

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ MENTOURI - CONSTANTINE
FACULTÉ DES SCIENCES
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

N^o d'ordre:

Série:

MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de Magister
en Physique

OPTION

CRISTALLOGRAPHIE

PAR

LALMI KHIER

THÈME

**ETUDE PAR DIFFRACTION DES RX DE MATERIAUX A BASE
DE KAOLIN DE KT2 ET DD**

Soutenu le/...../.....

Devant le Jury :

Président :	A. BOUDJADA	M.C.	Univ. Mentouri, Constantine
Rapporteur :	A. BOULTIF	Prof.	Univ. Mentouri, Constantine
Examineurs :	Z. OULI	M.C.	Univ. Mentouri, Constantine
	A. BOUYOUCEF	M.C.	Univ. Mentouri, Constantine

REMERCIEMENT

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Cristallographie de l'université de Constantine.

Je remercie vivement Monsieur A. BOULTIF, Professeur à l'université de Constantine de m'avoir confié et dirigé ce travail avec beaucoup d'efficacité. et pour les conseils qu'il m'a donnés

Je remercie vivement Monsieur A. BOUYOUSF, Maître de conférence à l'université de Constantine, pour avoir accepté de faire parti du jury de ma thèse et pour m'ont apporté aide pendant toute la durée de réalisation de ce travail.

J'adresse mes remerciements les plus respectueux à Monsieur A. BOUDJADA, Maître de conférence à l'université de Constantine pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant la présidence du jury de ma thèse.

Il m'est très agréable de remercier Monsieur Z. OUILI, Maître de conférence à l'université de Constantine pour avoir accepté de faire parti du jury de ma thèse.

Enfin, merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

DÉDICACES

A MA MÈRE, A MON PÈRE

A MA FEMME

A MES FRÈRES ET SŒURS

A MES AMIS

SOMMAIRE

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : GENERALITES	
I. DEFINITIONS DE LA CERAMIQUE.....	3
I.1. Définition classique.....	3
I.2. Définition moderne.....	3
II. LES MATERIAUX REFRACTAIRES DU SYSTEME SILICE-ALUMINE.....	4
III. LES MATIERES PREMIERES.....	8
III.1. La silice.....	8
III.2. Les kaolins.....	9
III.2.1. Propriétés du kaolin.....	10
III.2.2. Composition chimique.....	10
III.2.3. Structure cristalline.....	11
III.2.4. Transformations de la kaolinite pendant le traitement Thermique.....	11
III.2.5. La halloysite.....	12
III.3. Les argiles.....	12
III.4. Les autres matériaux silico-alumineux.....	12
III.5. La cuisson des matériaux premiers.....	13
III.5.1. Transformations allotropiques du quartz.....	13
III.5.2. La cuisson des kaolins.....	14
III.6. Les phases cristallines et non cristallines.....	15
III.6.1. La mullite.....	16
III.6.2. La cristobalite.....	17
III.6.3. La phase vitreuse.....	18
IV. EXPANSION THERMIQUE DES MATERIAUX REFRACTAIRES.....	19
IV.1. Matériaux à base de kaolin.....	19

IV.2. Expansion thermique du quartz et de cristobalite.....	19
---	----

CHAPITRE II : KAOLIN DE DJBBEL DEBBAGH ET KAOLIN DE TAMAZERT

I. GENERALITES SUR LES KAOLINS DE DJBEL DEBBAGHT ET KAOLINS DE TAMAZRT.....	22
I.1. Introduction.....	22
I.2. Le kaolin de Djebbel Debbagh (kaolin DD).....	22
I.3. Le kaolin de Tamazert (kaolin KT).....	25
I.3.1. Le kaolin KT bruit.....	25
I.3.2. Les différentes phases du kaolin KT bruit.....	27
I.4. Conclusion.....	30
II. CUISSON DU MATERIAU CERAMIQUE DU SYSTEME SILICE-ALUMINE....	30
II.1. Introduction.....	30
II.2. kaolin DD.....	31
II.2.1. kaolin calciné.....	31
II.2.2. Traitement thermique.....	32
II.2.3. Observation par microscope électronique à balayage.....	32

CHAPITRE III : METHODE DE STOKES

I. RAPPEL DE CRISTALLOGRAPHIE.....	35
I.1. Profil de raies de diffraction.....	35
I.1.1. Origine des profils de raies de diffraction des RX par poudre.....	35
I.1.2. Expression du profil de raie en fonction du profil de raie vrai et du profil instrumental.....	36
I.1.3. Paramètre définissant le profil de raie de diffraction.....	38
I.1.3.1. Paramètre de position.....	38
I.1.3.2. Paramètre de dispersion.....	38
I.2. Correction de Lorentz-Polarisation.....	40
I.2.1. Facteur de polarisation.....	40
I.2.2. Facteur de Lorentz.....	40

I.2.3. Expression de facteur Lorentz-Polarisation.....	40
II. METHODES DE DICONVOLUTION	
II.1. Introduction.....	41
II.2. La méthode LWL.....	42
II.3. Méthode d'Ergun.....	43
II.4. Méthode de Warren-Averbagh.....	44
III. METHODE DE STOKES.....	44
III.1. Principe de la méthode de Stokes.....	44
III.2. Mise en œuvre de la méthode Stokes.....	46
CHAPITRE IV : ANALYSE MICROSTRUCTURALE DU KAOLIN DD ET KT2	
I. RAPPEL SUR LES METHODES D'ANALYSE MICROSTUCTURALE.....	48
I.1. Evaluation de l'effet de taille.....	48
I.2. Evaluation de l'effet de contrainte	48
I.3. Méthode de Williamson-Hall.....	49
II. MICROSTRUCTURE DU KAOLIN DD.....	49
II.1. Obtention des données de diffraction.....	49
II.2. Traitement des données de diffraction	52
II.2.1. Calcul du profil vrai des pics de diffraction.....	52
II.2.2. Diagramme de Williamson-Hall.....	56
II.2.3. Evaluation de la taille des cristallites du kaolin DD.....	58
II.2.4. Distribution des tailles dans la phase principale du kaolin DD	65
III. ANALYSE MICROSTRUCTURALE DU KAOLIN KT2.....	67
III.1. Obtention des données de diffraction.....	67
III.2. Analyse des données de diffraction	67
III.2.1. Calcul du profil vrai des pics de diffraction.....	67
III.2.2. Diagramme de Williamson-Hall.....	69
III.2.3. Evaluation de la taille des cristallites du kaolin KT2.....	70

III.2.4. Distribution des tailles dans la phase principale du kaolin KT2.....	74
CONCLUSION.	75
BIBLIOGRAPHIE.....	77

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Cette étude concerne des kaolins locaux : Djebel Debbagh et Tamazert situés dans l'Est Algérien.

Les paramètres microstructuraux, tels que les dimensions des grains (cristallites), la distribution des tailles et les microcontraintes internes dépendent des traitements thermiques que subissent les différents kaolins et leurs mélanges.

Les diffractogrammes des RX sont utilisés pour caractériser les propriétés cristallographiques et microstructurales des différentes compositions. Les compositions considérées dans ce travail sont :

- Alumine + DD1 (50%-50%), cuisson à 1100 °C pendant 1 heure
- Chamotte (mélange DD1, DD3, KT), cuisson à 1350 °C pendant plusieurs semaines.
- DD1 trempé, cuisson à 1200 °C et à 1450 °C.
- Kaolin KT2 à 1350 °C.

Parmi les méthodes utilisées dans la déconvolution des profils de raies de diffraction par les composés en poudre en vue d'une étude microstructurale, on cite la méthode de Stokes. Cette méthode fait partie des méthodes de déconvolution dites rigoureuses car elle ne fait pas d'hypothèses sur la nature des profils de raie de diffraction. Néanmoins, cette méthode fait appel aux coefficients de Fourier pour approcher la fonction du profil 'vrai' du pic de diffraction. De ce fait, elle est très sensible au nombre de ces coefficients qui implique l'effet de troncature (faible nombre de coefficients) mais aussi l'effet de cumul d'erreurs (grand nombre de coefficients). Pour cette raison, il a paru intéressant de voir la question de ce nombre de coefficients de Fourier en ce qui concerne les pics de diffraction des rayons X.

Par ailleurs, la microstructure des composés étudiés n'étant pas connue, il était intéressant de voir la relation entre leur microstructure et les propriétés thermique qu'ils présentent. En particulier, il était important de savoir s'ils comportent des microcontraintes et si c'est le cas, de les évaluer.

La taille des cristallites est également très liée aux propriétés thermiques des kaolins qui ont subi un frittage, d'où l'intérêt d'étudier les dimensions des domaines de diffraction cohérente de ces kaolins.

La méthode la mieux adaptée à cette étude où il y a possibilité de la présence d'un effet double taille-contraintes est la méthode de Warren et Averbach. C'est ainsi que cette dernière constitue la méthode que nous avons choisie pour ce travail. Cette dernière sera utilisée conjointement à la méthode de Williamson-Hall.

CHAPITRE I
GENERALITES

Ce premier chapitre a pour but de présenter et définir les matières premières argileuses naturelles. Les minéraux argileux sont les principaux composés utilisés dans la fabrication de nombreux produits tels les carreaux, les tuiles, la porcelaine...

Parmi les matières premières argileuses, les argiles kaolinitiques sont couramment employées dans les industries céramiques : leurs compositions chimiques et minéralogiques et leurs propriétés seront détaillées.

I Définitions de la céramique

I.1. Définition classique

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 [1].

I.2. Définition moderne

Kingery (1960) a proposé la définition suivante d'une céramique : "Une céramique est un produit solide composé essentiellement de matériaux non métalliques et non organiques obtenu par cuisson, frittage ou calcination tel les poteries, porcelaines, réfractaires, abrasifs, émaux, verres, matériaux magnétiques non métalliques, matériaux ferroélectriques....." [2].

Selon la définition de l'Académie des sciences des Etats Unis, les céramiques sont des matériaux non organiques, non métalliques formés ou consolidés à hautes températures [1].

D'après la "British Ceramic" Society (1979), les céramiques sont des matériaux ni métalliques ni organiques et qui font appel à des traitements thermiques pour les élaborer. Les céramiques se trouvent sous plusieurs formes composées ou simples : Des oxydes, nitrures, carbures et borures [3]. Le tableau [1] montre quelques types de céramiques.

Silico-alumineux	$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$
Carbures	B_4C et SiC
Nitrures	Si_3N_4 , AlN , TiN et BN
Oxydes simples	Al_2O_3 , SiO_2 , MgO , ZrO_2 , et TiO_2
Gordiérite	$2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$
Mullite	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$
Anorthite	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$

Tableau.1 - Différents types de céramiques

II. Les matériaux réfractaires du système silice-alumine

Une définition conventionnelle adoptée est liée à la résistance pyroscopique des produits ou matières réfractaires, mesurée par la perte de résistance en charge ou ramollissement du matériau en fonction de la température plutôt que la mesure du point de fusion.

En effet à la différence des métaux, de la famille des matériaux cristallins, dans les matériaux céramiques cohabitent très souvent des phases vitreuses et des phases cristallines. Pendant la cuisson, lorsque la température est suffisamment élevée, la fusion hétérogène des phases vitreuses entraîne un ramollissement progressif du matériau lorsque la température est plus élevée que la température de résistance pyroscopique [4].

Par cette propriété, les céramiques, d'une façon générale, ont un comportement intermédiaire entre les matériaux cristallins purs, à température de fusion franche et les matériaux non cristallins (par exemple les verres), qui n'ont pas une température de fusion franche, mais dont la viscosité diminue avec l'élévation de la température jusqu'à la fusion complète, en passant par des phases de ramollissement sur une large plage de température.

Plusieurs définitions ont été données du caractère réfractaire d'un matériau céramique: la plus récente est celle-ci: « un matériau réfractaire est constitué de matières ou produits non métalliques dont la résistance pyroscopique est équivalente à 1500°C au minimum » et il existe un grand nombre de substances réfractaires qui vérifient cette définition (figure 1).

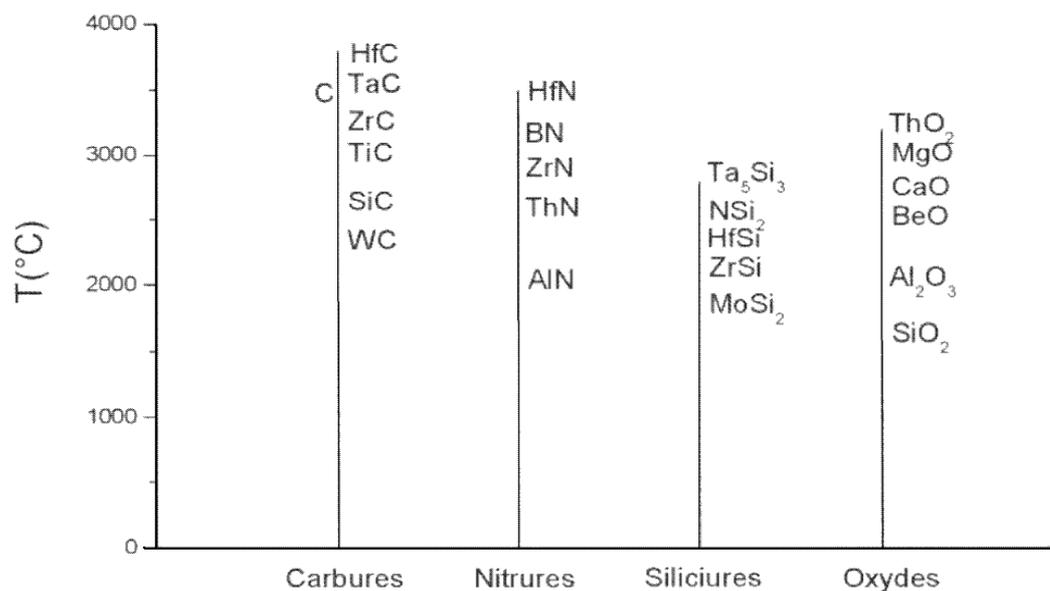


Figure.1 : Températures de fusion des composés réfractaires

Sur un plan plus pratique, la résistance pyroscopique est mesurée à l'aide d'étalons standards, comme par exemple les cônes ou montres de Seger, classé par numéro de composition exactement définie selon leur résistance pyroscopique (tableau 2) La température pour laquelle le cône commence à s'affaisser est prise comme référence.

Plus précisément la résistance pyroscopique est caractérisée par un affaissement du matériau de 0,5% sous une charge de 0,2 N/mm² (figure 2).

N° (T°C)	N° (T°C)	N° (T°C)	N° (T°C)
1a (1145)	9 (1315)	17 (1500)	29 (1660)
2a (1165)	10 (1330)	18 (1520)	30 (1680)
3a (1185)	11 (1350)	19 (1540)	31 (1700)
4a (1220)	12 (1375)	20 (1560)	32 (1710)
5a (1230)	13 (1395)	26 (1580)	33 (1730)
6a (1260)	14 (1410)	27 (1600)	33 1/2 (1740)
7 (1270)	15 (1440)	27 1/2 (1620)	34 (1760)
8 (1295)	16 (1470)	28 (1640)	35 (1780)

Tableau 2 : Numéro des cônes de Seger et leur température de chute.

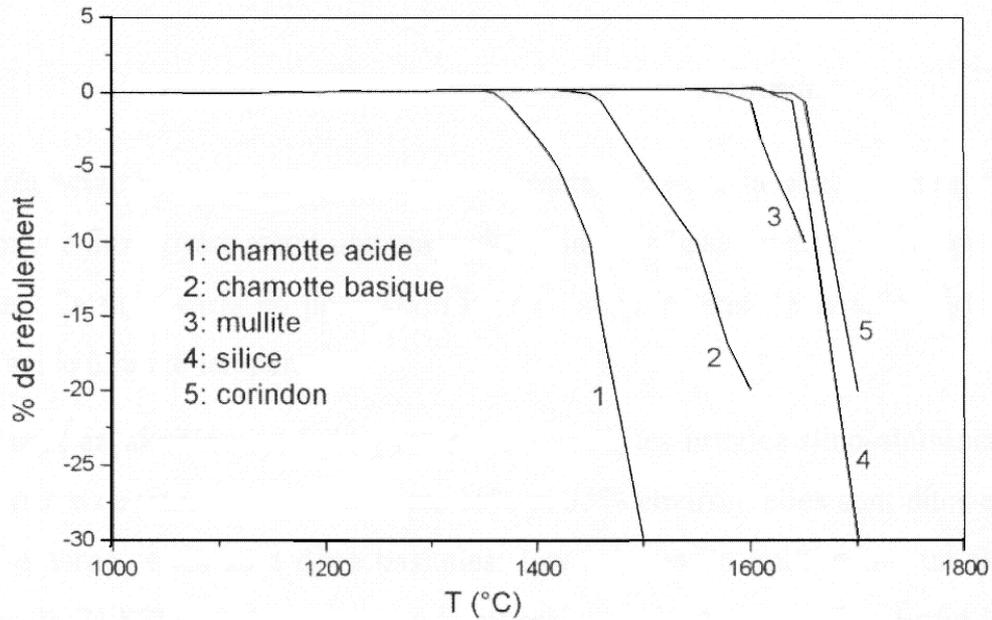


Figure 2 : la résistance pyroscopique de différents matériaux

Les matériaux réfractaires silico-alumineux ne se distinguent pas par des températures de fusion Particulièrement élevées, puisque celles-ci sont comprises, selon le diagramme d'équilibre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure 3) [5, 6, 7] entre $1726 \pm 5^\circ\text{C}$ pour SiO_2 et $2054 \pm 6^\circ\text{C}$ pour Al_2O_3 avec un eutectique à $1587 \pm 10^\circ\text{C}$. Dans ce domaine, ils sont largement dépassés par les nitrures, carbures et autres siliciures ainsi que par les oxydes basiques MgO , CaO ou ThiO_2 (figure 1).[8, 9]. Ils ont cependant une résistance pyroscopique suffisamment élevée, pour en faire les matériaux réfractaires les plus utilisés, dans des domaines industriels aussi divers que le revêtement des haut-fourneaux, des fours de transformation de l'acier, des zones de décarbonation des fours tournant de l'industrie des ciments, ainsi que dans les industries du verre, des céramiques, de la métallurgie, des matériaux de construction.

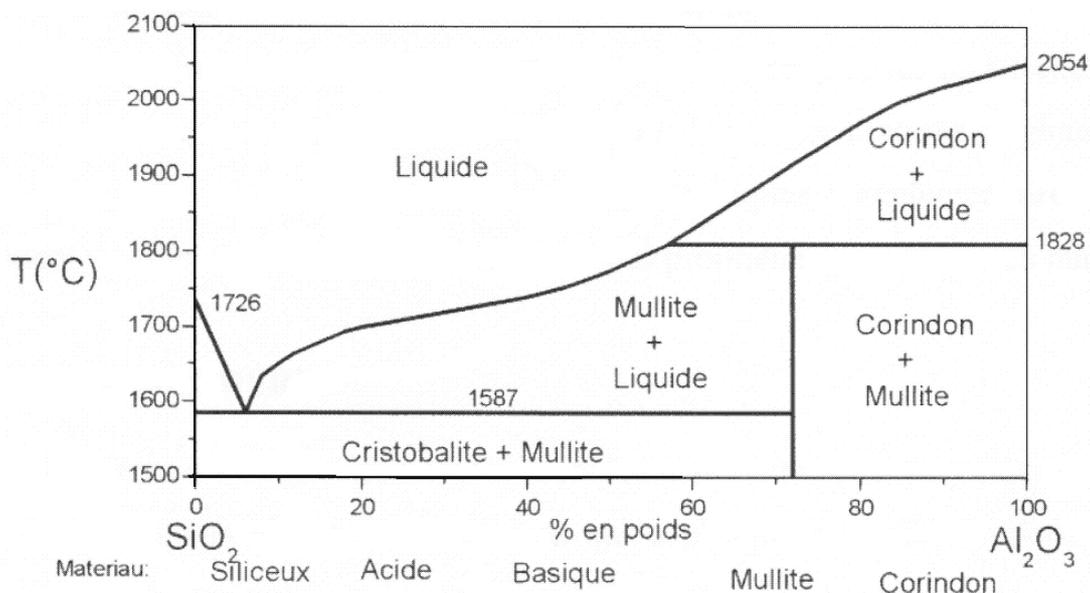


Fig.3 : Diagramme de phase Silice-Alumine

Les briques réfractaires silico-alumineuses sont caractérisées par la concentration relative (taux) en alumine, oxyde amphotère ayant une réactivité chimique basique à haute température dans ce type de brique. Ce taux varie en proportion inverse avec le taux de la silice dont la réactivité chimique est acide à haute température

Lorsque leur taux en alumine est faible, inférieur à 10%, les briques silico-alumineuse sont dites siliceuses. Lorsque ce taux est compris entre 15% et 35% environ, elles sont dites acides et entre 35% et 55% environ, elles sont dites basiques. Les briques de mullite ont un taux d'alumine variant autour de 71,83%, correspondant à la stoechiométrie de la mullite. Enfin les briques de corindon ont le taux d'alumine le plus élevé (> 85 %).

Cette différenciation des briques réfractaires silico-alumineuses n'est pas seulement d'ordre chimique mais elle correspond également à des propriétés microstructurales, thermodynamiques et thermochimiques particulières. Par exemple, toute chose étant égale par ailleurs, la réfractarité augmente avec le taux d'alumine pour les briques autres que les briques siliceuses

La qualité des briques réfractaires dépend non seulement de leurs composants principaux, alumine et silice, mais aussi des composés présents en plus faible quantité et considérés comme des impuretés, tels les oxydes métalliques. Ces impuretés jouent un grand

rôle dans les qualités des matériaux réfractaires élaborés. Ils peuvent, c'est le cas en particulier des oxydes de fer, abaisser notablement la résistance pyroscopique des produits finis, selon les diagrammes ternaires. Pour cette raison, il est établi des normes ou maxima de concentrations pour certaines impuretés, surtout les oxydes de fer présents dans les matières premières servant à l'élaboration des produits réfractaires. Selon le type de brique, ces maxima peuvent varier de 3 à 5 %; des valeurs légèrement plus élevées peuvent être tolérées pour les briques les plus riches en alumine lorsque les autres impuretés d'oxydes métalliques ont des concentrations négligeables. Il est important de remarquer que les impuretés d'oxydes métalliques complémentaires à l'impureté principale jouent un rôle amplificateur pour la perte des propriétés réfractaires du matériau.

III. Les matières premières

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

Les matières premières sont rarement pures et à côté des phases principales, par exemple la kaolinite dans les argiles et les kaolins, se trouve d'autres composés dans des pourcentages qui peuvent être élevés, par exemple le quartz et les micas dans les kaolins et les argiles [10].

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

III.1. La silice

La silice est le composé le plus abondant de l'écorce terrestre. A l'état libre, elle se trouve surtout sous la forme cristallisée qui est le quartz (dans les quartzites), mais elle 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 selon le schéma de la figure 5.

C'est également l'état d'un matériau réfractaire (température de fusion = 1726°C) qui possède une résistance en charge élevée et constante jusqu'à une température voisine de la température de fusion. Cette propriété est remarquable car un affaissement de 0.5 % pour une charge appliquée de 0.2 N/mm² ne se produit que pour des températures comprises entre 1610 et 1640°C. Ceci est considéré comme étant la meilleure résistance en charge pour l'ensemble des produits réfractaires du système silice – alumine et qui n'est égalé que par les produits de corindon (>85% d'alumine) (figure 2).

III.2. Les kaolins

Son nom est dérivé du nom d'une ville chinoise Kao-ling par comparaison avec les matières premières de cette région de Chine employées pour la fabrication de la porcelaine [11]. C'est l'une des matières premières les plus répandues dans le monde.

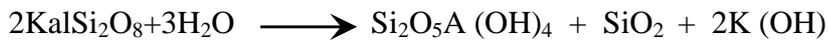
Elle s'utilise en premier lieu dans les céramiques domestiques comme elle est la source principale pour la fabrication de la plupart des matériaux réfractaires. Le garnissage des fours est une autre application du kaolin à cause de sa température relativement élevée [11].

Les espèces chimiques types qui présentent un intérêt pour les réfractaires sont présentées par la kaolinite alumineuse qui est l'élément fondamental de la plupart des argiles employées dans l'industrie céramique [12].

Selon la nature des impuretés qu'elle contient, la kaolinite présente des couleurs allant du blanc au gris. Le quartz et le mica sont les principales sources de ces impuretés.

La réfractarité du kaolin est liée directement à la qualité et aux pourcentages des impuretés (donc à sa structure chimique) qui conduit fréquemment à des problèmes industriels [13].

La kaolinite et autres minéraux réfractaires sont formés par la décomposition des feldspaths par des processus géologiques [14]. Exemple : le feldspath potassique (l'orthoclase) est fréquemment trouvé dans les roches granitiques suivant la relation suivante :



III.2.1. Propriétés du kaolin

Résumons les propriétés du kaolin dans le tableau (3).

Propriété	Valeur
Masse volumique (g/cm ³)	2.60 - 2.63
Dureté (mohs)	2 - 2.5
Coefficient de dilatation linéaire (20-700°)	5 - 7.10 ⁻³
Conductivité thermique (cal/cm.s.°C)	4 - 5.10 ⁻³
Température d'utilisation (°C)	1400
Résistance de flexion (kg/cm ²)	50 - 210

Tableau 3 : propriétés générales du kaolin [15,16,17]

III.2.2. Composition chimique

La formule chimique du kaolin est (Al₂O₃ 2SiO₂.2H₂O) ce qui correspond aux teneurs massiques suivantes: 36.53% d'Al₂O₃, 46.50% de SiO₂ et 13.95% de H₂O ; sa masse molaire est de 258 g..

Ces rapports changent selon le degré de pureté du kaolin. On considère le meilleur type du kaolin celui qui contient 45.5% en pourcentage massique d'alumine, et qui est rare dans la nature.

III.2.3. Structure cristalline

La kaolinite se trouve dans la nature sous forme de feuillets constitués par l'association d'une couche octaédrique Al sous-jacente à une couche hexagonale de tétraèdre de Si. Les sommets des octaèdres, qui ne sont pas reliés aux tétraèdres de silicium sont occupés par des ions hydroxydes (OH⁻). (Figure 4) Elle cristallise dans le système triclinique, dont les paramètres cristallins sont :

$$a = 5.119 \text{ \AA} \quad b = 8.932 \text{ \AA} \quad c = 7.391 \text{ \AA}.$$

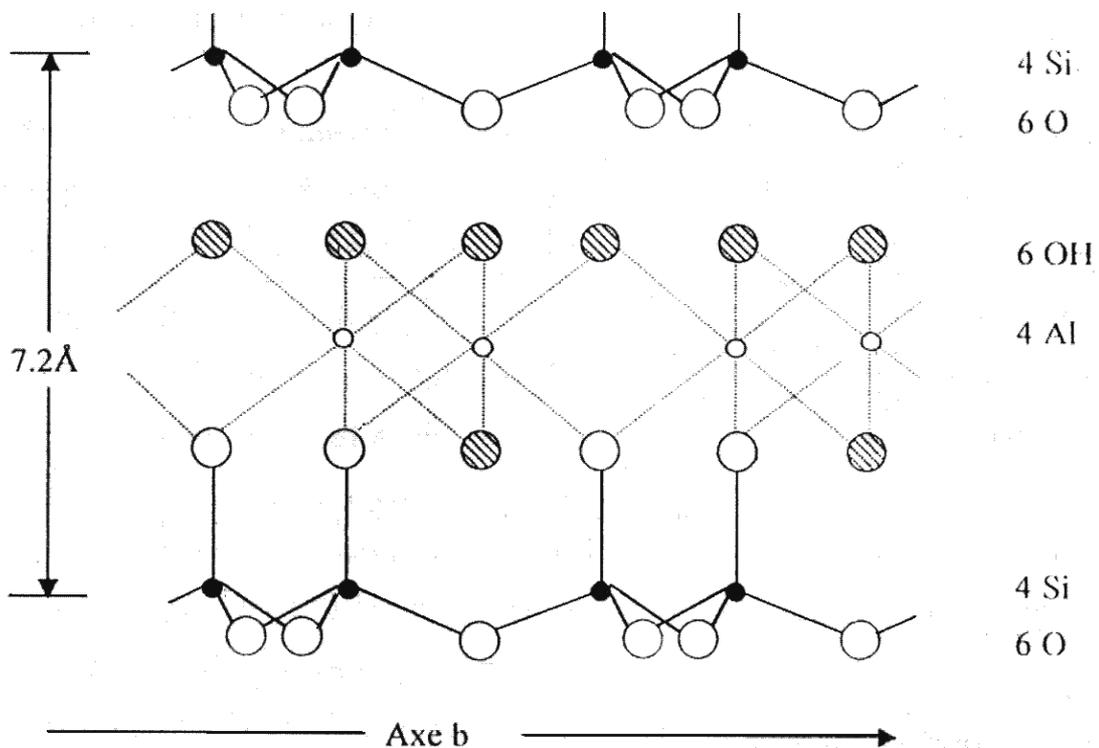
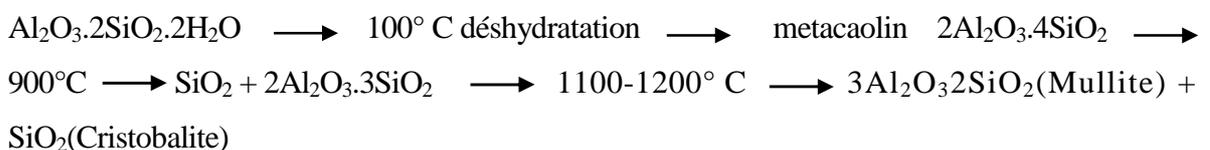


Figure 4. structure cristalline de la kaolinite ($(OH)_8Al_4Si_4O_{10}$) [19].

III.2.4. Transformations de la kaolinite pendant le traitement thermique

On peut résumer les transformations de la kaolinite pendant le traitement thermique selon le schéma suivant :



III.2.5. La halloysite

La halloysite est une phase principale constitutive des kaolins: elle ne diffère de la kaolinite que par la quantité d'eau zéolitique plus élevée qu'elle renferme et sa formule chimique est $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n \geq 4$). Morphologiquement, elle se présente sous la forme de tubes enroulés. Cette morphologie la distingue des grains hexagonaux de la kaolinite. Elle est réputée pour ses propriétés réfractaires. Cependant elle est rarement présente seule dans un kaolin mais le plus souvent elle est accompagnée de kaolinite.

III.3. Les argiles

Les argiles, moins pures que les kaolins, sont très fréquentes dans la nature. Leurs compositions sont très variables: elles peuvent contenir à côté de la kaolinite, du quartz, des micas, des feldspath, de la calcite et divers détritiques. Elles sont généralement colorées par les impuretés qu'elles contiennent (à la cuisson, les oxydes ferriques lui donnent la coloration rouge).

Seules les catégories d'argiles, appelées argiles réfractaires, contenant peu d'impuretés et constituées de kaolinite et de quartz peuvent être utilisées pour l'élaboration des matériaux réfractaires. L'analyse granulométrique permet de classer les argiles: celles qui sont les fractions des sols les plus fines qui constituent les fractions argileuses et parmi elles se trouvent les argiles réfractaires.

III.4. Les autres matériaux silico-alumineux

Les matériaux silico-alumineux naturels, autres que les argiles et les kaolins, fréquemment utilisés dans les matériaux réfractaires, sont surtout les silicates riches en alumine comme le groupe de formule chimique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, dont les variétés sont la sillimanite et l'andalousite, cette dernière étant plus fréquente dans les gisements naturels. Après un traitement thermique préalable, ils sont mélangés avec du kaolin et subissent un traitement d'élaboration pour donner des briques réfractaires de mullite (72 % d'alumine).

La bauxite, matière première d'extraction de l'alumine, est également utilisée avec un rajout de kaolin pour obtenir des briques réfractaires riches en alumine, et certaines qualités de bauxite, les plus riches en alumine, permettent d'obtenir des briques de corindon.

III.5. La cuisson des matériaux premiers

La cuisson des matières premières transforme celles ci en de nouveaux matériaux, constitués de grains cristallins et de phases vitreuses. Des transformations de phases se produisent en fonction de la température et des phases en présence.

III.5.1. Transformations allotropiques du quartz

La silice la plus fréquemment rencontrée dans les matières premières servant à l'élaboration des matériaux réfractaires se trouve sous la variété allotropique quartz α .

La transformation quartz \rightarrow tridymite à 870°C ne se produit que lorsque le quartz est libre et nécessite une vitesse de cuisson extrêmement lente (condition de réversibilité thermodynamique).

La cuisson du quartz α entraîne des transformations de la structure cristalline selon le schéma suivant (figure 5) :

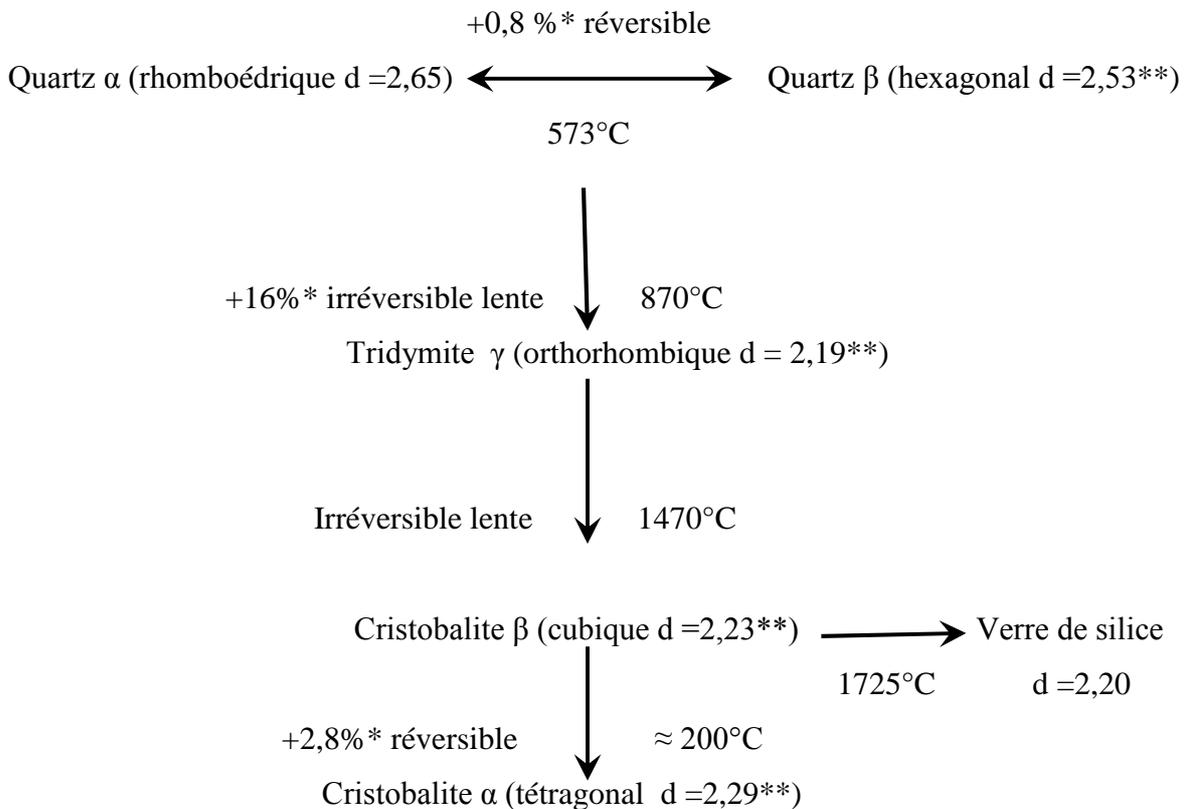


Figure 5: Transformations allotropiques du quartz

III.5.2. La cuisson des kaolins

Les kaolins, seuls ou mélangés à d'autres composés, se transforment par cuisson à haute température, en produits céramiques. La cuisson permet l'agglomération des différents composés par frittage et vitrification

Les kaolins subissent des transformations importantes et irréversibles à chaque domaine de température pendant la cuisson, pour donner, au final, des matériaux totalement différents du point de vue des caractéristiques physiques, mécaniques, thermodynamiques, ou structurales.

La cuisson des kaolins consiste donc dans une première étape, pour les températures comprise entre 600 et 900°C environ, en une destruction de la structure de la kaolinite (ou de la halloysite), par le départ de l'eau de structure, avec pour résultat l'apparition d'une structure nouvelle, appelée metakaolinite avec affaiblissement des liaisons intermoléculaires.

La deuxième étape, qui correspond aux températures de cuisson supérieures à 900°C environ, voit l'apparition puis la transformation de phases cristallines diverses, selon le domaine de température ainsi que l'apparition et l'évolution également d'une ou plusieurs phases vitreuses qui joueront un grand rôle dans les propriétés mécaniques, thermodynamiques et thermiques des matériaux réfractaires.

Les différentes étapes des transformations structurales en fonction de la température sont les suivantes (tableau 4):

<u>Domaine de température</u>	<u>Étapes de la transformation du kaolin</u>
Ambiante → 110°C	Eau de gachage ↗
110 → 500 à 600 °C	Eau de structure ↗ . retrait : 20 % en volume, 7 % linéaire
600 → 700 °C	Kaolinite → métakaolinite : $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
700 → 800 °C	Affaiblissement de la structure de la métakaolinite
800 → 900 °C	Décomposition de la métakaolinite → alumine γ , spinel
900 → 1000 °C	Cristallisation de la mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$
1000 → 1100 °C	cristallisation de la cristobalite SiO_2
1100 → 1500 °C	développement de la cristaux de mullite développement des cristaux de cristobalite développement de la phase vitreuse
>1500 °C	d ↗, porosité ↘, retrait de 30 % en volume et 10 % linéaire ramollissement par vitrification

Tableau 4 : transformation du kaolin en fonction de la température de calcination

III.6. Les phases cristallines et non cristallines

La température de début d'apparition des différentes phases cristallines font l'objet de recherches en cours et des résultats sont proposés dans les articles de différents auteurs. A titre d'exemple Chen *et al* [19] Proposent:

- $T = 400-500^\circ C$, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ (kaolinite) $\rightarrow Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (métakaolinite) + $2H_2O$
- $T \sim 980^\circ C$, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (métakaolinite) $\rightarrow Al_2O_3$ Si (spinel) + SiO_2 (amorphe)
ou $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (métakaolinite) $\rightarrow Al_2O_3$ (γ -alumine) + $2SiO_2$ (amorphe)
- $T > 1100^\circ C$, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (spinel) + SiO_2 (amorphe) $\rightarrow 1/3(3 Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ (mullite) + $4/3 SiO_2$ (amorphe)
- $T > 1200^\circ C$ $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (mullite) + $4SiO_2$ (amorphe) $\rightarrow 3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ (mullite) + $4SiO_2$ (cristobalite)

- $T > 1500^{\circ}\text{C}$ $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ (mullite) + 4SiO_2 (amorphe) \rightarrow $3 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$ (mullite) + 4SiO_2 (amorphe)

En débat, la température d'apparition de l'alumine γ : c'est une phase cristalline éphémère résultat immédiat de la décomposition de la métakaolinite vers 900°C , qui ensuite réagit avec la silice amorphe pour donner la mullite de formule $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{ SiO}_2$, phase cristalline essentielle des Matériaux réfractaires du système silice-alumine.[20], [21]

IL est actuellement établi que la cristallisation de la mullite précède celle de la cristobalite. Celle-ci cristallise à une température légèrement supérieure à celle de la mullite.

III.6.1. La mullite

La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), (découverte en 1924 dans l'île de Mull, Ecosse) [22], est une phase cristalline qui apparaît lors de la cuisson du kaolin, entre 930 et 1000°C et elle est le résultat de la décomposition du métakaolin ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$) [23].

Elle cristallise dans le système orthorhombique (réseau de Bravais P; $a = 7,57 \text{ \AA}$; $b = 7,68 \text{ \AA}$; $c = 2,88 \text{ \AA}$), les grains peuvent avoir une morphologie en fines aiguilles ou en agrégats selon les conditions d'élaboration. La densité de la mullite varie entre 3,11 et 3,26 [24].

Divers auteurs se sont intéressés à l'origine de la formation de la mullite et la principale controverse a porté sur la réaction exothermique entre 930 et 1000°C (1) qui se manifeste par un pic exothermique sur les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) (Figure 6).

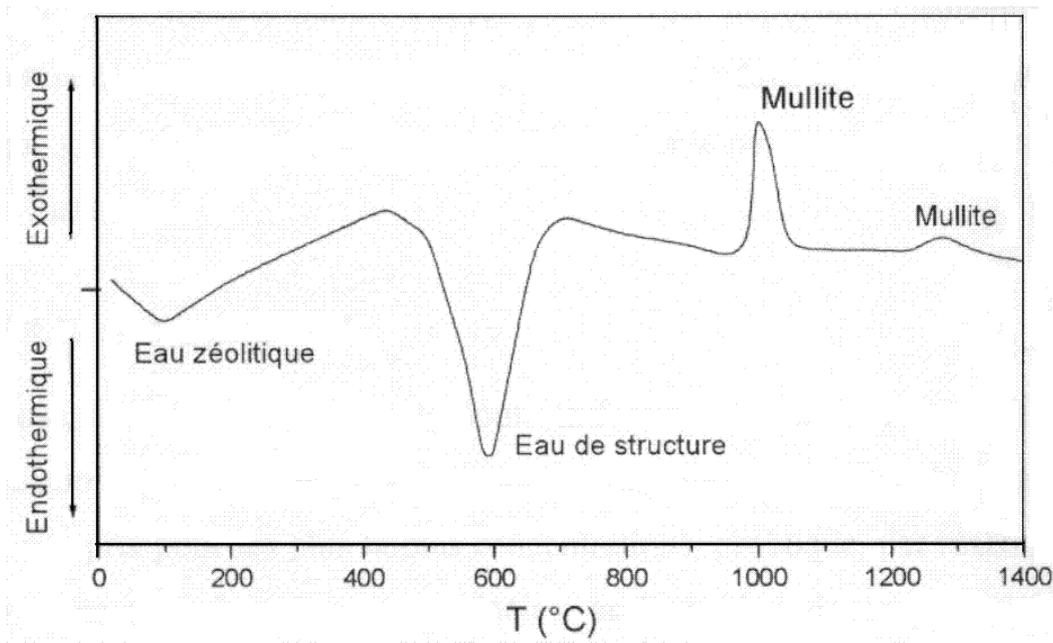


Figure 6 Courbe ATD d'un kaolin selon Pask et al

Selon Pask et al [25], la kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$) perd la totalité de son eau à $\approx 580^\circ\text{C}$ - représenté par un pic endothermique sur la courbe d'ATD - avec la formation d'une kaolinite déhydroxylée défini comme le metakaolin. Et les mêmes auteurs situent le pic exothermique à $\approx 980^\circ\text{C}$, température de début de cristallisation de la mullite. Ils citent également la présence d'un deuxième pic exothermique de faible intensité à $\approx 1240^\circ\text{C}$ qui serait dû à une formation de mullite par réaction de type "spinel" en présence d'un excès de silice dont la forme cristallographique n'est pas précisée.

Aramaki *et al* [6], puis Aksay *et al* [7], ont complété le diagramme d'équilibre du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$ (figure 3).

III.6.2. La cristobalite

La cristobalite est la deuxième phase cristalline qui se forme, généralement à des températures supérieures à 1000°C , selon différents auteurs après la mullite. Elle cristallise dans le système cubique sous la forme β (cristobalite high: variété haute température). Beaucoup de facteurs, en particulier la nature et la concentration des impuretés, la température de cuisson, l'orientation des grains de la kaolinite, influencent fortement cette cristallisation.

A basse température (entre 170 et 240°C) la cristobalite β se transforme en cristobalite α de structure quadratique (réseau de Bravais P; [26] $a = 4,97 \text{ \AA}$; $c = 6,91 \text{ \AA}$), dont les grains peuvent avoir une morphologie massive, tabulaire ou fibreuse. La densité variant de 2,23 (forme β) à 2,29 jusqu'à 2,36 (forme α), cette transformation s'accompagne d'un important changement de volume (2,8%). Lorsque la concentration de la cristobalite est élevée dans le matériau, la transformation $\alpha \leftrightarrow \beta$ provoque généralement des fissures dont la taille et le nombre influenceront les propriétés mécaniques du matériau.

III.6.3. La phase vitreuse

La phase vitreuse accompagne presque toujours la formation des phases cristallines lorsque le matériau est élaboré à partir des matières premières. La présence des impuretés d'oxydes métalliques, y compris pour les plus faibles concentrations, provoque, par réactions chimiques à hautes températures avec les phases principales, la formation de la phase vitreuse dont la composition est souvent hétérogène et dont la température de formation est donnée par les diagrammes ternaires (silice-alumine-oxyde métallique). La présence de plusieurs oxydes métalliques dans les impuretés complique la compréhension du phénomène de formation de la phase vitreuse, mais abaisse généralement sa température de formation.

La phase vitreuse joue un rôle important dans la cohésion du matériau, elle favorise sa densification et donc améliore ses propriétés mécaniques à basse température mais elle dégrade les propriétés réfractaires et la résistance pyroscopique à haute température. Les phases cristallines étant porteuses des qualités réfractaires du matériau, leurs réactivités chimiques à haute température avec la phase vitreuse sont un facteur important de dégradation de ces qualités.

Certaines impuretés d'oxydes métalliques favorisent la formation et le développement de la phase vitreuse comme les oxydes de fer, d'autres ont une influence plus mitigée comme les oxydes de calcium et de magnésium, mais certains sont particulièrement néfastes comme l'oxyde de sodium considéré généralement comme un fondant. Des normes de concentrations maximales pour chaque oxyde métallique sont exigées.

IV. Expansion thermique des matériaux réfractaires

L'expansion thermique des matériaux réfractaires du système silice-alumine dépend des phases cristallines, de leurs concentrations, de leurs transformations de phases et de leurs réversibilités.

Elle dépend également de la phase vitreuse, de sa concentration et de la densification du matériau.

Ainsi le quartz donne une expansion thermique spécifique lorsqu'il est présent à l'état libre dans le matériau.

IV.1. Matériaux à base de kaolin

Les matériaux à base de kaolin ont une expansion thermique très faible, particulièrement les matériaux de kaolin pur, à l'exception de la transformation de phase de la cristobalite à 200°C lorsque le matériau est riche en cristobalite. L'expansion est linéaire et monotone. Cependant les matériaux riches en quartz ou en phase vitreuse (cas des chamottes acides), ont une expansion thermique plus élevée (figure 7).

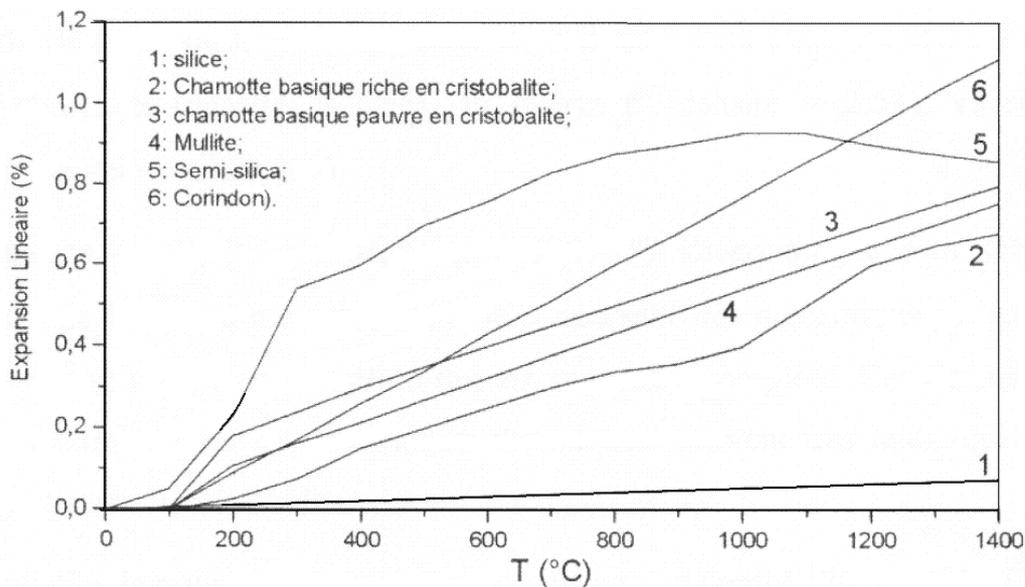


Figure 7 : Expansion linéaire des briques réfractaires

IV.2. Expansion thermique du quartz et de la cristobalite

Les études expérimentales de différents auteurs [27], [28], portant sur la dilatation thermique du quartz et de la cristobalite montrent que celle-ci est très faible et anisotrope

au dessus des températures de transition de phases $\alpha \rightarrow \beta$ pour les deux polymorphes [29]. L'essentiel de la dilatation thermique a lieu pendant les transitions de phase (figure 8).

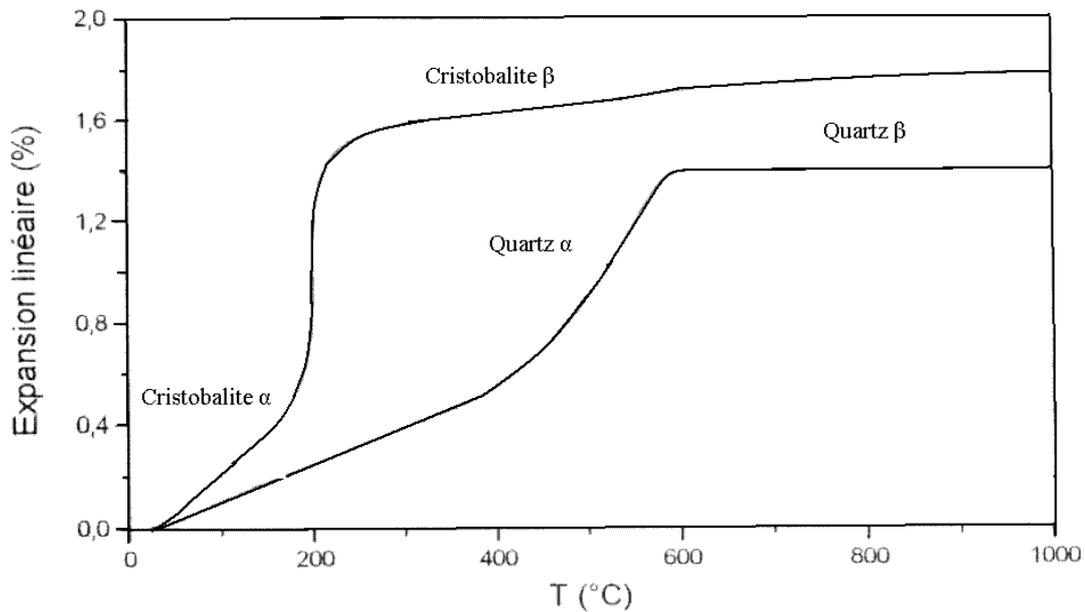


Figure 8 : Expansion thermique du quartz et de la cristobalite.

Pour le quartz, le point de la transformation $\alpha \rightarrow \beta$ est connu avec précision $T = 573^{\circ}\text{C}$ et le passage du quartz α (densité = 2,55), au quartz β (densité = 2,53), s'accompagne d'un accroissement de volume de 0,83 %.

La transformation quartz $\beta \rightarrow$ cristobalite β à 870°C s'accompagne d'un accroissement de volume de près de 16% ce qui est considérable et nécessite des précautions particulières pour les matériaux subissant cette transformation qui est souvent incomplète. Cette transformation peut être cependant éliminée par des traitements thermiques, souvent très lents, qui transformeront l'intégralité du quartz en cristobalite.

Pour la cristobalite, le point de la transformation est compris entre 170 et 240°C , [30],[31] et la phase α (densité à $250^{\circ}\text{C} = 2,23$) se transforme en la phase β (densité à $250^{\circ}\text{C} = 2,29$) avec un accroissement de volume de 2,8 %. Cette transformation a également une grande importance pratique, moins pour la différence de densité entre les variétés β et α , qui est plus faible que dans la transformation quartz-cristobalite, par exemple, mais surtout pour la température relativement basse où elle se produit. En effet, à cette température le matériau ayant perdu toutes ses propriétés plastiques, les transformations $\alpha \rightarrow \beta$, réversibles, créeront

des champs de contraintes qui influenceront les propriétés mécaniques ultérieures du matériau. Enfin, cette transformation est permanente et réversible.

La dilatation thermique dans la direction du paramètre a dans le quartz est plus importante que celle dans la direction du paramètre c .

Les phases β du quartz et de la cristobalite sont moins sensibles à l'augmentation de températures que les phases α ; le coefficient de dilatation thermique restant très faible, la courbe de dilatation présentant un palier entre 600 et 1500°C. Il a même été observé une anomalie dans l'évolution du volume de la cristobalite β et du quartz β avec la température à partir de 923°C: le volume de ces deux phases diminue quand la température augmente.

CHAPITRE II
KAOLIN DE DJBBEL DEBBAGH
ET KAOLIN DE TAMAZERT

I. GENERALITES SUR LES KAOLINS DE DJEBELDEBBAGH ET TAMAZERT

I.1 Introduction

Nous nous sommes intéressés aux matériaux locaux actuellement exploités par l'industrie céramique de l'Est Algérien. Les kaolins font partie de la famille des argiles avec les montmorillonites, les illites (micas), les vermiculites, les palygorstites,

La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot nH_2O$ (avec $n \geq 4$).

Souvent ce sont les roches anciennes, initialement riches en feldspath, qui se décomposent, sous l'influence d'agents réducteurs tel l'anhydride carbonique, en kaolins et en argiles.

Tout kaolin, forme en gisement primaire, contient à côté de l'hydrosilicate d'alumine, kaolinite ou halloysite, des débris importants de la roche primitive et non décomposée et les résidus non enlevés de la décomposition qui sont essentiellement du quartz libre, du mica, de la magnétite, des minerais de titane et d'autres impuretés difficilement destructibles.

La qualité d'un kaolin dépend beaucoup des composés, autres que la kaolinite, qu'il contient ainsi que de la nature et de la concentration des impuretés.

Souvent les kaolins bruts sont directement utilisables en l'état (cas du kaolin de Djebbel-Debbagh, Est algérien) mais ils peuvent être également enrichis en kaolinite par élimination de tout ou partie de certains composés par des techniques tels que la lévigation et l'électro-osmose ou par des méthodes granulométriques (cas du kaolin de Tamazert, Est algérien).

il s'agit principalement du kaolin de Djebbel Debbagh et du kaolin de Tamazert.

I.2. Le Kaolin de Djebbel Debbagh (Kaolin DD)

Le kaolin de Djebbel Debbagh (Guelma), ou kaolin DD est un kaolin nature, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebbel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouvent des sources thermales réputées.

Certains filons donnent un kaolin très pur (kaolin DD 1^{ère} nuance), mais tous les filons ne donnent pas la même qualité de kaolin.

D'une manière générale, les différentes qualités du kaolin DD sont classifiées en quatre catégories ou nuances selon la concentration des impuretés d'oxydes métalliques (tableau 1).

Le kaolin DD est un mélange de deux phases: la kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et l'halloysite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ selon le diffractogramme de RX (figure 1).

Le diffractogramme de RX (figure1), montre la distribution des pics de diffraction de ce kaolin.

Le premier pic est attribué à une variété de kaolinite plus riche en eau appelée la halloysite: il est large et est compris entre $2\theta_{\text{min}} = 7.6$ ($^\circ 2\theta$) et $2\theta_{\text{max}} = 14$ ($^\circ 2\theta$), le maximum du pic est centré sur $2\theta_{\text{moy}} = 9.3$ ($^\circ 2\theta$). La largeur totale à la base du pic est de $\Delta\theta = 6.4$ ($^\circ 2\theta$).

Les d_{hkl} correspondants sont: $d_{\text{hkl}(\text{max})} = 9.83 \text{ \AA}$, $d_{\text{hkl}(\text{moy})} = 7.38 \text{ \AA}$, $d_{\text{hkl}(\text{min})} = 5.54 \text{ \AA}$.

La valeur $d_{\text{hkl}(\text{moy})} = 7.38 \text{ \AA}$ peut représenter la distance interfeuillets et elle s'écarte légèrement de la valeur communément admise de 7 \AA pour la kaolinite (7.2 \AA donnée par Pask et al.).

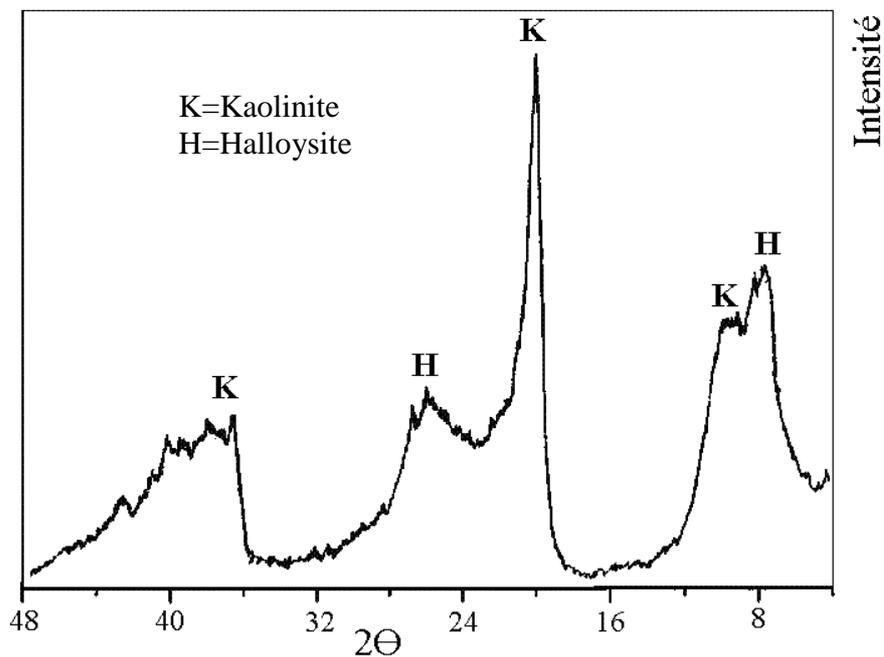


Figure 1 : Diffractogramme des RX kaolin DD

Pour expliquer cet écart, on admet généralement la présence, entre les feuillets de kaolinite, des molécules d'eau supplémentaires qui élargissent les distances interfeuillets, ce qui transforme la kaolinite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en halloysite $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Une mesure possible du nombre de molécules d'eau supplémentaires dans la kaolinite est possible à partir de la mesure de la perte au feu de l'échantillon: c'est l'écart en poids entre l'échantillon déshydraté à 1 10°C pendant 24h et l'échantillon calciné au delà de la transformation de la kaolinite en métakaolinite. Cette mesure permet d'établir le rapport halloysite/kaolinite:

Mais si la présence des molécules d'eau entre les feuillets, ou éventuellement des cations métalliques, augmente effectivement la distance interfeuillets, elle n'explique pas les valeurs de d_{hkl} comprises entre 5.54 Å et 7.38 Å.

Une autre cause importante est responsable de la répartition des impulsions représentant les RX diffractés : la taille des cristallites de kaolinite et halloysite.

La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extraction. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métalliques inférieurs à 1% en poids et parfois des concentrations inférieures à 0.5% en poids (tableau 1).

Categories	P.F	SiO ₂	AlO ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	MnO ₂	SO ₃
Kaolin DD 1 ^{ère} nuance	15,36	45,31	38,85	0,01	0,00	0,15	0,23	0,02			
	15,78	41,19	38,44	0,04	0,00	0,15	0,11				
		43,12	39,01	0,13							0,24
	15,00	44,82	37,74	0,09		0,10	0,30				
Kaolin DD 2 ^{ème} nuance	15,89	43,40	38,89	0,11	0,02	0,21	0,31	0,04	0,16	0,57	0,34
	15,83	43,62	38,78	0,10	0,01	0,20	0,28	0,05	0,07	0,02	
		43,32	35,14	0,16		0,01	0,8				0,19
	15,04	45,31	38,10	0,82		0,20	0,60				
Kaolin DD 1 ^{ère} nuance	16,50	42,96	37,70	0,32	0,03	0,74	0,23	0,94		0,47	0,56
		42,82	34,55	0,17		0,04	0,8				0,14
	13,42	42,49	37,26	LOO		0,48	0,50				4,40
Kaolin DD 4 ^{ème} nuance	16,01	40,99	38,71	0,32	0,06	0,24	0,18	0,08	0,16	2,68	0,43
	16,25	42,23	37,31	0,17	0,01	2,20	0,55	0,07	0,06	0,92	

(P. F. perte au feu).

Tableau 1: Composition chimique de plusieurs échantillons de kaolin DD selon les catégories.

Ce type de kaolin a une apparence très blanche et il « happe » à la langue. Les tailles des grains sont inférieures à 2µm. Cette grande dispersion des grains lui donne un grand pouvoir de liaison à froid. Il est considéré comme un produit de qualité.

D'autres filons, par contre, donnent des kaolins de puretés inégales, avec des concentrations d'impuretés de 2 à 5% selon la catégorie (tableau 1). La dernière catégorie, qui peut renfermer jusqu'à 5% d'impuretés, perd totalement l'aspect d'un kaolin: elle est d'apparence noirâtre et les grains sont gros et friables; la principale impureté qui donne cette couleur noirâtre est le dioxyde de manganèse (MnO₂).

I.3. 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 du gisement est considérable, mais la roche brute est si pauvre en kaolinite que certains n'hésitent pas à l'appeler sable de Tamazert, précisément à cause de la concentration très élevés en quartz.

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

I.3.1 Le Kaolin T brut

Le kaolin brut est un mélange de plusieurs minéraux. Dans les spectres de diffraction des RX, les minéraux suivants apparaissent, par ordre de décroissance de l'intensité des raies: d'abord le Quartz SiO₂ (≈50% en poids), dont les raies sont de loin les plus intenses, puis la Muscovite K₂O3Al₂O₃.6SiO₂2H₂O (≈28% en poids), de la famille des Micas, ensuite la Kaolinite Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O (≈18% poids), avec des raies larges mais peu intenses, enfin le Feldspath orthose (quelques pourcentage assez variable) avec des raies de faibles intensités.

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

P.F	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
5,32	71,57	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 1000°C

Tableau 2: Compositions chimiques du kaolin de Tamazert brut (% en poids).

I.3.2 Les Différentes phases du kaolin T brut

Le kaolin de Tamazert brut ne peut être analysé en l'état car les diffractogrammes des RX comportent alors l'ensemble des raies des différentes phases présentes ce qui entraînent des chevauchements et des interférences entre les différentes raies.

Il est possible d'utiliser des méthodes simples de traitement du minéral brut, qui fournissent des phases plus enrichis en minéraux principaux et des spectres de diffraction des RX plus exploitables.

Les méthodes utilisées consistent en un tamisage mécanique et une lévigation. Ces méthodes ayant une efficacité limitée, nous aboutissons non pas à une séparation complète des phases mais plutôt à un enrichissement qui est une étape intermédiaire. La séparation totale nécessite les méthodes physiques de flottaison à l'aide d'un liquide lourd de densité voulue, le triage électrolytiques ou le triage électromagnétique.

La méthode de lévigation, utilisée sur une quantité assez importante de kaolin brut (= 100 kg) a donné les résultats suivants après étuvage à 100°C (perte de l'eau de gâchage): phase enrichi (en kaolinite): 29,6% Résidu: 70,4%

La deuxième méthode utilisée est un simple tamisage (0,5mm) appliquée au résidu et qui a donné les résultats suivants:

- Gros matériaux (> 0,5 mm): 45%.
- Fins matériaux (< 0,5 mm): 25,4%.

Le minéral prépondérant est le quartz qui est surtout présent dans le résidu sous la forme de grains moyens et gros. Le mica muscovite et la kaolinite constituent les fractions les plus fines du matériau.

Le fichier A.S.T.M nous permet de comparer le spectre de chaque minéral avec celui enregistré.

La kaolinite est de type It (fichier ASTM 14-164) de formule brute : $\text{Al}_2 \cdot (\text{OH})_4 \cdot \text{Si}_2\text{O}_5$.

Le mica est de type muscovite dont le formule brute est $\text{K} \cdot \text{Al}_2 \cdot \text{Si}_3 \cdot \text{Al} \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2$. En fait nous sommes en présence de deux micas de la famille de la muscovite.

Le premier est une solution solide où les atomes de Fe ou Mg sont en substitution de l'Al, alors que le Na substitue le K: la formule serait alors : $(\text{K} \cdot \text{Na}) (\text{Al}, \text{Mg}, \text{Fe}) (\text{Si}_3 \cdot \text{Al}_{0,9}) \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH})_2$: (muscovite 3T fichier ASTM : 7-042).

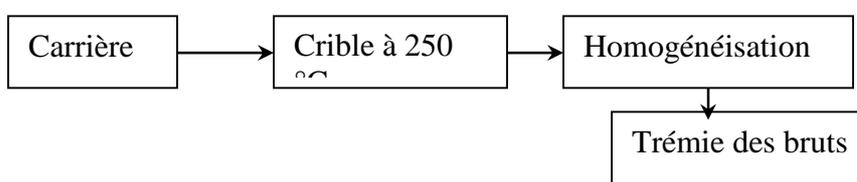
Le second est une muscovite pure avec cependant certains radicaux **OH** remplacés par l'ion **F** : $\text{K} \cdot \text{Al}_2 \cdot (\text{Si}_3 \cdot \text{Al}) \cdot \text{O}_{10} \cdot (\text{OH}, \text{F})_2$ (muscovite 2M₁ fichier ASTM : 6-0263a).

Il apparaît très aisé d'enrichir, relativement, le kaolin de tamazert, en extrayant une grande partie du quartz, qui constitue les fractions les plus grosses du matériel Par un simple tamisage de 0,5mm d'ouverture. La séparation du mica, qui semble contenir en solutions solides les éléments nuisibles (essentiellement l'oxyde de fer) à la qualité de la céramique, nécessiterait par contre des techniques plus élaborées.

I.4. 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 filtré et décanté (figure 2), pour porter la concentration de la kaolinite à 73 % en poids (kaolin F2) [32] et 76 % en poids (kaolin F3),(diffractogrammes des kaolins F2 et F3; figures 3 et 4). Des résidus de quartz et de mica 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 2), qui provoquent, lors de la cuisson, des effets de couleur (coloration grisâtre), indésirable pour certaines applications, mais qui peut dégrader aussi la réfractarité des matériaux élaborés avec ce kaolin.



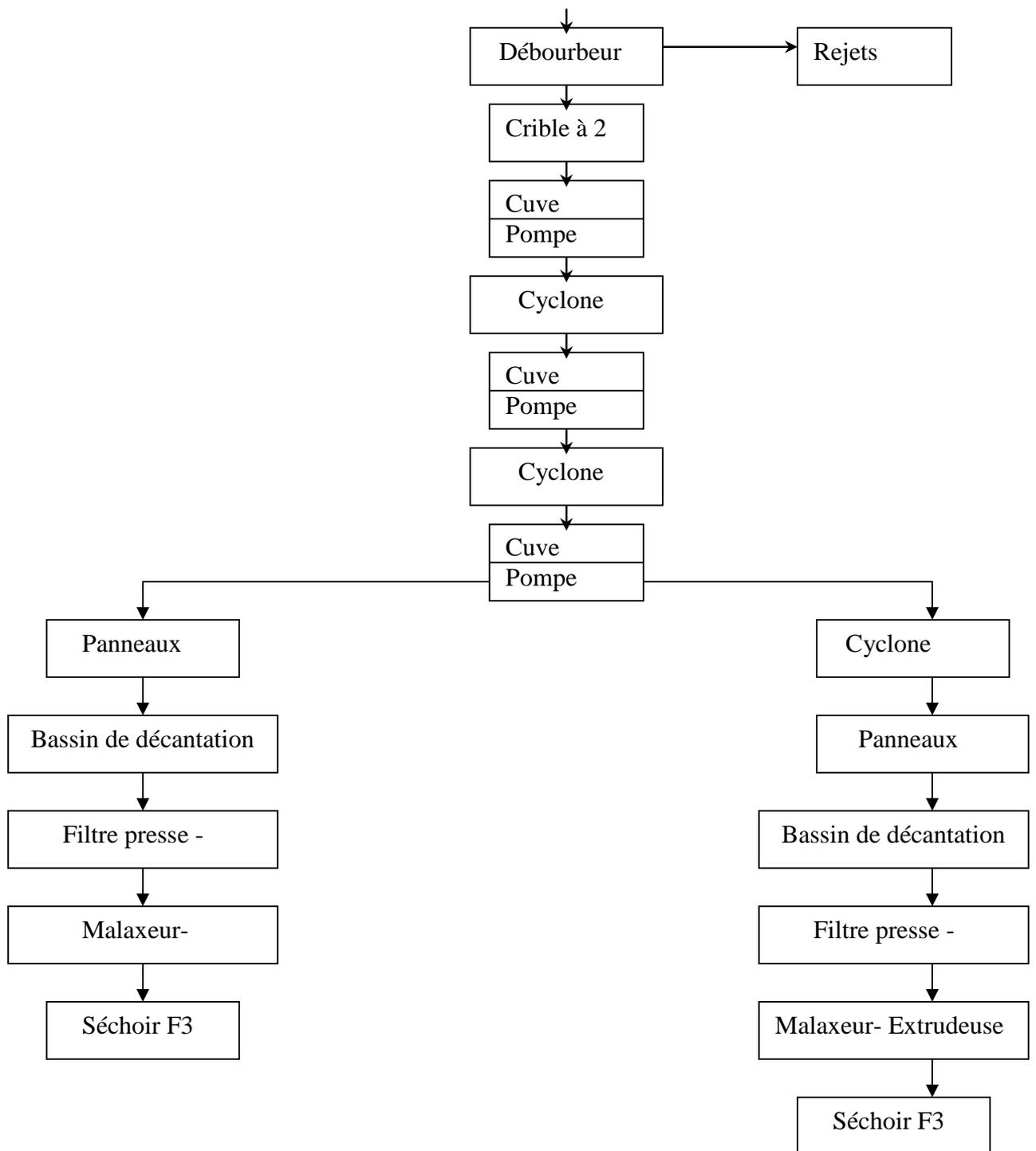


Figure 2 : enrichissement du kaolin brut : lévigation par cyclone, filtration et séchage.

(Source ENOF, El-Milia)

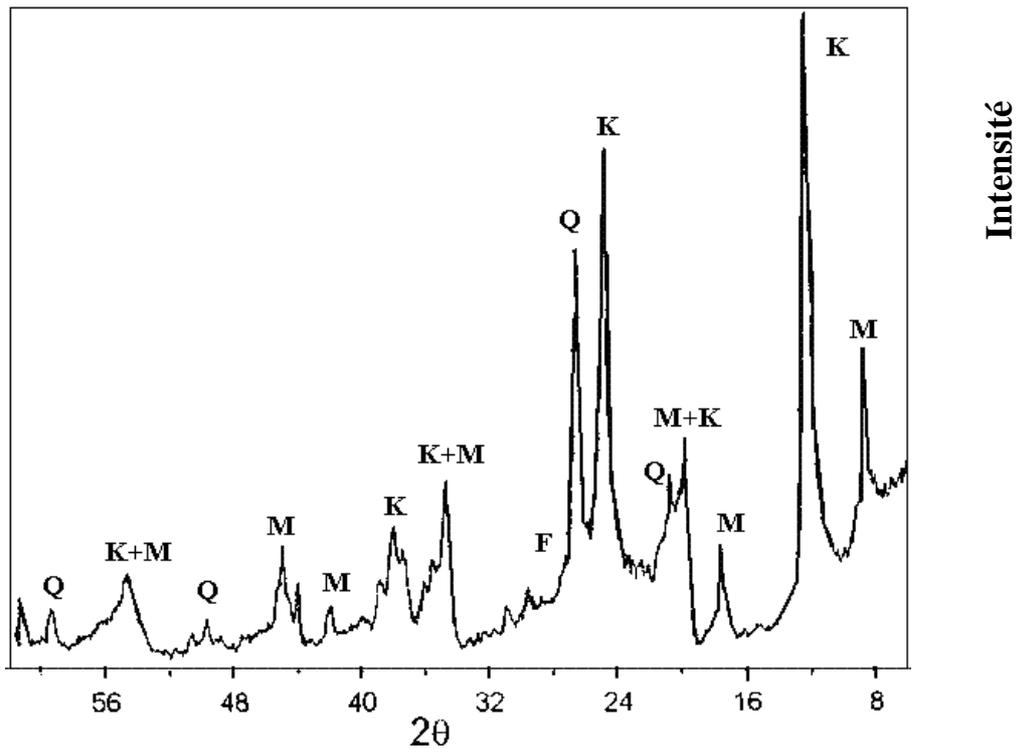


Figure 3 : Kaolin F2.

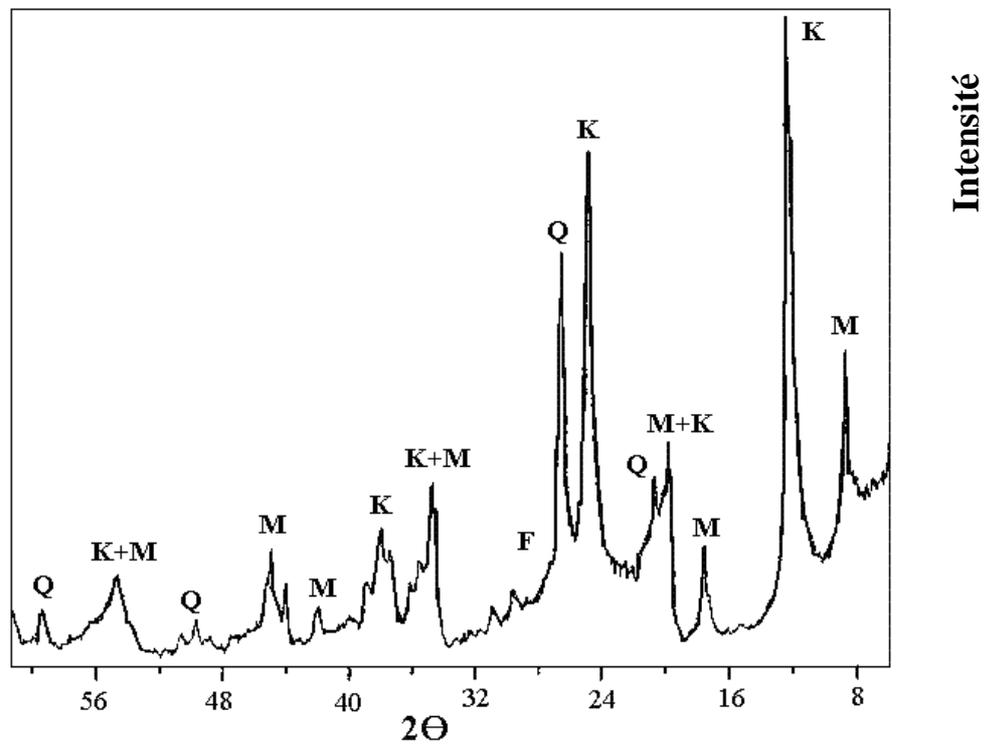


Figure 4 : Kaolin F3.

I.5. Conclusion

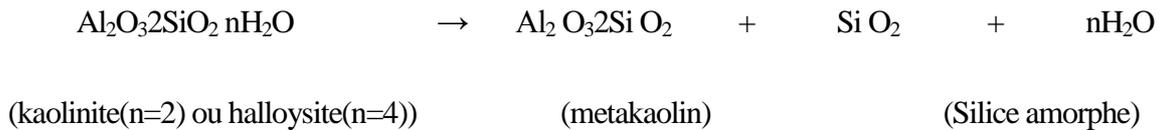
Ces analyses préliminaires ont permis de mettre en évidence le fait que le kaolin 1 ainsi que le kaolin 2 proviennent d'un gisement initial de feldspath qui s'est transformée partiellement en kaolinite. Le résidu de feldspath est important dans le kaolin 1, il est plus faible dans le kaolin 2.

L'argile grise provient d'un gisement où le feldspath initial s'est transformé en mica et kaolinite avec une grande quantité de quartz.

II. CUISSON DES MATERIAUX CERAMIQUES DU SYSTEME SILICE-ALUMINE

II.1. Introduction

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



A partir de 900°C le métakaolin se dissocie en donnant en particulier de la silice amorphe [33] instable, qui réagira aux températures supérieures, selon trois réactions: une partie avec l'alumine γ [33],[34],[35] pour donner la mullite $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$, une autre partie cristallisera en cristobalite β , enfin la silice amorphe restante réagira avec les impuretés d'oxydes métalliques pour donner des phases vitreuses de compositions variables.

La cristobalite β est la variété haute température de la cristobalite dont la structure est cubique et de densité = 2,21 à 250 °C. Cette variété se transforme en cristobalite α de basse température de structure quadratique et de densité = 2,32 à 2,36. La transformation se situerait entre 170 °C et 240 °C [36]. Elle s'accompagne d'une variation de volume de 2,8%.

Cette variation de volume quasi-instantanée à une température relativement basse, où le matériau a perdu toutes ses qualités plastiques génère généralement des fissures dont les formes et les tailles ont une influence sur les propriétés mécaniques ultérieure du matériau.

Nous considérons, dans un premier temps, le kaolin de Djebbel-Debbagh que nous appellerons kaolin DD , dans sa forme la plus pure contenant principalement la kaolinite

$Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ et l'halloysite $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 4H_2O$ (figure 1) et dont la composition chimique est donnée par le Tableau 3

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total impuretés
Kaolin DD	55	44.5 - 45	< 1

Tableau 3 : Composition chimique du kaolin DD (% en poids).

Ensuite nous considéreront les kaolins de Djebbel- Debbagh de qualité inférieure, c'est-à-dire plus riche en impuretés d'oxydes métalliques que nous appellerons kaolins 3 et kaolins 4 avec les compositions chimiques respectives données par le tableau 4.

Matériau	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Total impuretés	dont Fe ₂ O ₃ +MnO ₂
Kaolin 3	53 - 54	42 - 44	3 - 4	2 - 3
Kaolin 4	52 - 53	41 - 42	4 - 6	3 - 5

Tableau 4 : Composition chimique des kaolins 3 et 4 (% en poids).

II.2. Kaolin DD

II.2.1. Kaolin calciné DD

Le kaolin calciné est préparé en deux étapes : le kaolin cru subit une pré-cuisson à la température de 600 °C avec une vitesse de montée en température de 100 °C/heure, suivi d'un refroidissement de 12 h. Ce matériau deshydroxylé, est mélangé avec une faible quantité de kaolin cru (13% en poids) et le mélange est humidifié avec 5% d'eau puis pressé à 300 bars.

II.2.2. Traitement thermique

Les éprouvettes subissent alors des calcinations à 1050 °C, 1150 °C, 1350 °C et 1450° C avec une vitesse de montée en température de 5°C/mn, sans maintien. Lorsque l'éprouvette

atteint la température maximale de cuisson, elle est refroidie immédiatement à l'air. Nous obtenons les échantillons de kaolin calciné DD.

Après refroidissement, des éprouvettes cylindriques de 40mm de longueur et 8mm de diamètre sont découpées, pour une étude dilatométrique, à l'aide d'un dilatomètre différentiel de sensibilité absolue : $10^{-7} C^{-1}$.

Les différents segments de chauffe du maintien et de refroidissement sont portés dans la figure 5.

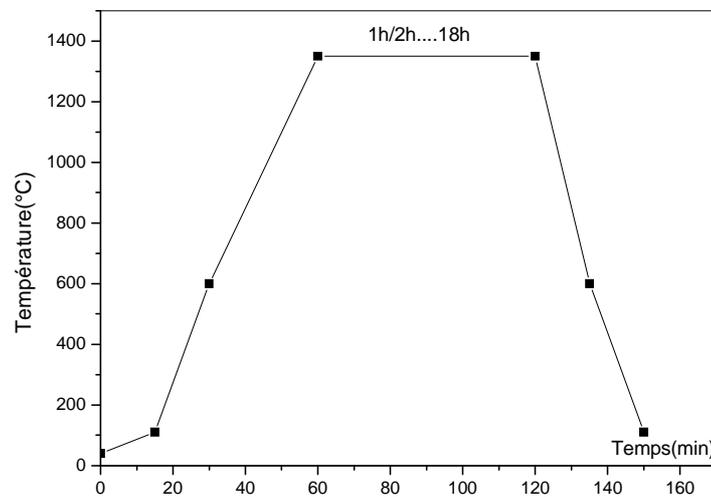


Figure 5 : Le cycle thermique du frittage.

II.2.3. Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est utilisé principalement pour analyser la topographie de la surface d'un matériau étudié par rapport au microscope optique, le MEB est caractérisé surtout par sa résolution élevée et sa profondeur de champ importante.

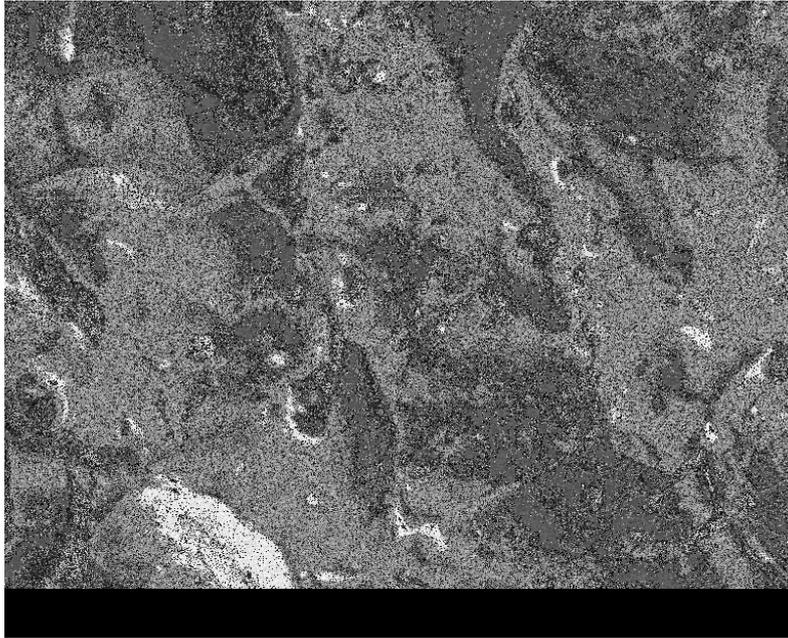


Figure 6: Frittage à 1250 C°/1h du kaolin KT2 cuit.

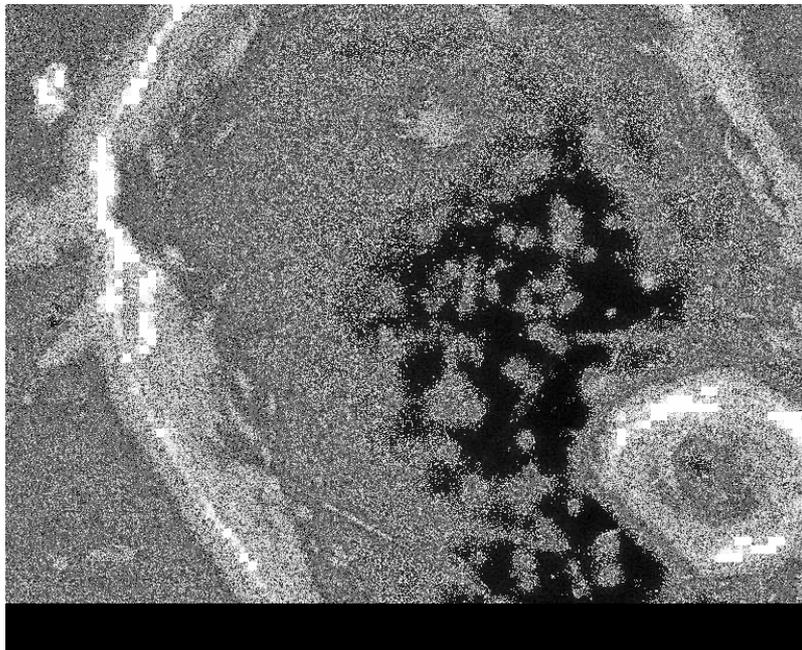


Figure 7 : Aiguille de mullite après frittage à 1350 °C/6h du kaolin KT2 .

Les micrographies d'échantillons de kaolin de Tamazert traité par un frittage rapide à 1250, 1450 °C (1 heure) et 1350 °C (6h et 18h) nous permettent de voir la forme et la

surface des grains, la surface de rupture, qui est très lisse, des pores. Après un traitement jusqu'à 1250°C (figure 6), nous remarquons des pores fins de forme irrégulière et très allongée de taille de l'ordre de 5 µm. La figure 6 montre l'existence de gros pores de taille de l'ordre de 40 µm de forme circulaire relativement régulière qui pourraient être l'empreinte de grains arrachés.

Après un traitement jusqu'à 1450 °C, nous remarquons une répartition homogène des pores dont nous distinguons deux types qui sont de même densité :

- les gros pores qui ont une forme régulière circulaire de diamètre de l'ordre de 50 µm.

- les petits pores de forme irrégulière de taille relativement variable de l'ordre de 5 µm, on voit la coalescence d'un trèfle de petits pores et un groupe de quatre pores.

A l'intérieur des pores qui est de forme très irrégulière (figure 7) nous remarquons les aiguilles de mullite sous forme d'un enchevêtrement filiforme dont la longueur est de l'ordre de 5 à 10 µm et dont l'épaisseur est inférieure à 1 µm.

Les résultats d'observation d'un échantillon fritté à 1350 °C pour des maintiens de 6 h, montrent des grosses aiguilles (mullite primaire) de longueurs variant de 5 à 10 µm, une épaisseur de 1 à 1.5 µm à partir desquelles partent de nouvelles aiguilles beaucoup plus fines avec un enchevêtrement dans tous les sens et dont la longueur est inférieure à 0.5 µm (mullite secondaire).

CHAPITRE III
METHODE DE STOKES

I. RAPPEL DE CRISTALLOGRAPHIE

I.1. Profil de raie de diffraction

I.1.1. Origine des profils de raies de diffraction des rayons x par les poudres

En général, la diffraction des rayons X est tacitement imaginée comme impliquant une source ponctuelle émettant des rayons monochromatiques de longueur d'onde λ , un échantillon de dimensions physiques négligeables, sans déformation c'est à dire présentant un ordre tridimensionnel dans les cristallites (domaines monocristallins pouvant diffractés les rayons X d'une manière cohérente) et enfin un détecteur ponctuel.

La distance d_{hkl} des plans diffractant est reliée a la longueur d'onde λ et à l'angle de diffraction 2θ par la loi de Bragg [37] :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

n : étant l'ordre de la réflexion

Pour un cristal d'assez grandes dimensions, la théorie aboutit à l'apparition dans l'espace réciproque d'une distribution de l'intensité constituée par des pics étroits ayant une forme d'une fonction δ de Dirac [38] localisés aux nœuds du réseau. Cependant, les conditions idéales ne sont jamais réunies dans la pratique : En effet, le faisceau des rayons X n'est pas monochromatique (dispersion spectrale), l'ordre tridimensionnel n'est jamais réalisé, le réseau cristallin inclut en son sein des défauts (défauts d'empilement, déformations du réseau telles que dislocations, distorsions réticulaires ...). Les dimensions finies des cristallites entraînent un élargissement de la distribution de l'intensité qui doit avoir, comme nous l'avons dit, une forme de pic de Dirac caractéristique d'un cristal infini. Les propriétés géométriques du diffractomètre introduisent des aberrations qui modifient la forme et la position du pic [39], il se produit une "érosion" (élargissement) des distributions des intensités.

Ces modifications du profil avec la dispersion spectrale sont représentées par une fonction $g(x)$ appelée fonction instrumentale. Donc, d'après la théorie, le profil de raie de diffraction donné par un diffractomètre parfait et une longueur d'onde incidente de diffraction monochromatique est déterminé par deux facteurs principaux :

- les distorsions intrinsèques du réseau (défauts d'empilements, contraintes internes, ...)
- la dimension des cristallites qui donne l'effet de taille.

Ce dernier profil est appelé profil de raie de l'échantillon ou "profil de raie vrai", il ne dépend que des propriétés intrinsèques du cristal. La forme de raie est donc en rapport direct avec l'état microstructural des domaines cohérents de diffraction, la détermination des paramètres caractérisant le profil de raie avec une grande précision est requise lors de toute analyse de raies.

I.1.2. Expression du profil de raie en fonction du profil de raie vrai et du profil instrumental

L'effet de modification du profil vrai $f(x)$ par les appareils de mesure peut être analysé en utilisant le théorème de superposition. En se basant sur ce dernier, le profil de diffraction $h(x)$ observé expérimentalement est une convolution du profil pur $f(x)$ et de la fonction instrumentale de l'appareil $g(x)$ tel que [40] :

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y)g(x-y)dy$$

Cette fonction $g(x)$ remplace la somme totale des effets instrumentaux. La variable x mesure la déviation angulaire de chaque point de sa position angulaire 2θ et la variable auxiliaire y ont les dimensions de 2θ . Cette fonction présente une importance fondamentale en diffractométrie des poudres car sa connaissance avec une grande précision est indispensable lors d'une analyse sérieuse de profils de raie.

Une étude systématique des aberrations du diffractomètre a été faite Alexander [41,42] et Wilson [43]. L'effet de chaque facteur instrumental est exprimé par une équation de convolution de la forme:

$$f_i = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{i-1}(x)g_i(x-y)dy,$$

f_{i-1} est le profil avant l'action du $i^{\text{ème}}$ facteur instrumental f_i ; g_i est le profil de raie après l'action de g_i ; sur f_{i-1} .On se basant donc sur leurs actions successives, on aura pour les fonctions $g_1, g_2, g_3, g_4, \dots, g_n$ la génération des profils effectifs $f_1, f_2, f_3, f_4, \dots, f_n$ ($f_n = h$)

tels que :

$$f_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) g_1(x-y) dy;$$

$$f_2 = \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(y) g_2(x-y) dy;$$

$$f_3 = \int_{-\infty}^{+\infty} f_2(y) g_3(x-y) dy;$$

$$f_n = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{n-1}(y) g_n(x-y) dy.$$

La détermination du profil de raie au moyen de la synthèse faite à partir de la superposition des effets instrumentaux pour des cristallites suffisamment larges est impossible vue les difficultés qui se présentent lors de la détermination des fonctions poids $g_i(x)$ [39].

Le profil des aberrations correspondants à la largeur finie de la fente de réception, à la pénétration et à l'inclinaison de l'échantillon sur l'axe et à la largeur finie de l'échantillon ont une forme mathématique accessible et raisonnablement simple. Le profil d'aberration correspondant à la divergence axiale n'a pas été complètement réalisé du fait de la complexité du calcul.

Les effets physiques comme le facteur de Lorentz, le facteur de polarisation et la dispersion ont une faible action aux angles moyens, mais s'ajoutent aux difficultés de calculs des profils de raie dans la région des grands angles.

Tous ces facteurs doivent être combinés les uns avec les autres, avec le profil de la raie d'émission naturelle et avec les réponses du détecteur, pour obtenir le profil de raie final. L'usage d'un filtre ou d'un cristal monochromateur modifie aussi le profil de raie d'émission.

En dépit de ces difficultés qui viennent d'être mentionnées, la détermination des profils de raies peut néanmoins être effectuée dans le cas des domaines n'incluant les

grands angles en tenant compte des aberrations les plus importantes. Par contre cette détermination est impossible dans le cas d'une gamme d'angles suffisamment grands. Pourtant une détermination précise serait un préliminaire nécessaire à la l'utilisation objective des pics. La fonction instrumentale $g(x)$ ne pouvant être évaluée au moyen de calcul, elle est donc simplement déterminée expérimentalement ; elle est propre à chaque appareillage.

On obtient la fonction instrumentale par l'enregistrement d'un échantillon s'approchant le plus possible du composé étudié par ces caractéristiques physiques et ne comportant pas de défauts. Le mieux et d'utiliser le même composé qu'on aura recuit à haute température pour éliminer les défauts et l'effet de taille.

I.1.3. Paramètres définissant le profil de raie de diffraction

Comme il a été déjà vu, l'intensité reçue s'étend dans une gamme angulaire au voisinage des angles donnés par la loi de Bragg. Le résultat net des aberrations déjà citées se traduit par un déplacement de la position des raies et par un élargissement du profil. Il est évident, par conséquent, que le problème de la diffractométrie des poudres revient à la bonne détermination de la position et de la largeur des raies qui sont caractérisées par les paramètres suivants :

I.1.3.1. Paramètres de position

Les deux paramètres de position les plus utilisés sont l'angle 2θ pour lequel l'intensité du profil est maximal (I_{\max}) et le centre de gravité (le centroïde) qui a pour expression :

$$\langle 2\theta \rangle = \frac{\int 2\theta I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

$I(2\theta)$: étant la distribution d'intensité de la raie.

I.1.3.2. Paramètres de dispersion

Pour caractériser l'élargissement, on dispose de plusieurs grandeurs :

- La largeur à mi-hauteur 2ω introduite par Scherrer [44] et correspond à l'intervalle angulaire pour lequel l'intensité est supérieure ou égale à la moitié de l'intensité maximale.

$$2\omega = \Delta(2\theta) = 2\theta'' - 2\theta'$$

$2\theta''$ et $2\theta'$ étant les deux angles pour lesquels l'intensité vaut la moitié de I_{\max} .

- La variance W introduite par Tournarie [45] et Wilson [46]

$$W = \frac{\int (2\theta - \langle 2\theta \rangle)^2 I(2\theta) d(2\theta)}{\int I(2\theta) d(2\theta)}$$

où $\langle 2\theta \rangle$ est le centroïde

- La largeur intégrale β introduite par Laue [47] égale au rapport de l'intensité intégrale de la distribution $I(2\theta)$ à la valeur de l'intensité I_{\max} :

$$\beta = \frac{\int I(2\theta) d(2\theta)}{I_{\max}}$$

- D'autres paramètres, d'origine mathématique, sont également utilisés dans la caractérisation des profils, ce sont les coefficients de Fourier. En effet, Warren et Averbach [48,49] ainsi que Bertaut [50] représentent le profil corrigé de l'élargissement instrumental par une série de Fourier :

$$I(s) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \{A_n \cos 2\pi n t (s - s_0) + B_n \sin 2\pi n t (s - s_0)\}$$

$$\text{où } s = \sin \theta / \lambda \quad \text{et} \quad s_0 = \sin \theta_0 / \lambda$$

$2\theta_0$: étant la position angulaire du maximum de l'intensité.

Dans l'expression précédente la grandeur $n t$ est souvent notée L et représente la longueur normale aux plans diffractant correspondants, n étant le nombre harmonique des coefficients de Fourier ; t est donné par la relation suivante :

$$t = \lambda / 2(\sin \theta_2 - \sin \theta_1)$$

où θ_1 et θ_2 , sont les angles externes de l'intervalle angulaire définissant le profil. Dans le cas où le profil vrai est symétrique, les coefficients B_n sont nuls. La largeur intégrale de Fourier est inversement proportionnelle à la somme des coefficients réels de Fourier A_n et elle est donnée en fonction de 2θ par :

$$\beta_F = \frac{\Delta(2\theta)}{\sum_n A_n}$$

où $\Delta(2\theta)$ est l'intervalle angulaire définissant le profil.

I.2. Correction de Lorentz-polarisation des profils de raie

I.2.1. Facteur de polarisation

Les rayons X polarisés à vecteur électrique axial sont plus intensément diffractés que ceux à vecteur électrique équatorial ce qui a pour résultat l'apparition d'un facteur trigonométrique dans les expressions de l'intensité diffractée par un faisceau non polarisé. Si on utilise un monochromateur pour enlever les raies β et réduire le fond continu, le faisceau incident est partiellement polarisé et le facteur de polarisation prend une forme plus compliquée. Le facteur de polarisation pour un faisceau incident non polarisé est donné par [43,51]:

$$P = 1/2 (1 + \cos^2 2\theta)$$

Ainsi, pour chaque réflexion d'angle 2θ , l'intensité mesurée est P fois l'intensité réelle (abstraction faite des autres corrections). La correction de polarisation consiste à diviser l'intensité mesurée par P .

I.2.2. Facteur de Lorentz

L'intensité d'une réflexion des rayons X est proportionnelle au temps pendant lequel les cristallites sont en position de réflexion ; autrement dit, il est inversement proportionnelle à la vitesse angulaire avec laquelle ils passent par la position de réflexion. Ce facteur dépend de diverses façons de l'angle de Bragg, selon les conditions de l'expérience, et au sens strict, le facteur de Lorentz est un coefficient trigonométrique qui apparaît dans les expressions de l'intensité donnant les valeurs relatives du temps pendant lequel le nœud du réseau réciproque traverse la sphère d'Ewald aux différentes réflexions. Dans le cas d'un diffractomètre sans monochromateur, le facteur de Lorentz, noté L , est donné dans le cas des poudres par [51]:

$$L = 1/\sin^2 \theta \cos \theta$$

I - 2 - 3 - Expression du facteur Lorentz-polarisation

Les deux effets précédents sont exprimés par terme unique appelé facteur de Lorentz polarisation, noté LP .

Dans le cas où on utilise un monochromateur, ce facteur est donné par l'équation suivante [52]

$$LP = \frac{1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\alpha}{\sin^2 \theta \cos \theta}$$

La variation de ce facteur peut être négligée surtout lorsque les profils sont peu larges [41] et dans des angles moyens car il comprend des fonctions de θ qui varient lentement dans la zone des angles moyens.

II. METHODES DE DECONVOLUTION

II.1. Introduction

Pour un échantillon polycristallin ou une poudre présentant des cristallites suffisamment larges et libres de toute contrainte interne, la théorie prédit que les raies de diffraction de cet échantillon sont extrêmement fines. Cependant, cette finesse des profils de raie n'est actuellement jamais observée à cause des effets combinés des facteurs instrumentaux et physiques.

Une analyse appropriée des profils de vrais $f(x)$ nous permet de tirer des informations non seulement sur les dimensions des cristallites et leurs répartitions parallèlement à diverses directions cristallographiques mais aussi sur la nature et l'étendue des imperfections cristallines du réseau [41]. Donc, toute interprétation physique d'une réflexion (en termes de défauts ou de la taille des cristallites) implique la restitution du profil vrai de raie de diffraction $f(x)$ de l'échantillon. L'opération qui permet cette restitution est appelée déconvolution. La recherche du profil de raie vrai par déconvolution s'effectue après correction des profils de raies $h(x)$ et $g(x)$ par le facteur de Lorentz-Polarisation et après déduction du fond continu. Cette étape de déconvolution est une étape préparatoire indispensable à toute analyse sérieuse des profils de raies de diffraction des poudres ou des échantillons polycristallins. Cette opération présente certaines limitations mathématiques imposées principalement par :

- La présence des erreurs expérimentales appelées " bruit " sur les courbes $h(x)$ et $g(x)$ dues à la statistique de comptage.
- La nécessité pratique d'évaluer l'intégrale de l'équation :

$$h(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(y) g(x - y) dy \quad (2),$$

à partir d'un certain nombre bien déterminé de points.

En ce qui concerne la déconvolution, plusieurs auteurs ont proposé ou amélioré une méthode pour obtenir le profil vrai $f(x)$. Les deux méthodes les plus utilisées en diffractions des rayons X sont celle de Stokes [53] qui repose sur les transformées de Fourier de toutes les fonctions $f(x)$, $g(x)$ et $h(x)$ et la méthode itérative qui repose sur des convolutions successives de $g(x)$ et $h(x)$. Cette méthode a été décrite par Berger et Vancittert pour les corrections spectroscopiques, et appliquée par Ergun [54] en diffraction X. Les deux méthodes avaient autrefois un intérêt minimal à cause du calcul fastidieux qu'elles nécessitent; mais actuellement, grâce à l'utilisation et la puissance des ordinateurs, on a remédié à cet inconvénient.

Louër, Weigel et Louboutin [55] proposent une méthode directe de détermination de solution $f(x)$, sans passer par les coefficients de Fourier $g(x)$ et $h(x)$, appelée méthode L.W.L fondée sur la stabilisation de l'opérateur de déconvolution. D'autres nouvelles méthodes ont été proposées par Kidron et Deangelis [56] qui repose sur une technique originale de la résolution des systèmes d'équations par la méthode des moindres carrés et conduisent directement aux coefficients de Fourier de $g(x)$ et $h(x)$ à partir des données expérimentales. Le Bail [52] met au point une méthode qui repose sur le même principe et qui réalise en même temps l'opération de déconvolution et l'évaluation des coefficients de Fourier du profil vrai et qui est une extension de la méthode exposée par Kidron et Deangelis.

Nous présenterons les principes des méthodes L.W.L. et d'Ergun dans le paragraphe suivant. La méthode de Stokes, quant à elle fera l'objet d'un paragraphe à part du fait qu'elle constitue la méthode que nous avons utilisée dans l'étude de nos échantillons.

II.2. La méthode LWL

Cette méthode a été proposée par Louer, Weigel et Louboutin [57] cette méthode est fondée sur une approche matricielle, de la résolution de l'équation

$$h(x) = f(x) * g(x).$$

La matrice employée est une matrice de grandes dimensions et introduit en conséquence un problème de stabilité matricielle. Ce problème de stabilité peut en fait se rencontrer dans la majorité des méthodes de déconvolution. En ce qui concerne la manière de résoudre ce dernier problème, la méthode LWL utilise un coefficient dit de stabilisation.

II.3. Méthode d'Ergun

Cette méthode a été employée pour la première fois par Burger et Vancittert [58]. La seule condition initiale et que la fonction $g(x)$ ait un support borné et qu'elle soit normalisée :

$$\int_{-a}^{+a} g(x)dx = 1.$$

Cette méthode est fondée sur des convolutions successives, à partir produit de convolution.

$$h = f * g,$$

Ergun [54] définit un incrément u_n de la fonction de la façon suivante

$$u_n = h - f * g. :$$

On choisit h comme valeur initiale de f , l'itération se termine par :

$$f_{n+1} = f_n + u_n$$

L'itération se poursuit jusqu'à ce qu'un critère de convergence soit satisfait par exemple lorsque les itérations ne produisent aucun changement de f ou bien lorsque la différence entre $h(x)$ et $f(x)*g(x)$ atteint les mêmes valeurs en grandeurs que la précision statistique de g et h . aussi la minimisation de la somme des carrés de u_n .

On peut conclure que les fonctions sont compatibles si la convergence est vraiment achevée après un nombre de cycle raisonnable généralement deux à quatre, pour ce type de profil de raies de diffraction X. dans le cas contraire, si les cycles additionnels continuent à produire un changement dans f , les deux fonctions h et f sont incompatibles. L'étude mathématique de la convergence de ce procédé itératif n'a pas été faite par Ergun.

Dans le cadre d'une évaluation pratique de l'équation (2), le calcul des produits de convolution peut se faire par la méthode des trapèzes ou de Simpson, un problème spécial a lieu dans les convolutions successives.

En effet à chaque étape de convolution, par exemple si le domaine de définition de h s'étend de x_1 à x_n , le domaine de définition f devient $x_1 + a$ et $x_n - a$. Le domaine de définition de f_n est diminué de la valeur a de chaque coté du profil en comparaison avec celui de f_{n-1} . Pour éviter cette réduction des domaines à chaque convolution, Ergun suppose que $f(x) = h(x)$ dans les intervalles x_1 à $x_1 + a$ et $x_n - a$ à x_n .

Pour que la solution $f(x)$ soit correcte, il est nécessaire que u_n converge uniformément vers zéro. A cause d'un manque d'analyse mathématique de ce facteur, Ergun teste numériquement la convergence.

En utilisant la convolution de plusieurs fonctions connus, il démontre que la convergence est toujours obtenue pourvu que la fonction soit différentiable partout. Puisque ceci est une caractéristique des profils de raies de diffraction X doit converger.

L'application rigoureuse de cette méthode est délicate, car elle nécessite la connaissance de profil $h(x)$ très loin de son point maximum, en raison de la réduction de l'intervalle de définition de $f(x)$ à chaque itération.

II.4. Méthode de Warren-Averbach

Warren et Averbach ont proposé une méthode générale pour traiter le problème d'une poudre pour laquelle l'élargissement est simultanément dû à La taille des particules et à la présence des déformations

III. METHODE DE STOKES

III.1. Principe de la méthode

Si les fonctions $f(x)$ et $h(x)$ sont définies sur l'intervalle angulaire $[-a/2, a/2]$. les deux fonctions sont nulles en dehors de cet intervalle, a étant le domaine angulaire sur lequel s'étend la fonction $h(x)$ la plus large. L'équation (2) devient :

$$h(x) = \int_{-a/2}^{+a/2} f(y) g(x-y) dy \quad (3)$$

Les trois fonctions intervenant dans (2) peuvent s'écrire sous forme de série de Fourier, en utilisant la forme complexe :

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} F(n) \exp(-2\pi i n \frac{x}{a});$$

$$g(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} G(n) \exp(-2\pi i n \frac{x}{a});$$

$$h(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} H(n) \exp(-2\pi i n \frac{x}{a}).$$

Dans ces conditions les coefficients $F(n)$, $G(n)$ et $H(n)$ s'écrivent:

$$F(x) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} f(x) \exp(2\pi i n \frac{x}{a}) dx;$$

$$G(x) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} g(x) \exp(2\pi i n \frac{x}{a}) dx;$$

$$H(x) = \frac{1}{a} \int_{-a/2}^{+a/2} h(x) \exp(2\pi i n \frac{x}{a}) dx.$$

En reportant les expressions $f(x)$ et $g(x)$ dans (2) on a :

$$F(n) = \frac{H(n)}{aG(n)}.$$

En partant de ces fonctions expérimentales $h(x)$ et $g(x)$, on obtient les coefficients $F(n)$ à partir desquels $f(x)$ est synthétisée. Les coefficients $F(n)$ ne sont pas toujours réels et peuvent comporter une partie imaginaire. Ainsi, on a:

$$F(n) = Fr(n) + i Fi(n)$$

$$G(n) = Gr(n) + i Gi(n)$$

$$H(n) = Hr(n) + i Hi(n)$$

Les coefficients $Fr(n)$ et $Fi(n)$ sont donnés par :

$$Fr(n) = \frac{1}{a} \frac{Hr(n)Gr(n) + Hi(n)Gi(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)}$$

$$Fi(n) = \frac{1}{a} \frac{Hi(n)Gr(n) - Hr(n)Gi(n)}{G_r^2(n) + G_i^2(n)}$$

avec :

$$G(n) = Gr(n) + Gi(n) = \frac{1}{a} \left(\int_{-a/2}^{+a/2} g(x) \cos(2\pi n \frac{x}{a}) dx + i \int_{-a/2}^{+a/2} g(x) \sin(2\pi n \frac{x}{a}) dx \right).$$

Il en est de même pour $H(n)$ ($g(x)$ est remplacée par $h(x)$). Le calcul de $Fr(n)$ et $Fi(n)$ se fait donc à partir des coefficients de Fourier $Gr(n)$, $Gi(n)$, $Hr(n)$ et $Hi(n)$ qui peuvent être évalués d'après les données expérimentales. La synthèse du profil vrai peut être réalisée à l'aide de l'équation :

$$f(x) = \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \left\{ Fr(n) \cos(2\pi n \frac{x}{a}) + Fi(n) \sin(2\pi n \frac{x}{a}) \right\}.$$

III.2. Mise en œuvre de la méthode de Stokes

Pour réaliser l'opération de déconvolution des profils de raies sans aucune hypothèse de forme sur les profils, nous sommes partis d'une version existante [59] que nous avons développée afin de l'adapter à nos besoins en particulier pour y apporter des modifications pour minimiser l'effet de troncature et les aberrations qui peuvent résulter lorsque les profils vrai et expérimental sont de largeur comparable.

Le programme est écrit en langage Fortran pour Windows. L'expression du langage est de niveau standard, ce qui permet une adaptation simple à d'autres plateformes. Pour l'évaluation numérique de l'intégrale, la quadrature a été réalisée à l'aide de la formule de Simpson.

Pour vérifier et trouver les meilleures conditions de l'utilisation du programme, nous avons été amenés à étudier des profils théoriques dont les fonctions sont connues. En particulier, ces profils doivent posséder des formes lorentziennes ou gaussiennes et les fonds continus doivent être rapidement atteints afin d'alléger les calculs ; les fonctions doivent aussi être déconvoluables analytiquement afin de pouvoir effectuer les comparaisons qui s'imposent. En tenant de ces contraintes, les fonctions normalisées suivantes ont été retenues :

$$f(x) = \exp(-x^2)$$

$$g(x) = \exp(-2x^2)$$

$$h(x) = \exp(-2/3x^2)(\pi/3)^{1/2}$$

Une première chose dont il faut s'assurer est que le profil $f(x)$ théorique, synthétisé par les coefficients de Fourier calculés à partir de $f(x)$ théorique et celui synthétisé par les coefficients évalués par la méthode de Stokes doivent coïncider. Ceci permet de vérifier la bonne approche par la méthode de Stokes.

Il est bien connu que lorsque le nombre d'harmoniques augmente, le profil de raie f présente des oscillations de faibles amplitudes sur les queues des courbes, mais aussi des aberrations notables. D'un autre côté, une valeur trop faible pour le nombre d'harmoniques introduit des pics fantômes, pics pouvant parfois être de grandes amplitudes. Cette dernière aberration est causée par l'effet de troncature.

Le choix du nombre d'harmoniques est donc décisif quant à la validité des résultats trouvés par la méthode de Stokes. La réalisation de plusieurs tests nous ont permis de pondérer ce nombre. La nouvelle version du programme intègre une évaluation automatique du nombre d'harmoniques, ce qui a réduit d'une manière notable le risque d'erreur sur le profil vrai.

Pour les applications numériques, les profils de raies $h(x)$, $g(x)$ et $f(x)$ ont été normalisés à 1. La figure(1) donne l'allure de $h(x)$, $f(x)$ et $g(x)$.

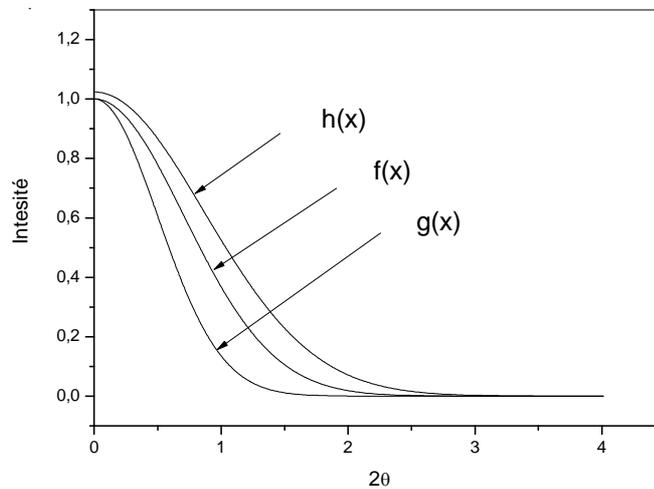


figure 1 : Les fonctions théoriques ayant servi aux tests.

CHAPITRE IV
ANALYSE MICROSTRUCTURALE
DES KAOLINS DD ET KT2

I. RAPPEL SUR LES METHODES D'ANALYSE MICROSTRUCTURALE

Le profil de raie intrinsèque de diffraction est causé essentiellement par la taille et par les contraintes internes de l'échantillon. Nous allons donner succinctement les méthodes utilisées pour l'évaluation de ces deux phénomènes.

I.1. Evaluation de l'effet de taille

Scherrer [60] a montré que la taille des cristallites dans l'échantillon varie en sens inverse de la largeur de raie de diffraction. La relation entre ces deux grandeurs est donnée par :

$$\beta = \lambda / \varepsilon_{\beta} \cos \theta$$

pour les largeurs exprimées en 2θ et,

$$\beta^* = 1 / \varepsilon_{\beta}$$

pour les largeurs exprimées en unités réciproques ; θ est l'angle de Bragg, λ la longueur d'onde et β la largeur intégrale caractérisant l'élargissement ; β^* est la largeur intégrale exprimée en coordonnées réciproques.

Lorsque l'effet de contrainte coexiste avec l'effet de taille dans l'échantillon, on utilise souvent la méthode de Warren & Averbach.

I.2. Evaluation de l'effet de contraintes

La microcontrainte \tilde{a} est définie en considérant les deux valeurs extrêmes de d à savoir, $d+\Delta d$ et $d-\Delta d$. Dans ce cas, la relation entre \tilde{a} et d est : $\tilde{a} = \eta/2d$ avec $\eta = 4\Delta d$.

Une deuxième relation, tirée de l'équation de Bragg, définit la contrainte ξ s'exerçant perpendiculairement aux plans (hkl) par la relation :

$$\xi = \beta / 2d .$$

ξ a le sens d'une pression qui s'exerce dans une direction perpendiculaire aux plans (hkl) dont la distance interréticulaire a varié de $\pm \xi d$.

Plusieurs méthodes ont été proposées pour mesurer les tailles et les distorsions d'un cristal, notamment par Kluy et Alexander [61], Warren et Averbach et récemment par Satish et C.R.

Houska [62]. Les techniques les plus anciennes sont fondées sur l'analyse des profils individuels et requièrent la détermination préalable de la largeur de chacune des raies du diagramme expérimental. Parmi ces techniques, citons quelques méthodes.

I.3. Méthode de Williamson et Hall

Cette méthode s'applique à des types de profils voightiens ou pseudo-voightiens. Elle utilise ce qui est communément appelé graphe de Williamson & Hall [63]. Ce graphe, devant être une droite, donne des indications précieuses sur la présence ou l'absence des microcontraintes dans l'échantillon. La pente de la droite témoigne de la présence de ces dernières (voir figure 1).

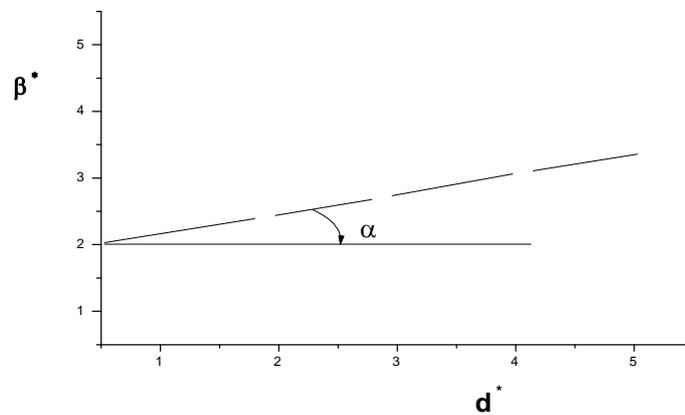


Figure 1 : forme du Diagramme de Williamson & Hall

Si les profils sont purement gaussiens ou purement voightiens, cette méthode fournit un moyen très simple et rapide pour évaluer les effets de contrainte et de taille. Pour les autres profils pseudo-voightiens, des approximations sont nécessaires pour la séparation de ces deux effets [64, 65,66]

II. MICROSTRUCTURE DU KAOLIN DD

II.1. Obtention des données de diffraction

Nous avons fait l'étude de trois échantillons de kaolin DD. Les spectres de diffraction de RX ont été obtenus sur un diffractomètre de poudre classique. Il faut signaler que les données ont été relevées point

par point sur des diffractogrammes obtenus sur papier déroulant.

Les conditions opératoires ont été les suivantes :

- Le diffractomètre est à goniomètre vertical, l'anticathode est en cuivre muni, dans tous les cas d'un filtre en nickel.
- Les fentes de divergence (1°), de réception (0,2mm) et de diffusion (1°).
- La haute tension compteur est de 1660 V, le lower level de 20% et le window (25%) ; le gain est de 32 et l'échelle de 1000 c/s.
- Les angles de diffraction des différents plans réticulaires de chaque phase ainsi que les distances interréticulaires d_{hkl} (Å) sont reportés dans le tableau 1.

Il est évident que la précision n'est nullement celle qu'offre un diffractomètre de poudre automatique tel celui existant au niveau du département de physique. Malheureusement, ce dernier est souvent en panne et ne permet guère de mener un travail continu et cohérent.

Les spectres de diffraction sont donnés par les figures 2,3 et 4.

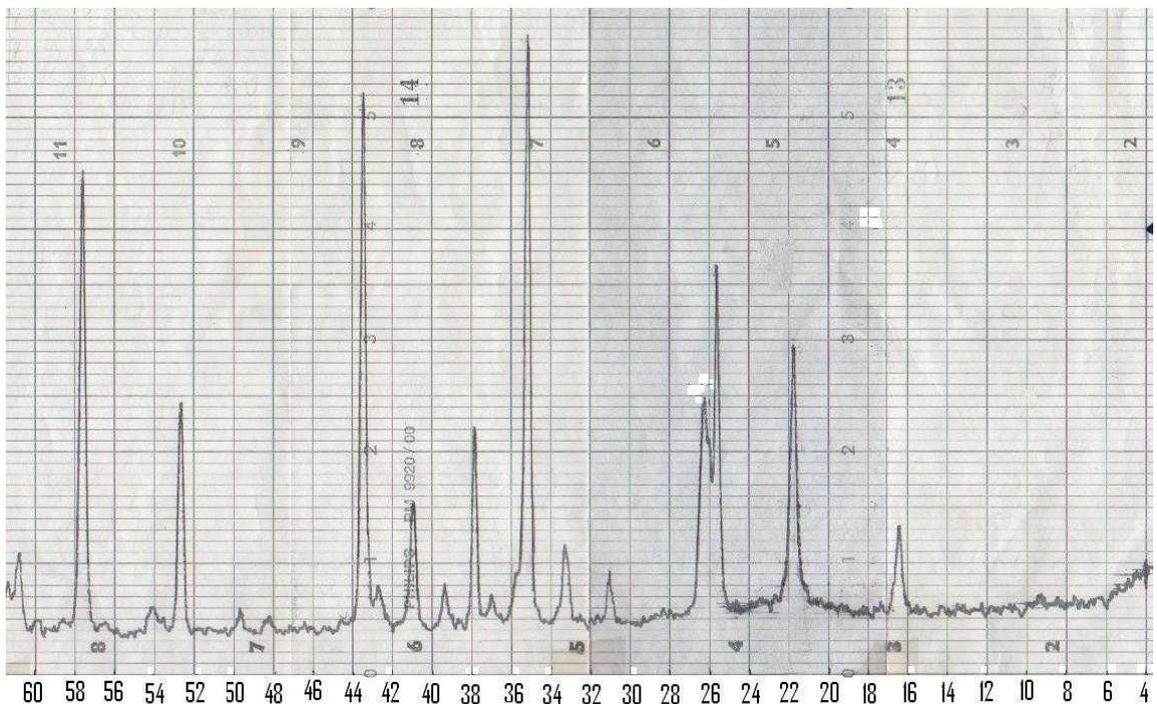


Figure 2 : Spectre de diffraction RX du kaolin DD (1100 °C) (2θ en abscisse).

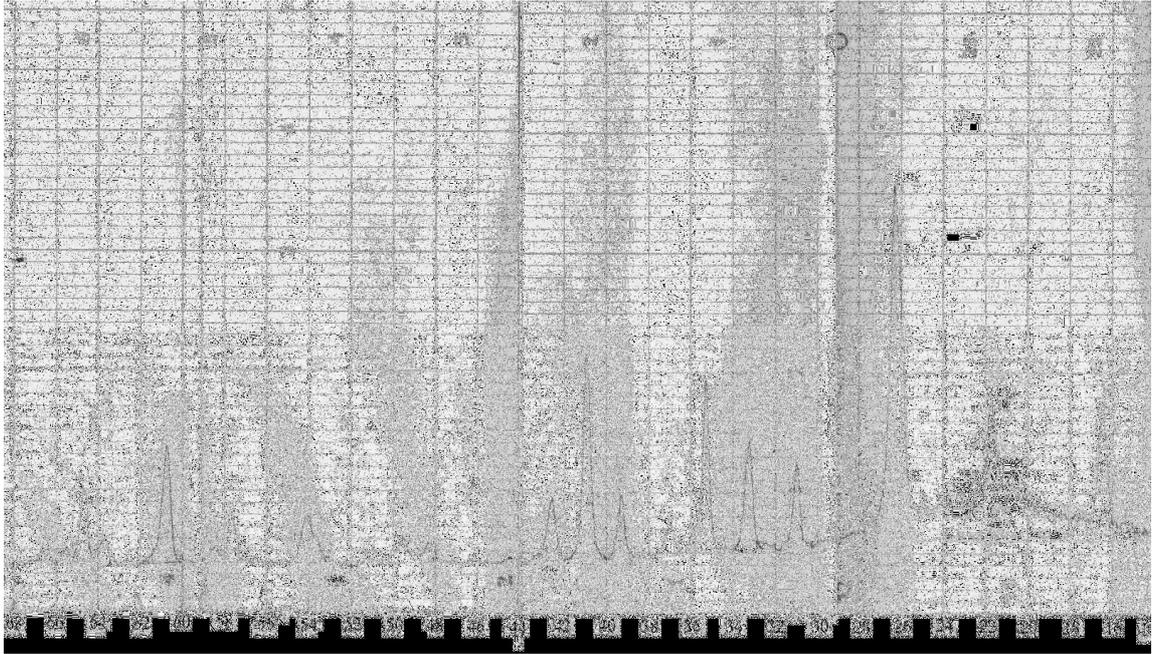


Figure 3 : Spectre de diffraction RX du kaolin DD (1200 °C) (2θ en abscisse).

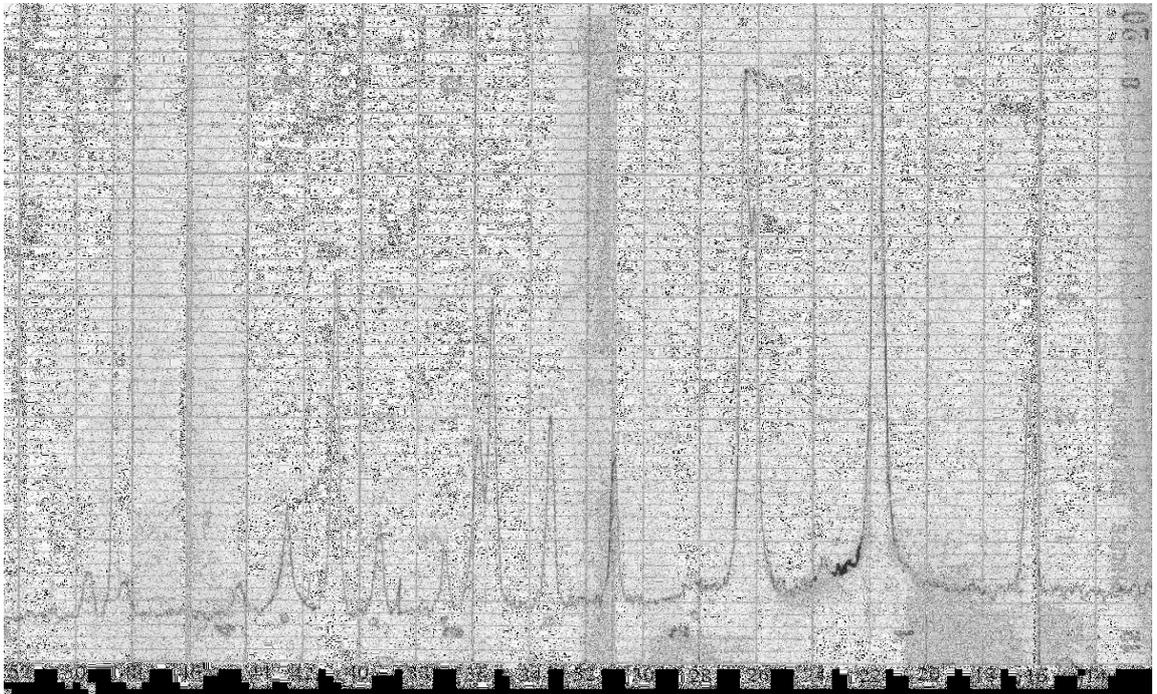


Figure 4 : Spectre de diffraction RX du kaolin DD (1450 °C) (2θ en abscisse).

L' échantillon standard utilisé est un cristal de quartz dont le spectre de diffraction est donné sur la figure 5.

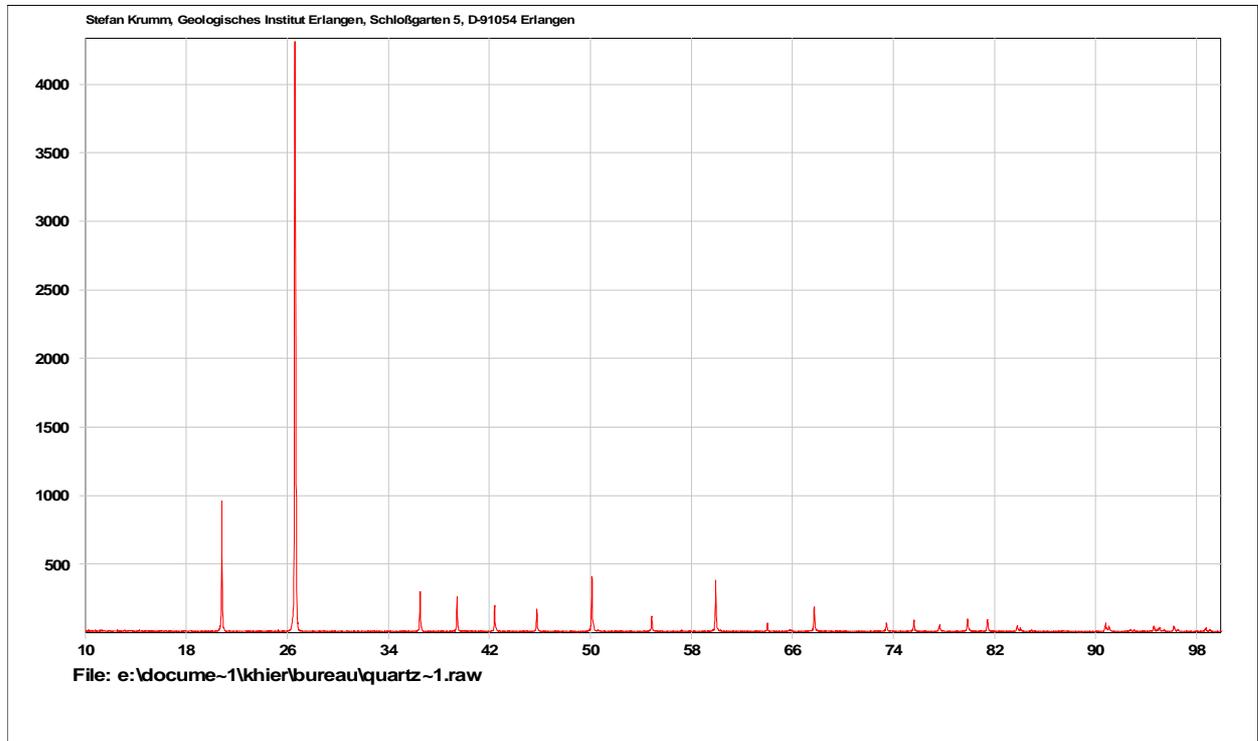


Figure 5 : diagramme de diffraction du quartz

II.2. Traitement des données de diffraction

II.2.1. Calcul du profil vrai des pics de diffraction

Les données étant issues d'une relevée point par point, elles ne correspondent pas au schéma utilisé par la méthode de Stokes laquelle travaille sur des pas constants. Pour cette raison, nous avons écrit un programme qui réalise cette adaptation des données.

Les largeurs intégrales des échantillons et du standard ont été extraites par les deux logiciels *WinFit* (S. Krumm, version 97) et *WinPlotr* (Rodriguez-Carvajal & Roisnel, version 2006).

Les paramètres de profils obtenus pour les différents kaolins DD sont consignés dans les tableaux 1 (1a, 1b et 1c).

Pic	$2\theta_M$	a	b	2ω ($^{\circ}2\theta$)	β ($^{\circ}2\theta$)	ϕ
110	16,38	14,6	17,86	0,36	0,46	0,78
120	25,62	23,5	27,74	0,34	0,39	0,87
210	26,22	23,94	28,50	0,54	0,61	0,88
001	31	29,78	32,28	0,32	0,42	0,76
220	33,28	32	34,76	0,42	0,48	0,87
111	35,18	33	35,70	0,46	0,50	0,92
230	40,98	39,50	42,50	0,36	0,40	0,90
320	43,4	41,50	45,40	0,38	0,388	0,98
240	52,6	51,28	54	0,38	0,41	0,92
041	57,58	56	59,50	0,42	0,44	0,95

Tableau 1a : paramètres des profils des pics de diffraction des rayons X (1100 °C)

Pic	$2\theta_M$	a	b	2ω ($^{\circ}2\theta$)	β ($^{\circ}2\theta$)	ϕ
110	16.38	15	17.76	0.48	0.55	0.87
210	26.22	24.50	27.94	0.68	0.70	0.97
001	30.98	30	31.96	0.38	0.39	0.96
220	33.22	32	34.44	0.44	0.48	0.91
111	35.28	33.82	36.74	0.46	0.49	0.94
201	39.32	38.16	40.48	0.36	0.44	0.80
230	40.86	39.50	42.22	0.38	0.45	0.84
311	49.50	48.02	50.98	0.50	0.67	0.74
420	54	53	55	0.50	0.58	0.86
041	57.54	55.60	58.48	0.44	0.47	0.93
331	60.72	59	62.44	0.52	0.59	0.88
002	64.60	63.50	65.70	0.40	0.43	0.91

Tableau 1b : paramètres des profils des pics de diffraction des rayons X (1200 °C)

Pic	$2\theta_M$	a	b	2ω ($^\circ 2\theta$)	β ($^\circ 2\theta$)	ϕ
110	16.42	14.50	18.50	0.38	0.44	0.86
120	26.12	23.14	29.10	0.62	0.72	0.86
210	26.48	23.28	29.68	0.26	0.37	0.70
001	31	29.70	32.30	0.22	0.31	0.71
111	35.30	33.70	36.90	0.34	0.36	0.93
230	40.80	39.50	42.10	0.28	0.34	0.82
400	48.37	46.85	49.89	0.44	0.58	0.76
311	49.64	48.60	50.68	0.46	0.52	0.88

Tableau 1c : paramètres des profils des pics de diffraction des rayons X (1450 °C)

En vue d'une adaptation du standard, une méthode de moindres carrés a été établie au laboratoire. Elle permet d'approcher les largeurs des pics de diffraction selon la formule de Caglioti (Caglioti, 1958).

En outre, à partir de l'hypothèse d'une forme pseudo-voigtienne des pics du quartz, nous avons automatisé l'obtention du standard correspondant à chaque pic de l'échantillon étudié. Ce qui rend beaucoup plus aisé l'utilisation du standard dans les analyses des différents échantillons. Il est donc intéressant d'utiliser cette deuxième méthode pour l'analyse microstructurale.

Les résultats de l'application de la méthode de Stokes ont été évalués à chaque fois par la comparaison des profils calculés et des profils expérimentaux.

Les figures 6a, 6b et 6c montrent, chacune, le profil vrai et le profil expérimental pour un pic choisi sur le spectre de chaque kaolins DD étudié. Les figures 7a, 7b et 7c montrent les deux profils (vrai et expérimental) pour un deuxième pic.

Comme on peut le voir sur ces figures, les profils calculé et expérimental sont suffisamment bien superposés.

A partir des résultats obtenus, nous allons, dans une prochaine étape, aborder le calcul des paramètres micro-structuraux.

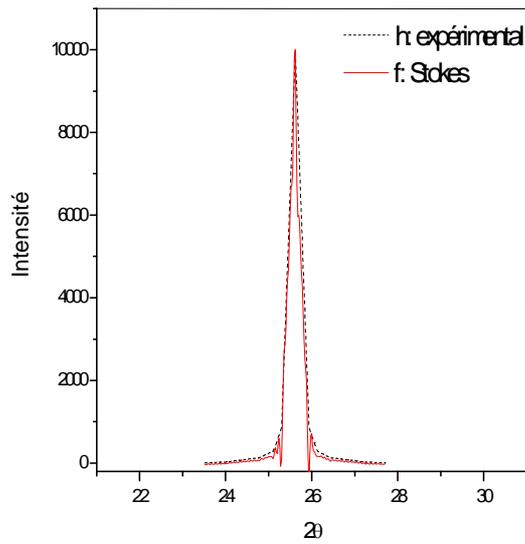


Figure 6a : Profil vrai du pic 100 du kaolin DD (1100 °C).

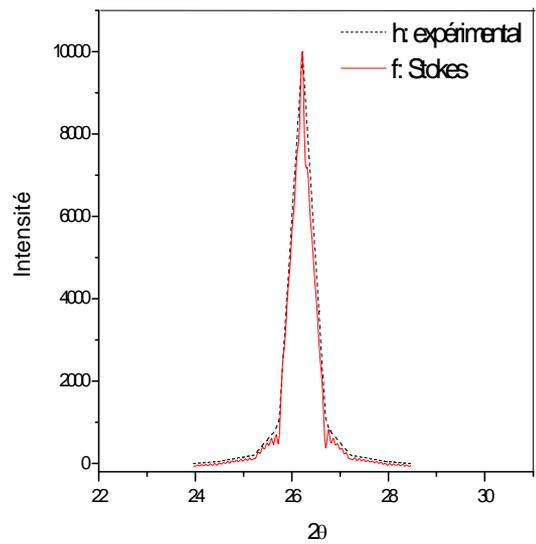


Figure 7a : Profil vrai du pic 110 du kaolin DD (1100 °C).

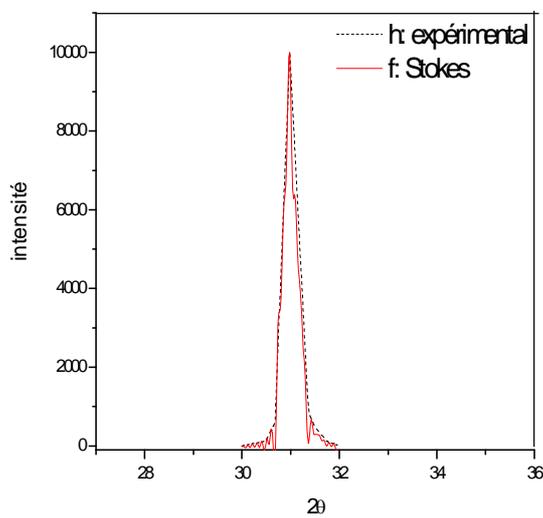


Figure 6b : Profil vrai du pic 001 du kaolin DD (1200 °C).

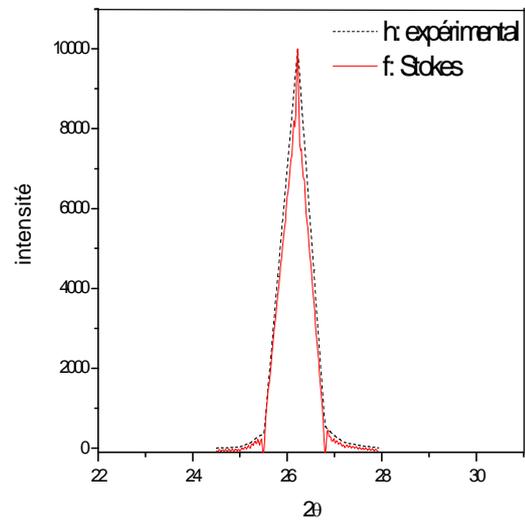


Figure 7b : Profil vrai du pic 210 du kaolin DD (1200 °C).

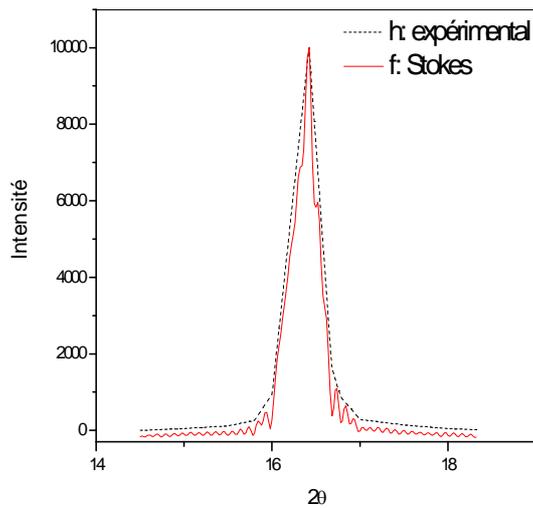


Figure 6c : Profil vrai du pic 110 du kaolin DD (1450 °C).

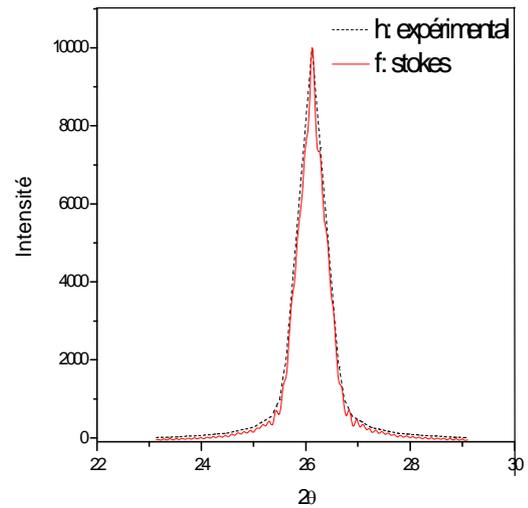


Figure 7c : Profil vrai du pic 120 du kaolin DD (1450 °C).

II.2.2. Diagrammes de Williamson-Hall

Le diagramme de Williamson-Hall de chacun des Kaolins DD est donné sur les figures 8 (fig. 8a, fig 8b et fig. 8c). On remarque que la courbe est une droite de pente quasiment nulle. La valeur négative de cette pente est vraisemblablement due à la précision des données (obtention des données de diffraction et *fitting*). Nous déduisons que l'échantillon est dépourvu de microcontraintes.

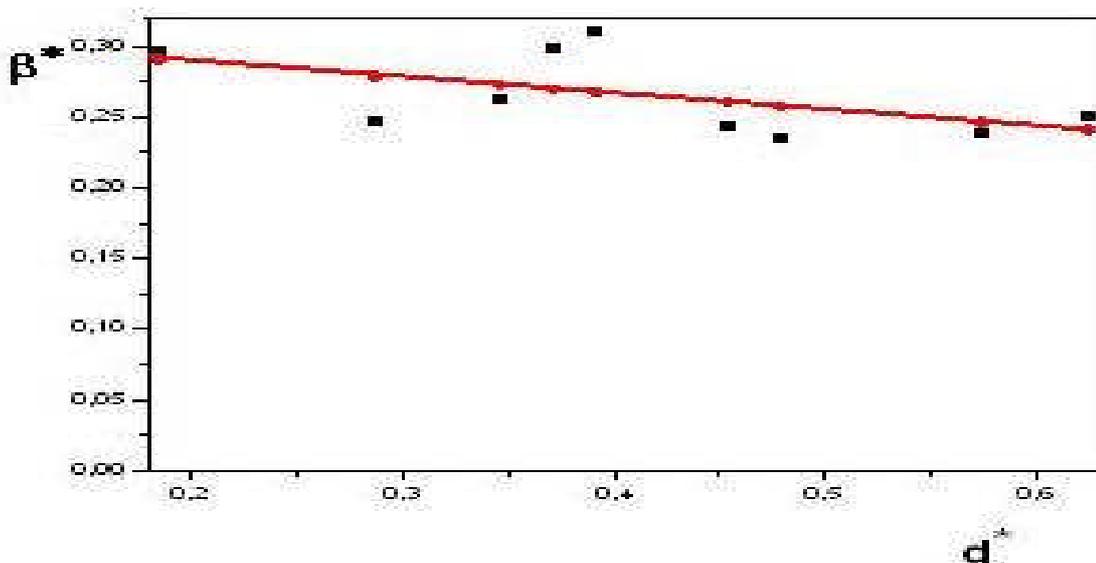


Figure 8a : Diagramme de Williamson-Hall du kaolin DD (1100 °C).

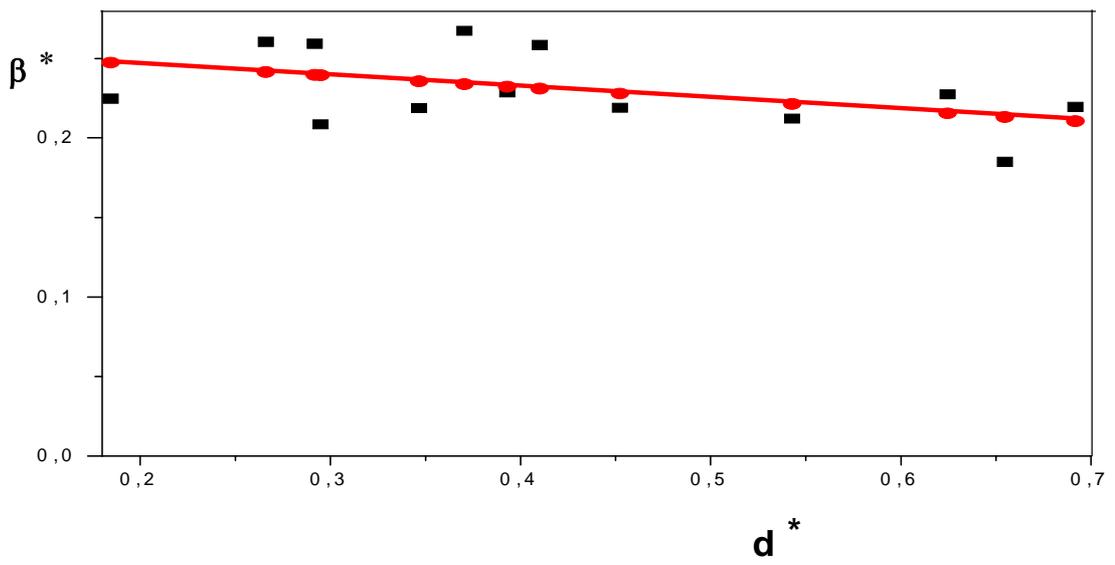


Figure 8b : Diagramme de Williamsson-Hall du kaolin DD (1200 °C).

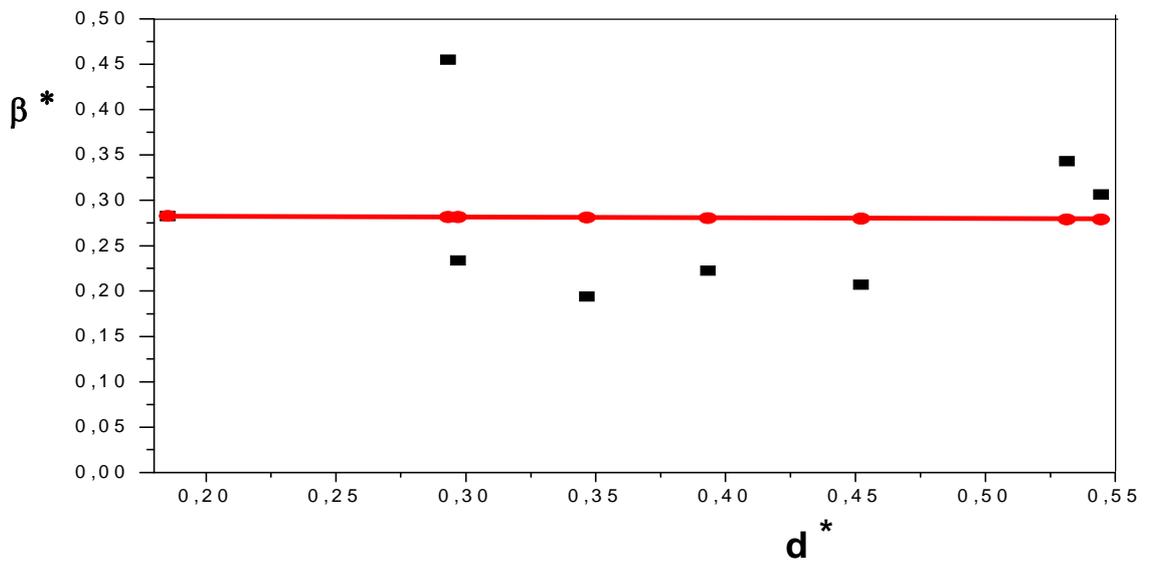


Figure 8c : Diagramme de Williamsson-Hall du kaolin DD (1450 °C).

II.2.3. Evaluation de la taille des cristallites des Kaolins DD

La taille des cristallites a été déterminée à partir des coefficients de Fourier du profil vrai des pics de diffraction. Les tableaux 2a, 2b et 2c donnent les coefficients de Fourier (réels et imaginaires) de quelques pics pour chaque Kaolin DD.

On remarque que les valeurs des coefficients imaginaires sont très faibles pour tous les kaolins, comparés aux valeurs des coefficients réels. Ceci signifie que les pics présentent une bonne symétrie, chose qui peut être aisément observée sur les figures représentant les profils des deux pics donnés en exemple pour les différents kaolins DD (figure 6 et 7).

Pic (120)		Pic (210)	
A_n	B_n	A_n	B_n
.10000000E+01	0.	.10000000E+01	0.
.96094949E+00	-.17849966E-01	.92305457E+00	-.15337777E-01
.84132638E+00	-.33338555E-01	.72074668E+00	-.26123917E-01
.74434734E+00	-.44953771E-01	.55259981E+00	-.30860642E-01
.63066235E+00	-.52829580E-01	.39334712E+00	-.30559581E-01
.51534454E+00	-.56239946E-01	.26503591E+00	-.26597929E-01
.40603766E+00	-.55491317E-01	.16239596E+00	-.20309164E-01
.30500209E+00	-.50179701E-01	.80908212E-01	-.12082247E-01
.21317501E+00	-.41975801E-01	.24833050E-01	-.44124463E-02
.13924924E+00	-.30726269E-01	.42753077E-02	-.88632214E-03
.82082873E-01	-.20468172E-01	.94453373E-02	-.21636462E-02
.44560782E-01	-.12554024E-01	.27832272E-01	-.72474448E-02
.21904866E-01	-.69538328E-02	.41651850E-01	-.11947753E-01
.11703204E-01	-.41410299E-02	.47649767E-01	-.14920432E-01
.12010664E-01	-.42365832E-02	.46397162E-01	-.15740734E-01
.21084832E-01	-.79082396E-02	.39003828E-01	-.13881822E-01
.36213745E-01	-.14289257E-01	.26208724E-01	-.99241399E-02
.53804643E-01	-.22463547E-01	.12941013E-01	-.51146664E-02
.67115679E-01	-.29334310E-01	.43186683E-02	-.17522714E-02
.74935725E-01	-.33266574E-01	.46870585E-02	-.20312548E-02
.74212652E-01	-.33624888E-01	.10033378E-01	-.44041675E-02

Tableau 2a : coefficients de Fourier réels A_n et imaginaires B_n du Kaolin DD (1100 °C)

Pic (210)		Pic (001)	
A_n	B_n	A_n	B_n
.10000000E+01	0.	.10000000E+01	0.
.10147443E+01	.27765461E-02	.89462934E+00	-.61123191E-01
.10133706E+01	.50357127E-02	.93997041E+00	-.69643577E-01
.10115734E+01	.65382854E-02	.96504120E+00	-.60836014E-01
.10097405E+01	.73370588E-02	.97793922E+00	-.51186645E-01
.10080927E+01	.76197681E-02	.98503634E+00	-.43397857E-01
.10067062E+01	.75770399E-02	.98925859E+00	-.37380490E-01
.10055770E+01	.73513230E-02	.99194373E+00	-.32705280E-01
.10046698E+01	.70347289E-02	.99374611E+00	-.29010415E-01
.10039429E+01	.66821254E-02	.99500982E+00	-.26035546E-01
.10033588E+01	.63243662E-02	.99592783E+00	-.23598496E-01
.10028863E+01	.59778366E-02	.99661447E+00	-.21571094E-01
.10025010E+01	.56505336E-02	.99714071E+00	-.19861751E-01
.10021843E+01	.53457214E-02	.99755238E+00	-.18403813E-01
.10019216E+01	.50640688E-02	.99788006E+00	-.17147893E-01
.10017019E+01	.48048782E-02	.99814480E+00	-.16056773E-01
.10015167E+01	.45667843E-02	.99836143E+00	-.15101982E-01
.10013594E+01	.43481461E-02	.99854063E+00	-.14261446E-01
.10012249E+01	.41472616E-02	.99869025E+00	-.13517853E-01
.10011090E+01	.39624820E-02	.99881616E+00	-.12857501E-01
.10010086E+01	.37922674E-02	.99892279E+00	-.12269463E-01
.10009211E+01	.36352100E-02		
.10008445E+01	.34900393E-02		
.10007771E+01	.33556174E-02		
.10007175E+01	.32309307E-02		
.10006645E+01	.31150779E-02		
.10006173E+01	.30072593E-02		
.10005751E+01	.29067649E-02		
.10005372E+01	.28129651E-02		
.10005031E+01	.27253005E-02		
.10004722E+01	.26432744E-02		
.10004444E+01	.25664449E-02		
.10004191E+01	.24944189E-02		
.10003960E+01	.24268464E-02		
.10003751E+01	.23634159E-02		
.10003560E+01	.23038497E-02		
.10003385E+01	.22479007E-02		
.10003225E+01	.21953494E-02		
.10003079E+01	.21460008E-02		
.10002944E+01	.20996824E-02		
.10002822E+01	.20562419E-02		
.10002709E+01	.20155462E-02		
.10002606E+01	.19774793E-02		
.10002511E+01	.19419415E-02		
.10002425E+01	.19088485E-02		
.10002346E+01	.18781308E-02		
.10002275E+01	.18497328E-02		
.10002210E+01	.18236127E-02		
.10002152E+01	.17997428E-02		
.10002100E+01	.17781089E-02		
.10002054E+01	.17587110E-02		

Tableau 2b : coefficients de Fourier réels A_n et imaginaires B_n du Kaolin DD (1200 °C)

Pic (110)		Pic (120)	
A_n	B_n	A_n	B_n
.10000000E+01	0.	.10000000E+01	0.
.10621810E+01	-.65282542E-01	.93962211E+00	-.13552409E-01
.88613526E+00	-.13136083E+00	.76102424E+00	-.23588310E-01
.72211473E+00	-.16854689E+00	.60614759E+00	-.29122723E-01
.54261381E+00	-.16958554E+00	.45846380E+00	-.29987503E-01
.39396843E+00	-.14059898E+00	.32797500E+00	-.27560163E-01
.27146943E+00	-.10286009E+00	.21579932E+00	-.22297136E-01
.18784588E+00	-.58189917E-01	.13186576E+00	-.16401797E-01
.13085690E+00	-.17125518E-01	.72959472E-01	-.10472630E-01
.10052251E+00	.15287238E-01	.38867411E-01	-.65920669E-02
.78570223E-01	.37150034E-01	.21912608E-01	-.40166788E-02
.66872301E-01	.40478417E-01	.18699579E-01	-.41449635E-02
.56558742E-01	.29900067E-01	.23538507E-01	-.55193315E-02
.51421145E-01	.11284199E-01	.29234301E-01	-.76517265E-02
.44416941E-01	-.10220651E-01	.31181944E-01	-.88138859E-02
.36489496E-01	-.26751207E-01	.31667228E-01	-.99043116E-02
.25557457E-01	-.34880983E-01	.31013721E-01	-.10334970E-01
.19523485E-01	-.30561054E-01	.29676547E-01	-.10636393E-01
.17168112E-01	-.22374747E-01	.26836190E-01	-.10267209E-01
.25113079E-01	-.13858164E-01	.22885739E-01	-.92499966E-02
.36057419E-01	-.11553405E-01	.18109891E-01	-.75519731E-02
.48386653E-01	-.14094014E-01	.13577076E-01	-.60479280E-02
.54571390E-01	-.17683724E-01	.10681510E-01	-.48606153E-02
.54371249E-01	-.20686356E-01	.10328536E-01	-.49281211E-02
.47202278E-01	-.20140619E-01	.11060556E-01	-.53500344E-02
.38281109E-01	-.12720158E-01	.11507015E-01	-.59650161E-02
.29196739E-01	-.46825736E-02	.12138418E-01	-.62827361E-02
.24668340E-01	.12294838E-02	.13046069E-01	-.70344947E-02
.22276869E-01	.44654069E-02	.13689525E-01	-.74092794E-02
.24613840E-01	.33760167E-02	.14008698E-01	-.78415749E-02
.24963968E-01	.52552703E-03	.14170521E-01	-.79863326E-02
.28018445E-01	-.87735039E-02	.14541058E-01	-.85254269E-02
.30312773E-01	-.19749669E-01	.14925555E-01	-.84364140E-02
.33792640E-01	-.30056666E-01	.14852768E-01	-.87137054E-02
.35472729E-01	-.37860250E-01	.13639945E-01	-.77395103E-02
.42561206E-01	-.31592308E-01	.10703683E-01	-.61804301E-02
.39859580E-01	-.16495596E-01	.64514611E-02	-.35283334E-02
.43195854E-01	-.45220467E-03	.33927843E-02	-.19695079E-02
.43159302E-01	.14385686E-01	.38634316E-02	-.19754453E-02
.45393135E-01	.19414703E-01	.78347076E-02	-.40221315E-02
.41638774E-01	.20242554E-01	.14277898E-01	-.64718875E-02
		.21021516E-01	-.87799260E-02
		.25561419E-01	-.98556863E-02
		.25496985E-01	-.91796926E-02
		.21626338E-01	-.64407816E-02
		.14104550E-01	-.38437515E-02
		.61295734E-02	-.10966152E-02
		.84462718E-04	-.16780236E-03
		-.96498555E-03	.26008116E-03
		.33004999E-02	-.49956870E-03
		.10057304E-01	-.73165925E-03

Tableau 2c : coefficients de Fourier réels A_n et imaginaires B_n du Kaolin DD (1450 °C)

Comme l'échantillon ne comporte pas de microcontraintes, nous appliquons donc la méthode de Warren et Averbach à un cas sans distorsion.

Les figures 9a et 9b représentent la variation des coefficients de Fourier en fonction de L (nombre harmonique) pour deux pics du kaolin obtenu à 1100 °C (pics 100 et 110) ; les figures 10a et 10b montrent cette variation pour deux pics (pics 001 et 210) du kaolin obtenu à 1200 °C ; enfin, les figures 11a et 11b donnent la variation de ces coefficients pour deux pics (pics 110 et 120) du kaolin obtenu à 1450 °C.

La pente à l'origine obtenue par extrapolation fournit une valeur moyenne pour la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan diffractant. Donc :

$$\left. \frac{d A_n}{d L} \right|_{L \rightarrow 0} = \varepsilon_F.$$

où $L = nt$ avec $t = \lambda/2 (\sin \theta_2 - \sin \theta_1)$,

θ_1 et θ_2 sont les valeurs des angles limites qui définissent le profil.

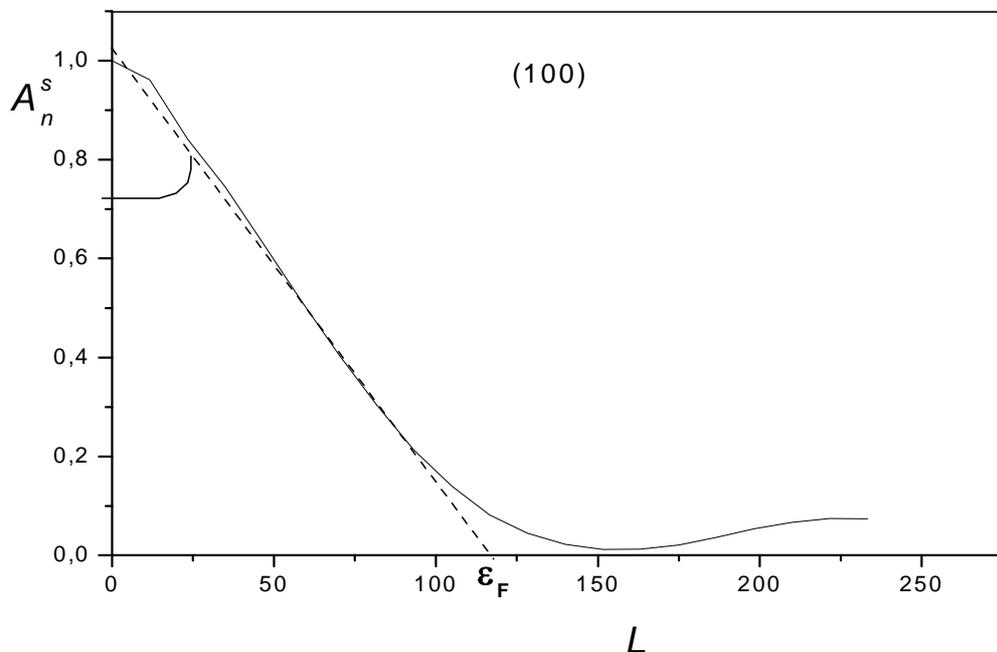


Figure 9a : Variation des coefficients de Fourier du pic 100 en fonction de L (DD 1100 °C).

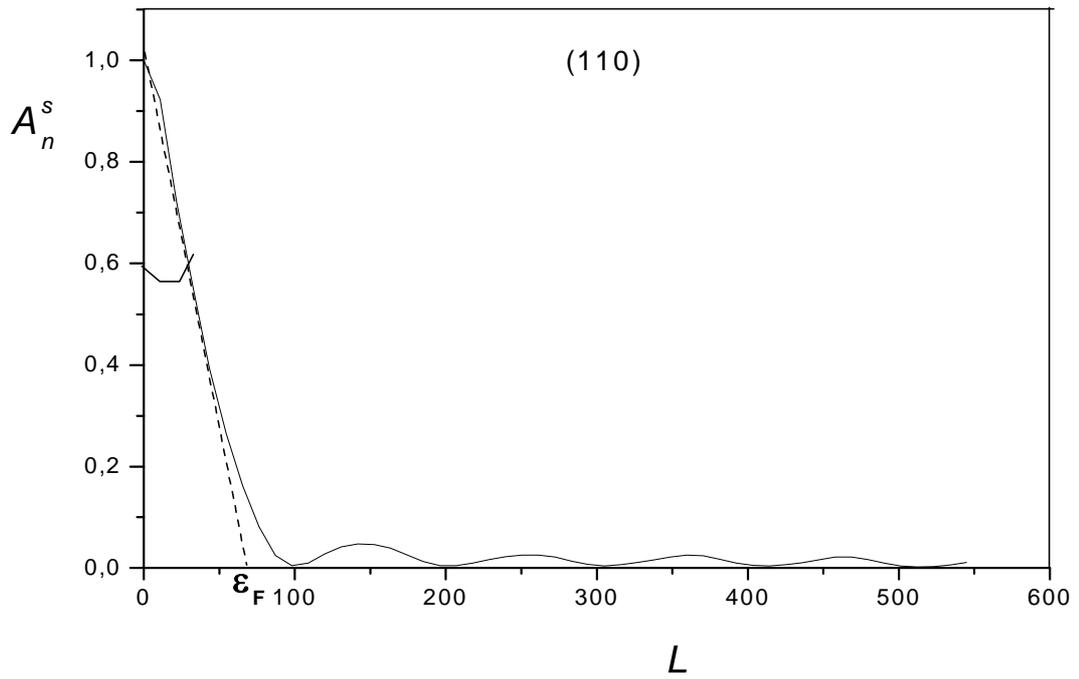


Figure 9b : Variation des coefficients de Fourier du pic 110 en fonction de L (DD 1100 °C).

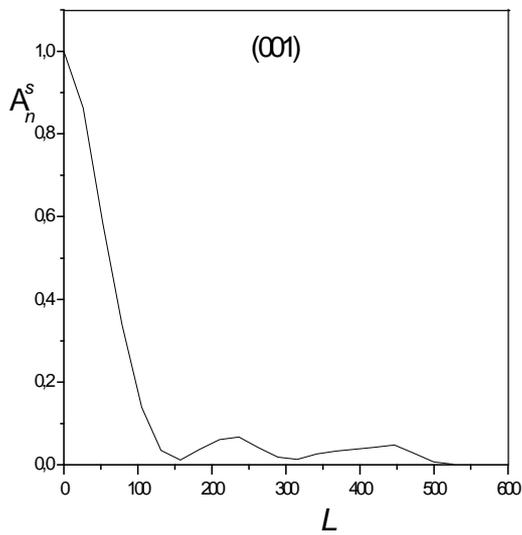


Figure 10 a : variation des coefficients de Fourier du pic 001 (DD 1200 °C).

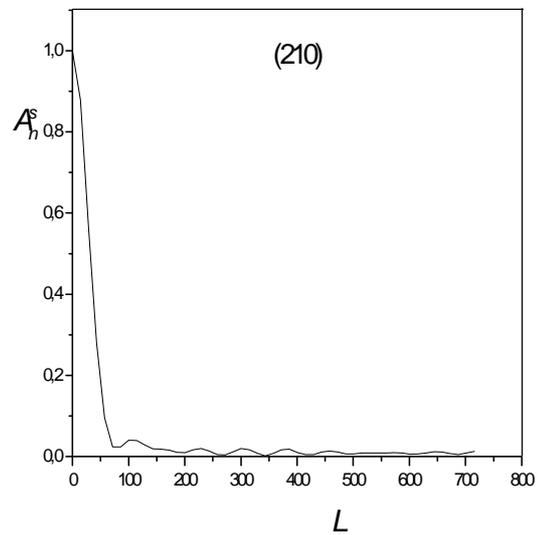


Figure 10 b : variation des coefficients de Fourier du pic 210 (DD 1200 °C).

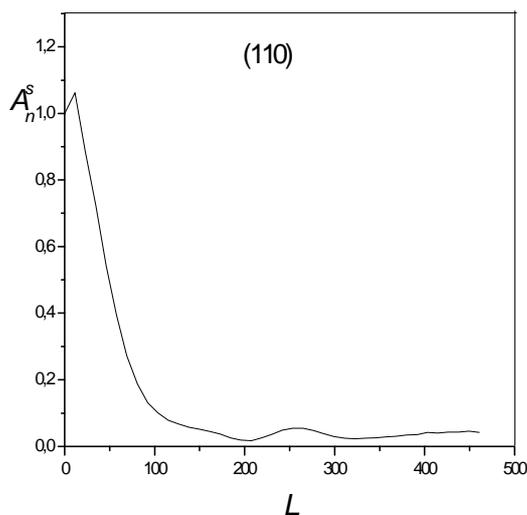


Figure 11 a : variation des coefficients de Fourier du pic 110 (DD 1450 °C).

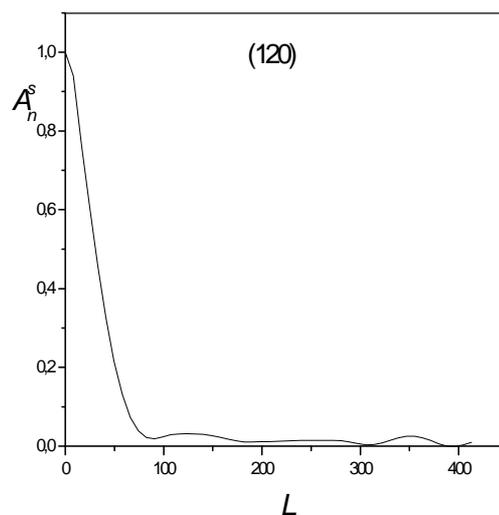


Figure 11 b : variation des coefficients de Fourier du pic 120 (DD 1450 °C).

Les valeurs obtenues pour la taille des cristallites des différents kaolins DD étudiés sont reportées dans les tableaux 3a, 3b et 3c.

Comme on peut le remarquer, les cristallites sont de dimensions quasi nanométriques. Ce résultat est conforme avec des observations sur d'autres kaolins DD.

Les valeurs trouvées peuvent être quelque peu confirmées par le diagramme de Williamson-Hall. En effet, au plus fort de la droite, la taille moyenne peut être évaluée par :

$$\varepsilon = 1/\beta^*$$

β^* étant la largeur intégrale en coordonnées réciproques.

Pour le kaolin à 1100 °C, la valeur moyenne trouvée à partir du diagramme Williamson-Hall est d'environ 190 Å (à comparer avec 115 Å trouvée par la méthode de Warren & Averbach), pour le kaolin à 1200 °C, le diagramme de Williamson-Hall donne 190 Å (à comparer avec 110 Å trouvée par la méthode de Warren et Averbach). Enfin, les deux méthodes des deux évaluations précédentes donnent respectivement 204 Å et 120 Å pour le kaolin obtenu à 1450 °C.

Les Pics	λ (Å)
(110)	70
(120)	115
(210)	97
(001)	61
(220)	115
(111)	118
(230)	117
(320)	125
(240)	133
(041)	189

Tableau 3a : la taille des cristallites du kaolin DD obtenu à 1100 °C.

Les Pics	λ (Å)
(110)	80
(210)	70
(001)	110
(220)	90
(111)	90
(201)	100
(230)	110
(311)	80
(420)	130
(041)	130
(331)	120
(002)	210

Tableau 3b : la taille des cristallites du kaolin DD obtenu à 1200 °C.

Les Pics	λ (Å)
(110)	80
(120)	130
(210)	80
(001)	150
(111)	140
(230)	140
(400)	110
(311)	125

Tableau 3c : la taille des cristallites du kaolin DD obtenu à 1450 °C.

II.2.4. Distribution des tailles dans la phase principale du Kaolin DD

Une étude de la distribution des tailles à l'intérieur de la phase principale du kaolin DD a été réalisée. Cette distribution a été calculée à l'aide d'une approche parabolique.

Nous donnons seulement les valeurs de la taille dominante pour chaque pic. Ces valeurs sont reportées dans les tableaux 4 (4a, 4b et 4c respectivement pour le kaolin à 1100 °C, le kaolin à 1200 °C et le kaolin à 1450 °C).

Les pics	Taille dominante (Å)
(110)	85.
(210)	124
(001)	71
(220)	64
(111)	61
(230)	52
(320)	76
(240)	36
(041)	49

Tableau 4a : taille dominante de la Mullite dans le Kaolin DD (1100 °C).

Les pics	Taille dominante (Å)
(110)	150.
(210)	71
(001)	131
(220)	64
(111)	111
(201)	98
(230)	193
(311)	91
(420)	150
(041)	112
(331)	157
(002)	234

Tableau 4b : taille dominante de la Mullite dans le Kaolin DD (1200 °C).

Les pics	Taille dominante (Å)
(110)	80
(120)	66
(210)	31
(001)	79
(111)	135
(230)	109
(400)	87
(331)	131

Tableau 4c : taille dominante de la Mullite dans le Kaolin DD (1450 °C).

III. ANALYSE MICROSTRUCTURALE DU KAOLIN KT2

III.1. Obtention des données de diffraction

Nous avons commencé l'étude du kaolin KT2 par diffraction des rayons X sur poudre. Tout comme pour les kaolins DD, les spectres de diffraction de RX ont été obtenus sur un diffractomètre de poudre classique. De la même manière, les données de diffraction ont été relevées point par point sur des diffractogrammes obtenus sur papier déroulant. Les spectres sont donnés sur la figure 11.

Le même standard (cristal de quartz) a été utilisé pour l'analyse de données de diffraction.

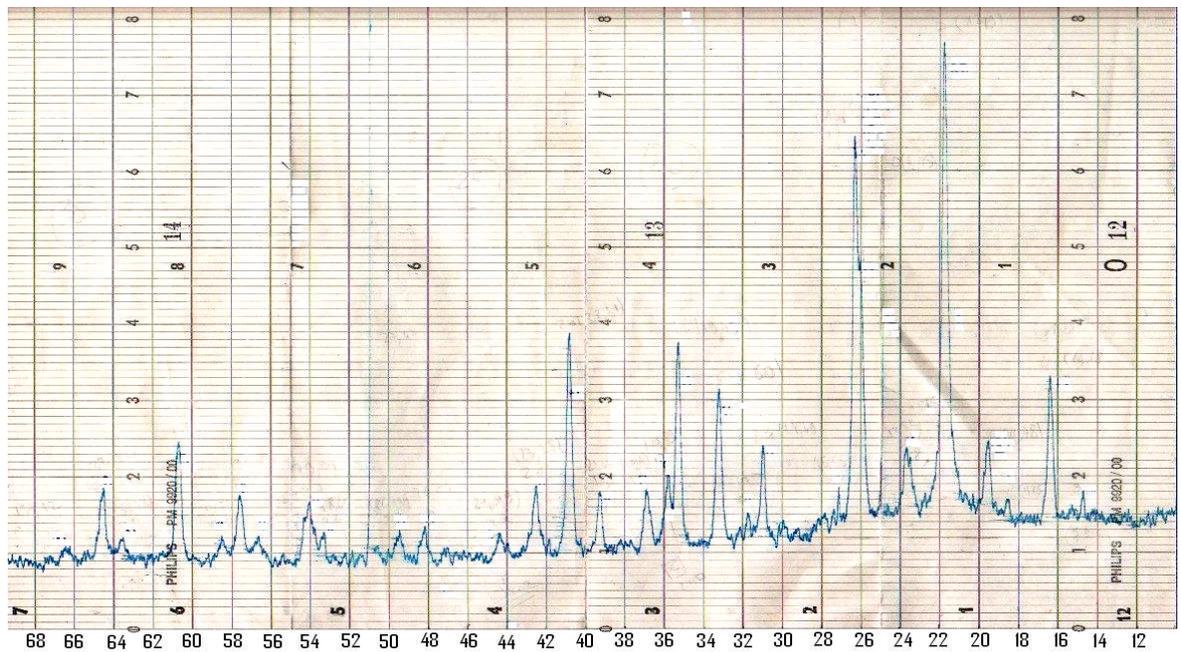


Figure 11 : Spectre de diffraction RX du kaolin KT2 (1350 °C) (2θ en abscisse).

III.2. Analyse des données de diffraction

III.2.1. Calcul du profil vrai des pics de diffraction

Les largeurs intégrales des échantillons et du standard ont été extraites par les deux logiciels *WinFit* et *WinPlotr*, de la même manière que pour le kaolin DD.

Les résultats de la décomposition sont reportés dans le tableau 5.

Pic	$2\theta_M$	a	b	2ω ($^\circ 2\theta$)	β ($^\circ 2\theta$)	ϕ
110	16,36	51.30	17,42	0,34	0,354	0,96
021	19,50	18,52	20,48	0,26	0,273	0,96
200	23.68	22.58	24,78	0,38	0,41	0,92
120	26	24.62	27.38	0,38	0,41	0,92
210	26.28	25.08	27.48	0.3	0.33	0.91
001	31	30.08	31.98	0.22	0.25	0.88
220	33.2	32	34.4	0.42	0.43	0.97
111	35.28	34.02	36.54	0.34	0.37	0.92
130	36.86	35.78	37.94	36.54	0.42	0.95
230	40.8	39.62	41.98	0.34	0,36	0,94
311	49.48	48.50	50.46	0.32	0.36	0.88
041	57.58	56.66	58.48	0.38	0.40	0.95
331	60.62	59.50	61.74	0.32	0.33	0.96
002	64.48	65.00	63.04	0.38	0.40	0.95

Tableau 5 : paramètres des profils des pics de diffraction RX de KT2 (1350 °C).

L'application de la méthode de Stokes fournit le profil de la fonction vrai. Les figures 12 et 13 représentent deux profils correspondant aux pics situés respectivement en $2\theta = 16.36^\circ$ et $2\theta = 31^\circ$.

Sur ces dernières figures et en tenant compte de la différence introduite par l'effet intrinsèque de l'échantillon, il est facile de voir que les profils calculé et expérimental sont suffisamment bien superposés.

Le calcul des paramètres micro-structuraux, utilisant les résultats précédents fera l'objet du paragraphe suivant.

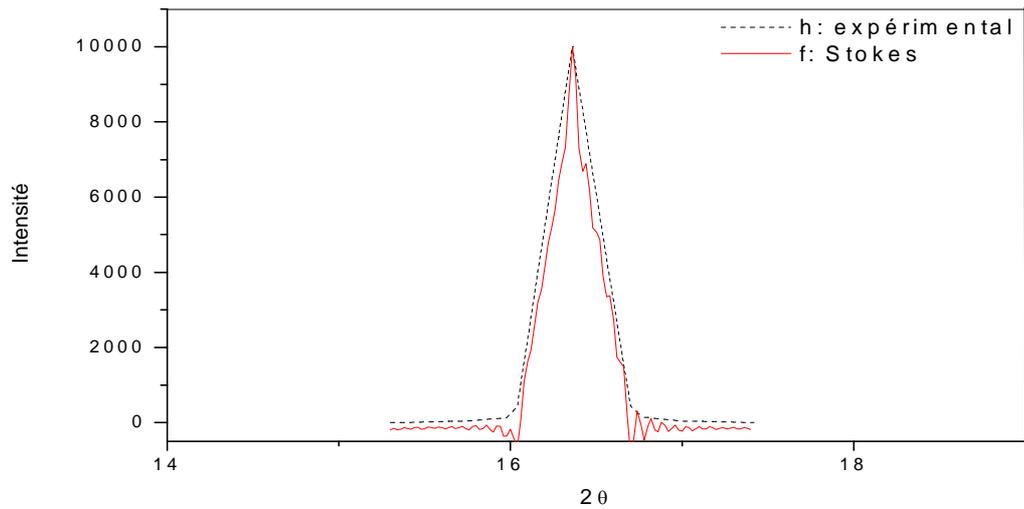


Figure 12 : Profil vrai du pic 100 du kaolin KT2.

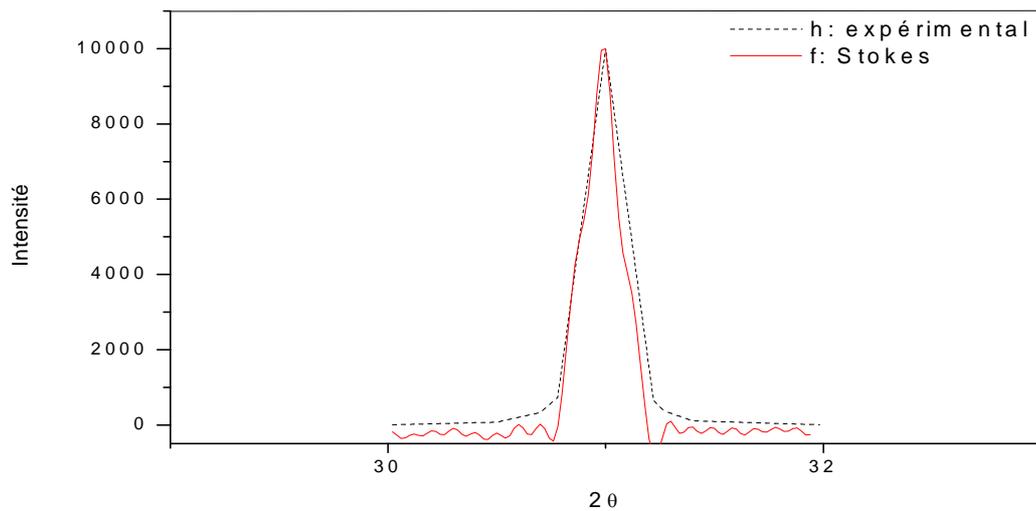


Figure 13 : Profil vrai du pic 110 du kaolin KT2

III.2.2. Diagramme de Williamson-Hall

La figure 14 représente le diagramme de Williamson-Hall du Kaolin KT2. On observe que la courbe est une droite de pente quasiment nulle. Comme nous l'avons discuté dans le paragraphe précédent, la valeur négative de cette pente peut s'expliquer par la précision des données. Il en découle que l'échantillon ne comporte quasiment pas de microcontraintes.

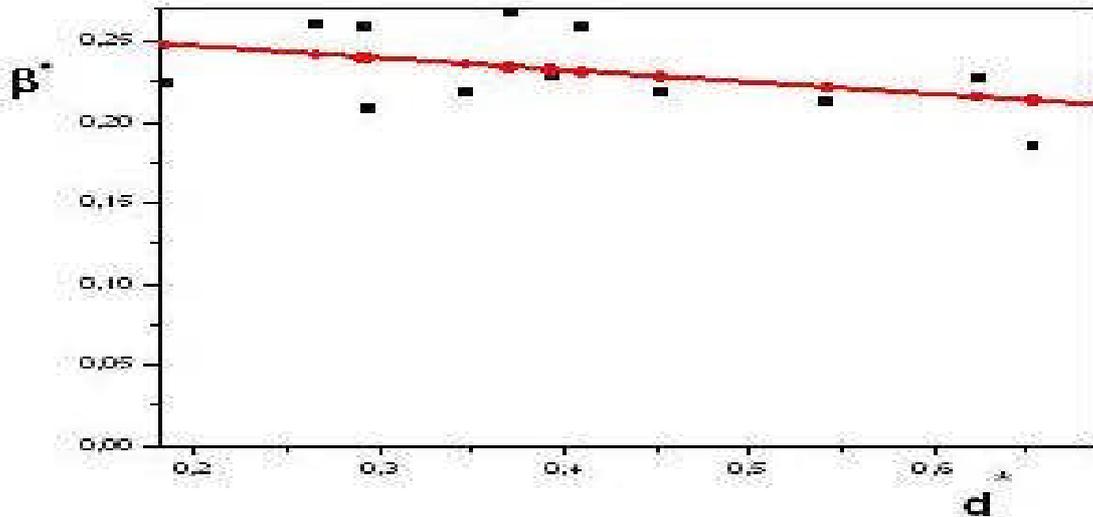


Figure 14 : Diagramme de Williamson-Hall du kaolin KT2.

III.2.3. Evaluation de la taille des cristallites du Kaolin KT2

De la même manière que nous l'avons fait pour les kaolins DD, la taille des cristallites a été déterminée à partir des coefficients de Fourier du profil vrai des pics de diffraction. Nous donnons dans le tableau 6 les coefficients de Fourier (réels et imaginaires) de deux pics de diffraction.

Sur le tableau 6, on relève que les valeurs des coefficients imaginaires sont faibles relativement aux valeurs des coefficients réels, ce qui traduit une faible asymétrie des pics.

En d'autres termes, les microcontraintes sont pratiquement inexistantes dans l'échantillon.

Les figures 15 et 16 représentent la variation des coefficients de Fourier en fonction de L (nombre harmonique).

La valeur moyenne de la taille des cristallites dans la direction perpendiculaire au plan diffractant est fournie par la pente à l'origine.

Pic (110)		Pic (001)	
A_n	B_n	A_n	B_n
.10000000E+01	0.	.10000000E+01	0.
.10369348E+01	.32115680E-01	.11849937E+01	.31712889E-01
.81684469E+00	.48139229E-01	.10535418E+01	.54660372E-02
.53713850E+00	.34374167E-01	.87427781E+00	.26498136E-01
.26970539E+00	.88149765E-02	.65192171E+00	.27449124E-01
.88091752E-01	-.70748603E-02	.46267912E+00	.55695322E-01
.11025543E-01	-.13582560E-01	.26488252E+00	.22430343E-01
.23072378E-01	-.86598365E-02	.11126859E+00	.17661060E-01
.66371816E-01	.10343511E-02	.26687523E-01	.98451538E-02
.90524778E-01	.96552945E-02	.10423367E-01	.53595288E-02
.76530956E-01	.77684723E-02	.38043905E-01	.76452257E-02
.44502091E-01	.66703824E-03	.77062766E-01	.28121338E-01
.15304369E-01	-.63971601E-02	.11059440E+00	.52427686E-01
.98432327E-02	-.85181655E-02	.11410997E+00	.72212219E-01
.24222098E-01	-.45803609E-02	.10041593E+00	.81854732E-01
.44142161E-01	.28509819E-02	.69162202E-01	.52976202E-01
.51125154E-01	.73908758E-02	.37131283E-01	.28386589E-01
.37150689E-01	.73083734E-02	.12021285E-01	.34954725E-02
.19010941E-01	.18183410E-03	-.15788424E-02	-.54061885E-02
.86127627E-02	-.89380331E-02	.67946478E-02	.60204735E-02
.11650159E-01	-.12079684E-01	.30554139E-01	.38077410E-01
.27469110E-01	-.35132136E-02		
.39202488E-01	.11138757E-01		
.37246192E-01	.19656843E-01		
.20882855E-01	.11703112E-01		
.79119825E-02	-.72635164E-02		
.10541183E-01	-.22469781E-01		
.26582951E-01	-.14103968E-01		
.45113471E-01	.19511342E-01		
.41326823E-01	.46807666E-01		
.17435386E-01	.36075908E-01		

Tableau 6 : coefficients de Fourier réels A_n et imaginaires B_n de Kaolin KT2

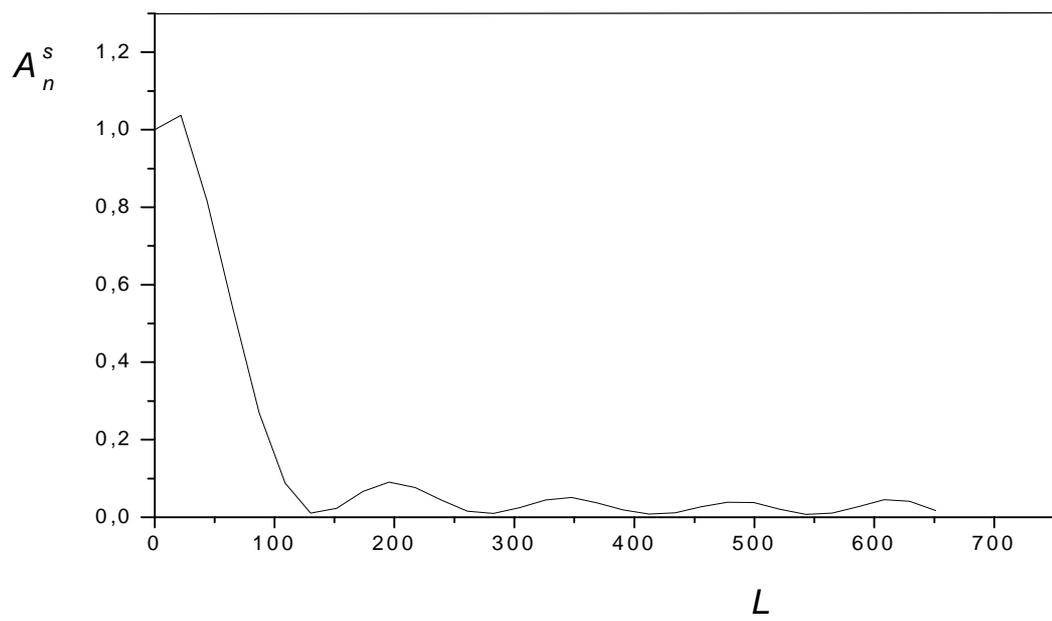


Figure 15 : Variation des coefficients de Fourier du pic 100 en fonction de L (KT2).

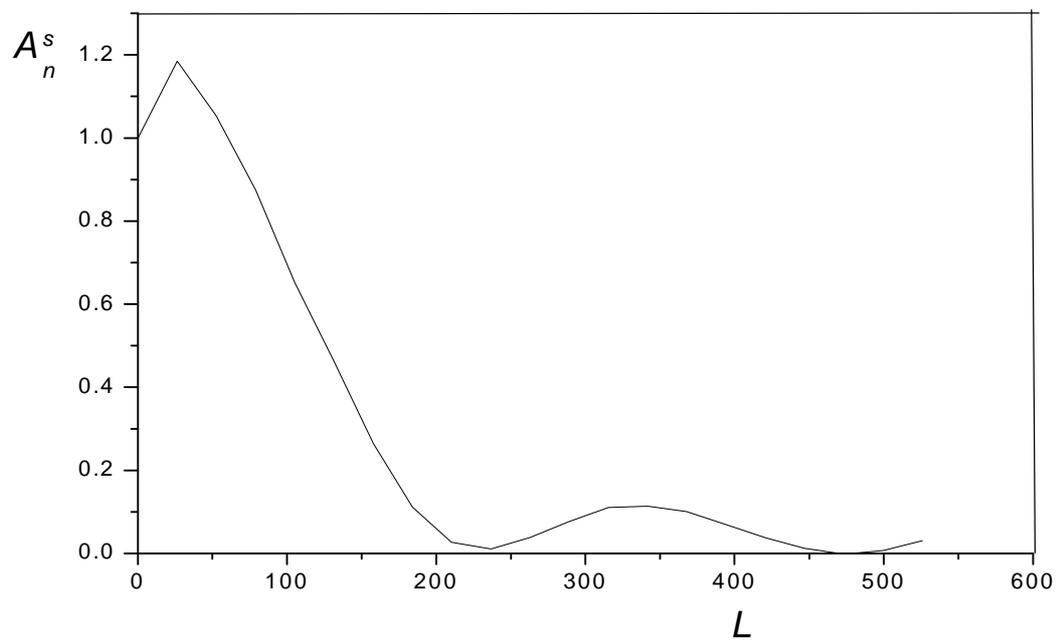


Figure 16 : Variation des coefficients de Fourier du pic 110 en fonction de L (KT2).

Les valeurs obtenues pour la taille moyenne des cristallites sont reportées dans le tableau 7.

Les Pics	λ (Å)
(110)	130
(021)	143
(200)	109
(120)	106
(210)	143
(001)	217
(220)	132
(111)	150
(130)	127
(230)	148
(311)	173
(041)	226
(331)	241
(002)	205

Tableau 7 : taille moyenne des cristallites de KT2 (1350 °C) à partir des différents pics de diffraction.

Comme on peut le remarquer sur le tableau 7, les dimensions des cristallites sont de l'ordre nanométrique.

Pour confirmer, dans une certaine mesure, les valeurs trouvées, nous avons évalué la taille moyenne des cristallites à partir du diagramme de Williamson-Hall. La valeur trouvée est de 230 Å, ce qui est proche de la moyenne sur les tailles issues de Warren & Averbach (245 Å).

III.2.4. Distribution des tailles dans la phase principale de Kaolin KT2

Les valeurs de la taille dominante évaluée par la relation de la dérivée seconde des différents pics de la phase principale du Kaolin KT2 sont données dans le tableau 8.

Les pics	Taille dominante (Å)
(110)	82.
(210)	120
(001)	73
(220)	64
(111)	60
(230)	52
(320)	72
(240)	40
(041)	51

Tableau 8 : taille dominant de la phase principale du Kaolin KT2.

D'après ce tableau, la taille moyenne arithmétique des cristallites est de 164 Å. A partir du diagramme de Williamson-Hall, nous pouvons estimer cette taille moyenne (mais cette fois-ci au sens des moindres carrés) : elle est de 229 Å. La différence relative entre les deux valeurs est inférieure à 40 %, ce qui, à notre sens, est acceptable vu que la taille pour un seul cristallite peut varier énormément selon la direction des plans diffractant et, de plus, il existent plusieurs cristallites de dimension variable diffractant dans une même direction.

CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons réalisé l'étude des kaolins DD et KT2 par la diffraction des rayons X.

L'étude microstructural nécessite l'usage d'une méthode de déconvolution. Celle que nous avons utilisée est la méthode de Stokes. Pour cette raison, nous avons commencé par une mise à jour de la version existante du programme sur cette dernière méthode en vue de l'adapter à nos besoins actuels d'une part et de minimiser les effets de troncature et du cumul d'erreurs d'autre part. Le résultat en a été une version moins sensible au choix du nombre de coefficients de Fourier.

La détermination de la symétrie de la maille de la phase principale (mullite) dans les kaolins frittés étudiés a été réalisée.

Les paramètres trouvés pour le kaolin DD sont :

Système orthorhombique de paramètres :

$$a = 7.660 \text{ (4) } \text{Å} ; b = 7.553 \text{ (5) } \text{Å} ; c = 2.8836 \text{ (6) } \text{Å}.$$

Les facteurs de mérite sont : $M(10) = 38.0$ et $F(10) = 13.2$ (0.014, 54).

L'étude de la microstructure a révélé l'absence de microcontraintes aussi bien dans l'échantillon DD que dans l'échantillon KT2 pour la phase principale des kaolins qui est la mullite. Ce résultat a été également trouvé par le traitement thermique des kaolins.

Dans le kaolin DD, la taille des cristallites de la phase dominante varie entre 80 à 170 Å.
Dans le kaolin KT2, la taille des grains cristallins de la mullite varie entre 100 à 400.

La taille des cristallites a été confirmée par la méthode conjointe de Williamson-Hall.

Une distribution de tailles des cristallites a été réalisée. Elle montre une monodominance de la taille d'environ 140 Å pour la phase principale du kaolin DD et une monodominance de la taille d'environ 230 Å pour la même phase principale du kaolin KT2.

Par l'étude des profils de raie par DRX, il apparaît très nettement que la phase principale des différents kaolins frittés, la mullite, est exempte de microcontraintes internes. C'est le cas des mélanges frittés à basse température (1100 °C) pendant 1 heure mais aussi le cas des mélanges de type 'chamotte' cuit à 1350 °C pendant des temps très longs (plusieurs semaines).

Ce résultat est très important puisqu'il donne un élément d'explication à une qualité très importante de la mullite : sa résistance mécanique pendant des usages répétés à haute température.

Enfin, tout au long des différentes étapes du travail, des besoins de calculs spécifiques ont été posés ; nous y avons répondu à chaque fois par la construction de programmes adaptés et, ainsi, de nombreux programmes complémentaires ont été réalisés au cours de ce travail.

PERSPECTIVE :

Il serait intéressant de réaliser la microstructure de ces kaolins avec des enregistrements plus précis (longue durée , petits pas d'enregistrement, bon réglage du diffractomètre, bonne stabilisation de la tension, ...).

La séparation des différentes phases du mélange des kaolins et la détermination des structures cristallines non déjà réalisées fait partie de nos objectifs à venir, ceci pour mieux comprendre les propriétés thermique et mécanique des kaolins DD et KT2.

Nous envisageons également de réaliser l'étude microstructurale de cristobalite laquelle semble présenter des microcontraintes internes.

BIBLIOGRAPHIE

Références

- [1] L. ECRAIVAIN, "Technique de L'ingénieur", A.7290, p. 1-23 (1986).
- [2] A. BOULTIF,-Thèse de doctorat d'université, Université de Rennes (1993).
- [3] J. CHARMANT, "Les céramiques thermomécaniques", Presse du CNRS, p. 20-40 (1989).
- [4] A. BOUYOUCHEF,-Thèse de doctorat d'état, Université de Mentouri constantine (2003).
- [5] I.A, AKSAY, J.A, PASK, - J. Am. Ceram. Soc., **58**, 11-12, p. 507-512 (1975).
- [6] S. ARAMAKI, R. ROY, - J. Am.Ceram. Soc., **45**, 5, p. 229-242 (1962).
- [7] F.J. KLUG, S. PROCHAZKA, **70**, (10), p. 750-59 (1987).
- [8] I. ZERROUK, A. BOUYOUCHEF, S. HAMAMDA, SF2M, p. 169 (2000).
- [9] I. ZERROUK, A. BOUYOUCHEF, S. HAMAMDA, JMSM, p. 140 (2000).
- [10] F. H. NORTON, – Robert E. KRIEGER, USA, p. **27** (1978).
- [11] A. JOURDAIN, F. BENOT-CATIO, "La *technologie des produits céramiques réfractaires*", Ed. MASSON, Paris, p. 20-40 (1966).
- [12] G. ALPIRANDI, "*Matériaux réfractaires et céramiques techniques*", Ed. SEPTIM. Paris, p. 238-260 (1979).
- [13] A. J. MESSIF, thèse de magister, Constantine, Algérie (1996).
- [14] C. J. Mc CONVILLE, W.E. LEE and J.I I. SHARP, Britch Ceramic Transactions. VOL **97**, N°4 (1998).
- [15] M. A. HILMI, "*Métallurgie*", Ed. ANGELOT, Egypte, p. 100-300 (1997).
- [16] S. CAILLER, S. HENIN et M. RAUTUREAU, "*Minéralogie des Argiles*", Ed. MASSON, p.1-20 (1982).
- [17] R. ARTHAR, ET V. HIPEL, "*Les diélectrique et leurs applications*", Ed. DUNOD, Paris, p. 232-234 (1961).
- [18] J. PASK and A. TOMISA, J. Am. Ceram. Soc. **74** [8] 2367-63 (1991).
- [19] C.Y. CHEN, LAN, G.S. TUAN, W.H., -Ceramics International, **26**, p. 715-720 (2000).
- [20] TH.H. DE KEJSER, LANGFORD J. I., E.J. MITTEMEIJER, A.B.P.. VOGELS, J. *Appl. Cryst.*, **15**, p. 308, (1982).
- [21] A. K. CHAKRRABORTY, D.K. GHOSH, -Amer. Ceram. Soc., **74** (6), p. 1401-06 (1991).
- [22] I. M. LOW, R. MCPHERSON,- *J. Mater. Sci.*, **24**, p.926-936 (1989).
- [23] W. E. LEE, W.M. RAINFORTH, –Chapman et Hall, London, UK, p.255-312 (1994).
- [24] AMERICAIN MINERALOGIST, -**076**, p. 332-342 (1991).
- [25] J. A. PASK, A. P. TOMSIA,- J. Am. Ceram. Soc., **74**, 10, p. 2367-73 (1991).
- [26] STRUCTURE REPORTS OF STRUCKTURBERICHT, **25A**, p.320 (1985).

- [27] E. BUROVA, P. RICHEL, - *Geophys. Resear. Let.*, **25**, 2333-36 (1998).
- [28] E. BOUROVA, - Thèse, IPGP- Université Paris 7, (1998).
- [29] N. G. AINCLE, J.D. MACKENSIE, D. TURNBULL, - *J. Phys. Chemi.* **65**, p.1718-24 , (1961).
- [30] M. A. SALTZBERG, S. L. BORS, H. BERGNA, S. C. WINCHESTER, - *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, (1), p. 89-95(1992).
- [31] F.A. COSTA OLIVEIRA, J. CRUZ FERNANDES, *Ceramics International*, **28**, p. 79-81, (2002).
- [32] O. CASTELEIN, B. SOULESTIN, J. P. BONNET, P. B. BLANCHART,- *Ceramics International*, **27**, p. 517-522 (2001).
- [33] C. Y. CHEN, G. S. LAN, W. H. TUAN, - *Ceramics International*, **26**, p. 715-720 (1987).
- [34] J. A. PASK, A. P. TOMSIA, - *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, **10**, p. 2367-73 (1991).
- [35] B. SONUPARLAK, M. SARIKAYA, J. ASKAY, - *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, p. 837-842 (1987).
- [36] M. A. SALTZBERG, S. L. BORS, H. BERGNA, S. C. WINCHESTER.- *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, (1), p. 89-95 (1992).
- [37] W. L. BRAGG, *Proc. com. Soc.* **17**, p. 43 (1913).
- [38] M. A. KRISVOGLAZ, "*théorie de diffraction des neutrons thermiques et des rayons X par les cristaux réels*", Ed. Masson et cie, Paris (1969).
- [39] P. KLUG, L. ALEXANDER "X ray diffraction procédures", Ed. Weley, New York (1974).
- [40] F. W. JONES, *Proc. Roy. soc.* **166**, p. 16 (1938).
- [41] L. ALEXANDER, *Appl. Phys*, **19**, p. 1068 (1948).
- [42] L. ALEXANDER, *J. Appl. Phys.* **21**, p. 126 (1950).
- [43] A. J. C. WILSON, "X-ray optics", 2nd Ed. London, Metthen (1962).
- [44] P. SCHERRER, G. WISS, *Nachr. Ges*, p. 98 (1918).
- [45] M. C. R. TOURNARIE, *Acad. Sci.* **242**, p. 2016 (1956).
- [46] A. J. C. WILSON, *Proc. Phys. Soc. Lond.* **80**, p. 286 (1962).
- [47] M. LAUE, *F. Z. Kristal.* **64**, p. 115 (1926).
- [48] B. E. WARREN, B. L. AVERBACH, *J. Appl. Phys.* **21**, p. 595 (1950).
- [49] E. K. BERTAUT, *Acta. Cryst.* **3**, p. 14 (1950).
- [50] B. E. WARREN, B. L. AVERBACH, *J. Appl. Phys.* **23**, p. 497 (1952).
- [51] R. OUAHES, "*Eléments de radiocristallographie*" Ed. OPU. **1282**, Alger (1984).

- [52] A. LE BAIL, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Rennes (1976).
- [53] A. R. STOKES, *Proc. Roy. Soc.* **61**, p. 382 (1948).
- [54] S. ERGUN, *J. Appl. Cryst.* **1**, p. 19 (1968).
- [55] D. LOUER, Thèse de Doctorat d'Etat, Université de Rennes (1969).
- [56] A. KIDRON, R. J. DE ANGELIS, Symposium on computer Aided, Engineering, LADUELL G.M.L, University of WATERLOO, Press, p. 285 (1971).
- [57] D. LOUER, D. WEIGEL, & R. LOUBOUTIN, *J. Acta. Cryst.*, **A25**, p. 335 (1969).
- [58] H. C. BURGER, P. H. VANCTTERT, *Z. Phys*, **79**, p. 722 (1932).
- [59] R. HARIECHE, Thèse de Magister, Université de Constantine (1996).
- [60] P. SCHERRER, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, 26 sept., **98** (1918).
- [61] L. E. ALEXANDER, & H. P. KLUY, *X. Ray. Diffraction procedures*, 2nd Edition, New York (1974).
- [62] R. SATISH, & C. R. HOUSKA, *J. Acta. Cryst.*, **A42**, p. 13 (1986),.
- [63] G. K. WILLIAMSON, W. H. HALL, *Acta. Metall.* **1**, p. 22-33 (1953)
- [64] J. I. LANGFORD, NIST, Special Publ., **846**, p. 110 (1992).
- [65] J. I. LANGFORD, *J. Appl. Cryst.*, **11**, p. 10 (1978).
- [66] C. R. WAGNER, *Met. Soc. Conf.*, **36**, p. 219 (1966).

ABSTRACT

In this work, we made a study of kaolins DD and KT2 by the diffraction of x-rays.

An update of the program of the method of Stokes was carried out, it was necessary to the microstructural analysis. The completed version is less sensitive to the choice by excess of the number of coefficients of Fourier with regard to the effect of truncation and the office plurality of the errors.

The determination of the symmetry of the cell of the principal phase (mullite) in the studied fritted kaolins was carried out. The found cell parameters are very comparable with that given in the literature: orthorhombic system with the parameters: $a = 7.660$ (4) Å; $b = 7.553$ (5) Å and $c = 2.8836$ (6) Å. The figures of merit are: $M(10) = 38.0$ and $F(10) = 13.2$ (0.014, 54).

In kaolin DD, the size of crystallites of the dominant phase varies between 80 to 170 Å.

In kaolin KT2, the size of the crystalline grains of mullite varies between 100 to 400 Å.

The size of crystallites was confirmed by the joint method of Williamson-Hall.

A distribution of sizes of crystallites was carried out. It shows a dominance of the size of approximately 140 Å for the principal phase of kaolin DD and a dominance of the size of approximately 230 Å for the same principal phase of kaolin KT2.

By the study of the profiles of line by DRX, it appears very clearly that the principal phase of the various sintered kaolins, mullite, is free from internal microstrains. It is the case of the mixtures fritted not only at low temperature (1100 °C) during 1 hour but also the case of the mixtures of the type 'chamotte' cooks with 1350 °C during very long times (several weeks).

This result is very significant since it gives an element of explanation to a very significant quality of mullite: its mechanical resistance during uses repeated at high temperature.

Many complementary programs were carried out during this work.

Words key: Kaolin DD, Kaolin KT2, Size of the grains, Microstrains, Method of Stokes, Method of Williamson-Hall, Method of Warren & Averbach, Distribution of the sizes.

ملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الكاولان DD و KT2 بواسطة أشعة X استعملنا برنامج وفق طريقة Stokes و الذي كان ضروريا لدراسة البنية المجهرية بتجديد البرنامج القديم والذي بإمكانه اختيار معاملات فوري ذاتيا لتفادي الأخطاء و الانقطاعات الطيفية. لقد وجدنا تناظر الخلية للطور الأساسي ملية في الكاولان المسحوقة مطابق إلى نظام متوازي مستطيلات orthorhombique بالثوابت التالية :

$$(a = 7.660 (4)\text{Å}, b = 7.553 (5)\text{Å}, c = 2.8836 (6)\text{Å})$$

بمعاملات الدقة المقدره ب (M(10) = 38.0, F (10) = 13.2 (0.014, 54)).

في الكاولان حجم البليرات (الحبيبات) للطور المدروس أغلبيتها تتراوح بين (80Å, 170Å), أما في الكاولان حجم البليرات (الحبيبات) للطور المدروس أغلبيتها تتراوح بين (100Å, 400Å), وهذه النتائج أكدت بطريقة (Williamson_Hall).

وجدنا توزيع أحجام الحبيبات يدل على بروز أحادي في الحجم في حدود (140 Å) في الطور الأساسي للكاولان DD وفي حدود (230 Å) للكاولان KT2.

بدراسة مخططات أشعة يظهر بوضوح أن الطور الأساسي لعدة كاولان مسحوقة مختلف و الميليت مثال للميكرو اجهادات الداخلية وهي حالة الخليط المسحوق في درجة الحرارة المنخفضة (1100°C) خلال ساعة وكذلك في حالة الخليط من نوع مسخن إلى درجة حرارة (1350°C) خلال عدة أسابيع.

هذه النتيجة مهمة جدا لأنها تعطي تفسير لنوعية هامة للميليت مقاومته الميكانيكية معالجات متكررة في درجة حرارة مرتفعة.

كما قد أنجزنا عدة برامج تكميلية خلال هذا العمل.

الكلمات الدالة: علم البلورات للمساحيق, الكاولان (DD) و الكاولان (KT2), تحديد حجم الحبيبات, الاجهادات الداخلية, طريقة ستوكس, طريقة ويليامسون وهال, طريقة واران وأفرباك, توزيعات حجوم البليرات (الحبيبات).

RESUME

Dans ce travail, nous avons réalisé l'étude des kaolins DD et KT2 par la diffraction des rayons X.

Une mise à jour du programme de la méthode de Stokes a été effectuée, elle était nécessaire à l'analyse microstructurale. La version achevée est moins sensible au choix par excès du nombre de coefficients de Fourier en ce qui concerne l'effet de troncature et le cumul des erreurs.

La détermination de la symétrie de la maille de la phase principale (mullite) dans les kaolins frittés étudiés a été réalisée. La maille trouvée est très comparable à celle donnée dans la littérature : système orthorhombique avec les paramètres : $a = 7.660 (4) \text{ \AA}$; $b = 7.553 (5) \text{ \AA}$ et $c = 2.8836 (6) \text{ \AA}$. Les facteurs de mérite sont : $M(10) = 38.0$ et $F(10) = 13.2 (0.014, 54)$.

Dans le kaolin DD, la taille des cristallites de la phase dominante varie entre 80 à 170 \AA . Dans le kaolin KT2, la taille des grains cristallins de la mullite varie entre 100 à 400 \AA .

La taille des cristallites a été confirmée par la méthode conjointe de Williamson-Hall.

Une distribution de tailles des cristallites a été réalisée. Elle montre une monodominance de la taille d'environ 140 \AA pour la phase principale du kaolin DD et une monodominance de la taille d'environ 230 \AA pour la même phase principale du kaolin KT2.

Par l'étude des profils de raie par DRX, il apparaît très nettement que la phase principale des différents kaolins frittés, la mullite, est exempte de microcontraintes internes. C'est le cas des mélanges frittés à basse température (1100 °C) pendant 1 heure mais aussi le cas des mélanges de type 'chamotte' cuit à 1350 °C pendant des temps très longs (plusieurs semaines).

Ce résultat est très important puisqu'il donne un élément d'explication à une qualité très importante de la mullite : sa résistance mécanique pendant des usages répétés à haute température.

De nombreux programmes complémentaires ont été réalisés au cours de ce travail.

Mots clef : Kaolin DD, Kaolin KT2, Taille des grains, Microcontraintes, Méthode de Stokes, Méthode de Williamson-Hall, Méthode de Warren & Averbach, Distribution des tailles.