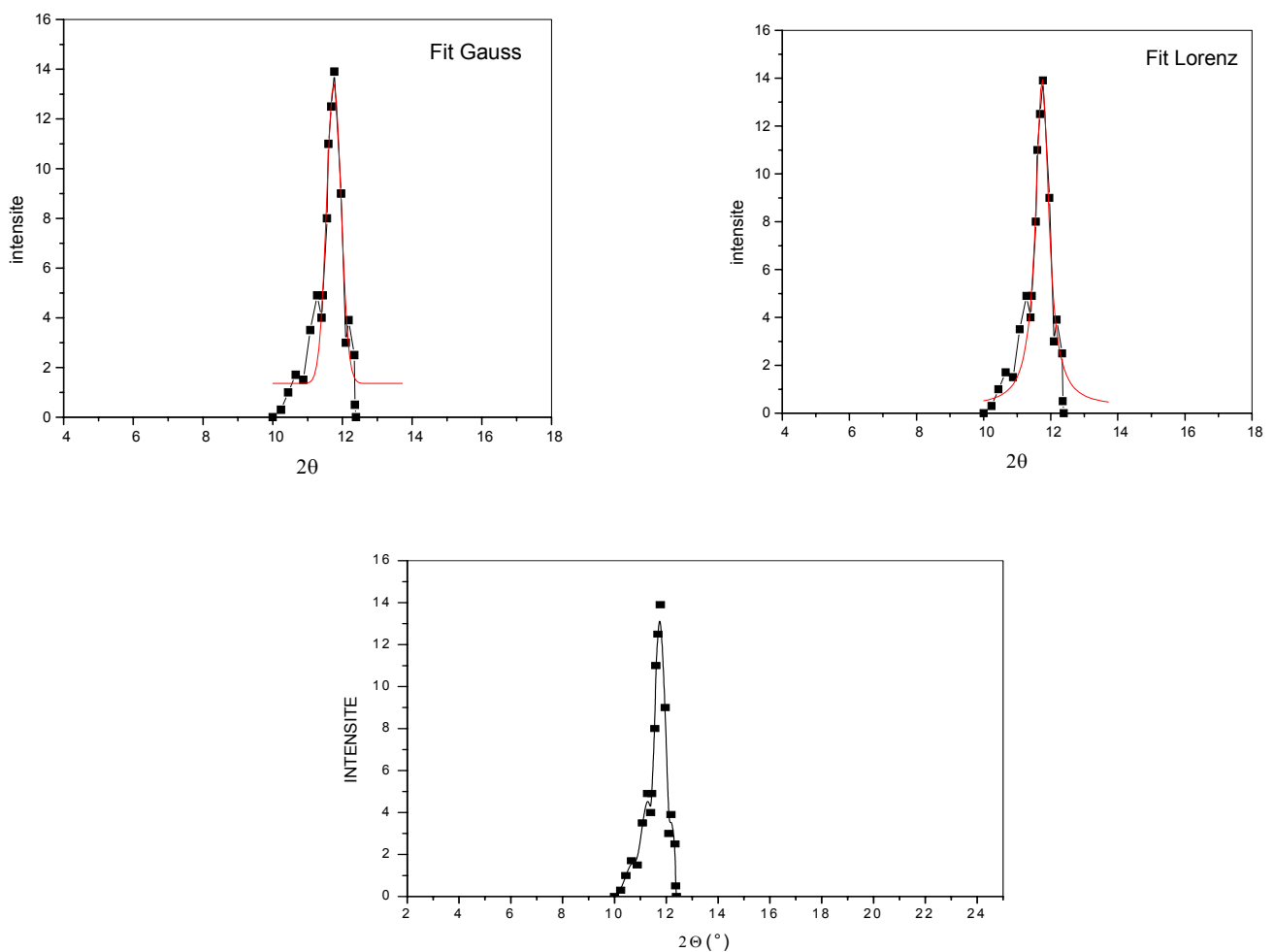


Figure III-20 : Pic (001) secondaire de la kaolinite du KT3

e- Tailles des cristallites selon Scherrer :

Afin de calculer la taille des cristallites de la kaolinite selon la direction (001), nous supposons que les tailles des cristallites de la kaolinite et les contraintes externes sont anisotropes[39], le profil du pic de diffraction peut être alors décrit, en première approximation par la convolution d’une courbe de Lorenz et d’une courbe de Gauss (fonction de Voigt).

Dans cette hypothèse, la contribution de l’effet de taille dans le profil observé peut être considérée comme étant entièrement représentée par la composante de Lorenz : $\beta_{fl} = \beta_{hl} - \beta_{gl}$
 La largeur intégrale observée β_{hl} sont calculées en fonction du facteur de forme (Φ) par les relations [38] :

$$\beta_{hl} = \beta_h (2,0207 - 0,4803\Phi - 1,7756\Phi^2) \dots\dots\dots (1)$$

$$\beta_{gl} = \beta_g (2,0207 - 0,4803\Phi - 1,7756\Phi^2) \dots\dots\dots (2)$$

D’où : β_h représente la largeur intégrale de la fonction observée.

β_g : représente la largeur intégrale de la fonction instrumentale, dans notre étude vaut ($\beta_g = 0,20$)

Les tailles apparentes moyenne des cristallites sont calculées par la relation de Scherrer [39] (Tableau III-5) :

$$L = \lambda / (\beta_{fl} \cdot \cos.\theta) \dots\dots\dots (3)$$

On peut déduire les nombres des feuilletts (N_f) à partir de la relation (3)

$$D’où : N_f = \lambda / (\beta_{fl} \cdot \text{Cos}\theta \cdot d_{001})$$

et d_{001} : la distance basale avec $\lambda(k_\alpha \text{ cu}) = 1,542 \text{ \AA}$, $d_{001} = 7,17 \text{ \AA}$

Pic (001)	Φ	$\beta_h (^{\circ}2\theta)$	β_{gl}	β_{hl}	β_{fl}	L (Å)	N_f
Brut	0,66	0,66	0,19	0,61	0,42	215	30
Principal	0,71	0,42	0,16	0,34	0,18	494	69
Secondaire	0,75	0,72	0,13	0,47	0,34	262	37

Tableau III-5: Paramètres du pic (001) de la kaolinite du KT3

On constate d’après les résultats ci-dessus que le nombre de feuilletts du pic brut est faible ce qui est une confirmation de la faible cristallinité de la kaolinite. En effet, une kaolinite bien cristallisée possède au moins 75 feuilletts [37]

g- Profil du pic (001) brut de la muscovite du KT3

Nous étudions le profil du pic (001) brut de diffraction des rayons x de muscovite de KT3

Les résultats sont reportés dans le tableau (III- 7) :

Paramètres	$2\theta_M$	a	b	2ω ($^\circ 2\theta$)	I_i	H_M	β ($^\circ 2\theta$)	Φ
Pic (001) muscovite	9,02	7,80	9,92	0,32	8,52	16,9	0,50	0,64

Tableau III-7: Paramètres du pic (001) brut de la muscovite du KT3

Nous remarquons que ce pic est voigtien ($\Phi = 0,64$).

h- Analyse de profil du pic brut (001) de la muscovite du KT3

Le profil du pic (001) muscovite (figIII-21) est ajusté par une fonction de Gauss et une fonction de Lorenz dont les caractéristiques sont :

paramètres	$2\theta_M$	I_i	H_M	2ω ($^\circ 2\theta$)	β ($^\circ 2\theta$)	Φ
Gauss	8,98	4,53	13,80	0,26	0,33	0,79
Lorenz	8,99	6,91	15,41	0,29	0,45	0,64

Tableau III-8: Paramètres du pic brut (001) de la muscovite du KT3

Nous remarquons que les caractéristiques données par la fonction de Lorenz sont plus proches des caractéristiques du pic observé que celles donnée par la fonction de Gauss. Nous constatons également que le centroïde est décalé, il est inférieur à $2\theta = 9,02$ qui est le maximum de la position d'intensité, il apparaît une nette dissymétrie entre la partie gauche (angle supérieur à $2\theta_M$) et la partie droite (angle inférieure à $2\theta_M$).

Cette dissymétrie apparaît précisément au niveau de la base du pic sous forme d'un élargissement perceptible, enfin la base du pic subit une perturbation du côté de $2\theta_{min}$.

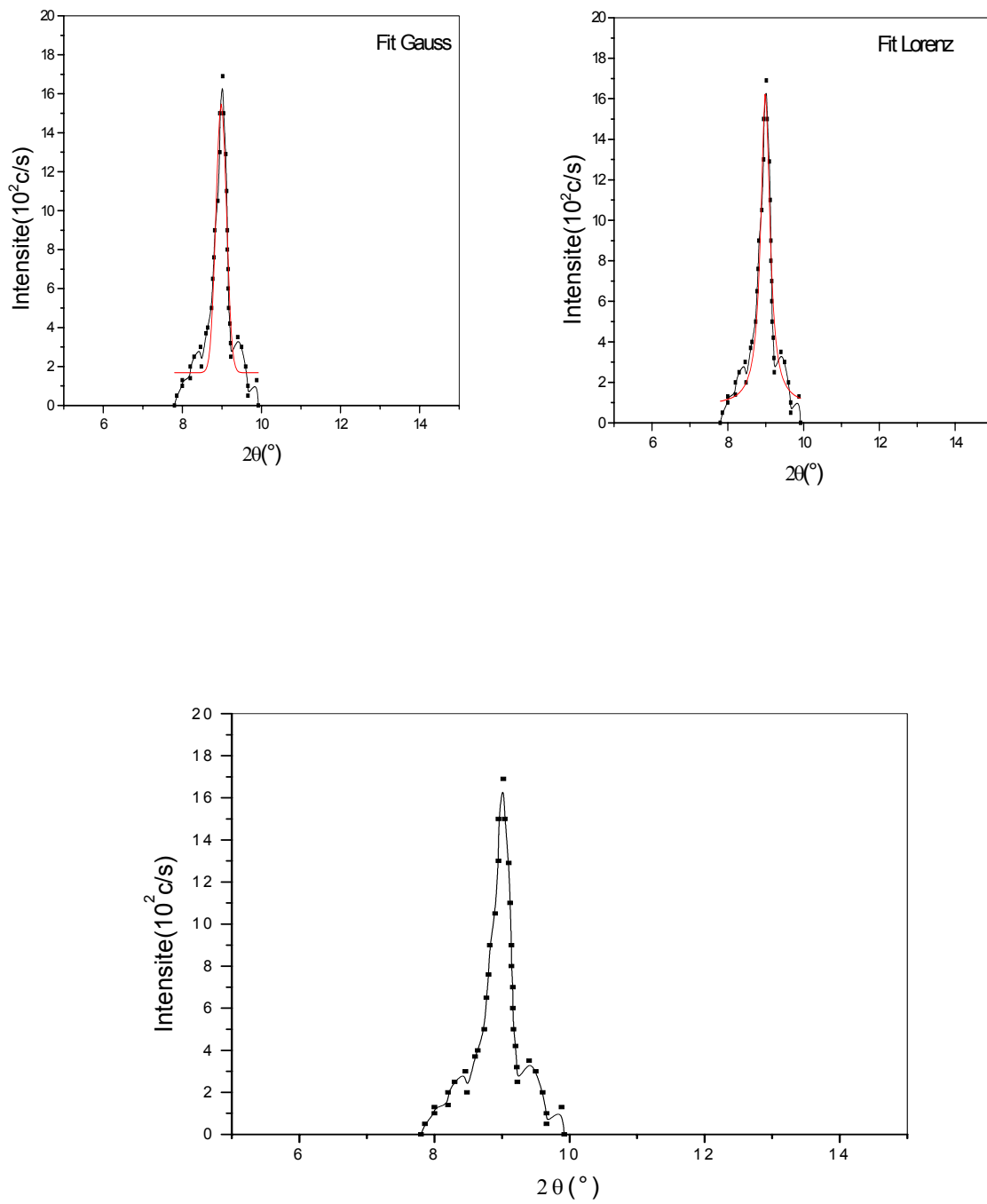


Figure III- 21 : Pic brut (001) de la muscovite du KT3

i- Profil du pic (002) brut de la muscovite du KT3

Ce pic est un harmonique du pic (001), son ordre de diffraction est $n = 2$, les paramètres de l'analyse par diffraction RX sont reportés dans le tableau (III-9) :

paramètres	$2\theta_M$	a	b	2ω ($^\circ 2\theta$)	I_i	H_M	B ($^\circ 2\theta$)	Φ
Pic (002)	17,8	16,87	18,88	0,44	5,89	9	0,65	0,67

Tableau III-9: Paramètres du pic (002) brut de la muscovite du KT3.

Nous remarquons que ce pic est Voigtien $\Phi = 0,67$.

j- Analyse de profil du pic (002) de la muscovite du KT3

Le profil du pic (002) muscovite figure (III-2) est ajusté par une fonction de Gauss et une fonction de Lorentz dont les caractéristiques sont reportés dans le tableau (III-10) :

Paramètres	$2\theta_M$	I_i	H_M	2ω ($^\circ 2\theta$)	β ($^\circ 2\theta$)	Φ
Gaus	17,76	3,60	6,66	0,43	0,54	0,79
Lorentz	17,76	6,11	8,081	0,48	0,75	0,64

Tableau III-10: Paramètres du pic (002) brut de la muscovite du KT3

Nous remarquons que les caractéristiques données par la fonction de Lorentz sont plus proches des caractéristiques du pic observé que celles donnée par la fonction de Gauss.

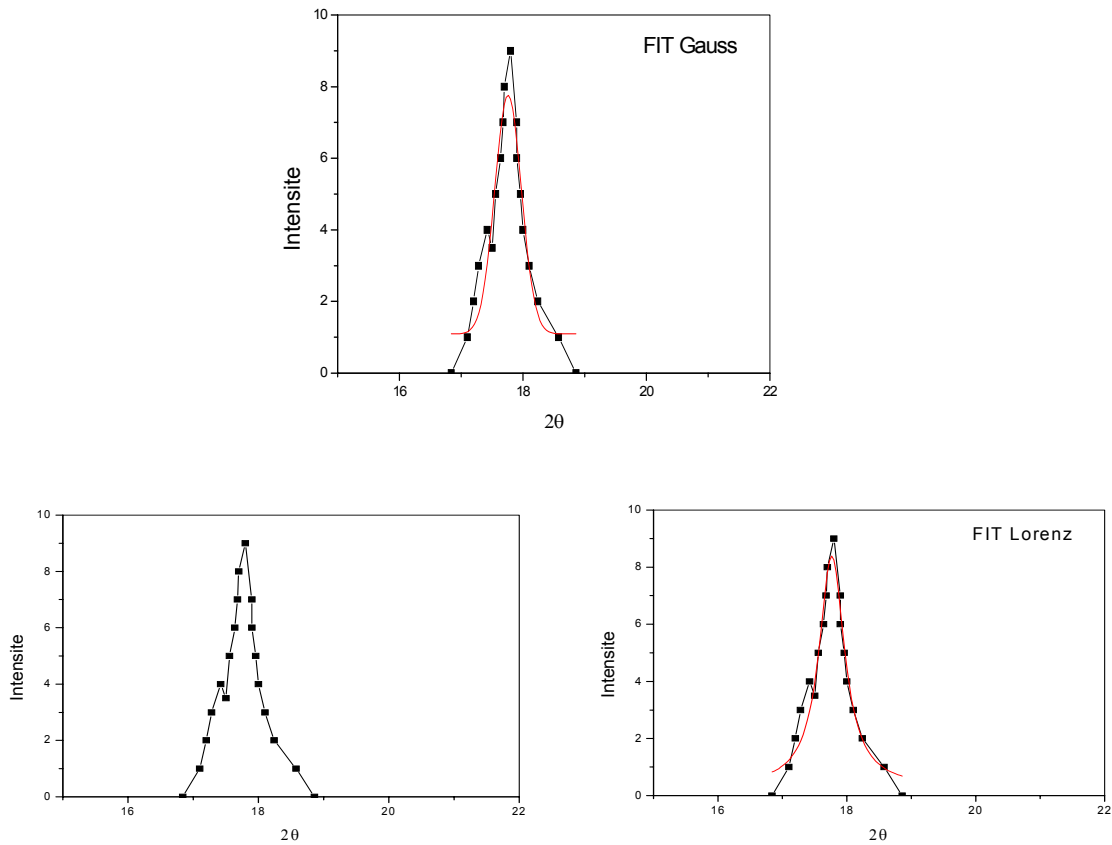


Figure III- 22 : Pic brut (002) de la muscovite du KT3

k- Mesure de la taille moyenne apparente des cristallites et des contraintes

Dans cette étude on va mesurer la taille apparente moyenne des cristallités et les contraintes des pics muscovite (001) et (002) bruts (observés) en utilisant les paramètres caractéristiques de chaque pic (tableaux III-9 ,10).

Pour un profil de type Voigtien, la valeur de la largeur intégrale β_f de la fonction réelle peut être donnée en fonction de la largeur intégrale β_h de la fonction observée et la largeur intégrale β_g de la fonction instrumentale par la relation [40]:

$$\beta_f = (\beta_h^2 - \beta_g^2) / \beta_h \quad \dots\dots (4)$$

Dans notre cas on prend ($\beta_g = 0,20$)

La taille moyenne $\langle L \rangle$ des cristallites et la déformation (ϵ) sont reliés par la relation de Langford

$$(\beta_f \cos\theta/\lambda)^2 = (1/ L)^2 + (4\epsilon \sin\theta/\lambda)^2 \quad \dots\dots(5)$$

$\langle L \rangle$ = taille moyenne apparente

ϵ = contraintes internes de déformations

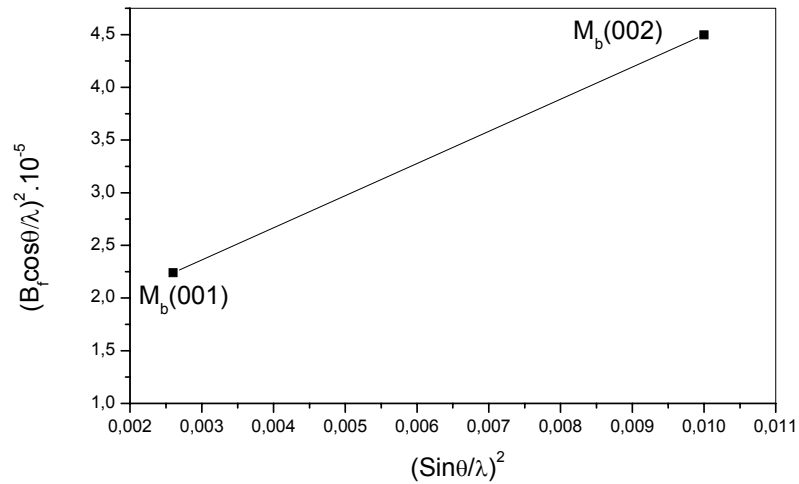


Figure III-22 : $(\beta_h \cos\theta / \lambda)^2$ en fonction de $(\sin\theta / \lambda)^2$ pour les pics (001) et (002) (bruts)

La droite représentative de $(\beta_h \cos\theta / \lambda)^2$ en fonction de $(\sin\theta / \lambda)^2$ des pics (001) et (002) de la muscovite du KT3 sont obtenues à partir des résultats suivants (tableau III-11) :

Paramètres	$2\theta^\circ$	β_h	β_g	β_f	$(\beta_f \cos\theta/\lambda)^2 \times 10^{-5}$	$(\sin\theta/\lambda)^2$
Pic M (001)	9,01	0,50	0,20	0,42	2,240	0,0026
Pic M (002)	17,8	0,65	0,20	0,60	4,497	0,01

Tableau III-11: Paramètres des pics (001) et (002) muscovite (KT3)

Nous remarquons d'après la figure (III-22) que la prolongation de la droite représentative coupe l'axe verticale au point : $1/\langle L \rangle^2 = 2,23 \times 10^{-5}$ ce qui donne $L = 212 \text{ \AA}$

Par conséquent la pente = $3,05 \times 10^{-3}$, d'où $\varepsilon = 1,38 \times 10^{-3}$

I- Profil du pic (001) fin de la muscovite du KT3

Ce pic est le résultat de la décomposition du pic (001) brut (observé) de la muscovite du KT3 représente la partie fine du pic correspondant la diffraction des RX des gros grains dont les caractéristiques sont représentés dans le tableau (III-12) :

Paramètres	$2\theta_M$	I_i	H_M	2ω	β_h	Φ
Pic M (001) f	9,02	4,52	15,85	0,24	0,29	0,83

Tableau III-12: Paramètres du pic fin (001) de la muscovite du KT3

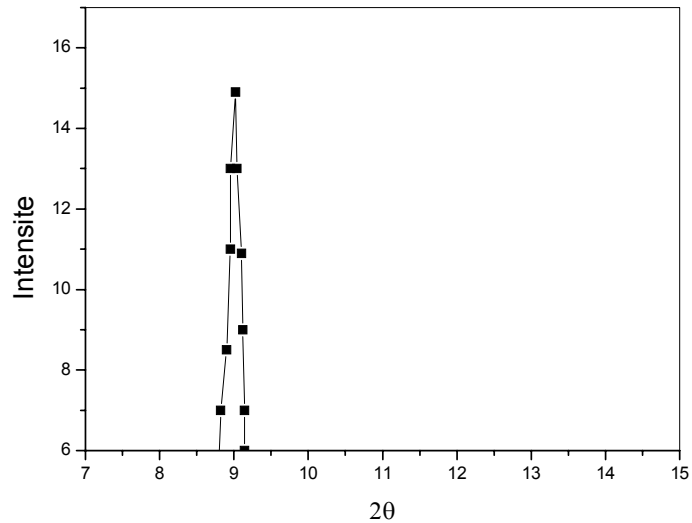


Figure III-23 : Pic fin (001) de la muscovite du KT3

m- Profil du pic (002) fin de la muscovite (KT3)

Ce pic est un harmonique du pic (001) son ordre de diffraction est $n = 2$, obtenu par la décomposition du pic (002) muscovite brut (observé) il correspond à la diffraction RX des gros grains dans cette direction dont les caractéristiques sont :

Paramètre	$2\theta_M$	I_i	H_M	2ω	β_h	Φ
Pic M (001) f	17,8	1,66	5,5	0,22	0,30	0,73

Tableau III-13: Paramètres du pic fin (002) de la muscovite du KT3

Nous constatons que Ce pic est Voigtien ($0,63 \leq \Phi \leq 0,93$).

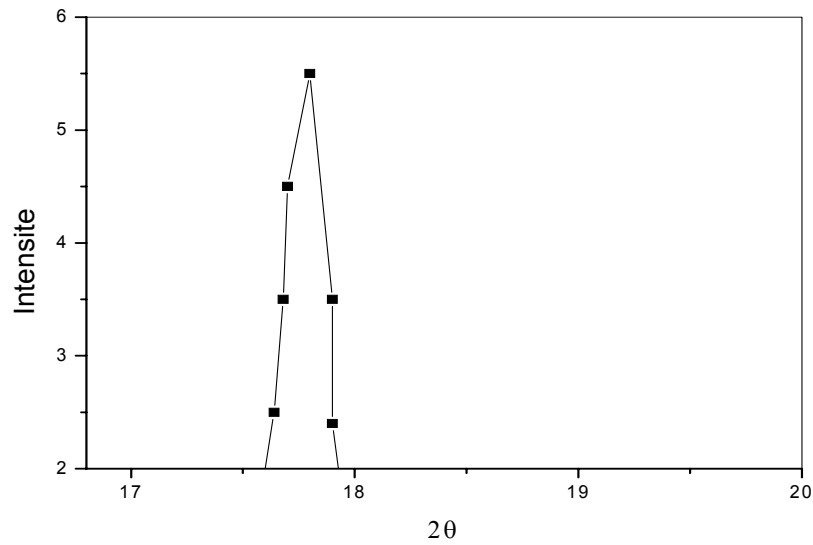


Figure III-24 : Pic fin (002) de la muscovite du KT3

n- Mesure de la contrainte et la taille moyenne apparente des cristallites des pics (001)f et (002)f.

Nous appliquons toujours la relation de Langford[40] :

$$(\beta_f \cdot \cos\theta / \lambda)^2 = (4\varepsilon)^2 \cdot (\sin\theta / \lambda)^2 + 1 / \langle L \rangle^2$$

D'où : β_f = la largeur intégral de la fonction réelle est donnée par la relation :

$$\beta_f = \beta_h^2 - \beta_g^2 / \beta_h \quad \text{avec} \quad \beta_g = 0,20$$

$\langle L \rangle$ = taille moyenne apparente

ε = contraintes internes de déformations

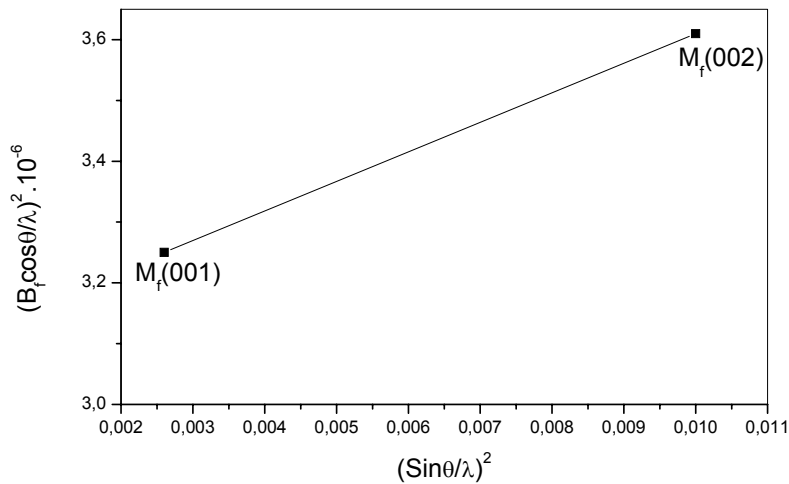


Figure III-25: $(\beta_h \cos\theta / \lambda)^2$ en fonction de $(\sin\theta / \lambda)^2$ pour les pics (001)f et (002)f

La droite représentative de $(\beta_h \cos\theta / \lambda)^2$ en fonction de $(\sin\theta / \lambda)^2$ des pics (001)f et (002)f de la muscovite du KT3 sont obtenues à partir des résultats suivants (tableau III-11) :

Paramètre	$2\theta_M$	β_h	β_g	β_f	$(\beta_f \cos\theta / \lambda)^2 \times 10^{-6}$	$(\sin\theta / \lambda)^2$
Pic M (001) f	9,02	0,29	0,20	0,16	3,25	0,006
Pic M (002) f	17,8	0,30	0,20	0,17	3,61	0,01

Tableau III-14: Paramètres des pics (001) f et (002) f de la muscovite du KT3.

Nous constatons d'après la figure (III-23) que la prolongation de la droite représentative coupe l'axe verticale au point : $1/\langle L \rangle^2 = 3,22 \times 10^{-6}$ ce qui donne $L = 557 \text{ \AA}$

Par conséquent la pente = $48,65 \times 10^{-6}$, d'où $\varepsilon = 1,74 \times 10^{-3}$

Nous remarquons que la taille moyenne apparente des pics fins (557 \AA) est plus grande que celle des pics bruts (212 \AA) et inversement pour les contraintes (ε), cela explique qu'il existe une relation d'opposition entre l'effet des contraintes et l'effet de taille des grains.

III-4 Conclusion

L'analyse thermogravimétrique du kaolin tamazert KT3 entre 110 et 1300 °C montre les différents pertes de masse du matériau au cours de son chauffage dont la vitesse est de 5°C/ min, la majorité de cette perte est produit entre 420 et 600 °C correspondant 11,42 % qui est due à l'élimination de l'eau de structure de la kaolinite comprise dans le KT3.

Alors que taux massiques 64,52% et 21,25 % de la kaolinite et de muscovite dans le KT3 sont appréciable.

L'analyse thermique différentiel montre d'une manière plus précise le comportement thermodynamique de l'échantillon au cours de chauffage. les pics observés indiquent les transformations de phase où l'élimination de l'eau de structure vers 600°C correspond le pic endothermique , la décomposition exothermique du métakaolinite

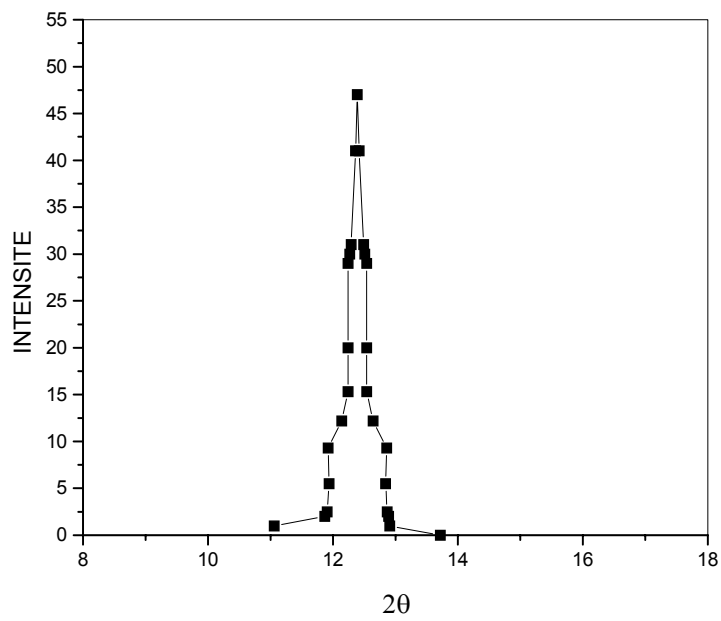
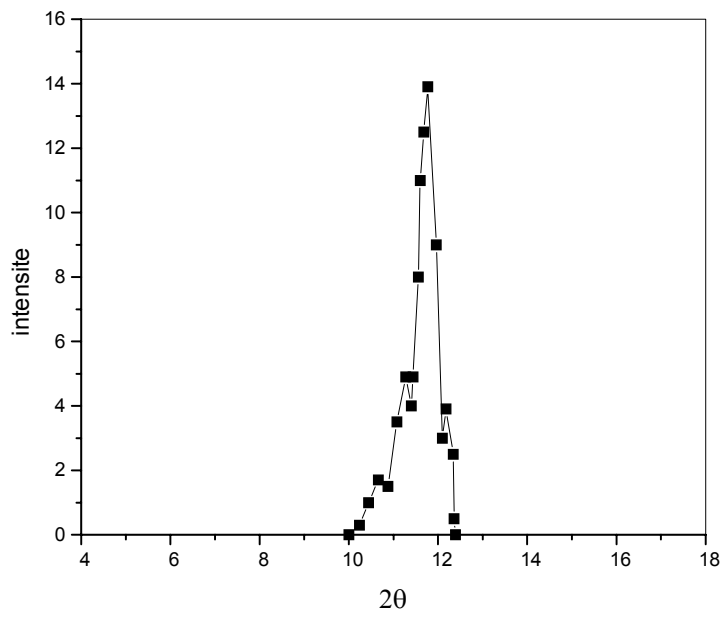
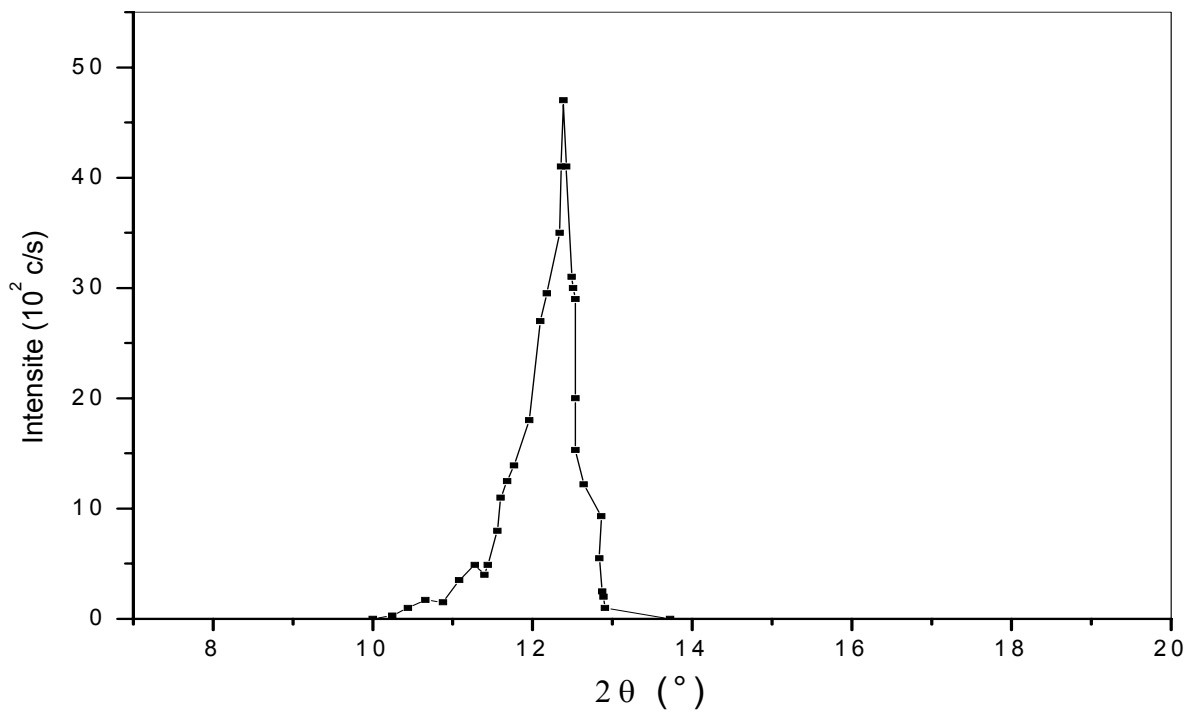
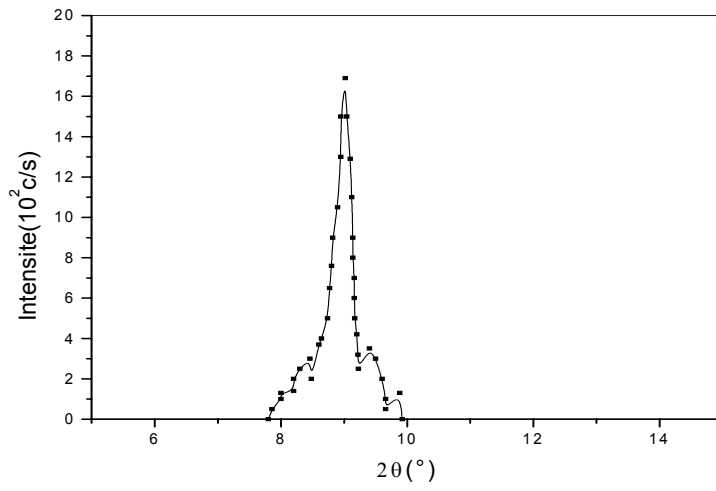


FIG5: RAIE DE LA MUSCOVITE DU KT F3B

FIG6 : RAIE DE LA KAOLINITE DU KT F3B



Ce chapitre est consacré à la mise en évidence des différentes méthodes expérimentales:

- compositions et préparations des échantillons
- traitements thermiques
- techniques de caractérisations et d'analyses utilisées

IV-1- Les Composés

IV-1-1- Le kaolin Tamazert KT3

Le kaolin KT3 est enrichi en kaolinite par le procédé industriel de lévigation et cyclonage (Chapitre 2). Il possède la concentration la plus élevée en kaolinite (tableau IV- 1).

Le kaolin KT3 subit un traitement supplémentaire pour éliminer les oxydes et les hydroxydes de fer libres ce qui lui donne une couleur plus blanche que les autres produits et devrait faciliter son intégration dans les productions céramiques.

L'analyse par diffraction des RX montre la composition minéralogique suivante:

Concentration	Kaolinite	mica	quartz	feldspath
% en poids	64,30	24,03	9,90	< 2

Tableau IV- 1 : La composition minéralogique approchée du KT3

L'analyse chimique donne les résultats suivants :

Concentration	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Perte au feu (P.F)
% poids	48,91	33,65	1,33	0,34	0,04	0,22	2,78	0,18	12,12

Tableau IV - 2 : La composition chimique du KT3 [31].

IV-1-2 le sable GO

Le sable GO est un résidu du processus d'enrichissement provenant du même gisement que KT3. Il renferme des grains de tailles très différents et sa consistance est dure. Il a une apparence blanche.

L'analyse par diffraction des RX (figure Chapitre 3) montre sa composition minéralogique. Il se compose principalement de quartz et de mica avec un résidu de feldspath et différentes impuretés mais il est très pauvre en kaolinite (Tableau IV- 3).

Concentration	quartz	mica	Feldspath	kaolinite	impuretés
% en poids	48	17	30	4	< 1

Tableau IV - 3 : la composition minéralogique approchée du GO.

IV-1-3 Le Tout Venant T V 3

Le produit TV3 est un tout venant résidu de l'enrichissement. Il a une apparence jaunâtre due à la présence des impuretés d'hydroxydes de Fer, la taille des grains est variables.

La composition minéralogique donnée par L'analyse de diffraction des RX est présentée dans le tableau IV- 4

Concentration	quartz	mica	kaolinite	impuretés
% en poids	40	35	20	< 5

Tableau IV- 4 : la composition minéralogique approchée du TV3.

IV-1-4 Le sable GW2

Le sable GW2 est également un résidu d'enrichissement à une apparence blanche, les tailles des grains sont petites ($\leq 80 \mu\text{m}$).

La composition minéralogique donnée par l'analyse de diffraction des RX est présentée dans le tableau IV- 5 :

Concentration	quartz	mica	kaolinite	impuretés
% en poids	45	38	10	< 5

Tableau IV- 5 : la composition minéralogique approchée du GW2.

IV-2- Méthodes d'élaboration des échantillons

IV-2-1- préparation des échantillons

Les échantillons sont préparés selon les différentes techniques de l'élaboration des matériaux céramiques selon l'usage qui sera ensuite celui du matériau.

Les étapes d'élaborations sont :

a) broyage

Les composés utilisés sont broyés à sec pendant un temps suffisamment long jusqu'à l'obtention d'une poudre très fine, qui aura également une bonne aptitude au compactage selon le procédé de mise en forme utilisée.

b) tamisage

Après le stade de broyage, les composés subissent un tamisage de $80 \mu\text{m}$ pour séparer les gros grains qui seront renvoyés au broyeur pour réduire leurs tailles selon un cycle fermé.

Nous remarquons que la poudre du KT3B passe entièrement à travers le tamis mais les poudres GO, TV3 et GW2, donnent des refus élevés qui seront rebroyés et tamisés à $80\mu\text{m}$ pour toute la quantité utilisée dans la préparation des échantillons.

c) mélange

Les poudres obtenues (KT3, TV3, GW2, GO) sont malaxées selon la composition de chaque échantillon comme suit :

-60 KT3+ 40GO % en masse

-60 KT3+ 20GO+ 20TV3 % en masse

-60 KT3+ 20GO+ 20GW2 % en masse

pendant un temps suffisamment long jusqu'à l'obtention d'un mélange homogène qui sera légèrement humidifié (5% d'eau) pour avoir une pâte plastique malléable et facile à mettre en forme selon l'usage qui sera ensuite celui du matériau.

d) moulage et pressage

Le moule utilisé est un moule en métal ayant la forme parallélépipédique de $60 \times 30 \times 5 \text{ mm}^3$ dont la surface du piston est $60 \times 30 \text{ mm}^2$ (figureIV-1). La pâte de 20g est déposée à l'intérieur du moule d'une façon homogène, Puis soumise à un pressage sous l'action d'une force de 55 KN exercée par le piston, c.a.d une pression de 300 bars.

Après le démoulage, la pâte est découpée en trois pièces cylindriques de $30 \times 10 \text{ mm}^2$ et deux pièces sous forme des plaquettes de $20 \times 15 \text{ mm}^2$.

d) séchage

Les échantillons obtenus, subissent un programme de séchage à 110°C pendant 2 heures

Pour éliminer l'eau de façonnage selon le programme de température suivant :

- Une montée en température de 40 à 110°C pendant 45 minutes.
- Un maintien à 110°C pendant 45 minutes.
- Un refroidissement lent jusqu'à 40°C pendant 30 minutes.

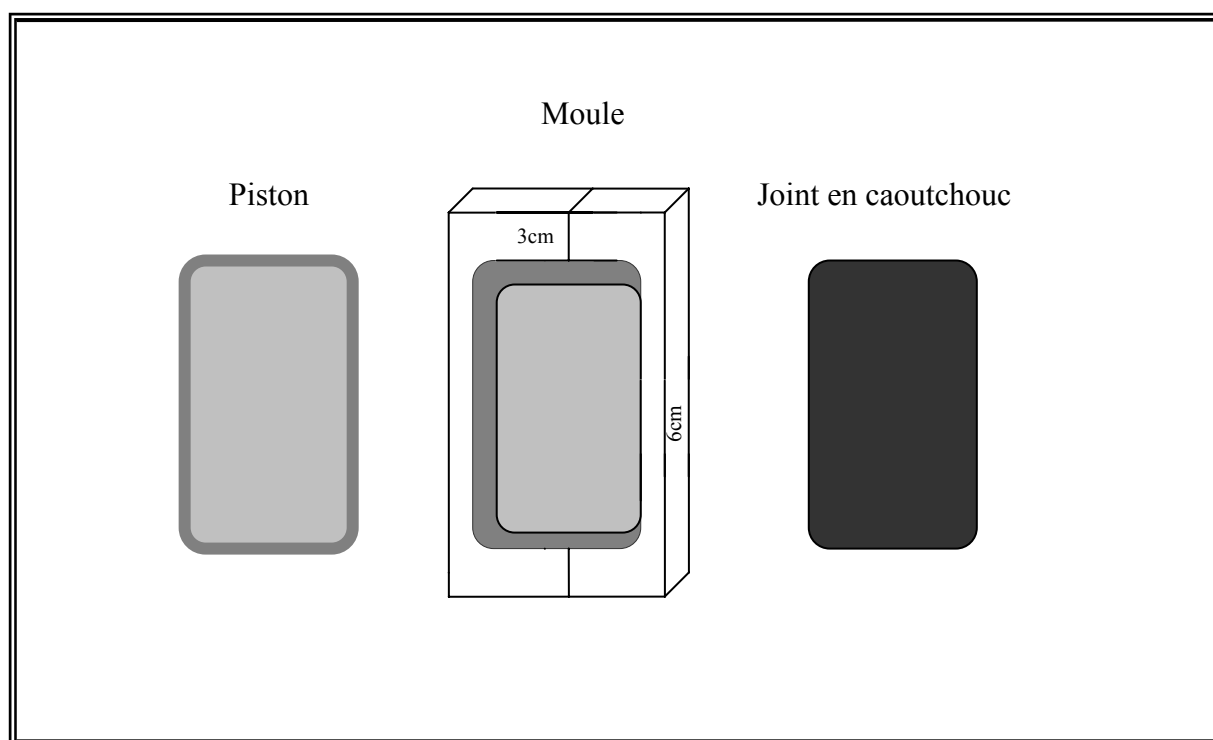


Figure IV-1 : Moule utilisé dans la mise en forme des échantillons

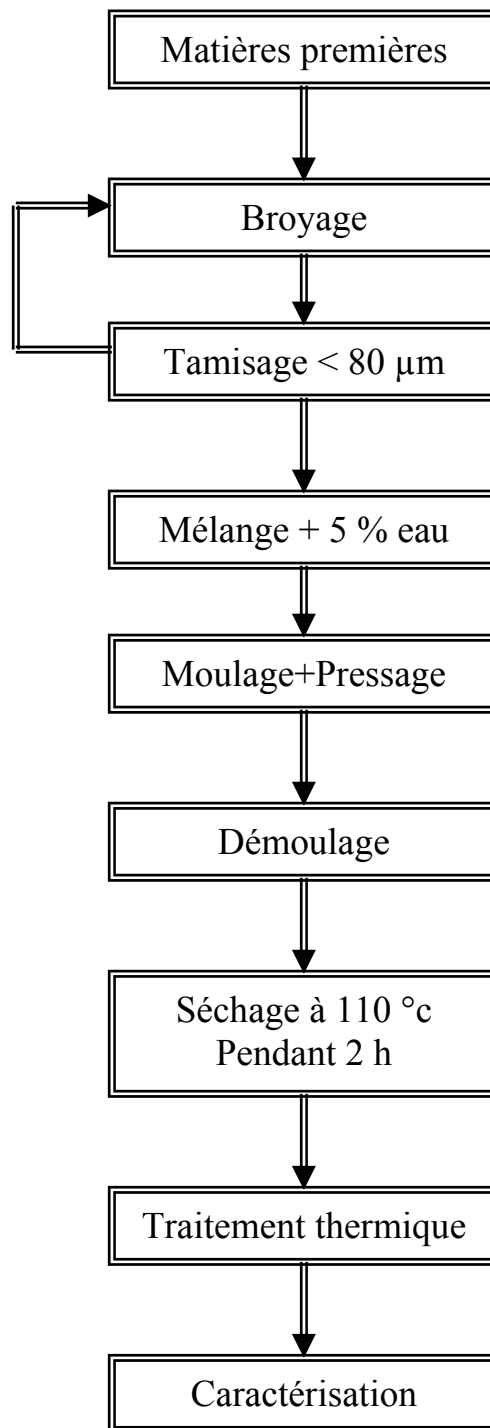


Figure IV-1 : Procédé de préparation des échantillons

IV-3 Méthodes expérimentales

IV-3-1 Traitement thermique

Le traitement thermique est l'étape finale pour l'élaboration des échantillons. Pour cela, les échantillons subissent une cuisson selon un diagramme de température (chauffage / refroidissement) lent avec un maintien variable pour la température maximale de cuisson. La période de traitement est variable selon les conditions de l'expérience.

IV-3-2 Etude dilatométrique :

L'étude dilatométrique des échantillons concerne le domaine de température entre 20°C et 1200 °C un dilatomètre horizontal est utilisé. Cet appareil a permis de travailler avec des vitesses de chauffage constantes comprises entre 5 et 20°C/ min.

En effet, l'analyse dilatométrique est l'étude de la variation du volume de l'échantillon en fonction de la température, il fournit dans le cas des céramiques des indications sur leur comportement au feu en précisant les variations de leur structure en fonction de la température. Elle permet aussi dans le cas général :

- une identification facile des espèces minérales.
- une connaissance des transformations allotropiques et des réactions à l'état solide qui ont lieu au cours du chauffage.

IV-3-3 Analyse par DRX :

Après chaque traitement thermique, les échantillons sont soumis à l'analyse par diffraction des Rayons X à l'aide d'un diffractomètre, cette technique nous a permis de connaître les différentes phases cristallines formées au cours du traitement thermique grâce aux informations enregistrées sur le spectre de diffraction RX, l'analyse des spectres résultants permet d'évaluer qualitativement et quantitativement les phases présentes dans l'échantillon.

Les spectres obtenus sont indexés par des méthodes conventionnelles de recherche des distances interreticulaire des plans diffractant correspondants à chaque raie de diffraction des RX, puis comparés avec les fiches A. S. T. E. M (American Society for Testing Materials) compilant l'ensemble des informations obtenues par diffraction des RX sur les phases cristallines.

IV-3-4 Le microscope électronique à balayage (M.E.B)

Le M.E.B est utilisé principalement pour caractériser la morphologie, la taille et la répartition des phases cristallines présentes au sein du matériau étudié, il est caractérisé surtout par sa résolution élevée et sa profondeur de champ importante.

Principe :

L'interaction du faisceau incident d'électron avec les atomes d'un matériau conduit à l'émission d'électrons secondaires, .L'intensité d'émission de ces électrons dépend de la topographie de la surface, du potentiel local et du numéro atomique .Ces électrons ne proviennent que de la zone superficielle.

Le principe du M.E.B est de balayer un échantillon par une sonde électronique. Les informations provenant de l'interaction « faisceau incident –matériau » en particulier les électrons secondaires sont transformés en signal électrique, ce signal est capté par un système de traitement qui le traduit en une image observée sur écran.

IV- 4 appareils utilisés

IV-4-1 Four de traitement thermique

Nous avons utilisés pour le frittage des échantillons un four de type "Nabertherm", sa température maximale atteint environ 1500°C, muni d'un thermo couple (Pt/Pt-Rh) sa vitesse de chauffage est environ 10°C/min.

IV-4-2 Dilatomètre

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

Cet appareil ont permis de travailler avec des vitesses de chauffage constantes comprises entre 5 et 20°C/min.

IV-4-3 Le Diffractomètre

L'analyse par diffraction des RX est réalisée à l'aide d'un diffractomètre à focalisation Bragg-Brentano, muni d'un anticathode de Cu ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) avec un filtre de nickel, une fente de divergence de 1° et une fente de réception de 0,1mm.pour identifier les phases cristallines formées au cours du traitement thermique.

IV-4-4 Microscope Electronique à Balayage (M.E.B)

Le M.E.B portant la marque " TESCAN" est utilisé pour observer la morphologie des phases et la forme des pores.

IV-4-5 Presse

La presse portant la marque "SEIDNER" est utilisée pour mesurer la variation de résistance du matériau en fonction de temps de frittage pour les trois compositions.

Nous présentons dans ce chapitre les différents résultats obtenus et aussi les interprétations des différents phénomènes physiques qui apparaissent au cours de ce travail.

V-1 La Composition des échantillons

Nous avons utilisé dans notre étude trois mélanges d'échantillons (chapitre IV) :

- 1^{er} éch : 60KT3+40GO (% en masse).
- 2^{eme} éch: 60KT3 +20GO+20TV3 (% en masse).
- 3^{eme} éch: 60KT3+20GO+20GW2 (% en masse).

Nous avons choisis le taux de 60% de kaolin tamazert pour atteindre 50% de la kaolinite dans le mélange.

V-2 Frittage des échantillons

Les échantillons subissent un frittage jusqu'à 1250°C suivant un diagramme thermique figure(VI-1) avec une vitesse moyenne de montée en température de 20°C/min, la durée de maintien est variable entre : 01h, 04h, 08h et 12heures.

Après le maintien, ils sont refroidis lentement à l'intérieur du four jusqu'à la température ambiante. Après refroidissement les échantillons sont subit : une étude dilatométrique, analyse par DRX, essai de compression et observation par le Microscope Electronique à Balayage.

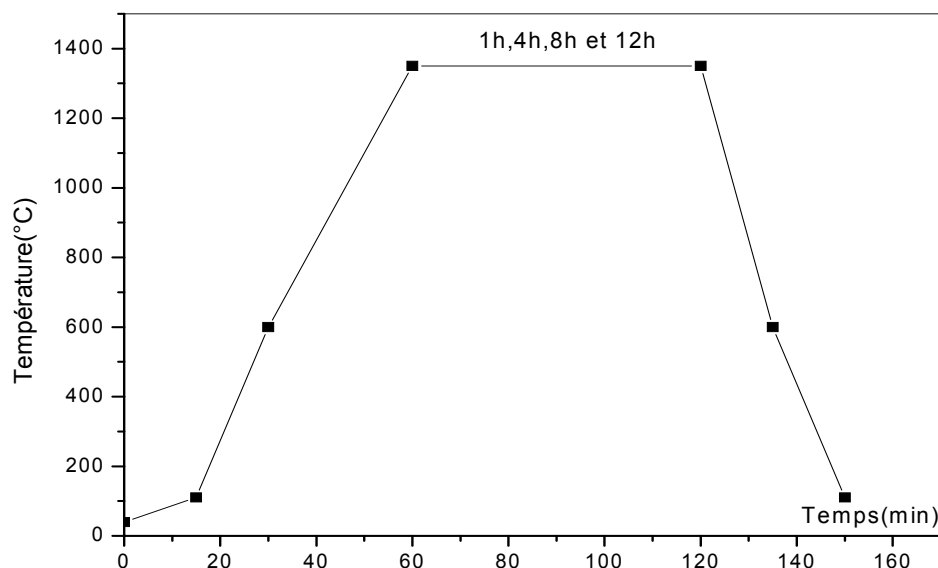


Figure V -1 : Diagramme thermique de frittage

V-3 Etude dilatométrique

L'étude dilatométrique des échantillons, concerne le domaine de température 20-1200 °C .la sensibilité est de 5 μ m sur une échelle de variation de 250 μ m.

V-3-1 Echantillon : 60KT3+40GO (cru)

a) Courbes thermiques

Le cycle thermique subi par l'échantillon pendant l'étude dilatométrique représente la variation de température de chauffe en fonction du temps est présenté sur la figure (VI-2,3)

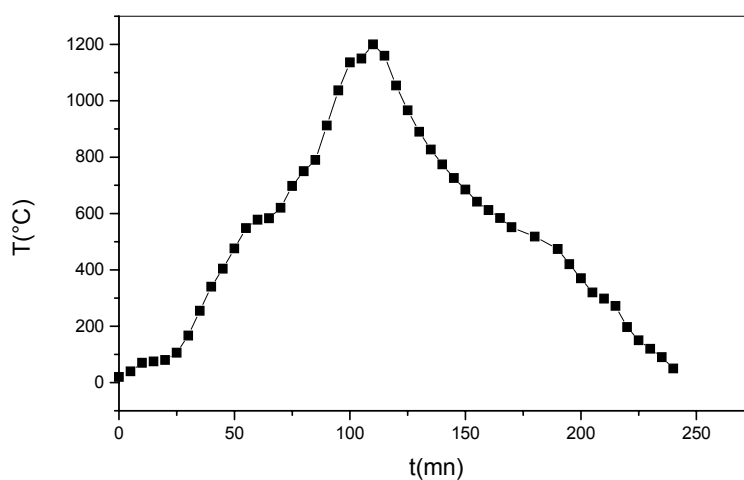


Figure V -2 : Courbe thermique de l'étude dilatométrique
(Chauffage –refroidissement)

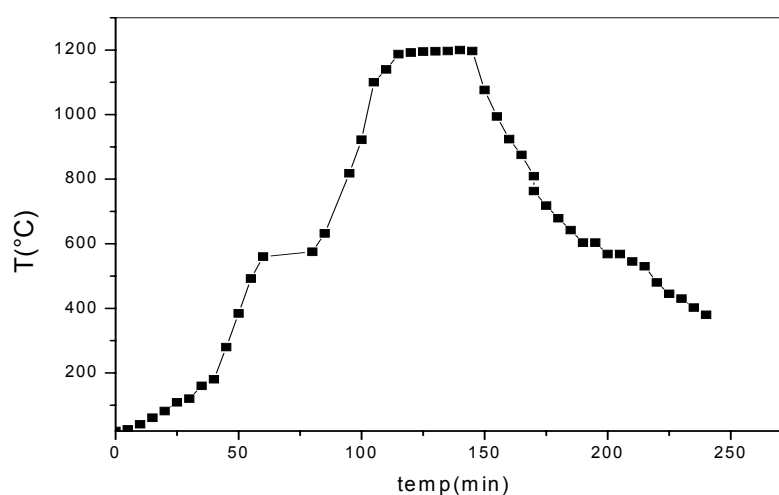
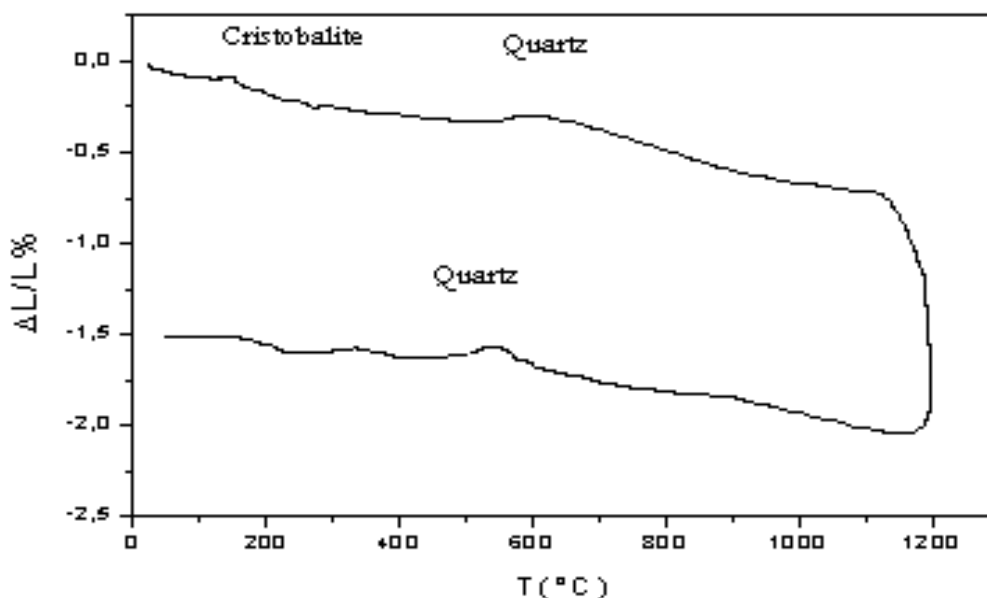


Figure V -3 : Courbe thermique de l'étude dilatométrique
(Chauffage –maintien- refroidissement)

b) Courbes dilatométrique

Le comportement dilatométrique de l'échantillon 60KT3+40GO cru au cours du chauffage et refroidissement est présenté sur la figure (V-4).



**Figure V-4 : Comportement dilatométrique de l'échantillon 60KT+40GO cru
Chauffé jusqu'à 1200°C.**

Pendant le cycle thermique il apparaît successivement :

un retrait jusqu'à 200°C où l'apparition d'une faible inflexion de la courbe traduit par la transformation allotropique du quartz, elle correspond à la transformation de cristobalite phase α (structure quadratique : $d= 2,32 \text{ \AA}$) en cristobalite phase β (structure cubique: $d= 2,21 \text{ \AA}$) dans la limite du température 200°C. L'intensité de cette transformation est faible, car les grains de cristobalite ayant une taille suffisante sont en faible concentration dans le matériau.

un deuxième retrait rapide entre 210 et 550 °C, il correspond à une légère diminution de la distance d'interfeuillet lorsque l'eau de constitution est éliminée pendant la déshydroxylation de la kaolinite contenue dans le mélange [6, 19,41].

un deuxième point d'inflexion est apparu vers 578 °C traduit selon la littérature[6, 19,41] par la transformation allotropique de quartz ($\alpha \rightarrow \beta$) compris dans le mélange.

Un retrait principal qui débute dès 1000°C et devient très rapide à partir de 1100°C, il est possible dû à la décomposition exothermique de la métakaolinite [35] ou à la présence d'une quantité importante de liquide qui provient de la décomposition des feldspaths contenus dans le mélange, ainsi la formation de l'alumine γ qui participera à la formation du spinelle et de la mullite par la suite [19, 25, 30, 42,43]

Au refroidissement, la transformation du quartz résiduel est observée vers 575 °C.

V-3-2 Echantillon 60KT3+40GO (Cuit)

a) influence de temps de frittage sur le comportement dilatométrique des échantillons

L'influence de temps du frittage sur les variations dimensionnelles des échantillons est présentée sur les figures (V-4, 5, 6,7)

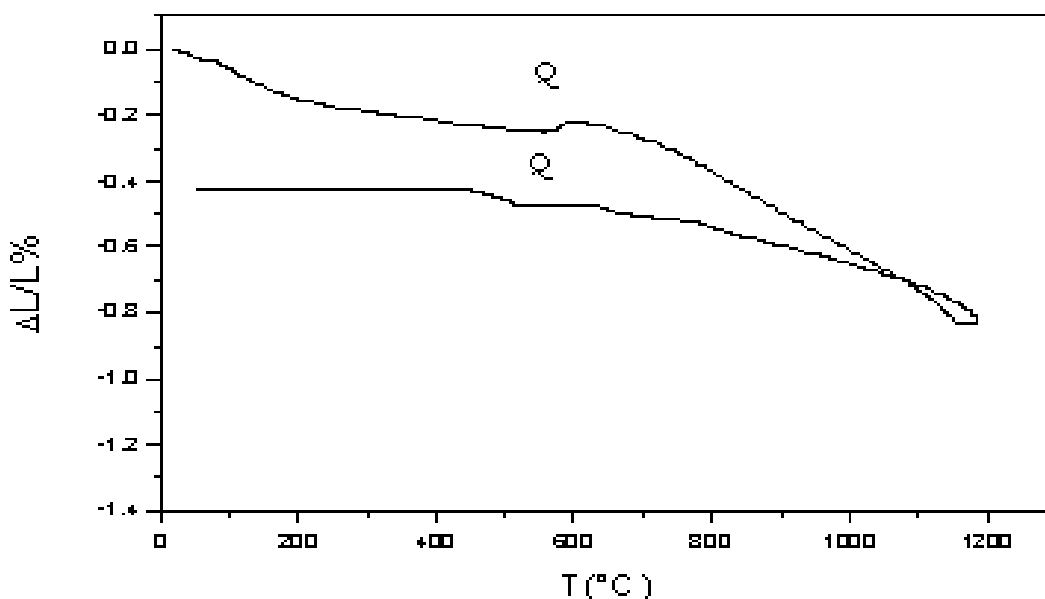


Figure V-4 : Le comportement dilatométrique de l'échantillon (60KT3+40GO) fritté Jusqu'à 1250°C pendant 1heure.

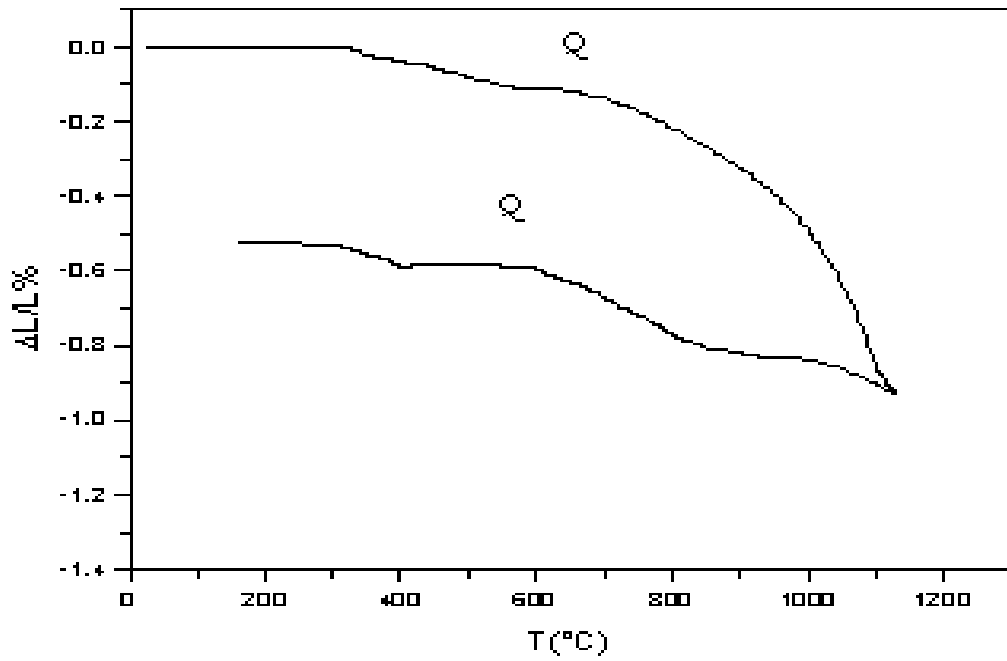


Figure V-5 : Le comportement dilatométrique de l'échantillon (60KT3+40GO) fritté
Jusqu'à 1250°C pendant 4 heures.

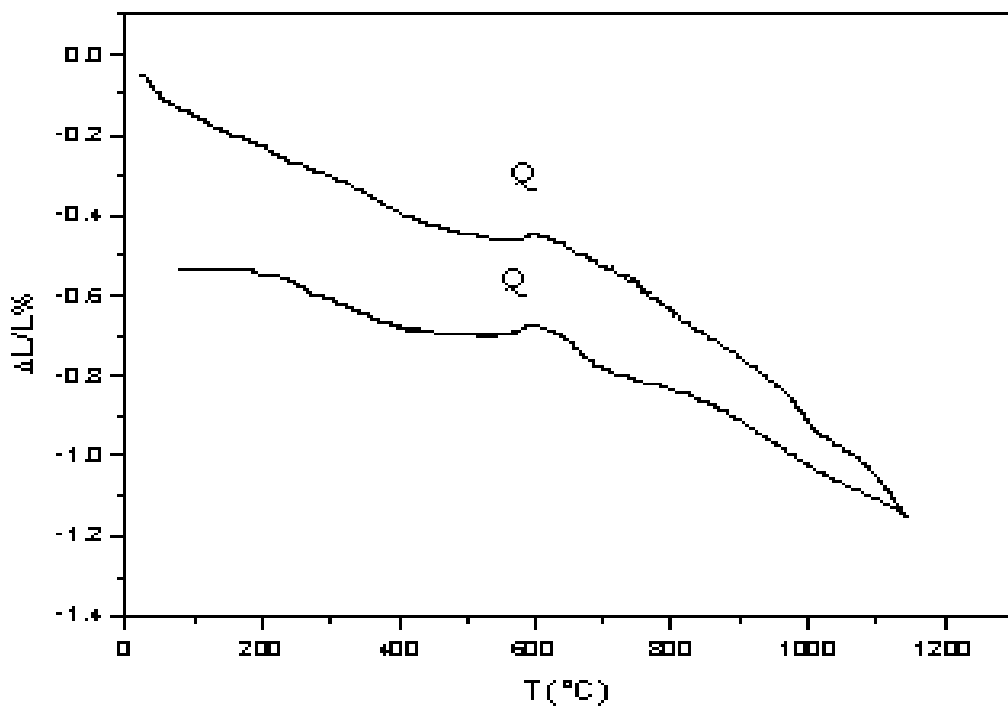


Figure V-6 : Le comportement dilatométrique de l'échantillon (60KT3+40GO) fritté
Jusqu'à 1250°C pendant 8 heures.

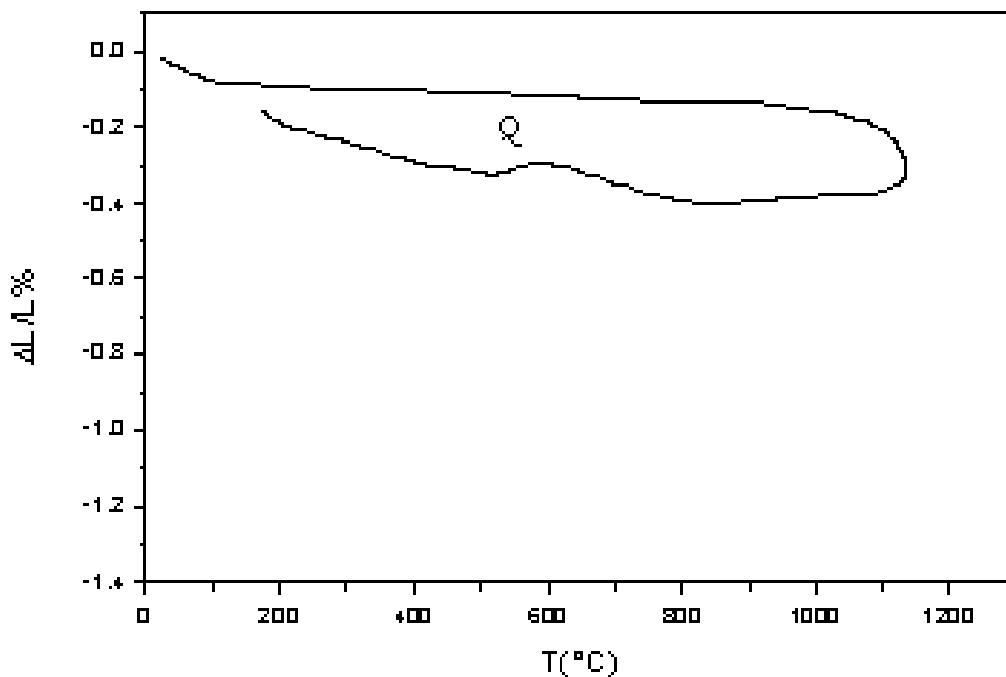


Figure V-7 : Le comportement dilatométrique de l'échantillon (60KT3+40GO) fritté Jusqu'à 1250°C pendant 12 heures.

b) Discussion

D'après les courbes dilatométriques obtenues pour les différents temps de frittage, nous constatons que le retrait des échantillons varie au fur et à mesure avec le temps de frittage, il atteint un maximum de (1,3 %) pour l'échantillon fritté pendant 8 heures (figure VI-6).

Les différents phénomènes observés entre 200 et 1200 °C sont :

- un faible retrait de 0 à 0,4 % entre 200 et 550 °C environ.
- Une inflexion de la courbe associée à la transformation allotropique du quartz ($\alpha \rightarrow \beta$) vers 580 °C.
- Un retrait plus important entre 600 et 1000 °C.
- Une densification progressive entre 1000 et 1150 °C
- Au cours du refroidissement l'apparition du quartz résiduel est également constaté vers 570 °C.

Il est à noter que dans le cas de l'échantillon fritté pendant 12 heures (figure VI-7). le retrait apparemment est devenu faible et stable au cours de chauffage cela explique que le matériau atteint un taux de densification maximal et une diminution de porosité importante.

V-3-3 Influence de la composition du mélange sur le comportement dilatométrique

Afin de savoir l'influence de la composition sur le comportement dilatométrique du matériau des analyses dilatométriques ont été réalisées sur des échantillons de différents composés dans les mêmes conditions expérimentales précédentes.

-le premier : 60KT3+20GO+20TV3 .

- le deuxième : 60KT3+20GO +20GW2.

Les différents échantillons ont subi un frittage jusqu'à 1250 °C pendant 1,4 et 8 heures.

a) Résultats

*Echantillons : 60KT3+20GO+20 TV3

Les courbes dilatométriques du mélange reconstitué sont présentées sur les figures (V-8, 9,10) respectivement.

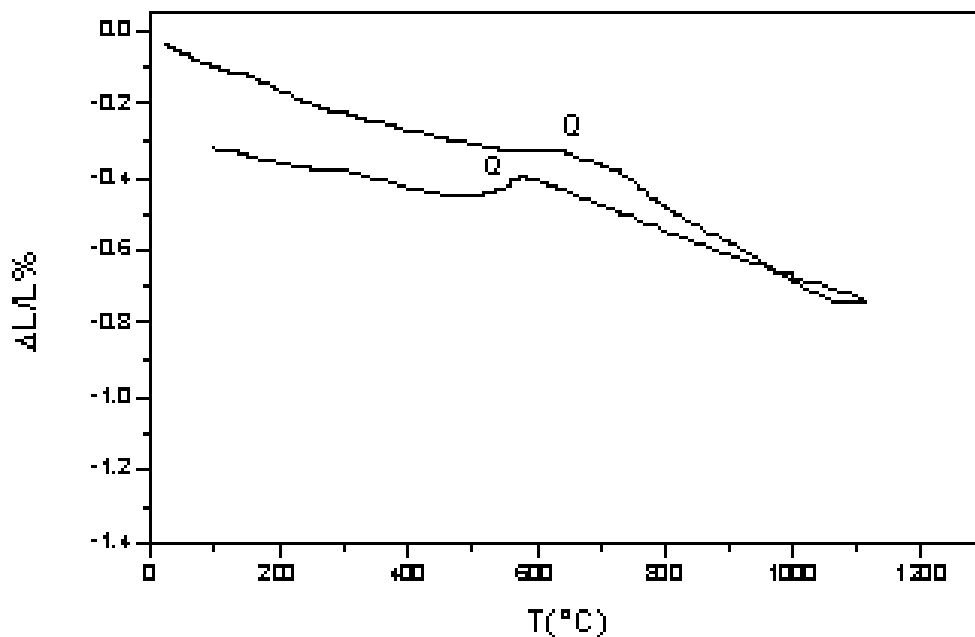


Figure V-10 : Le comportement dilatométrique de l'échantillon (60KT3+20GO+20TV3) fritté jusqu'à 1250°C pendant 1 heure.

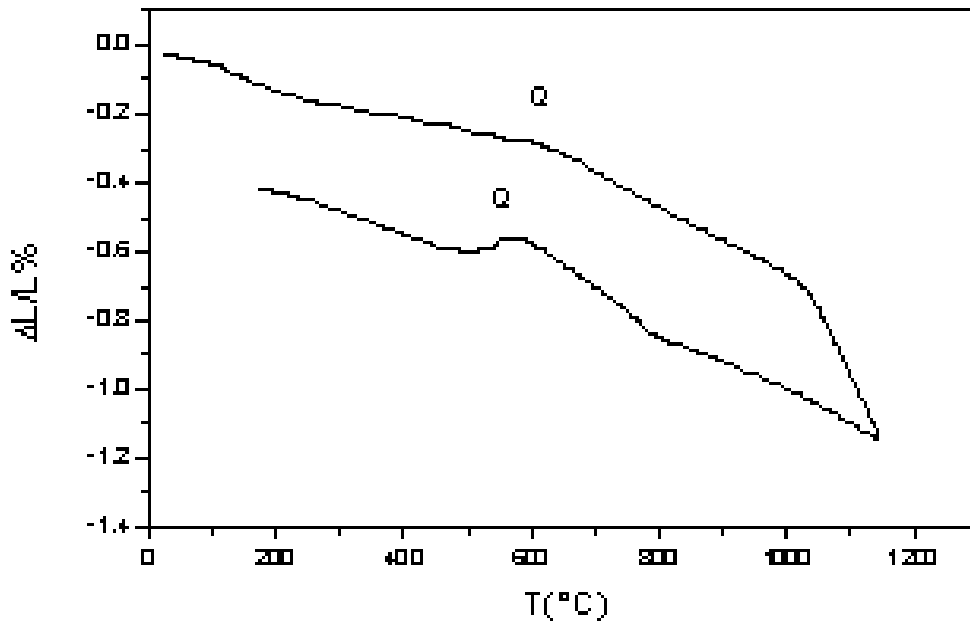


Figure V-9 : Le comportement dilatométrique de l'échantillon (60KT3+20GO+20TV3) fritté jusqu'à 1250°C pendant 4 heures.

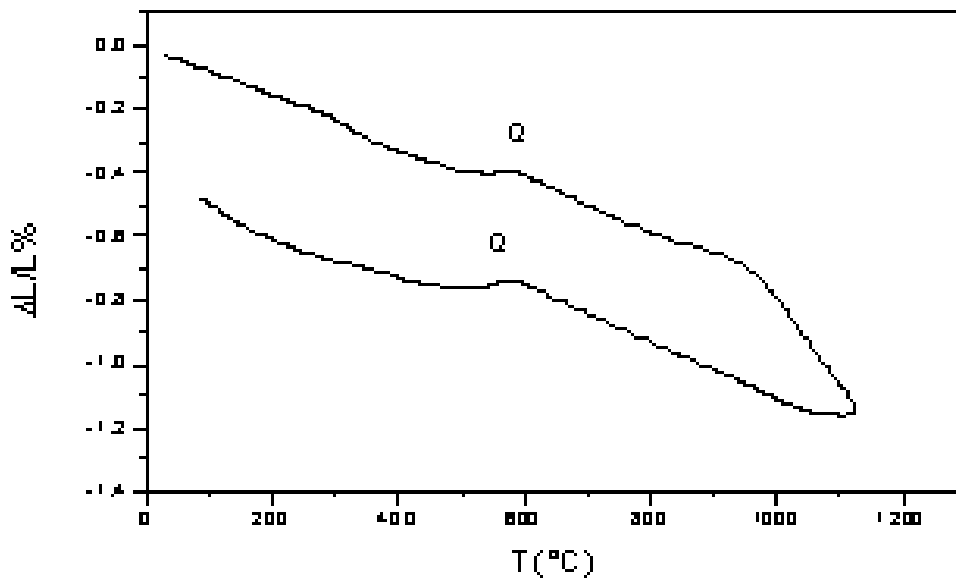


Figure V-10 : Le comportement dilatométrique de l'échantillon (60KT3+20GO+20TV3) fritté jusqu'à 1250°C pendant 8 heures.

***Echantillons : 60KT3+20GO+20GW2**

Les courbes dilatométriques du mélange reconstitué sont présentées sur les figures (V-11, 12,13)

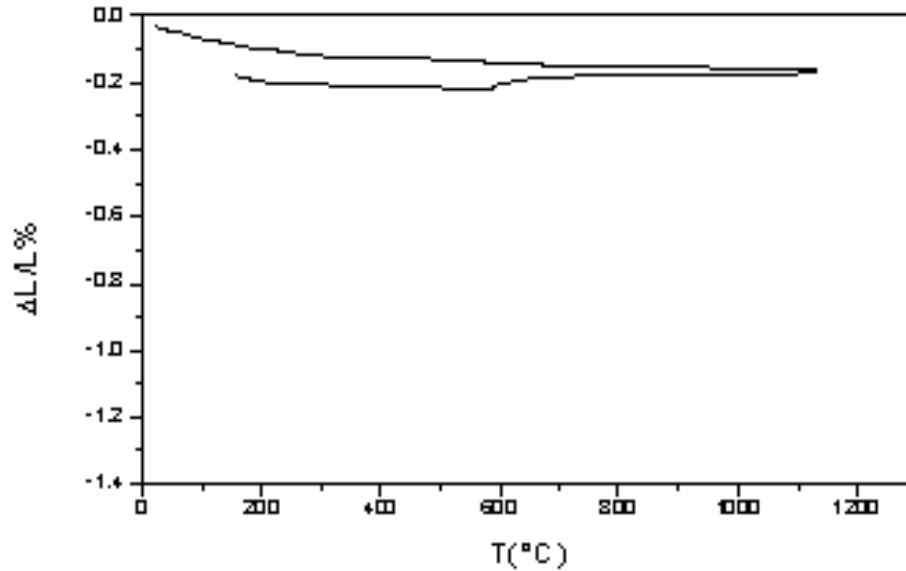


Figure V-11 : Le comportement dilatométrique de l'échantillon (60KT3+20GO+20GW2) fritté jusqu'à 1250°C pendant 1 heure.

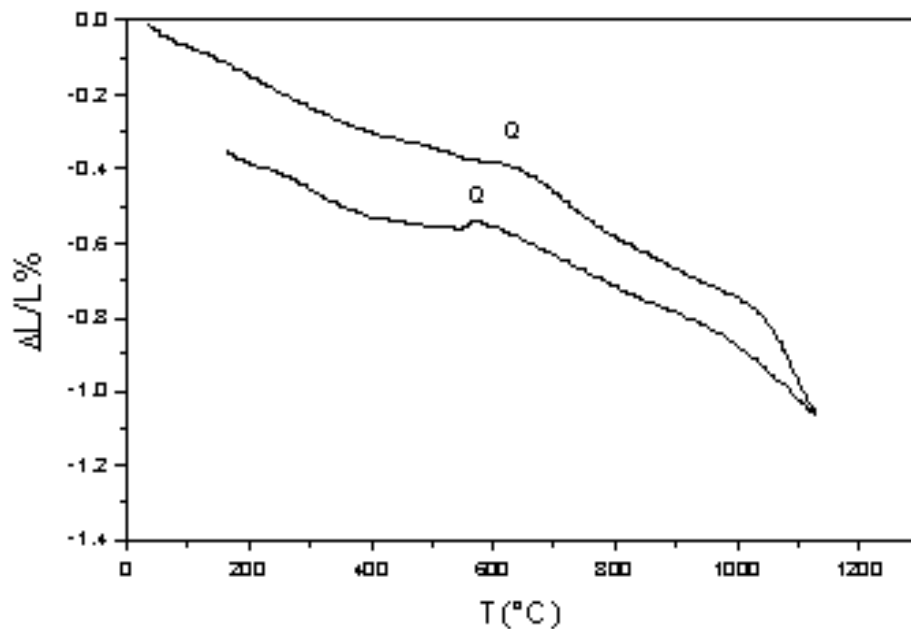


Figure V-12 : Le comportement dilatométrique de l'échantillon (60KT3+20GO+20GW2) fritté jusqu'à 1250°C pendant 4 heures.

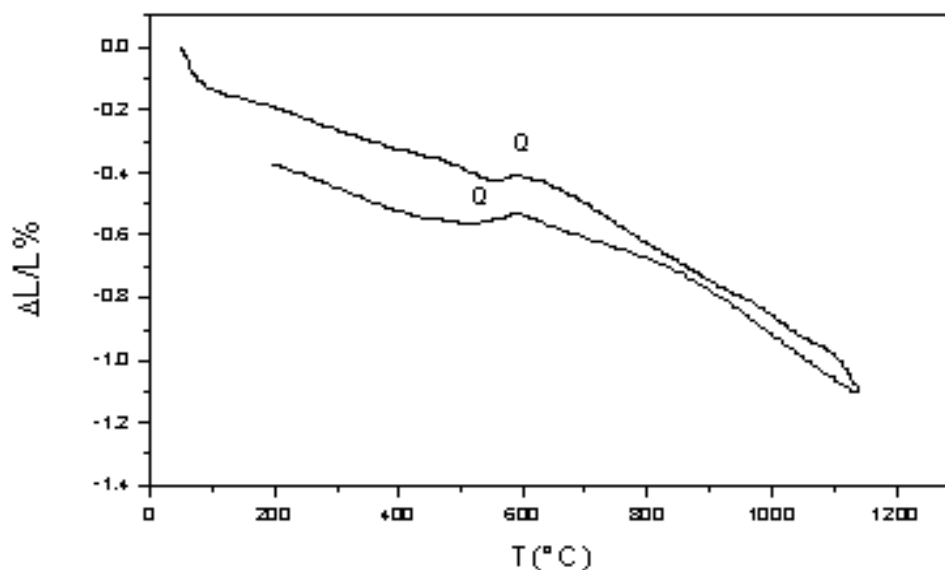


Figure V-13 : Le comportement dilatométrique de l'échantillon (60KT3+20GO+20GW2) fritté jusqu'à 1250°C pendant 8 heures.

b) Discussion

Pour le premier mélange son comportement dilatométrique se change avec le temps de maintien et le retrait ($\Delta L/L$) observé du matériau augmente et atteint la valeur (1,3 %) .La transformation allotropique du quartz ($\alpha \rightarrow \beta$) est toujours détectée au 580 °C pour les trois temps de maintien (1,4 et 8 heures). Au dessous de 600 °C les retraits observés pour les trois échantillons sont associés à la déshydroxylation de la kaolinite contenue dans le KT3.

Au dessus de 600 °C, le comportement du mélange est similaire pour les trois durées de maintien, il devient important au dessus de 900 °C à cause de la décomposition du métakaolin issu de la kaolinite contenue dans le KT3 qui s'accompagne à 980 °C d'un retrait significatif, entre 1000 et 1150 °C la densification ($\Delta L/L$ à 1000°C) du mélange est élevée (96%) pour les échantillons de 4 et 8 heures de maintien, mais elle est assez élevée (67%) pour l'échantillon de (1 heure). Cette densification explique la diminution de la porosité, probablement à cause de l'apparition d'une quantité significative de liquide qui provient de la décomposition des feldspaths (fondants) et la muscovite [35,42] dès 1100 °C environ notamment le K_2O qui a l'aptitude de repartir autour des grains de la kaolinite à travers les joints de grains par le mécanisme de diffusion intergranulaire qui puisse transporter les petits grains existants aux seins des pores.

Au refroidissement, le comportement des échantillons a le même parcours et la transformation allotropique du quartz résiduel est toujours détectée au 580 °C environ, à la fin du refroidissement nous constatons une contraction assez faible du matériau, il correspond à un retrait de 0,4 % par rapport à l'état initial, ce qui nous permet de suggérer que le matériau a subi une réorganisation structurale et une diminution de la porosité au cours de son chauffage.

Pour le deuxième mélange nous constatons d'une manière générale les mêmes phénomènes examinés pour le premier mélange mais une certaine anomalie est prise en considération pour la durée de maintien de 1 heure (figure V-11) où l'effet du quartz n'apparaît pas nettement et le retrait du matériau reste faible et constant durant le chauffage jusqu'à 1200 °C, cela s'explique par la faible densification et la présence d'une quantité importante des pores, ce qui nous permet de déduire que le temps de maintien de 1 heure n'est pas suffisant pour éliminer les pores existants.

Pour les autres durées de maintien (figure V-12,13) le matériau atteint un retrait maximal à 1200 °C de 1,2 %, la densification du matériau entre 1000 et 1050 °C est importante elle atteint 96 % pour 8 heures de frittage et 94% pour 4 heures d'une différence de 2%, ce qui traduit par la diminution de la porosité. La présence des fondants tel les feldspaths et le mica dans le mélange surtout dans le sable GO favorisent l'apparition de liquide vers 980°C sous l'effet de K_2O (oxyde de potassium) qui facilitera le processus de frittage.

Nous savons bien d'après les études précédentes[42,43,44] que l'existence des fondants tels (K_2O , N_2O) ainsi que les impuretés (Fe_2O_3 , CaO) avec un taux élevé dans le matériau activent le frittage d'une part et l'apparition des phases vitreuses d'autre part ce qui favorisent la densification du matériau.

V-4 Analyse par diffraction des rayons X

Après frittage les échantillons obtenus sont analysés par diffraction des RX avec les conditions opératoires suivantes : diffractomètre est à goniomètre vertical, l'anticathode est en cuivre ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) dans tous les cas muni d'un filtre en nickel, les fentes de divergence de (1°) de réception ($0,2 \text{ mm}$) et de diffusion (1°). La haute tension du compteur est de 1660 V , le lower level est de (15%) et le window (50%), le Gain est de 32 et l'échelle de 1000 et 2000 c/s.

Le fichier A.S.T.M nous permet de comparer le spectre de chaque échantillon avec celui enregistré. Le quartz est de la formule SiO_2 (fichier A.S.T.M 5-0490), la mullite est de la formule $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ (fichier A.S.T.M 15-776).

V-4-1 Échantillons 60KT3+60GO.

a) Résultats

Les diffractogrammes des échantillons frittés jusqu'à 1250°C pendant 1 heure et 8 heures sont présentés sur les figures (V-14, 15) respectivement.

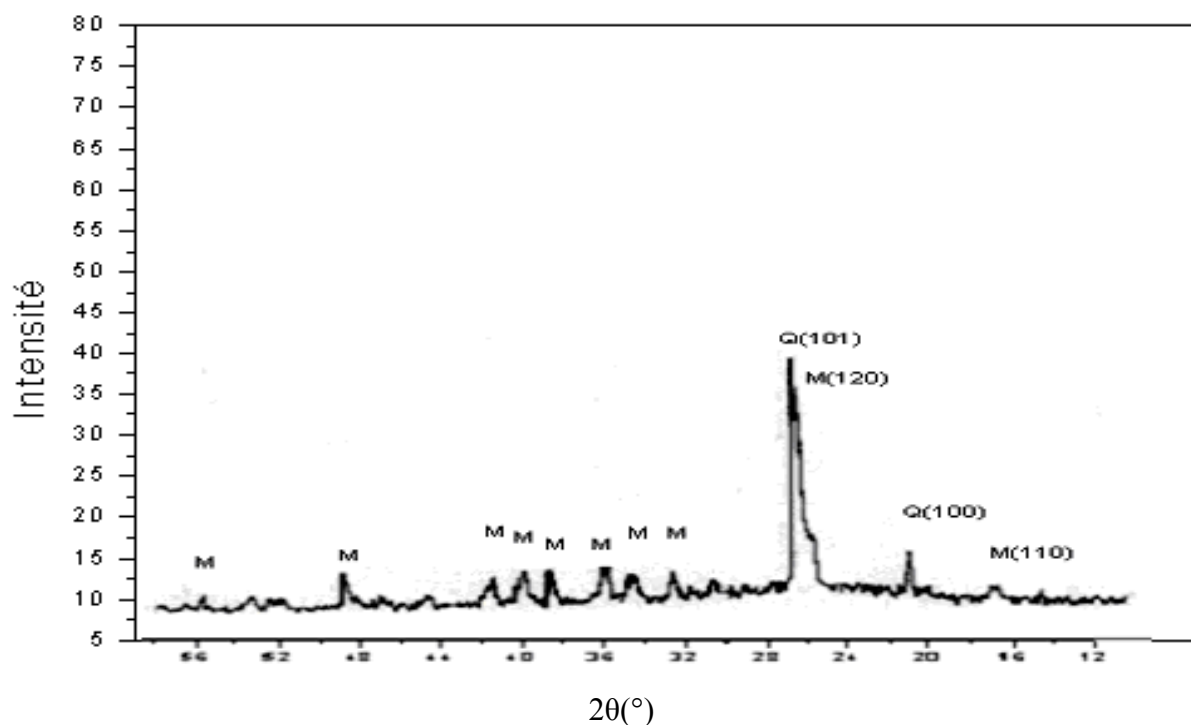


Figure V-14 : Diffractogramme des RX du mélange 60KT3+40GO fritté jusqu'à 1250°C pendant 1h.

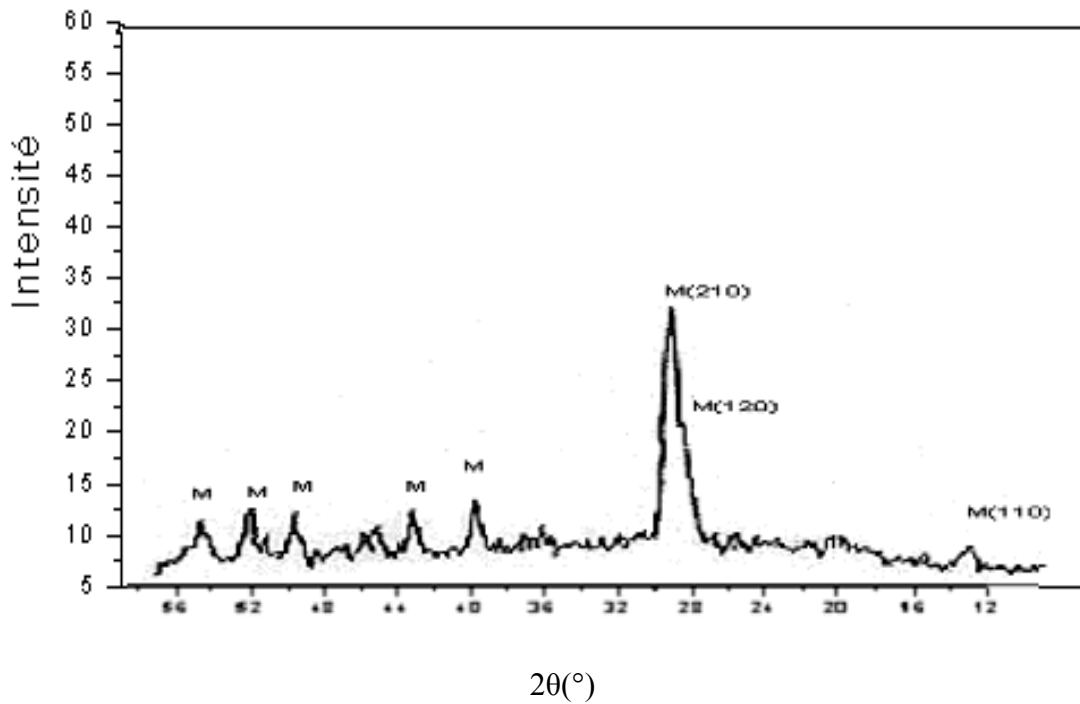


Figure V-15 : Diffractogramme des RX du mélange 60KT3+40GO fritté jusqu'à 1250°C pendant 8h.

b) Le dépouillement des diffractogrammes des RX

Raie N°	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	(hkl)	phase	I/I ₀ %	L.T.M.H (2ω)
1	16,45	5,38	(110)	M	4	0,76
2	21,04	4,22	(100)	Q	14	0,40
3	26,10	3,41	(120)	M	18	-
4	27,00	3,30	(101)	Q	76	-
5	33,52	2,67	(220)	M	8	0,54
6	36,86	2,44	(130)	M	16	0,34
7	41,16	2,19	(121)	M	12	0,46
8	42,66	2,12	(230)	M	10	0,60
9	50,50	1,81	(330)	M	12	0,34

(M : mullite , Q : quartz) , L.T.M.H : Largeur Totale à Mi-Hauteur

Tableau V-1 : Principales raies diffractées par l'échantillon 60KT3+40GO fritté jusqu'à 1250 °C pendant 1 heure.

Raie N°	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	(hkl)	phase	I/I ₀ %	L.T.M.H (2ω)
1	16,44	5,39	(110)	M	6	0,80
2	26,20	3,42	(120)	M	31	-
3	26,05	3,39	(210)	M	58	-
4	33,22	2,69	(220)	M	12	0,60
5	35,40	2,53	(111)	M	10	0,50
6	39,40	2,29	(201)	M	12	0,34
7	40,96	2,20	(121)	M	10	0,42
8	42,60	2,12	(230)	M	10	0,42

(M : mullite , Q : quartz), L.T.M.H : Largeur Totale à Mi-Hauteur

Tableau V-2 : Principales raies diffractées par l'échantillon 60KT3+40GO fritté jusqu'à 1250 °C pendant 8 heures.

c) Discussion

Pour l'échantillon maintenu pendant 1 heure à 1250 °C (figure V -14) au début nous constatons l'apparition d'un pic à faible intensité qui correspond la mullite (110) traduisant le faible développement des grains dans cette direction, la présence du quartz est indiquée par un pic assez appréciable dans la direction (100), nous constatons également un pic Principal significatif intense du quartz (100) et de la mullite (120) en chevauchement à la base et que le sommet du pic de quartz est plus fins que le sommet du pic de mullite nous expliquons cela par une taille de grains du quartz plus élevée.

Dans le maintien à 8 heures, il y'a une évolution du pic principal qui devient moins intense et la disparition du pic secondaire du quartz (100) est également constaté, nous remarquons dans ce cas la dissolution importante du quartz sous l'effet du temps de maintien, cela ne semble pas avoir une grande influence sur l'évolution de la mullite dans les directions secondaires (220) ... (330) (tableau V-2), mais nous remarquons un développement appréciable de la mullite dans la direction (210) représentée par un pic intense , cela mis en évidence l'influence d'un composant présent dans l'échantillon qui est le feldspath orthose qui favorise la dissolution du quartz et le développement de la mullite à cause de la présence de K₂O dans les feldspaths.

Il n'est possible cependant de quantifier son influence sur les différents pics de la mullite.

V-4-2 Echantillons 60KT +20GO+20TV3**a) Résultats**

Les diffractogrammes des échantillons frittés jusqu'à 1250 °C pendant 1heure, 4 et 8heures sont présentés sur les figures (V-16, 17,18) respectivement.

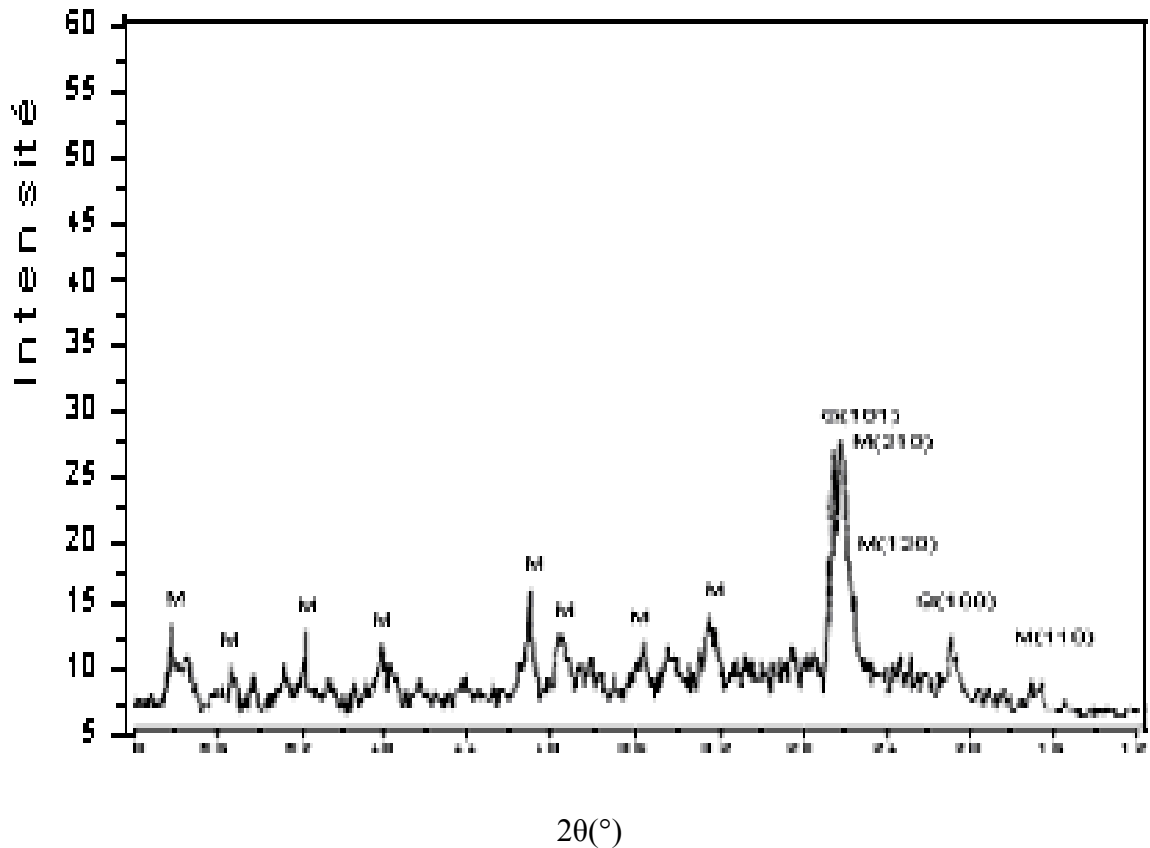


Figure V-16 : Diffractogramme des RX du mélange 60KT3+20GO+20TV3 fritté jusqu'à 1250°C pendant 1h.

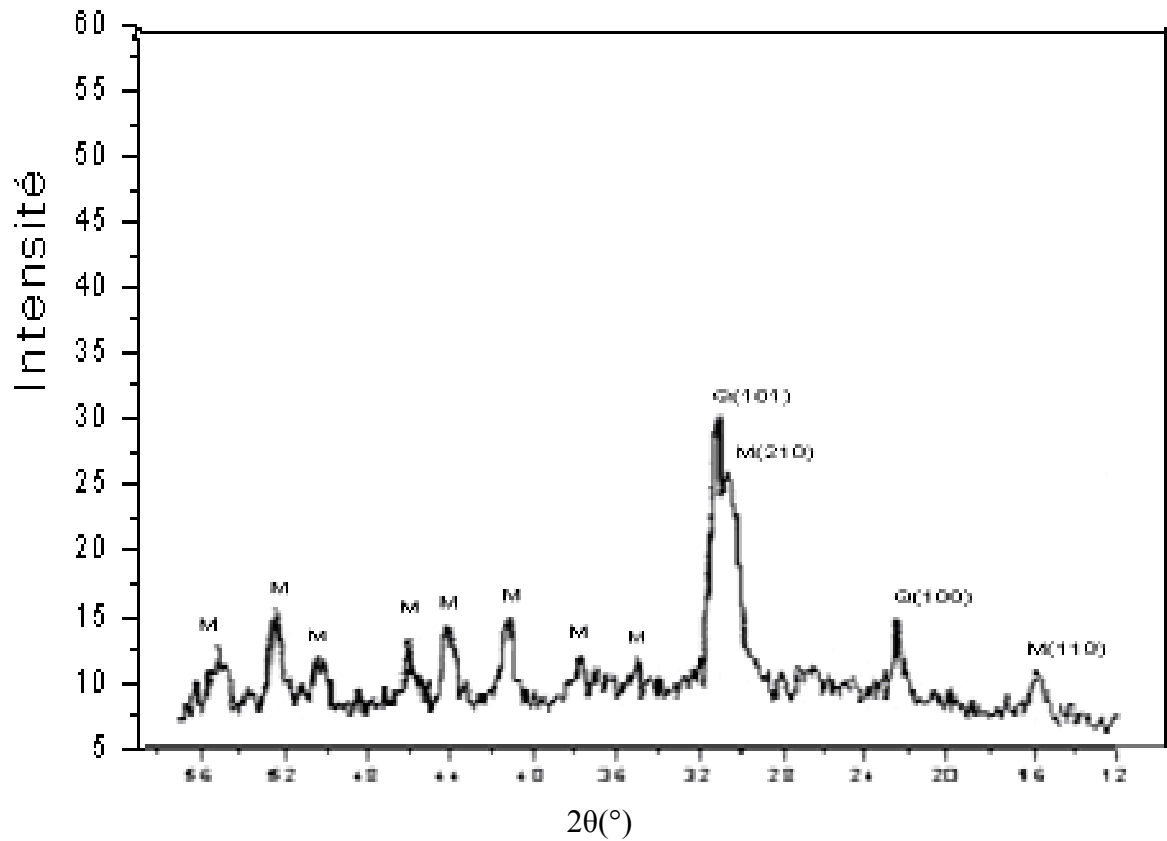


Figure V-17 : Diffractogramme des RX du mélange 60KT3+20GO+20TV3 fritté jusqu'à 1250°C pendant 4h.

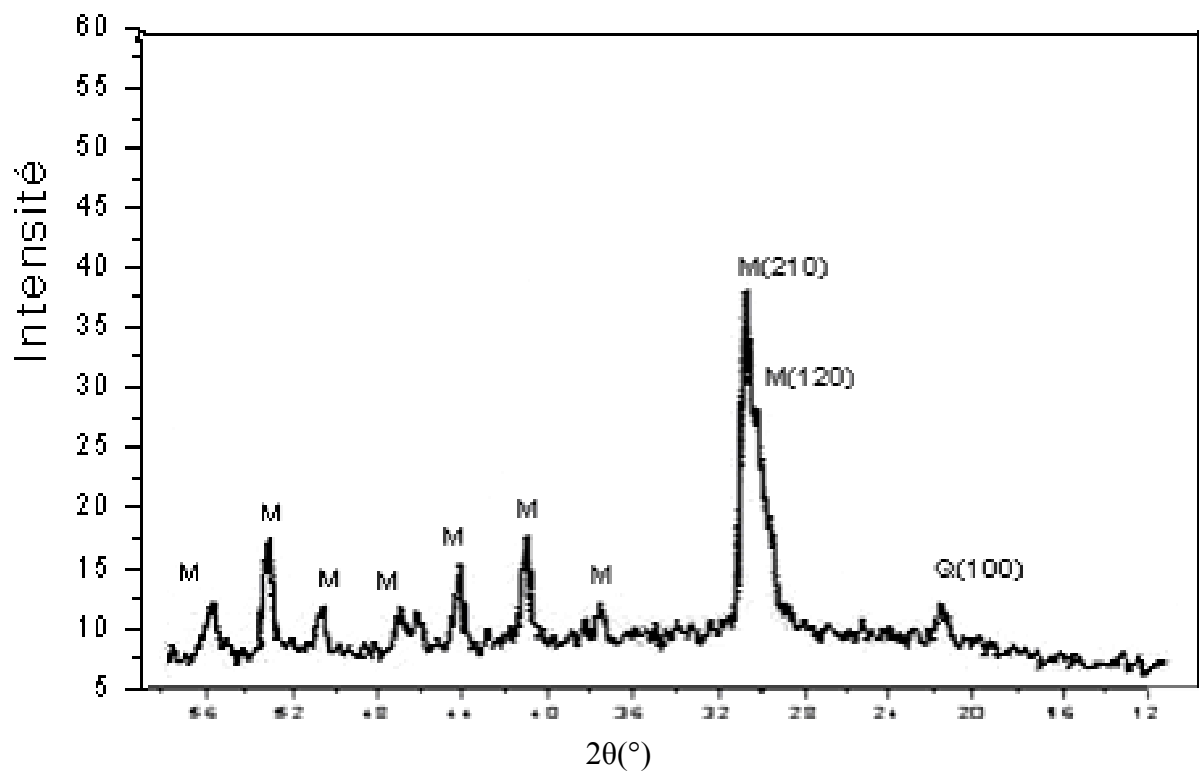


Figure V-18 : Diffractogramme des RX du mélange 60KT3+20GO+20TV3 fritté jusqu'à 1250°C pendant 8h.

b) Le dépouillement des diffractogrammes des RX

Raie N°	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	(hkl)	phase	I/I ₀ %	L.T.M.H (2ω)
1	16,47	5,38	(110)	M	5	-
2	21,01	4,23	(100)	Q	6	-
3	26,05	3,42	(120)	M	8	-
4	26,66	3,39	(210)	M	25	-
5	26,87	3,31	(101)	Q	25	-
6	33,44	2,68	(220)	M	7	-
7	41,20	2,19	(121)	M	5	-
8	54,24	1,69	(420)	M	5	-
9	61,10	1,51	(150)	M	7	-

(M : mullite , Q : quartz), L.T.M.H : Largeur Totale à Mi-Hauteur

Tableau V-3 : Principales raies diffractées par l'échantillon 60KT3+20GO+20TV3 fritté jusqu'à 1250 °C pendant 1 heure.

Raie N°	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	(hkl)	phase	I/I ₀ %	L.T.M.H (2ω)
1	16,47	5,38	(110)	M	5	0,56
2	21,06	4,22	(100)	Q	9	-
3	26,46	3,36	(210)	M	23	-
4	26,66	3,34	(101)	Q	29	-
5	29,40	3,03	(001)	M	3	-
6	31,20	2,86	(001)	M	3	-
7	33,50	2,67	(220)	M	9	0,34
8	35,66	2,51	(111)	M	8	0,46
9	36,80	2,44	(130)	M	6	-
10	40,86	2,21	(121)	M	10	0,40
11	42,86	2,11	(320)	M	5	-

(M : mullite , Q : quartz), L.T.M.H : Largeur Totale à Mi-Hauteur

Tableau V-4 : Principales raies diffractés par l'échantillon 60KT3+20GO+20TV3 fritté jusqu'à 1250 °C pendant 4 heures.

Raie N°	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	(hkl)	phase	I/I ₀ %	L.T.M.H (2ω)
1	20,94	4,24	(100)	Q	5	-
2	26,30	3,42	(120)	M	28	-
3	26,46	3,37	(210)	M	42	-
4	30,92	2,89	(001)	M	5	-
5	33,20	2,69	(220)	M	14	0,28
6	35,20	2,54	(111)	M	10	0,26
7	36,54	2,45	(130)	M	6	-
8	37,60	2,39	(310)	M	6	-
9	39,40	2,28	(201)	M	5	0,32
10	40,90	2,20	(121)	M	14	0,30
11	42,58	2,12	(230)	M	7	0,40

(M : mullite , Q : quartz), L.T.M.H : Largeur Totale à Mi-Hauteur

Tableau V-5 : Principales raies diffractées par l'échantillon 60KT3+20GO+20TV3 fritté jusqu'à 1250 °C pendant 8 heures.

C) Discussion

Pour le temps de maintien de 1 heure le développement des grains de la mullite dans la direction (120) (figure V-16) est faible par contre ce développement est important dans la direction (210), le pic principal représentatif est plus intense et bien résolu, il est séparé au sommet du pic (120). Le pic de quartz (101) est de faible intensité mais très nettement séparé au sommet du pic de la mullite (210). Effectivement, nous remarquons que le sommet du pic de quartz (101) est plus fin que le sommet du pic de mullite (210), nous expliquons cela par une taille des grains du quartz plus élevée.

Nous poursuivons le maintien de notre échantillon à 1250 °C pendant 4 heures (figure V-17) et nous constatons également les phénomènes suivants :

- l'existence de deux pics légèrement séparés au sommet donnant un pic global large, nous pensons que la première raie représente la direction (120) de la mullite et la deuxième représente la direction (210) de la mullite, un bombement léger vers les petits angles du second pic pourrait être dû à un pic du quartz résiduel en chevauchement avec les pics de la mullite qui sont relativement large (tableau V-4).

Nous poursuivons le maintien de notre échantillon à 1250 °C jusqu'à 8 heures (figure V-18) nous constatons l'existence toujours d'un grand pic principal qui nous supposons être celui de la mullite (210) et le quartz (101) en chevauchement, un épaulement léger vers les grandes angles représenterait la direction (210) de la mullite.

Toujours dans le même diffractogramme, nous constatons une augmentation très nette et un affinement des raies secondaires de la mullite (tableau V-5), nous remarquons également l'importance du sommet du pic (210) de la mullite qui est fin se qui laisse supposé un grossissement appréciable des grains de mullite dans cette direction, ceci est conforté également par des pics plus fins dans les autres directions secondaires ce qui laisse supposé un grossissement isotrope des grains de mullite.

V-4-3 Echantillons 60KT3+20GO+20GW2.

a) Résultats

Les diffractogrammes des échantillons frittés à 1250 °C pendant 1 heure, 4 et 8 heures sont présentés sur les figures (V-19, 20,20) respectivement.

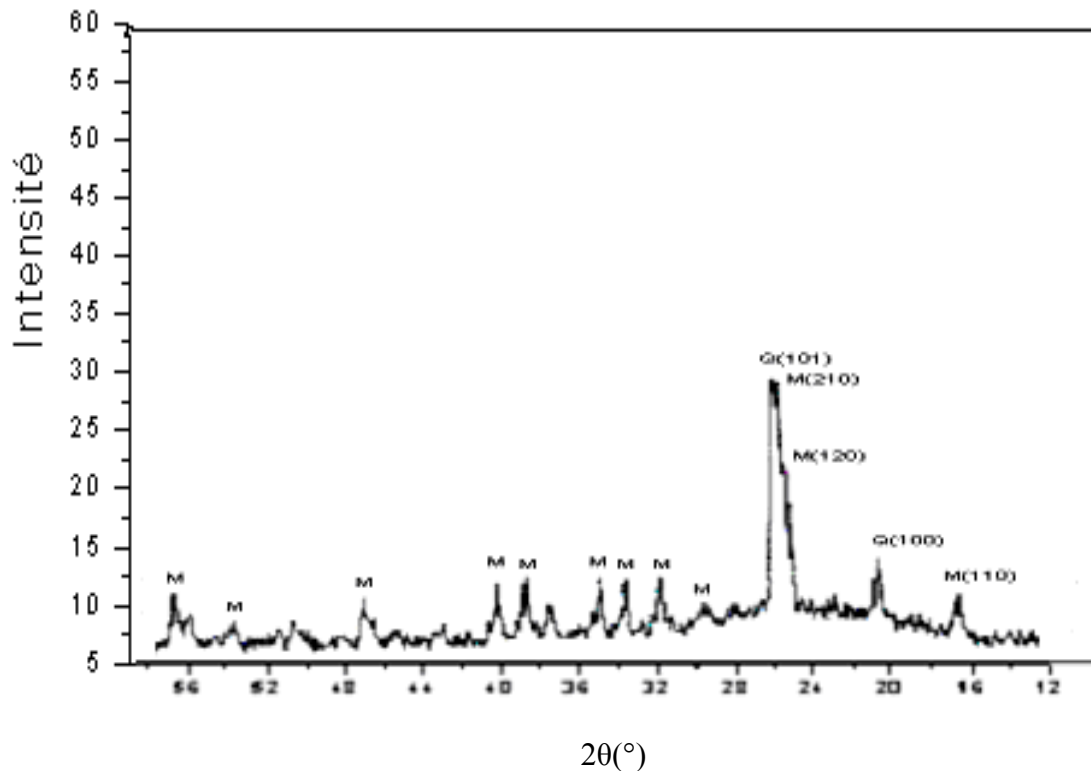


Figure V-19 : Diffractogramme des RX du mélange 60KT3+20GO+20GW2 fritté jusqu'à 1250°C pendant 1h.

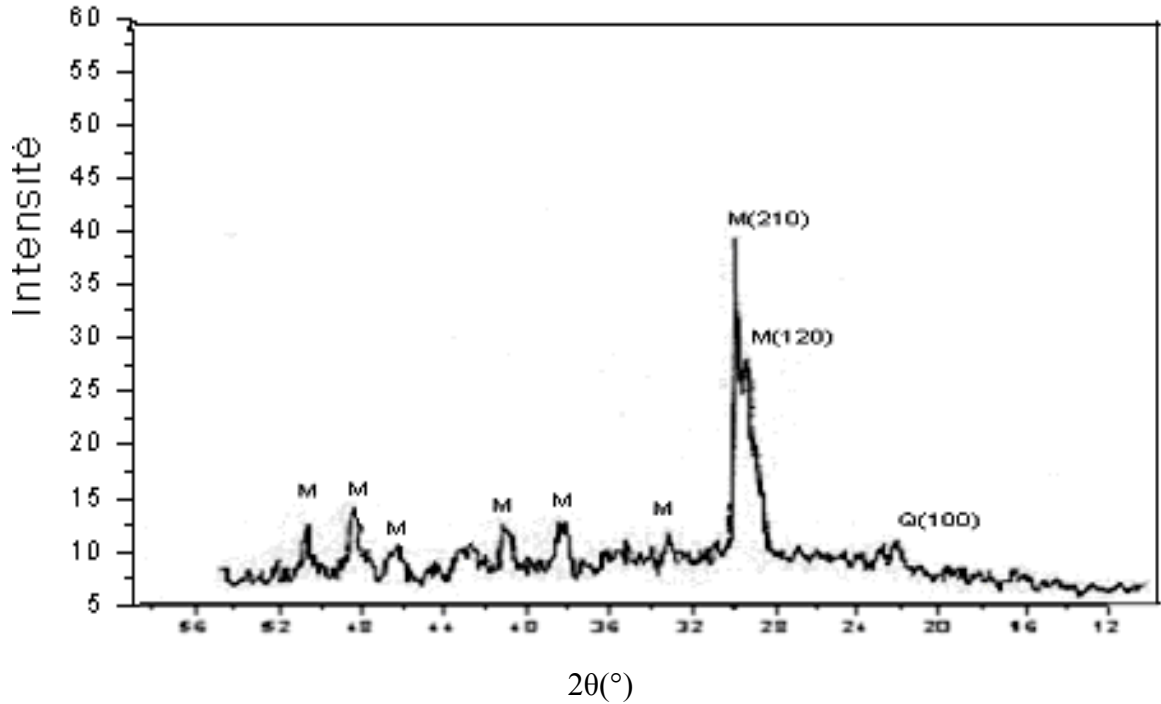


Figure V-21 : Diffractogramme des RX du mélange 60KT3+20GO+20GW2 fritté jusqu'à 1250°C pendant 8h.

b) Le dépouillement des diffractogrammes des RX

Raie N°	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	(hkl)	phase	I/I ₀ %	L.T.M.H (2ω)
1	16,40	5,40	(110)	M	8	0,56
2	20,80	4,27	(100)	Q	9	0,46
3	26,05	3,42	(120)	M	24	-
4	26,30	3,39	(210)	M	38	-
5	26,60	3,35	(101)	M	40	-
6	33,40	2,68	(220)	M	8	0,32
7	35,20	2,54	(111)	M	9	0,26
8	36,60	2,45	(130)	M	10	0,30
9	40,60	2,22	(121)	M	9	0,26
10	42,56	2,12	(230)	M	9	0,24
11	50,05	1,82	(311)	M	8	0,54
12	60,66	1,52	(331)	M	9	0,34
13	64,66	1,44	(002)	M	4	0,40

(M : mullite , Q : quartz), L.T.M.H : Largeur Totale à Mi-Hauteur

Tableau V-6 : Principales raies diffractées par l'échantillon 60KT3+20GO+20GW2 fritté jusqu'à 1250 °C pendant 1 heure.

Raie N°	2θ (°)	d _{hkl} (Å)	(hkl)	phase	I/I ₀ %	L.T.M.H (2ω)
1	21,01	4,23	(100)	Q	3	0,48
2	26,56	3,42	(120)	M	24	-
3	26,94	3,39	(210)	M	37	-
4	30,94	2,89	(001)	M	3	-
5	33,52	2,68	(220)	M	7	-
6	35,42	2,53	(111)	M	5	0,40
7	39,42	2,28	(201)	M	4	-
8	41,06	2,20	(120)	M	8	0,30
9	42,80	2,11	(230)	M	6	-

(M : mullite , Q : quartz) , L.T.M.H : Largeur Totale à Mi-Hauteur

Tableau V-1 : Principales raies diffractés par l'échantillon 60KT3+20GO+20GW2 fritté jusqu'à 1250 °C pendant 8 heures.

c) Discussion

D'après la figure (V-20), nous constatons les deux pics principaux de la mullite (120) et (210) apparaissent, ils sont séparés de leur sommets . Le pic (210) est séparé à son sommet du pic du quartz (101) qui ayant presque la même intensité.

Les pics secondaires de la mullite (tableau V-6) et le pic secondaire du quartz (100) ont une intensité moyenne et une faible largeur cela signifie que le développement des grains de la mullite dans ces directions est faible et la taille des grains est assez grande.

Si nous poursuivons le maintien de notre échantillon à 1250 °C jusqu'à 8 heures (figure V-21) on constate beaucoup de changement apparaissait sur le profile des pics, précisément le pic principal dont la disparition totale du pic de quartz (101) se remplace par le pic (210) de la mullite qui devient plus intense, cela explique un développement privilégié des grains dans cette direction, la disparition presque totale du pic secondaire de quartz ainsi une faible intensité des pics secondaires de la mullite (tableau V-7) est également constaté .

La conclusion qui nous pouvons déduire est que le maintien de 8 heures dissous le quartz et la mullite, donc un maintien de faible durée est plus favorable aux phases cristallines.

Nous remarquons également que pour un maintien de 1 heure l'existence d'un pic très large autour du 22 (°2θ) que nous attribuons à l'apparition des nanocristaux de cristobalite.

Il est reste à noter que d'après des études précédentes[6] que la mauvaise cristallinité de la kaolinite comprise dans le matériau entraîne une faible cristallisation de la mullite qui est le cas dans notre étude où le KT3 contient une kaolinite mal cristallisé (HI=0.31 chapitre3).

V-5 Mesure de la résistance mécanique

Nous avons étudié les propriétés mécaniques des différents mélanges pour des temps de maintien (1h,4h ,8h et 12 heures) à 1250 °C en mesurant la résistance du matériau au cours de la compression à l'aide d'une machine utilisée pour cette opération , le principe consiste à mettre l'échantillon (pastille, de diamètre $\Phi = 1\text{cm}$) entre deux supports parallèles l'un fixe et l'autre mobile (porte échantillon) sous forme d'un piston . Lorsque l'échantillon est brisé ,la force correspondante sera indiquée sur l'appareil de mesure.

V-5-1 Résultat et discussion

Les résultats sont reportés dans le tableau (V-8) et qui sont présentés sur les figures (V-22, 23,24) respectivement.

Le mélange (% massique)	Temps de maintien (Heure)	La force résultante (KN)	La pression résultante (Bar)
60KT3+40GO	1	12	1500
	4	15	1937
	8	20	2500
	12	18	2250
60KT3+20GO +20TV3	1	18	2312
	4	28	3500
	8	24	3000
	12	27	3375
60KT3+20GO +20GW2	1	19	2375
	4	20	2500
	8	20	2500
	12	23	2875

Tableau V-8 : la variation de la résistance en fonction de temps de maintien pour les trois mélanges au cours de l'essai de compression.

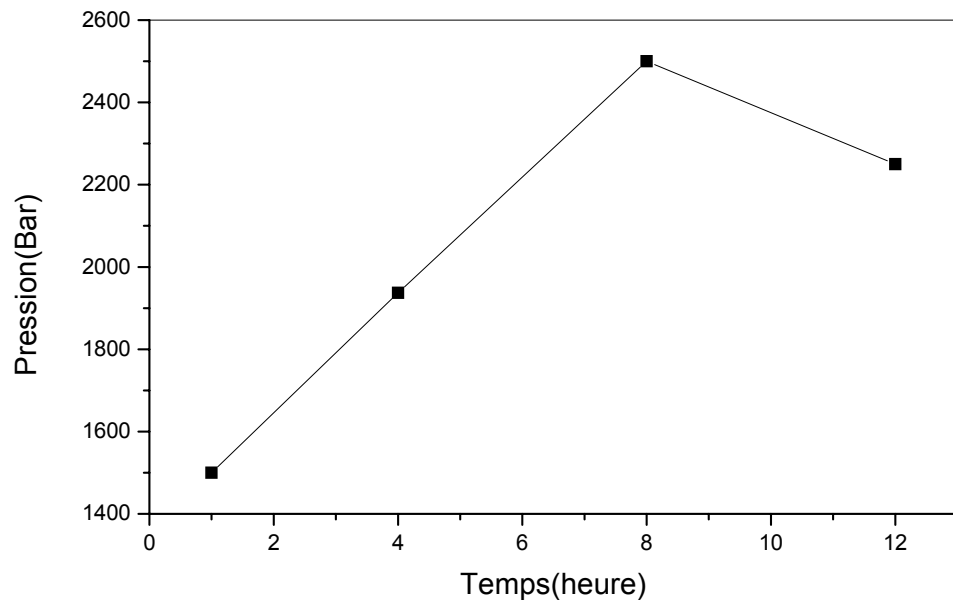


Figure V-22 : La variation de la résistance du matériau 60KT3+40GO fritté jusqu'à 1250 °C en fonction du temps de maintien

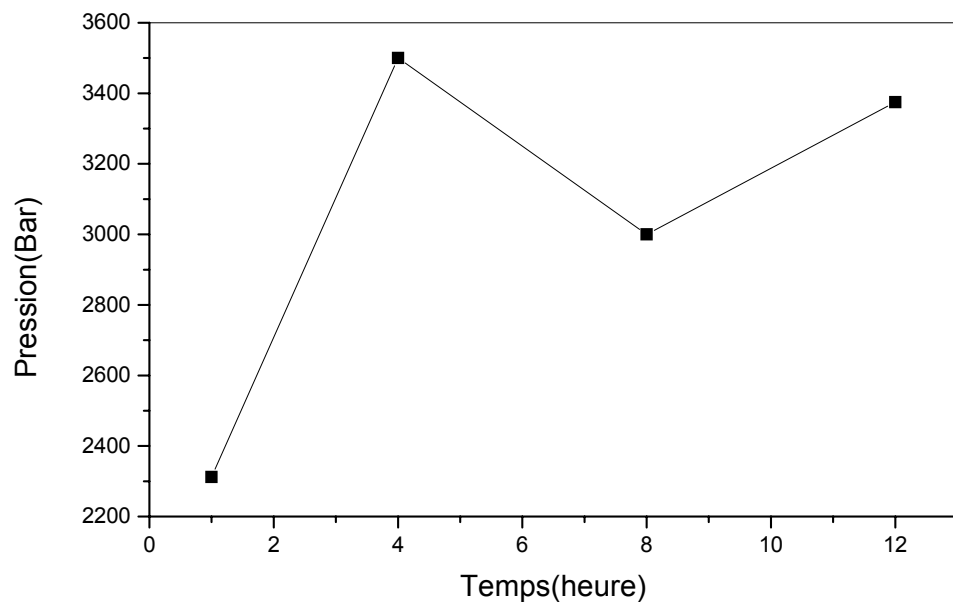


Figure V-23 : La variation de la résistance du matériau 60KT3+20GO20TV3 fritté jusqu'à 1250°C en fonction du temps de maintien

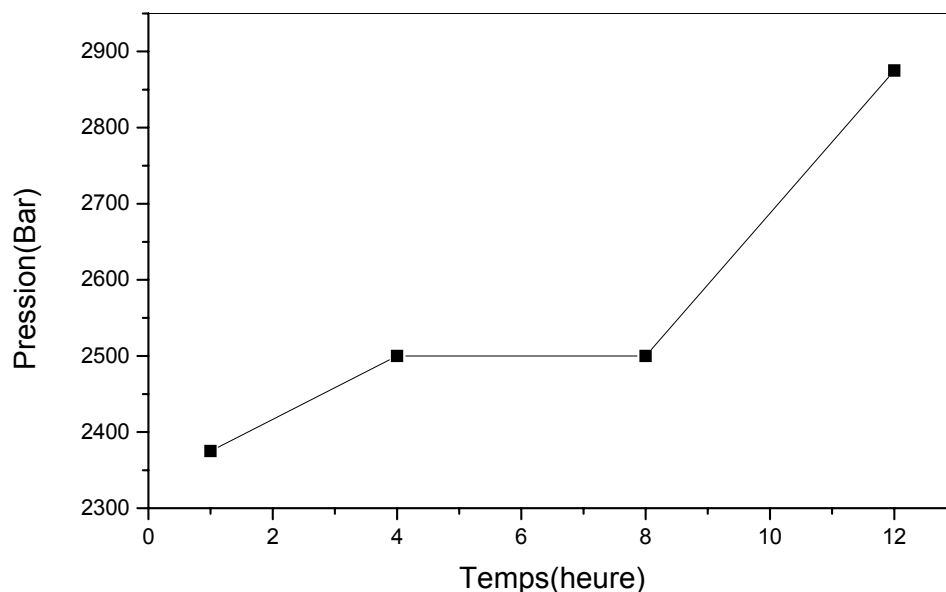


Figure V-24 : La variation de la résistance du matériau 60KT3+20GO20GW2 fritté jusqu'à 1250°C en fonction de temps de maintien

Pour le premier mélange (figure V-22), nous constatons que la variation de la résistance du matériau augmente au fur et à mesure que le temps de maintien augmente jusqu'à atteindre une valeur élevée durant 8 heures de maintien, cette augmentation de la résistance de 1500 Bar à 2500 Bar où la différence de 1000 Bar (100 MPa) indique que le matériau est suffisamment consolidé qui explique la diminution de la porosité et une densification appréciable du matériau sous l'influence du temps de maintien.

Contrairement pour le temps de maintien de 12 heures, nous remarquons apparemment une diminution assez faible (250 Bar) de la résistance du matériau jusqu'à 2250 Bar. Cela probablement être dû à l'apparition de certaines transformations des minéraux initiaux comprises dans le mélange ou l'augmentation de la quantité du liquide [41] qui provient de la décomposition des feldspaths compris dans le sable GO qui rend le matériau un peu mou.

Nous constatons pour le deuxième mélange (figure V-23) que la résistance du matériau augmente progressivement avec le temps de maintien de 2312 Bar à 3500 Bar pour 4 heures de maintien, cette valeur justifier la consolidation du matériau à cause de la diminution des pores, ensuite la résistance diminue graduellement jusqu'à atteindre la valeur 3000 Bar (300 Mpa) après un temps de maintien de 8 heures, nous pouvons expliquer cela par le regroupement anisotrope des pores formés au sein du matériau, ce qui est confirmé par le MEB.

Dans le cas de maintien à 12 heures , la résistance du matériau augmente et atteint la valeur 3375 Bar qui est proche de la valeur maximale 3500 Bar de 4 heures de maintien , cela signifie que le matériau devient dure à cause de la diminution de la taille des pores sous l'influence de la température et le temps de maintien long et qui pourront provoquer l'apparition du liquide [41,42] à partir de la décomposition des feldspaths .

Pour le matériau du troisième mélange (figure V-24) la résistance mécanique augmente au fur et à mesure que le temps de maintien augmente (de 1H à 12H), cette augmentation est devenue constante entre 4 et 8 heures de maintien (2500 Bar), cela explique que l'intervalle de 4 heures entre les deux période est insuffisant pour faire un changement au niveau de structure ce qui confirme la densification appréciable du matériau . le temps de cuisson de 12 heures fait augmenter la résistance du matériau jusqu'à 2875 Bar c'est-à-dire 287,5 Mpa , ce changement indique la continuité de la diminution des pores et la densification élevée du matériau.

V-5-2 Evolution de la forme des pores

L'augmentation de la résistance du matériaux avec le maintien qui est appréciable peut être lié à un phénomène très particulier qui est déduit de l'observation au microscope électronique à balayage (M.E.B), c'est la coalescence des pores dont les formes sont initialement très irrégulières mais qui coalescent sous l'effet du maintien thermique pour donner des pores parfaitement circulaires dont la résistance mécanique est plus importante (figure V-)

CONCLUSION GENERALE

Les travaux présentés dans ce mémoire décrivent l'ensemble des processus impliqués dans la transformation de matériaux frittés à base de kaolin tamazert (KT3) chauffé jusqu'à 1250°C à des temps de maintien de 1 à 12 heures. Le kaolin utilisé est représentatif d'un groupe de matières premières minérales utilisées dans les compositions céramiques.

La caractérisation des matières premières utilisées (KT3, TV3 et GW2) a permis d'identifier les phases minérales essentielles présentes dans ces dernières (kaolinite, muscovite, quartz et feldspaths). A partir de l'analyse thermogravimétrique du kaolin KT3, la composition minéralogique a pu être établie comme étant 64% en masse de la kaolinite et 21% de muscovite, la comparaison de ce kaolin (KT3) avec un kaolin pur tel DD1 de Djebel Debbagh montre l'influence de la composition chimique et minéralogique sur le comportement thermique au cours de chauffage. L'analyse thermique différentielle nous a permis de plus à connaître les phénomènes exo et endothermiques apparaissant au cours du chauffage du kaolin KT3 jusqu'à 1300 °C à des vitesses de montée en température variables entre 5 et 20°C/min. Lors de l'étape de déshydroxylation de la kaolinite (400-700°C), une augmentation de la vitesse de montée en température entraîne un accroissement de la quantité de chaleur échangée. Ce phénomène a pu être à une augmentation du désordre au sein du métakaolin formé. Durant le phénomène exothermique qui accompagne la réorganisation structurale observée vers 980°C, la chaleur échangée augmente aussi avec la vitesse de chauffage. La quantité de mullite formée au cours de cette transformation étant indépendante de la vitesse du traitement, cet effet pourrait être lié à une modification de la cinétique des mécanismes de diffusion de l'aluminium ou du silicium dans phases dérivées de la kaolinite. Le calcul de l'indice de Hinckly et la comparaison avec une kaolin de référence (koekuk) a conduit à identifier la mauvaise cristallinité du kaolinite comprise dans le KT3. L'étude de profil des raies de diffraction RX de la kaolinite a permis de calculer le nombre de feuillet compris dans la kaolinite du KT3. Le nombre de 30 feuillets par grain confirme précisément la mauvaise cristallinité de la kaolinite ainsi que la taille moyenne apparente des grains.

L'analyse des matériaux frittés a permis de distinguer plusieurs étapes entre 200 et 1200°C :

- l'effet de quartz apparaît toujours vers 580°C
- un faible retrait intervient entre 600 et 700°C, ceci est lié principalement à la formation du métakaolinite à partir de décomposition du kaolinite.

- une première densification entre 980 et 1000°C, qui est liée à la réorganisation structurale du métakaolinite.

- Entre 1000 et 1150°C, la densification se poursuit et le retrait augmente. Son amplitude est dépend du temps de maintien. Ce frittage devrait être régi par la diffusion aux interfaces solide/solide ou par un flux visqueux.

- Au –dessus de 1150°C, le retrait devient rapide. Il correspond à la coexistence d'une densification et probablement d'un phénomène de fluage. Ce dernier peut être favorisé par la pression exercée par le poussoir du dilatomètre, il résulte de la présence d'une phase liquide provenant de la décomposition des feldspaths qui peuvent constituer une phase intergranulaire.

La transformation du métakaolinite vers 980°C s'accompagne de la germination de la mullite. Un temps de maintien assez long favorise la cristallisation de la mullite et la dissolution du quartz ce qui est constaté dans les spectres de diffraction des RX où l'intensité des pics de la mullite augmente au fur et à mesure que le temps de maintien augmente et inversement pour le quartz. La présence des impuretés en quantité appréciable (essentiellement K_2O et les oxydes de fer) peut dissoudre une partie de la mullite et du quartz libre, ceci est perceptible également dans les spectres de diffraction où le bruit de fond est élevé.

La mesure de la résistance mécanique des échantillons obtenus a permis d'identifier la bonne dureté de ces matériaux qui atteint 3500 Bar (350 Mpa). A partir de cet essai nous arrivons à distinguer le bon mélange qui résiste mieux et qui est : (60KT3+20GO+20TV3).

L'observation avec le microscope électronique à balayage (M.E.B) montre l'évolution de la porosité au sein des échantillons avec le temps de maintien.

Abstract

The objective of this study is to describe the whole of the processes implied in the sintered material transformation at base of the Tamazert kaolin until 1250°C at various times of maintaining. Kaolin KT3 used is representative of a significant group of raw materials used in the ceramic compositions.

Initially, the characterization of the mineral phases (kaolinite, muscovite, quartz and feldspath) present in the raw materials used (KT3, TV3, GW2, GO) is carried out and the mineralogical composition is deduced. Then, the behavior of kaolin KT3 during a heat treatment is followed until 1300°C for three speeds of rise in temperature. The calculation of the index of Hinckley and the number of layers show the evil crystallinity of the kaolinite contained in the KT3. The analysis of the profiles of the lines of diffraction of X-rays made it possible to know the influence of the effect of size of the grains and the constraints on crystallization.

The dilatometric study of sintered materials showed the influence of the time of maintenance on the thickening and the evolution of porosity within the latter. The comparison enters the thermal behaviors of three materials also showed the existence of significant differences. The effect of quartz and the increase in grains in mullite in privileged directions are noted. The measurement of the mechanical resistance of our materials showed a good resistance which can reach 3500 Bar (350Mpa).

This work made it possible to look further into the knowledge of with dimensions the thermodynamics of a material made up mainly of a local kaolin KT3.

Key words: kaolin, thermal behavior, sintering, mullite, crystallinity, quartz

°1250

KT3

,) (GO ,GW2 TV3 ,KT3)

KT3

(

°1300

)

HINCKELY

KT3

RX

(

.3500Bar

.KT3

:

.,.,.,.