



Université Mohamed Khider de Biskra  
Science exactes et science naturelles et vie  
Science de la matière

# MÉMOIRE DE MASTER

Science de la matière

physique

physique énergétique et énergies renouvelables

Réf. : Entrez la référence du document

---

Présenté et soutenu par :

Khouloud chenafi / mouna chair

Le : 27-9-2020

Elaboration et caractérisation d'un céramique à base  
kaolin- phosphate naturel

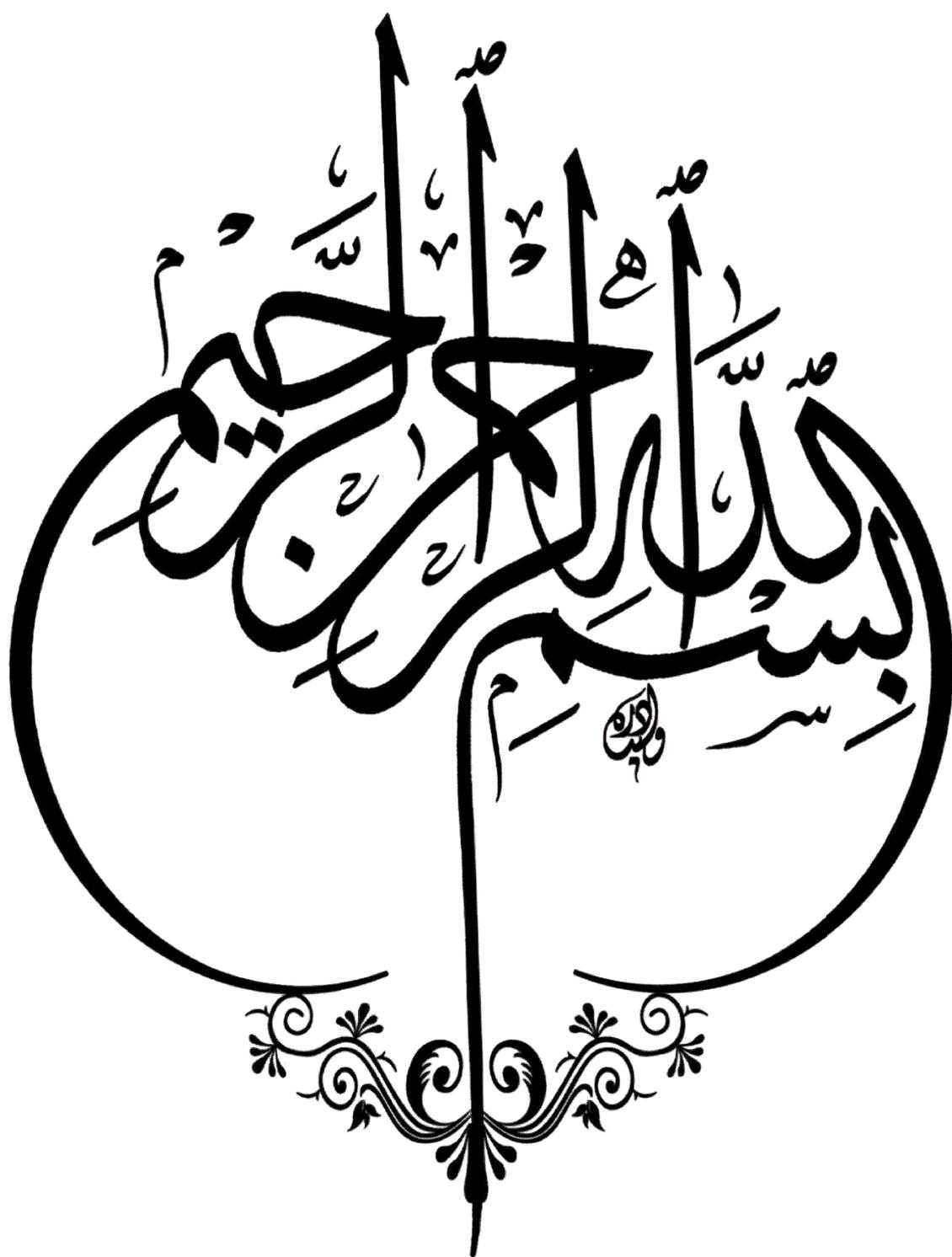
---

**Jury :**

<b>Youcef Lakhder</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Mohamed khider</b>	<b>président</b>
<b>Fateh Chouia</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Mohamed khider</b>	<b>Rapporteur</b>
<b>Djamel Belaamri</b>	<b>MCB</b>	<b>Université Mohamed khider</b>	<b>Examineur</b>

**Année universitaire : 2019/2020**





# *Dédicaces*

*Je dédier ce modeste travail à :*

*Mes très chers, mon père et ma mère*

*Mes frères et mes sœurs*

*Toute ma famille*

*Kh.chenafi.*

# Remerciements

*Tout d'abord nous tenons à remercier l'honorable Dr. FATEH CHOUIA pour ses précieux conseils et son évaluation au cours de mon mémo, et j'ai beaucoup bénéficié de ses connaissances approfondies .*

*Et c'était une super expérience.*

*Je remercie également M.LADJAILIA AMMAR et M.DJEDDI CHOUKRI de les avoir constamment motivés.*

*Je remercie également BESMA RIGUET pour son aide dans la rédaction et la mise en forme du mémo.*

*Je n'oublie pas de remercier les membres du jury Dr.YOUCEF LAKHDER et Dr.DJAMEL BELAAMRI qui ont gentiment accepté de lire et de revoir non travaux.*

*Kh.chenafi.*

# Remerciements

*La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.*

*Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude à Dr.FATEH CHOUIA qui m'a fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études.*

*et pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.*

*Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers a ma famille généreuse ,en particulier mes chers parents ,pour leur aide ,et je remercie mon amie KHOULOU CHENAFI qui m'ont apporté son soutien moral et intellectuel tout au long de notre travail .*

*M.chair*

## **sommaire**

---

### **sommaire**

<b>Reconnaissance.....</b>	<b>.....</b>
<b>Dévouement.....</b>	<b>.....</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ARGILES</b>	
<b>I.1. Les argiles.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.1. Définition des argiles.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.2. Structure et classification des minéraux argileux.....</b>	<b>3</b>
<b>I.1.3. La Kaolinite.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3.1. Général.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3.2. Structure de la kaolinite.....</b>	<b>6</b>
<b>I.1.3.3. Morphologie .....</b>	<b>8</b>
<b>I.1.3.4. Applications.....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.3.5. Transformation thermique des argiles kaolinitiques.....</b>	<b>9</b>
<b>I.1.3.6. Nature de la transformation observée vers 980°C.....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.4.1. La Mullite.....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.4.1.1. Introduction .....</b>	<b>11</b>
<b>I.1.4.1.2. Structure de la mullite.....</b>	<b>12</b>
<b>I.1.4.1.3. Mullite primaire et mullitesecundaire.....</b>	<b>13</b>
<b>I.1.4.1.4. Diagramme d'équilibre du système <math>Al_2O_3</math>-<math>SiO_2</math>.....</b>	<b>14</b>
<b>I.1.4.2. L'anorthite .....</b>	<b>15</b>

## **sommaire**

---

<b>I.1.4.2.1. Introduction.....</b>	<b>15</b>
<b>I.1.4.2.2. Structure cristalline de l’anorthite.....</b>	<b>16</b>
<b>I.1.4.2.3. Diagramme d’équilibre <math>\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{ - CaO}</math>.....</b>	<b>17</b>
<b>I.1.2. L’hydroxyapatite (HAp).....</b>	<b>19</b>
<b>I.1.2.1. Introduction .....</b>	<b>19</b>
<b>I.1.2.2. Structure et propriétés.....</b>	<b>19</b>
<b>I.1.2.3. Comportement à haute température .....</b>	<b>20</b>
<b>I.1.2.4. Domaines d’applications de l’HAp.....</b>	<b>21</b>
<b>I.1.2.4.1. Applications biologiques et médicales.....</b>	<b>21</b>
<b>I.1.2.4.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie.....</b>	<b>22</b>
<b>I.1.2.4.3. Autre applications.....</b>	<b>22</b>
<b>I.1.3. Le frittage des argiles.....</b>	<b>23</b>
<b>I.1.3.1. Définition du frittage .....</b>	<b>23</b>
<b>I.1.3.2. Frittage en phase solide.....</b>	<b>24</b>
<b>I.1.3.3. Frittage avec phase liquide.....</b>	<b>26</b>
<b>I.1.3.4. Frittage par flux visqueux.....</b>	<b>27</b>
<b>CHAPITRE II: MATERIAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTAL</b>	
<b>II.1. Matériaux.....</b>	<b>29</b>
<b>II.1.1. Kaolin .....</b>	<b>29</b>
<b>II.1.2. Phosphate Naturel .....</b>	<b>32</b>
<b>II.2. Préparations des échantillons.....</b>	<b>35</b>

## **sommaire**

---

<b>II.2.1. Broyage.....</b>	<b>35</b>
<b>II.2.2. Séchage, tamisage et mise en forme des échantillons.....</b>	<b>36</b>
<b>II.2.3. Frittage.....</b>	<b>37</b>
<b>II.3. Méthodes de caractérisation.....</b>	<b>37</b>
<b>II.3.1 Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>37</b>
<b>II.3.2. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG).....</b>	<b>38</b>
<b>II.3.3. Spectroscopie Infra-rouge à Transformée de Fourier (FTIR).....</b>	<b>39</b>
<b>II.3.4.théorie de Kissinger.....</b>	<b>39</b>
<b>CHAPITRE III : RESULTAS ET DISCUSSIONS</b>	
<b>III.1. Introduction.....</b>	<b>42</b>
<b>III.2.Analyse par diffraction des rayons X (DRX).....</b>	<b>42</b>
<b>III.3. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG).....</b>	<b>43</b>
<b>III.4. Analyse par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).....</b>	<b>45</b>
<b>III.5. Détermination de l'énergie d'activation.....</b>	<b>46</b>
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>50</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>52</b>
<b>Resumé.....</b>	<b>59</b>

# **Introduction**

# INTRODUCTION GENERALE

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

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

Notre travail a pour objectif la préparation de céramiques à partir de ce qui consiste à valoriser des matières premières locales (kaolin de Djebel Dbagh et phosphate naturel de Djebel el'Onk), en les identifiant par les différentes méthodes et techniques d'analyse, cette matière première d'origine locale très abondante. Elle se trouve à Guelma dans les montagnes de Djebel Dbagh.

Cette étude s'intéresse à l'élaboration d'une céramique. Au cours du traitement thermique il se produit deux phénomènes concomitants qui se partagent l'énergie libre du système : le frittage et la cristallisation.

L'analyse thermique (ATD) a été intensivement utilisée comme une technique rapide et convenable pour l'étude de cinétique des transformations de phase et des mécanismes de réaction. Cette méthode ont été également employées pour étudier la cinétique de cristallisation dans les céramiques.

Le manuscrit de mémoire est organisé en trois chapitres : le premier chapitre est consacré à la bibliographie sur les argiles.

Les méthodes d'élaboration des poudres et les différentes étapes dans la fabrication des céramiques ainsi que les différentes techniques de caractérisations sont décrites dans le deuxième chapitre,

Le troisième chapitre est le dernier chapitre de ce manuscrit présente l'étude expérimentale avec les résultats et discussions. Il est consacré à l'élaboration et les caractéristiques des céramiques à base de kaolin et de phosphates naturels obtenus par frittage-réaction.

**Chapitre I.  
Généralités sur les  
argiles**

### I.1. Les argiles

#### I.1.1. Définition des argiles :

Les minéraux de type argile à structure en feuilles sont des phyllosilicates, c'est-à-dire des matériaux composés d'oxygène et de silicium composant des tétraèdes  $\text{SiO}_4$ . On peut y trouver aussi des métaux de type Fer ou Aluminium.

Les noms Bentonite, Smectite et Montmorillonite sont souvent utilisés de manière synonyme et interchangeable pour désigner les argiles, toutefois, il existe des différences.

Bentonite est le nom de la roche, donné par conséquent au minéral lui-même. Ce minéral est formé d'argile smectite et d'impuretés telles que du schiste ou du calcaire.

Les principales classes d'argiles vont des kaolins de composition chimique uniforme aux smectites de composition et de capacité d'échange cationique très variables. Les smectites représentent une famille d'argiles de type TOT ou 2:1, cette famille comprend les argiles naturelles comme la montmorillonite, l'hectorite et la saponite et aussi des argiles synthétiques comme la fluorohectorite, la laponite et la magadite. L'espacement des feuillets individuels constitutifs des argiles est gouverné par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.

Il convient de noter qu'il existe des argiles synthétiques (telle que : la laponite) non modifiées et modifiables organiquement. Les argiles synthétiques trouvent aussi des applications dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère [1].

#### I.1.2. Structure et classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux sont structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques ( $\text{SiO}_4$ ) et/ou éventuellement  $\text{AlO}_4$  et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiques. Ces tétraèdres et ces octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyle. Ces plans dénommés *X*, *Y* et *Z* sont représentés sur la **Figure I-1**. Ils sont séparés par un espace dit inter-feuillet qui peut être occupé par des cations, éventuellement hydratés. L'ensemble feuillets et espace inter-feuillet forme une unité structurale. Cette forme de structure est une caractéristique essentielle des minéraux argileux.

Le plan anionique *X* est constitué uniquement d'anions oxygène dans lequel un anion

## chapitre I: Généralités sur les argiles

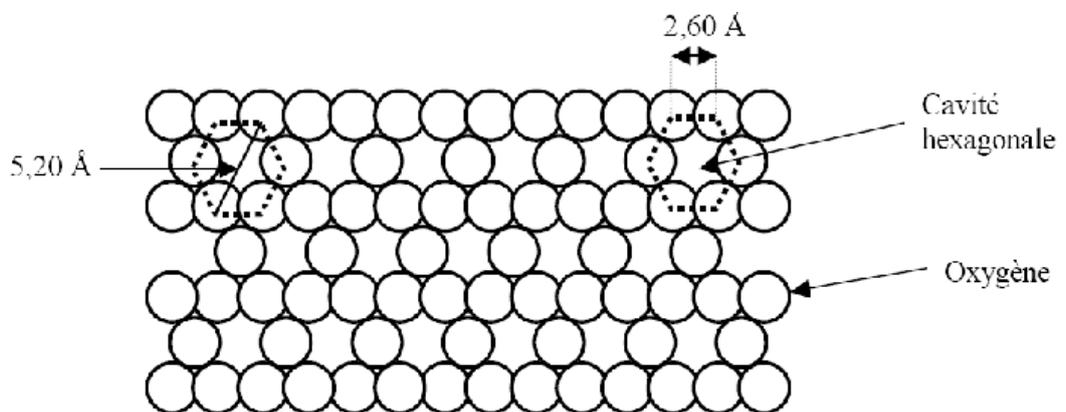
---

$O^{2-}$  sur deux est manquant tous les deux rangs, définissant ainsi une lacune ou cavité

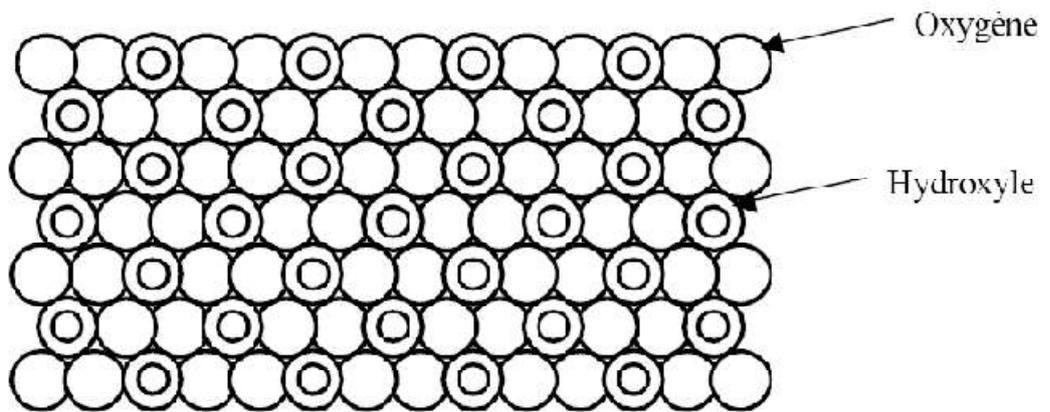
Hexagonale (rayon ionique  $O^{2-} = 1,30 \text{ \AA}$  ; dimensions des hexagones : côté,  $2,60 \text{ \AA}$  et

Diagonale,  $5,20 \text{ \AA}$ ). Cette cavité a un diamètre de  $2,6 \text{ \AA}$ , chaque anion à quatre voisins dans le plan (coordination 4) (**Figure I-1 (a)**).

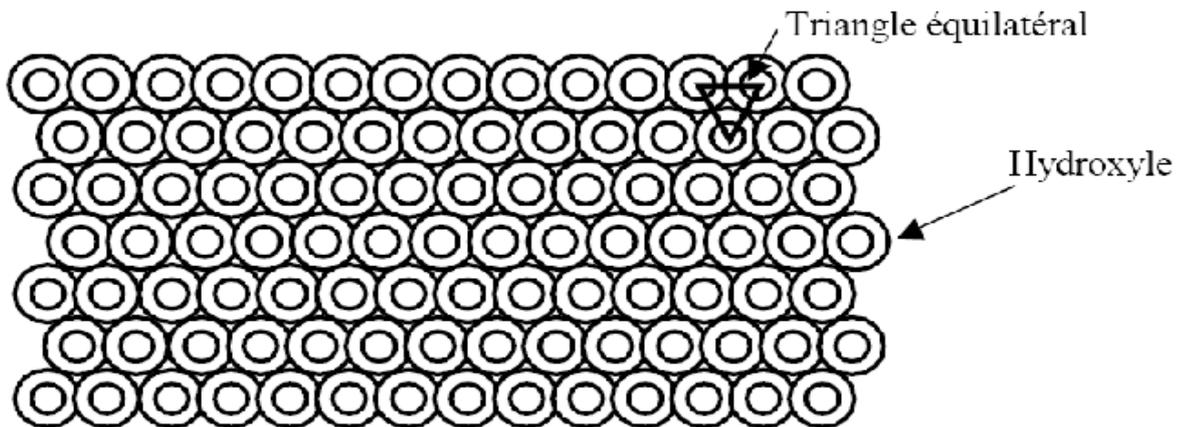
Groupements hydroxyle. Sur chaque rangée, un anion oxygène sur trois est remplacé par un groupement  $OH^-$ . Ainsi, chaque groupement  $OH^-$  est entouré de six anions oxygène  $O^{2-}$  (**Figure I-1 (b)**).



(X)



(Y)



(Z)

**Figure I.1** : Représentation schématique des plans anioniques X, Y et Z constituant les environnements octaédriques et tétraédriques des minéraux argileux.

Le plan anionique Z est un plan compact de groupements hydroxyle OH<sup>-</sup>. Les groupements hydroxyle de deux rangs contigus sont décalés d'un rayon si bien que les centres de deux groupements hydroxyle d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont décalés d'un rayon si bien que les centres de deux groupements hydroxyle d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral (**Figure I.1 (c)**). [2]

### **I. 1.3. La kaolinite**

#### **I. 1.3. 1. Généralités**

La kaolinite qui est le minéral majoritaire du kaolin, est aussi présente dans des environnements variés. En effet, le kaolin est susceptible de se former dans des conditions d'altération poussée comme les sols tropicaux ou milieux hydrothermaux. Il provient généralement de l'altération in-situ des feldspaths de roches granitiques. Les plus grands gisements de kaolins sont d'origine sédimentaire [3]. La kaolinite reste fréquemment utilisée et recherchée pour la fabrication des céramiques de grande diffusion mais également des céramiques techniques. De dureté Mohs 2,5, le kaolin est une charge d'emploi fréquent dans les papiers et plastiques. Malgré sa mauvaise dispersion dans les résines, il est utilisé pour les bonnes propriétés électriques et d'écoulement à l'état fondu dans les compositions de polymères. Dans les prémix de polyesters, il contribue à une meilleure résistance chimique et électrique, et diminue l'absorption d'eau. On peut l'ajouter à des taux atteignant 60% dans les compositions à base d'esters polyvinyliques, mais habituellement les poudres à mouler en contiennent de 20 à 45%. Le kaolin calciné est utilisé dans les mélanges pour l'isolation de câbles et dans les isolants. Mélangé à de l'alumine et de la silice, le kaolin calciné est utilisé pour assurer la résistance aux acides.

Le kaolin est blanc mais peut être coloré par les oxyhydroxydes de fer en jaune, orangé rouge (ocres) ou vert [4].

#### **I. 1.3. 2. Structure de la kaolinite**

La kaolinite présente une structure de type 1:1 (Figure I.2) avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois, reste vacant). Les trois sites de lacouche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques :  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .

#### **Type 1 :1**





Figure I.2 Une structure de type 1:1

Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement de deux couches:

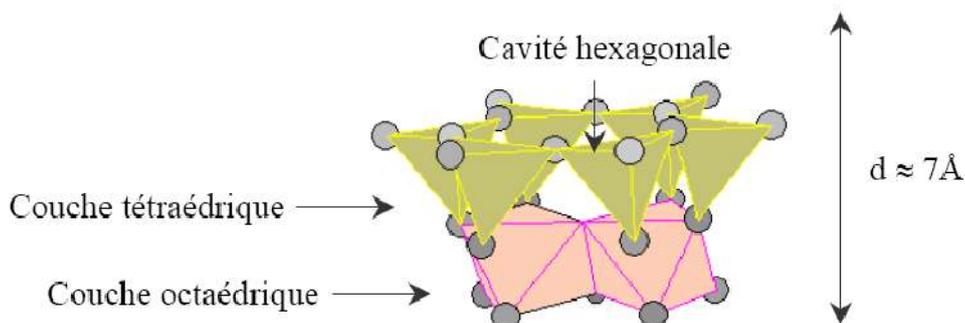
- une couche octaédrique;  $\text{Al}(\text{OH})_2\text{O}$  : 7 atomes pour 6 sommets plus l'aluminium au centre. Les OH- et l'oxygène étant partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche.

- et une couche tétraédrique;  $\text{SiO}_4$  : 5 atomes pour 4 sommets plus la silice au milieu. Les oxygènes étant partagés entre les différents tétraèdres qui composent la couche.

Les faces principales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique. Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et al sont représentés sur la figure (I.2).

$$a \approx 5,16\text{Å} \quad b \approx 8,95\text{Å} \quad c \approx 7,41\text{Å}$$

$$\alpha \approx 91,7^\circ \quad \beta \approx 104,9^\circ \quad \gamma \approx 89,9^\circ$$



**Figure I.3 :** Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant la kaolinite ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène interfeuillet.

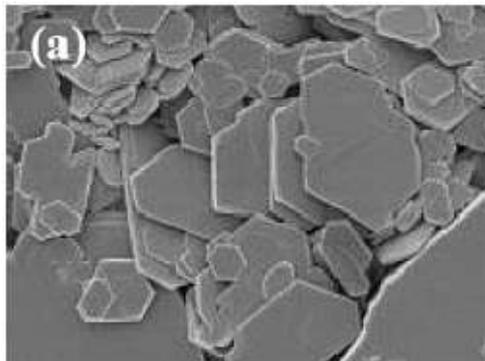
Il résulte un clivage (001) très facile, produisant des lamelles inélastiques.

A cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés, il semble cependant que les substitutions soient très limitées : traces de  $Fe^{2+}$ ,  $Mg$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Na$ ,  $K$ ,  $Ti$ , etc....

[5]

### **I. 1.3. 3. Morphologie**

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquette hexagonale (figure I.3.a), parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimités par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020) (figure I.3.b). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5  $\mu m$  et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres. Les faces latérales portent des groupes  $-SiOH$  ou  $-AlOH$ , susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu. [5]



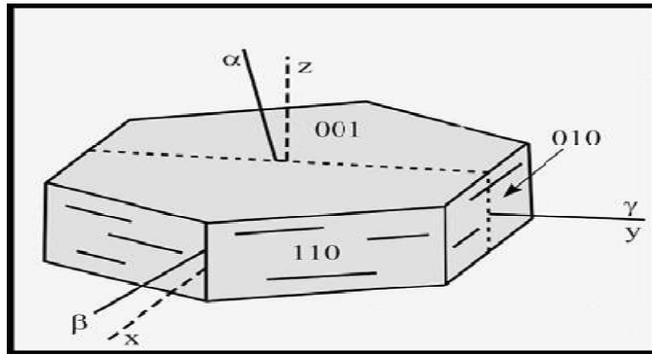


Figure I.4 : (a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée. b) représentations d'une plaquette de kaolinite [5]

#### I. 1.3. 4. Applications

De part ses propriétés, le kaolin entre en jeu dans de nombreuses applications. C'est un minéral qui reste chimiquement inerte sur une plage de pH relativement large (de pH 4 à pH 9)[5] et qui possède une excellente propriété de couverture pour des utilisations en tant que pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Plastique et non abrasif, il possède une faible conductibilité thermique et électrique. Ses deux plus importantes applications sont, après cuisson au dessus de 1000°C, la production de produits céramiques (porcelaine, faïence ...) et, à l'état brut, il est utilisé dans l'industrie papetière pour la fabrication du papier couché. A des degrés moindres, il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels tels que la fabrication de peintures, le caoutchouc, dont il améliore la résistance mécanique et comme armature de renforcement des fibres de verre. [6]

#### I. 1.3. 5. Transformation thermique des argiles kaoliniques

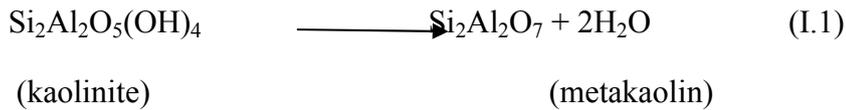
La kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques au cours d'un chauffage observables sur une courbe d'analyse thermique différentielle (figure I.5). Si les températures associées à ces différents événements sont bien connues et admises de tous, il n'en est pas de même, de la nature de certaines des transformations qui les accompagnent [7]

La figure I.5 présente aussi une courbe ATG et une courbe ATD d'une kaolinite, on peut déduire les informations suivantes, la courbe ATD et ATG présente deux pertes de masse :

## chapitre I: Généralités sur les argiles

□ Le premier pic de faible intensité est associé à une petite perte de poids (environ 0,85% en poids). En raison du départ de l'eau d'hydratation sans aucune modification structurale du matériau [8] :

□ Le second pic, qui commence à partir de 450° C, à une intensité importante et la perte de poids est significative (environ 11,77 % en poids). Pour la déshydroxylation de la kaolinite, la perte de masse est égale à 13,76% [27, 28]. La réaction est donnée par [9]



La courbe ATD présente deux pics exothermiques :

□ Un pic exothermique à 993°C est dû à la transformation:  
metakaolinite → spinelle.

La transformation associée à ce pic exothermique fait l'objet d'un certain nombre de controverses liées aussi bien à son mécanisme qu'à la composition chimique de l'éventuelle phase cristalline formée.

□ Un faible pic exothermique à 1263°C est dû à la cristallisation de la cristobalite [5]

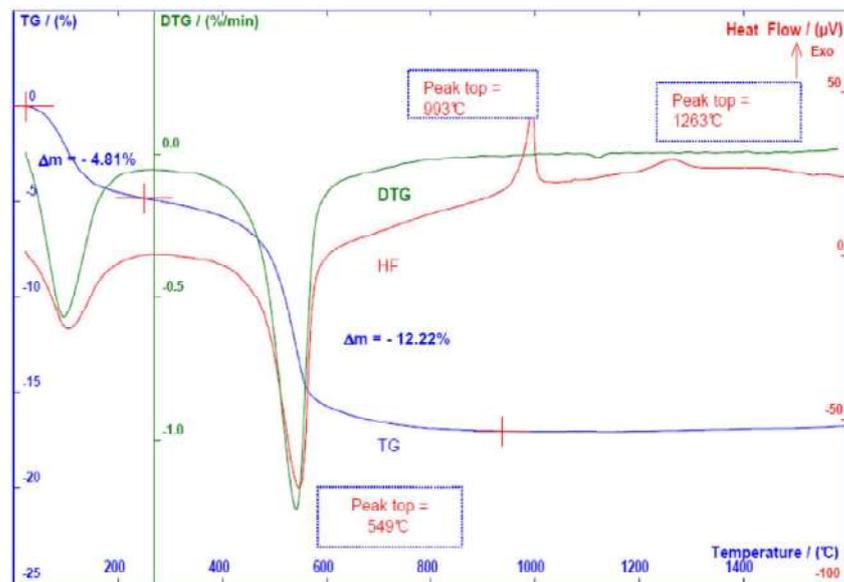


Figure 1.5 : Courbes ATD et ATG de la kaolinite (vitesse d'échauffement : 10°C/min). [5]

### I. 1.3. 6. Nature de la transformation observée vers 980°C :

De nombreuses études ont été effectuées pour expliquer le phénomène exothermique du méta-kaolin observé vers 980°C. En utilisant plusieurs techniques (diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire, microscopie électronique en transmission, spectroscopie infrarouge, ...), trois explications ont été proposées :

- Apparition d'une phase de structure spinelle et/ou nucléation de la mullite primaire.
- Formation de l'alumine  $\gamma$  ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) (coordination VI) qui favorise la formation de la mullite.
- Extraction de la silice amorphe.

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

Les études réalisées sur d'autres produits à base de silice et d'alumine sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle la présence de zones enrichies en alumine favorise la formation de la phase de structure spinelle. Ainsi, *Okada et Osaka* ont pu montrer que la quantité de cette phase formée à partir d'un xerogel SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> augmente avec la teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> du produit de départ. Par ailleurs, *Lemaître et al.* n'ont obtenu qu'une très faible quantité de phase de structure spinelle à partir de pyrophyllite (4SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O). [10]

### I. 1.4. 1 . La Mullite

#### I. 1.4. 1 .1. Introduction

La mullite tire son nom de l'île de Mull, en Ecosse, où ce minéral existe à l'état naturel sous forme de dépôts formés par le contact d'argiles avec un magma volcanique, à

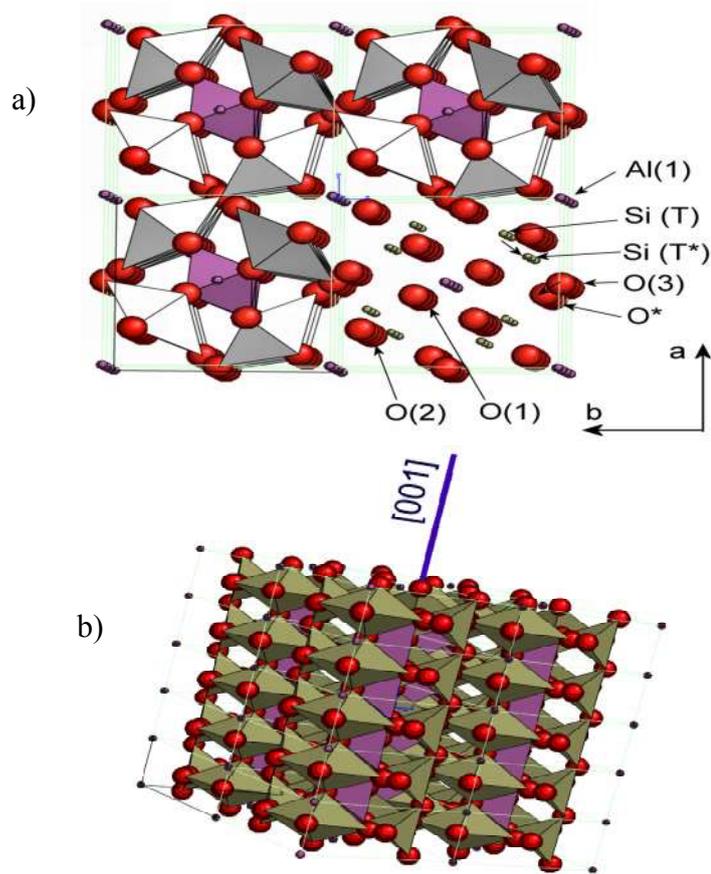
haute température. Elle a été identifiée pour la première fois par Bowen en 1924. Sa composition chimique a été déterminée initialement comme étant  $3Al_2O_3, 2SiO_2$ . [5]

### **I. 1.4. 1 .2 .Structure de la mullite**

La mullite peut présenter des écarts importants, par rapport à la stœchiométrie, sa composition pouvant en effet évoluer entre  $3Al_2O_3, 2SiO_2$  (mullite 3:2) et  $2Al_2O_3, SiO_2$  (mullite 2:1). En fait c'est une solution solide de composition  $Al_2[Al_{2+2x}Si_{2-2x}]O_{10-x}$  avec  $0,17 \leq x \leq 0,5$  les différentes stœchiométries étant obtenues par substitution d'ions  $Si^{4+}$  par des ions  $Al^{3+}$  dans les sites tétraédriques suivant la réaction :



Dans laquelle  $V_O$  représente une lacune d'oxygène. Dans la structure de la mullite, les colonnes d'octaèdres  $AlO_6$  sont liées entre eux par leurs sommets se situent parallèlement à l'axe [001]. Ces colonnes partagent les sommets et occupent les centres des unités orthorhombiques. A la position  $z=1/2$  de chaque unité structurale, les colonnes d'octaèdres sont reliées entre elles par des assemblages de tétraèdres occupés par des atomes de Si et Al. Ces tétraèdres forment des doubles chaînes alignées parallèles à l'axe [001] dont l'agencement, représenté schématiquement sur la figure I.11, permet de distinguer deux types de sites tétraédriques, notés (T) et (T\*). La première position (T) est dans un environnement régulier, alors que le tétraèdre qui entoure la seconde (T\*) est déformé en raison de la présence d'un atome d'oxygène  $O^*$  commun à trois tétraèdres. Le changement de stœchiométrie 2/1 à 3/2 est réalisé grâce au départ d'un atome d'oxygène en position O(3) qui lie deux unités tétraédriques [11].



**Figure 1.6 :** (a) Structure de la mullite en projection dans le plan (a b), (b) en représentation 3D où les assemblages d’unités AlO6 (en violet) suivant l’axe cr sont clairement visibles [12]

### I. 1.4. 1 .3.Mullite primaire et mullite secondaire :

La mullite primaire est formée à l’intérieur des feuillets provenant des argiles. Au microscope électronique en transmission (MET), cette mullite a la forme de petits cristaux aciculaires de taille de l’ordre de 20-30 nm La formation de cette mullite peut être observée à des températures allant de 940 °C à 1150 °C Cette formation serait influencée par la présence des ions OH- résiduels au sein de la métakaolinite.

La mullite dite secondaire est formée à plus haute température. Elle se distingue de la Mullite primaire par la morphologie et la taille des cristaux Ainsi donc, d’après cet auteur, seules les aiguilles de mullite secondaire peuvent grossir et être observables à la microscopie optique, alors que la mullite primaire est formée d’agrégats de cristaux aciculaires de taille voisine de 100 Å. Aucune différence n’est détectée entre les diagrammes de rayons X de ces deux mullites tandis que sur des spectres d’absorption infrarouge, des différences sont observées Pendant l’augmentation de température, les grains de mullite primaire croissent modérément alors que ceux de mullite

secondaire tendent à être dissous par la phase visqueuse. Il a été constaté que lorsque cette phase est abondante, les grains de mullite primaire demeurés intacts à haute température, pourraient servir de centre de nucléation en volume pour la mullite secondaire qui entrerait ensuite en croissance par diffusion (à partir d'un nombre constant de nucléi). Chen *et al* ont montré, à partir d'un mélange de kaolinite et d'alumine, que la formation de la mullite secondaire est accompagnée d'une diminution de la quantité de phase visqueuse. Les mécanismes suivants permettent d'expliquer cette transformation :

- interdiffusion à l'état solide entre l'alumine et la silice
- dissolution des phases riches en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  par un liquide eutectique métastable, suivie d'une précipitation de la mullite
- réaction entre les phases riches en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et les impuretés présentes dans la phase visqueuse riche en  $\text{SiO}_2$  conduisant à la formation d'un liquide transitoire, à partir duquel précipiterait la mullite. Le premier liquide riche en impuretés peut dans ce cas apparaître à partir de  $985^\circ\text{C}$  en présence de  $\text{K}_2\text{O}$  [2].

### I. 1.4. 1 .4. Diagramme d'équilibre du système $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ :

En 1987, *Kluget al* [13] ont publié leur diagramme de phase  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ils ont signalé la fusion incongrue pour mullite à  $1890^\circ\text{C}$ , et le déplacement des deux limites de la région mullite de solution solide vers la teneur en alumine plus élevée (2:1 de mullite) à des températures supérieures au point de  $1587^\circ\text{C}$  eutectique. Ce diagramme de phase apparaît à concilier la plupart des phénomènes observés par d'autres chercheurs sur le système  $\text{SiO}_2$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Observations apparemment inconciliables impliquant stabilité de phase des échantillons préparés de manière similaire ont été attribuées de façon convaincante à des conditions de nonéquilibre et/ou volatilisation de silice [10]. Ce diagramme de phase est représenté sur la figure

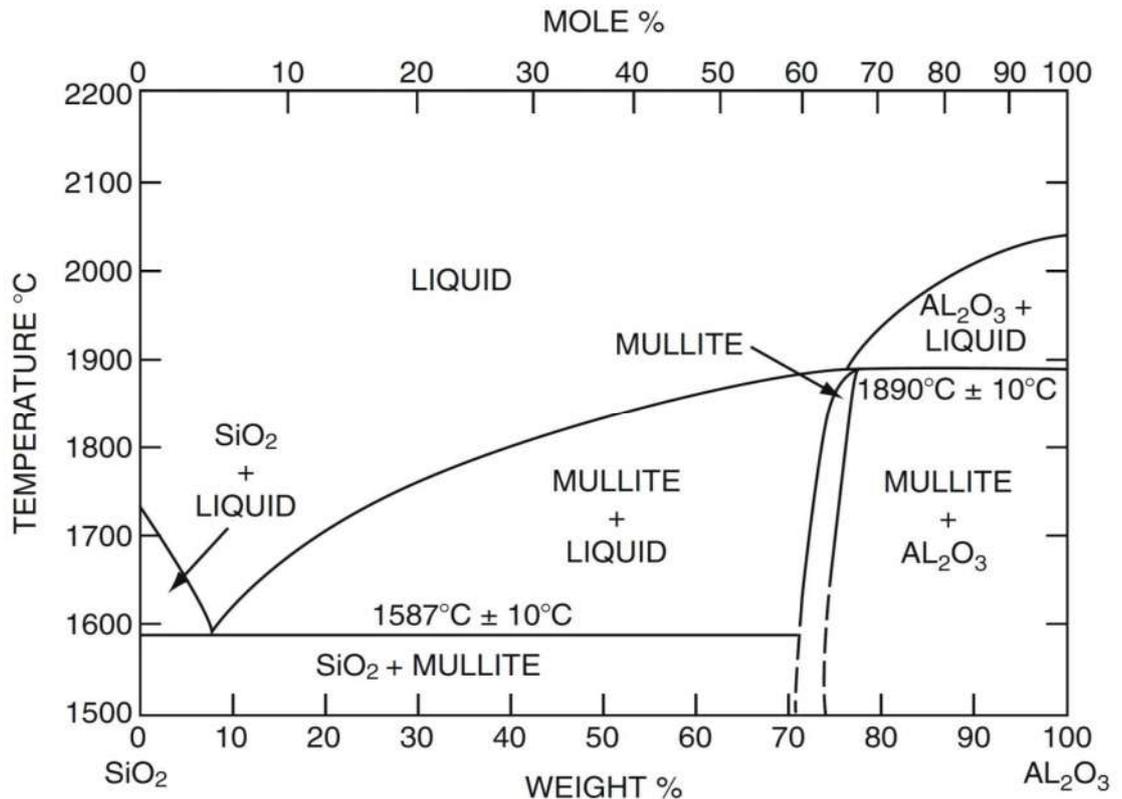


Figure I.7 : Diagramme d'équilibre du système  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [13]

## I. 1.4. 2 .L'anorthite

### I. 1.4. 2 .1. Introduction

L'anorthite est le minéral le plus important, qui est formé à la surface de la terre et il est membre de la fin-riche en chaux de la série plagioclase de solution solide de feldspath[10]

Il est très intéressant du point de vue technologique, il représente une composante essentielle de matériaux de substrat dans l'industrie de l'électronique car il possède de bonnes propriétés physiques telles que le faible coefficient de dilatation thermique qui est estimé de  $4,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  entre 20 et  $500^\circ\text{C}$ , une résistance élevée aux chocs thermiques, une faible constante diélectrique et une faible conductivité thermique[10]

En 1994, Kobayashi et Kato.[14] ont pu, pour la première fois, produire l'anorthite dense avec des matières premières abondantes dans la nature ; le kaolin et l'oxyde de calcium et ont abouti à une densité théorique égale à 94% (la densité théorique est de  $2.763 \text{ g/cm}^3$  à  $950^\circ\text{C}$  seulement), en effet, ils ont observé cela avec l'utilisation d'oxyde de calcium de 1.5 millimètres de diamètres. Une autre méthode d'améliorer la

production de l'anorthite stoechiométrique à basses températures est d'utiliser des additions, tel que le  $B_2O_3$ . [5]

#### **I. 1.4. 2 .2. Structure cristalline de l'anorthite :**

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

L'anorthite se présente en cristaux prismatiques ou lamellaires et elle cristallise dans le système triclinique de paramètres

$$a=8.17\text{\AA}, b= 12.877\text{\AA}, c= 14.169\text{\AA}$$

$$\alpha=93.17^\circ, \beta = 115.85^\circ, \gamma= 91.22^\circ$$

La maille contient  $8CaAl_2Si_2O_8$ , soit 16 sites tétraédriques (cristallographiquement distincts) (figure I.7). La détermination précise de la position des atomes indique que 8 tétraèdres, avec une distance moyenne T-O (le tétraèdre et l'atome d'oxygène) de  $1.614\text{\AA}$  contiennent les Si, les 8 autres, plus grands, avec la distance T-O de  $1.749\text{\AA}$ , sont occupés par les Al. Les Si et les Al sont donc parfaitement ordonnés. Les atomes Ca se trouvent dans les cavités irrégulières limitées par 10 atomes d'oxygènes, dont les sept plus voisins sont à une distance moyenne de  $2.5\text{\AA}$  [15]

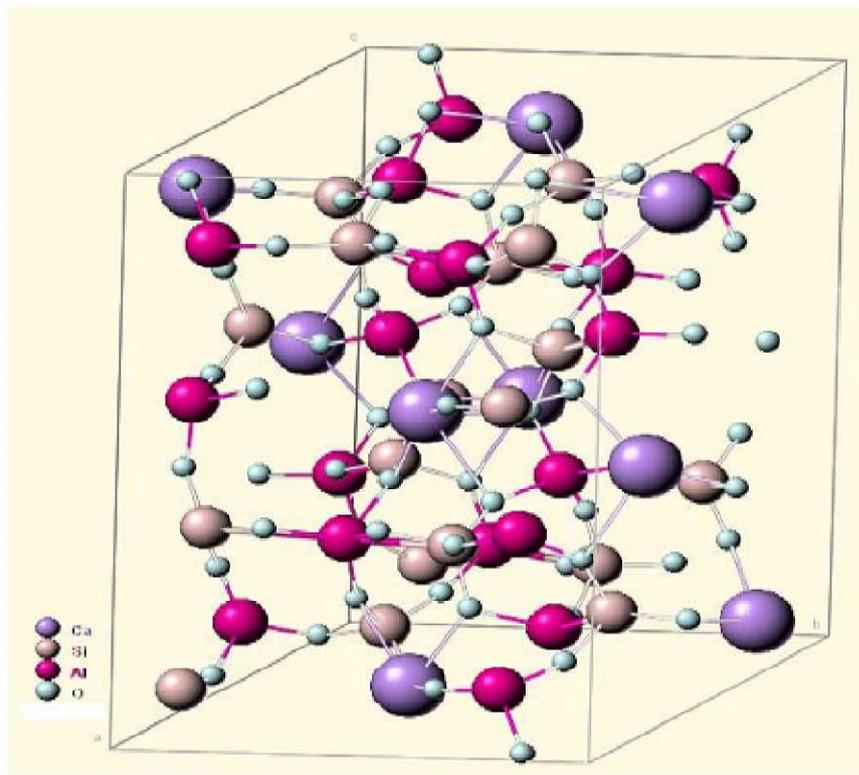


Figure I.8 : Structure cristalline triclinique de l'anorthite[16].

### I. 1.4. 2 .3. Diagramme d'équilibre $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$ :

Le diagramme d'équilibre du système  $SiO_2 - Al_2O_3 - CaO$  est illustré dans la figure I,8 il représente 13 régions (domaines) leur correspondent 13 composés chimiques dont quatre composés ternaires et six autres binaires en plus des constituants de base (chaux, alumine et silice). [15]

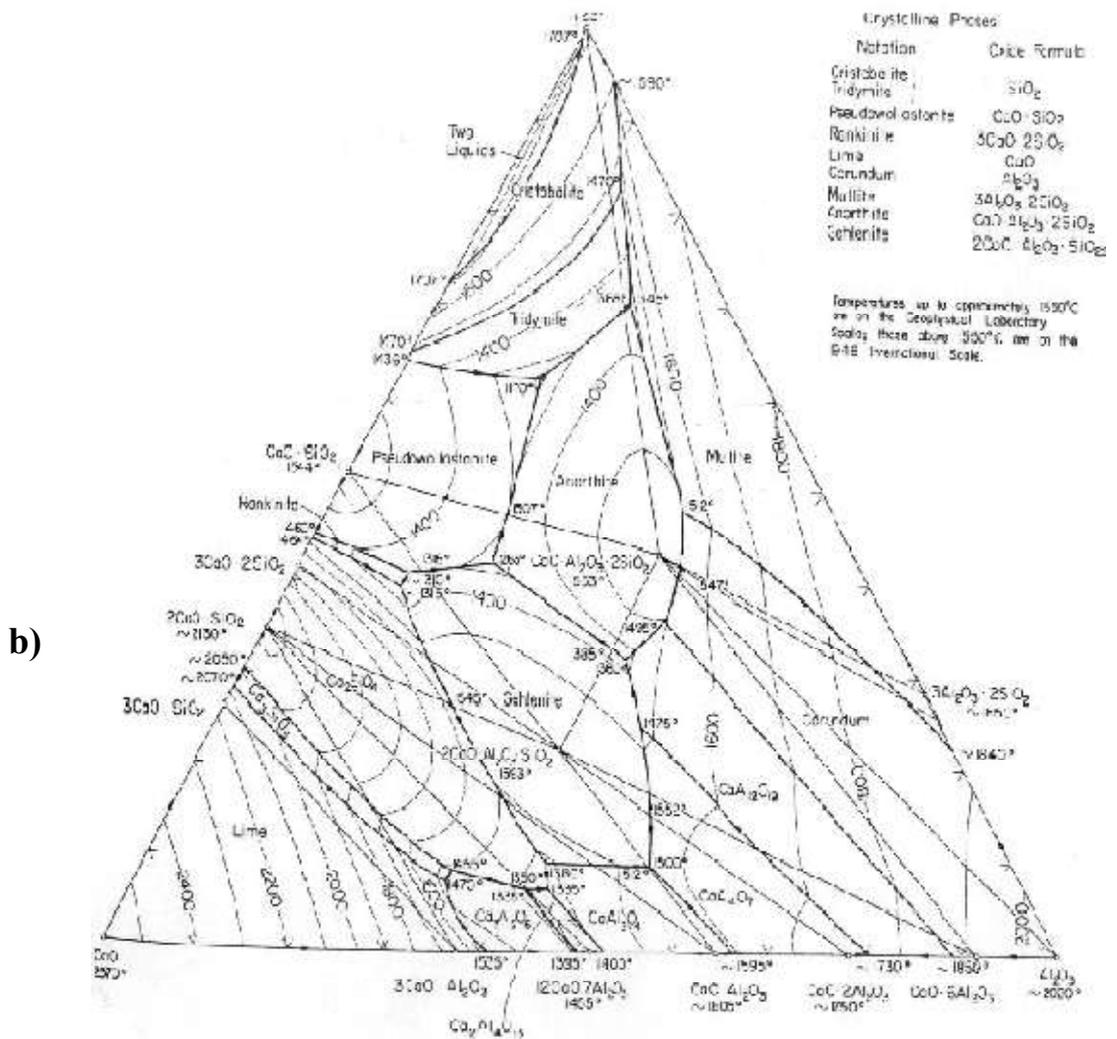
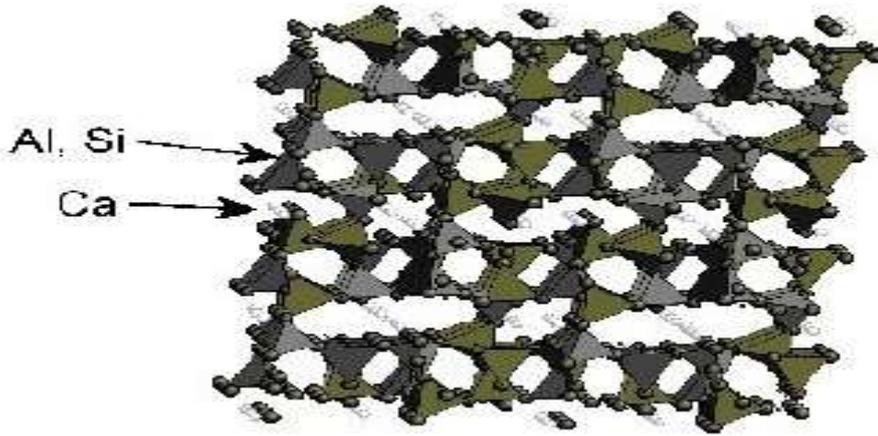


Figure.I.9: (a) Structure cristallographique de l'anorthite, (b) Diagramme d'équilibre de phase du système SiO<sub>2</sub> – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO.

## **I.1.2. L'hydroxyapatite**

### **I.1.2.1. Introduction**

Les hydroxyapatites (HAp)  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$  sont des matériaux inorganiques très importants en biologie et en chimie. Les HAp biologiques sont les phosphates de calcium cristallins les plus fréquents, premier constituant minéral des os, de l'émail dentaire et de la dentine, ils sont très modulables en terme de composition et morphologie. Les Hap synthétiques, souvent utilisées en tant que biomatériau, ont également un nombre d'applications croissantes en tant que catalyseur hétérogène pour un certain nombre de réactions organiques importantes. Afin de mieux cerner le fonctionnement de ces matériaux qui présentent souvent une réactivité basique atypique mais très intéressante en terme de conversion et de sélectivité, il faut s'intéresser aux différents paramètres (structure, substitution, stœchiométrie...) qui font de ce matériau un système singulier tant pour des applications en catalyse hétérogène que dans divers autres domaines. [17]

### **I.1.2.2. Structure et propriétés**

L'hydroxyapatite fait partie de la famille des orthophosphates de calcium. Elle cristallise dans une structure hexagonale du groupe spatial P63/m [Elliott1994]. Les paramètres du réseau cristallin sont  $a_0=b_0=9,418 (\pm 0,003) \text{ \AA}$ ,  $c=6,883 (\pm 0,003) \text{ \AA}$  [Weast1975]. La forme hexagonale est connue depuis longtemps [Kay1964]. Ultérieurement une forme monoclinique a été décrite [Elliot1973].

Le squelette de l'apatite (Figure I.9) est formé par deux couches horizontales de tétraèdres  $\text{PO}_4$ , situés à  $z=1/4$  et  $z=3/4$ , ayant 2 atomes d'oxygène dans le plan horizontal et les 2 autres situés sur une parallèle à l'axe  $c$ . Perpendiculairement à ces 2 couches, deux types de tunnels apparaissent :

- le premier type correspond à l'axe ternaire de la structure ; ce type de tunnels existe sur chaque cellule élémentaire et chaque tunnel contient deux atomes de calcium.
- le deuxième type correspond à l'axe de symétrie hélicoïdal d'ordre 6 situé aux sommets de la maille élémentaire ; les parois de ce tunnel sont constituées d'atomes d'oxygène ou de calcium et contiennent aussi les groupes  $\text{OH}^-$ .

Les atomes de calcium forment des triangles équilatéraux. Les plans de ces triangles sont parallèles l'un à l'autre en formant ainsi le tunnel. La distance entre deux plans

consécutifs est environ 6,5 Å. Les ions hydroxyles sont situés au centre des triangles et orientés avec l'atome d'hydrogène vers la direction de l'axe *c*. Ce type de tunnel a un diamètre beaucoup plus important que celui du premier type et confère à l'apatite des propriétés d'échange ionique, spécialement des ions OH<sup>-</sup> et F<sup>-</sup>, et permet aussi d'abriter de petites molécules comme, par exemple, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. [Montrejaud1973, Rey1984,1978] [18].

### I.1.2.3. Comportement à haute température

Le cas  $x=0$  correspond à la préparation de l'hydroxyapatite phosphocalcique. Les résultats, établis par de très nombreux auteurs sont bien connus. En fait quels que soient les produits de départ on sait que l'on obtient une hydroxyapatite à une température comprise entre 1000°C et 1200°C lorsque le mélange initial a pour rapport atomique Ca/P = 1.67. Pour obtenir une HA stoechiométrique et totalement hydroxylée, il est nécessaire de travailler sous pression de vapeur d'eau.

Au dessus de 1200°C, même en présence de vapeur d'eau, on observe l'élimination d'eau formée par condensation des ions hydroxyle et formation de l'oxyhydroxyapatite, selon la réaction :

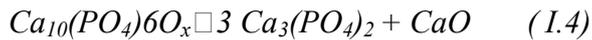
Le cas  $x=0$  correspond à la préparation de l'hydroxyapatite phosphocalcique. Les résultats, établis par de très nombreux auteurs sont bien connus. En fait quels que soient les produits de départ on sait que l'on obtient une hydroxyapatite à une température comprise entre 1000°C et 1200°C lorsque le mélange initial a pour rapport atomique Ca/P = 1.67. Pour obtenir une HA stoechiométrique et totalement hydroxylée, il est nécessaire de travailler sous pression de vapeur d'eau.

Au dessus de 1200°C, même en présence de vapeur d'eau, on observe l'élimination d'eau formée par condensation des ions hydroxyle et formation de l'oxyhydroxyapatite, selon la réaction :



Cette transformation est réversible et la cinétique de réaction est variable. Au dessus de 1250°C la quantité d'ions OH<sup>-</sup> diminue et l'on devrait obtenir l'oxyapatite pure Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O.

A 1320°C intervient la décomposition thermique partielle de l'oxyapatite, avec la formation de  $\alpha$ -TCP et de CaO :



Ces réactions sont réversibles et l'apatite décomposée à haute température peut être recomposée lors du refroidissement, pour autant que la vitesse de refroidissement soit assez lente [10].

### I.1.2.4. *Domaines d'applications des HAp*

#### I.1.2.4.1. **Applications biologiques et médicales.**

Comme évoqué précédemment, les HAp en tant que constituant minéral principal des os et de l'email dentaire, possèdent de très bonnes propriétés de biocompatibilité et notamment des propriétés d'adsorption spécifique des cellules ou des protéines [19, 20].

Elles sont donc utilisées fréquemment dans le domaine de la médecine et de la pharmacie. Les HAp servent par exemple de matériaux de substitution pour le remplacement ou la régénération de tissus malades ou endommagés. Par couplage d'une HAp à un polymère il est possible de créer des implants composites céramique-polymère bioactifs et mieux tolérés par l'organisme [21].

Les HAp sont également fréquemment utilisées comme « enduit » sur des prothèses dentaires pour faciliter l'ostéointégration [22] ou encore pour empêcher l'usure due à des micromouvements oscillatoires à l'interface entre l'implant et l'os conduisant même parfois à une rupture de la prothèse [23].

On trouve quelques exemples d'utilisation en tant que ciment employé dans la chirurgie faciale afin de remplacer les greffes osseuses autogènes [24] et un nombre croissant d'applications en tant que vecteur de médicaments grâce à une structure présentant des micropores interconnectés [25].

Néanmoins, sous certaines conditions, ce même matériau peut présenter un caractère pathogène pour l'organisme : suite à des dysfonctionnements, le corps peut produire des HAp de morphologies particulières qui peuvent être cause de la formation de calculs rénaux ou de la calcification de cartilages qui s'avère dangereux pour l'organisme. Dans toutes ces applications, c'est finalement la réactivité de surface de la HAp avec le milieu biologique qui est le point clé. C'est la raison pour laquelle nombre d'études fondamentales traitent de l'interaction de molécules biologiques (souvent des acides aminés) avec la HAp, l'objectif étant de rationaliser les propriétés d'adhésion des protéines sur ce support (à l'origine de sa biocompatibilité). Sans entrer dans le détail

de ces études, on peut souligner le lien qui est fait entre la capacité d'adsorption ou de désorption des protéines selon le pH du milieu, ce qui joue non seulement sur la spéciation de la molécule biologique, mais aussi sur la charge de surface de la HAp. Pour autant, alors que ces interactions traduisent au niveau moléculaire des interactions acide base (tout comme on le verra pour les applications catalytiques), peu d'études posent le problème en ces termes [17].

### **I.1.2.4.2. Applications en archéologie et climato-paléontologie**

Les HAp sont des matériaux qui sont également étudiés en archéologie et en paléontologie. L'analyse des HAp provenant de restes humains ou animaux (dents, os), permet une reconstitution des modes d'alimentation de l'époque en question, et par là même de reconstituer la flore et de remonter ainsi au climat [26].

En effet il a été prouvé que le rapport strontium sur calcium (Sr/Ca) permet d'identifier le type d'alimentation de l'animal et permet même de faire le distinguo entre carnivores, herbivores et omnivores [27].

De la même façon, il est reporté que la quantité et la répartition (site A ou B) des carbonates au sein de ces apatites fossiles doit permettre d'identifier, en étudiant le ratio isotopiques de ces carbonates, la nature des plantes ingérées par les animaux, et là encore et donc d'en déduire des données climatologiques de l'époque à l'endroit où ils vivaient [28].

### **I.1.2.4.3. Autres applications**

D'autres spécificités que la biocompatibilité de la HAp peuvent également être mises à profit telle son aptitude à la substitution qui lui permet de dépolluer des eaux contaminées par des cations métalliques en jouant le rôle d'échangeur inorganique de cation [29].

Elles sont aussi employées très fréquemment en chromatographie pour séparer les protéines et autres biomolécules. Les HAp sont efficaces grâce aux effets combinés des groupes calcium et phosphates exposés à la surface du cristal qui donnent au matériau une sélectivité pointue permettant la séparation de mélanges complexes. [30], [31]

### **I.1.3 Le frittage des argiles :**

#### **I.1.3.1 Définition du frittage**

On peut dire d'une manière générale que le frittage est un procédé qui permet de réaliser des pièces à partir de poudres plus ou moins fines. Le terme frittage peut être défini d'une façon simplifiée et générale comme le traitement thermique conduisant à la formation de liaisons solides entre grains d'un comprimé, sans fusion totale de celui-ci. Ces « soudures » entre grains pouvant ou non s'accompagner d'une densification et de l'élimination de la porosité.

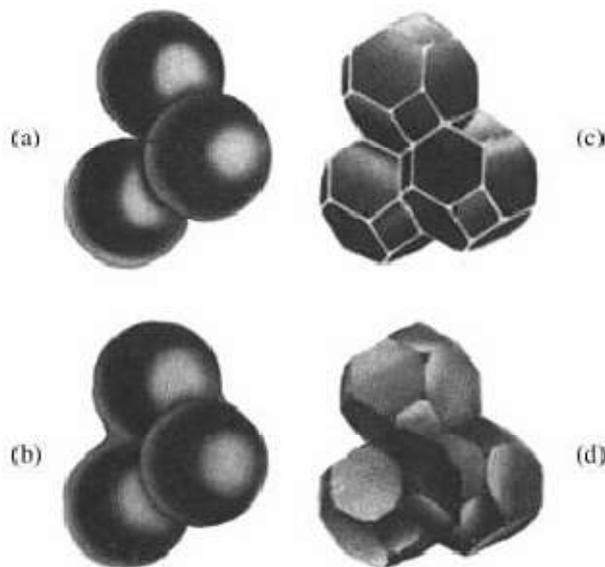
Le comportement au frittage, les mécanismes élémentaires et leurs conséquences sur la microstructure et les propriétés des pièces céramiques dépendent des caractéristiques et de la microstructure des corps crus, de l'atmosphère, de la pression, de la température et de la vitesse du traitement thermique de frittage. Il est admis généralement que le frittage se déroule en trois étapes : le stade initial, le stade intermédiaire et le stade final. Dans quelques cas, *une étape « zéro »* est mentionnée, il s'agit du stade de formation presque instantanée des cous (ou des ponts de raccordement) lors du chauffage des contacts entre particules (**Figure I-9** (a des ponts entre les particules par transport de matière par diffusion en surface, en volume, aux joints de grains ou en phase vapeur (on passe de la figure 9(a) à la figure 9(b)). Pendant ce stade, les grandes différences initiales entre la courbure convexe de la surface des grains et la courbure concave du contact entre ceux-ci diminuent très fortement. On considère généralement que ce stade initial se termine quand le rayon des ponts ou des cous atteint 40 à 50 % du rayon des particules, un retrait linéaire de 3 à 5 % ou un accroissement de la densité jusqu'aux environs 65% de la densité théorique

- *Le stade intermédiaire* : au début du stade intermédiaire, les grains ont déjà pris une forme polyédrique et les pores une forme d'équilibre. Le long des arêtes des grains, cette forme d'équilibre des pores résulte de la présence des joints de grains (**Figure I-9(c)**). Considérons un pore modèle situé à la jonction de trois joints de grains (Aux endroits où les surfaces des pores rejoignent les joints de grains, il doit y avoir un équilibre des forces de tension de surface et d'interface. Aux jonctions, les tensions de surfaces solide vapeur sont tangentes aux surfaces des pores et la tension interfaciale du joint de grains est dans le plan du joint. L'équilibre des forces s'écrit :

$$\gamma_{jg} = \cos 2\gamma_{sv} \left( \frac{\omega}{2} \right) \quad (\text{I-3})$$

Où  $\psi$  est appelé l'angle dièdre,  $\gamma_{sv}$  est l'énergie spécifique de surface solide-vapeur et  $\gamma_{jg}$  l'énergie spécifique des joints de grains. On considère généralement que la densification intervient par réduction de la section des canaux poreux situés le long des arêtes des grains. Vers la fin de ce stade, les pores peuvent devenir instables et se rétrécir localement pour devenir isolés : ceci correspond à la fermeture de la porosité. Le stade intermédiaire de frittage couvre normalement la majeure partie de processus de densification, il se termine par la fermeture de la porosité avec une densité correspondant entre 90 et 95 % de la densité théorique. Généralement cette étape se termine vers 1450°C pour une argile.

- *Le stade final du frittage* : la microstructure à ce stade peut évoluer de différentes manières avec des phénomènes plus au moins marqués de croissance granulaire. Ce dernier stade de densification commence par l'étranglement des canaux poreux qui provoque la fermeture de la porosité (**Figure I-9 (d)**). En générale on considère que les pores une fois isolés rétrécissent continûment jusqu'à leur disparition plus au moins complète.



**Figure I-10** : Microstructures schématisées au niveaux des différentes étapes du frittage. (a) : étape zéro, formation de cous aux points de contact des grains de poudre ; (b) stade initial, croissance des ponts entre les particules ; (c) stade intermédiaire, grains de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) stade finale, fermeture de la porosité et grossissement des grains .[32]

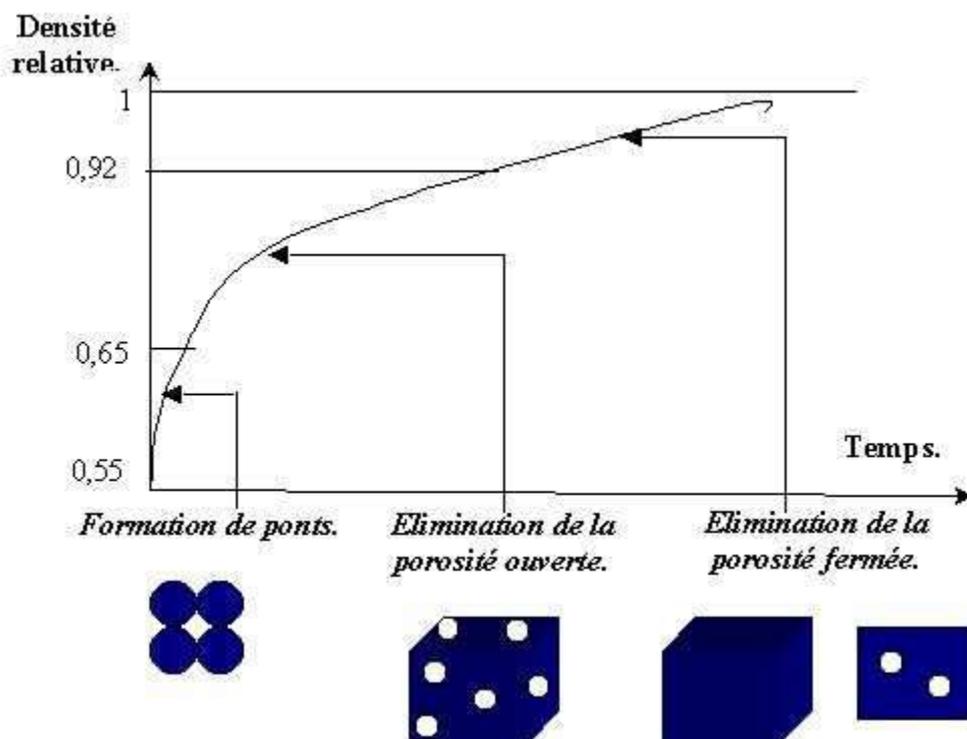
### I.1.3.2. Frittage en phase solide

Au cours de ce type de frittage, tous les constituants restent à l'état solide et la densification résulte alors de la soudure et du changement de la forme des grains. La

## chapitre I: Généralités sur les argiles

densification, lorsqu'elle a lieu au cours du frittage en phase solide, se produit en trois étapes d'après la courbe isotherme de l'évolution de la densité relative en fonction du temps (Figure I.10) :

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



**Figure I.11 :** Représentation schématique des étapes du frittage en phase solide.

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

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

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

Dans tous les cas, les transports gazeux et les transports superficiels conduisent à une simple consolidation de la pièce tandis que les diffusions en volume et aux joints de grains permettent en plus une densification de la pièce [33,34].

### **I.1.3.3. Frittage avec phase liquide**

Ce procédé d'élaboration est utilisé depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle pour la réalisation d'alliages lourds (W-Ni, W-Ni-Cu, etc.). Plusieurs études ont été réalisées sur les principes du frittage en phase liquide, mais, il reste des zones d'ombre à cause de la complexité des systèmes étudiés. Pour ce qui est des mélanges de matières premières argileuses, il y a d'abord une étape de pré-frittage jusqu'à 950°C. Chaque minéral argileux évolue alors de façon individuelle, les interactions n'intervenant qu'au delà de cette température. La présence d'alcalin ou d'alcalino-terreux dans les formulations initiales peut modifier fortement la température d'apparition d'une phase liquide dans les céramiques au cours du frittage. Cette dernière, même en très faible quantité, va accentuer fortement les phénomènes de densification. On peut distinguer globalement trois étapes lors du frittage en présence d'une phase liquide comme indiqué dans le Tableau I.

*Tableau I. : Etapes du frittage avec phase liquide.*

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

	<i>d'Ostwald + coalescence)</i>
--	---------------------------------

Compte tenu de la complexité des interactions entre phases dans les céramiques, la présence d'un liquide est souvent difficile à mettre en évidence étant donné que plusieurs mécanismes peuvent alors être en compétition. La compréhension des phénomènes impliqués dans le frittage en phase liquide nécessite une bonne maîtrise de l'influence du cycle thermique, du temps de palier et de la granulométrie des poudres sur la microstructure et les propriétés du produit final [33-36].

#### **I.1.3.4. Frittage par flux visqueux**

Dans certains cas, le frittage de produits céramiques se fait par flux visqueux. En effet, si lors du traitement thermique il se forme une grande quantité de phase amorphe de viscosité relativement faible (entre 10<sup>9</sup> et 10<sup>4</sup> dPa.s) sans présence de phase liquide, la densification se fait par déplacement de toute la matière (écoulement visqueux) et la vitesse de ce mouvement dépendra de la viscosité de la phase amorphe impliquée. C'est le cas du kaolin pur jusqu'à 1500°C et de nombreuses céramiques élaborées à partir de matières premières argileuses. Divers modèles, dont les principaux sont décrits ci-dessous, ont été développés pour décrire le frittage en flux visqueux [37].

**Chapitre II :**  
**Matériaux et**  
**procédure**  
**Expérimental**

## II.1. Matériaux

Les échantillons étudiés dans la partie expérimentale ont été préparés à partir du mélange de deux matières premières à savoir le kaolin (DD2) et le phosphate naturel (PN).

### II.1.1. Kaolin (DD2)

Le kaolin utilisé dans ce travail est extrait de la carrière du Djebel Debbagh à l'ouest de Guelma dans un lieu de coordonnées géographiques (36°31'52 N et 7°16'03 E), situé à l'Est de l'Algérie. Cette région est un ancien bassin d'effondrement, longtemps fermé, où s'est entassé un ensemble varié de sédiments allant du miocène au quaternaire [38]. Elle est une unité tertiaire formant un anticlinal au sommet duquel se trouvent de nombreux karsts contenant des argiles

[39].

L'analyse chimique par spectroscopie à fluorescence de rayon X permet de donner la composition chimique de Kaolin (DD2). Les pierres de kaolin sont broyées et la poudre obtenue est exposée sur un dispositif de diffraction par rayons X dans les conditions expérimentales suivantes: angle de diffraction  $2\theta = 10^\circ$  et max  $2\theta = 60^\circ$  avec une tension  $V = 35$  kv et d'une intensité de courant de  $30 = \text{mA}$ , et la vitesse de balayage est:  $v = 37,5^\circ/\text{min}$  et une longueur d'onde couleur unique X-ray de cuivre cathodique  $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ , et en définissant les éléments qui constituent dans le kaolin avec la formule chimique suivante:



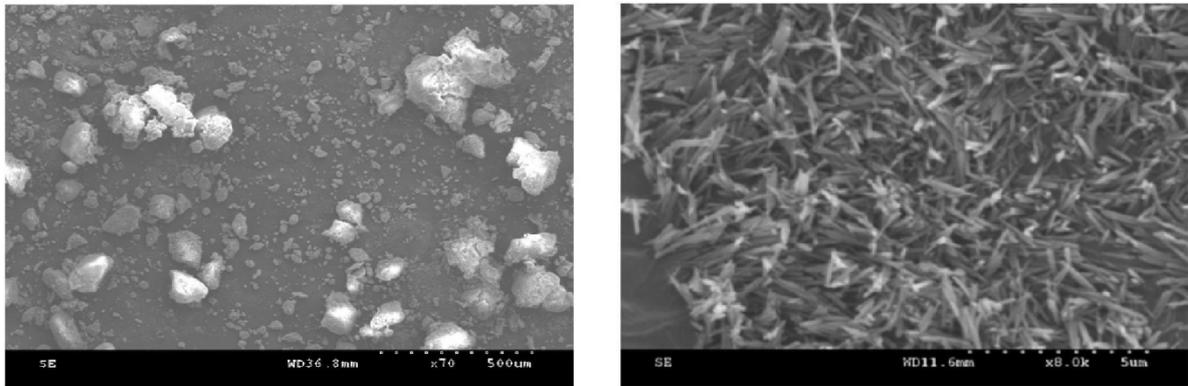
Le kaolin DD2 est de couleur blanche, d'une dureté faible et riche en alumine.

Le Tableau II.1 donne les teneurs des différents oxydes présents dans le kaolin DD2

**Tableau II.1 :** Composition chimique de kaolin DD2

Éléments (mass.%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	L.O.I
DD2	45,52	38,75	0,18	0,04	0,05	0,03	15,15

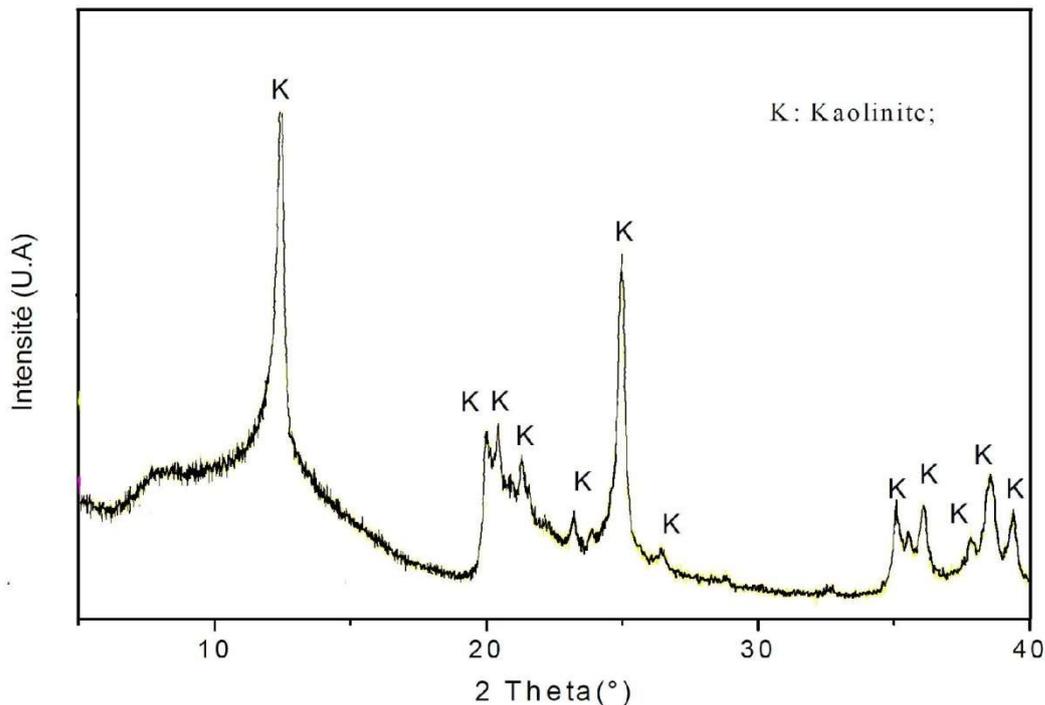
Des micrographies électroniques à balayage de kaolin DD2 avant broyage sont montrées dans la figure II.1 à différents grossissements. Il peut être clairement vu que les particules de kaolin ont des formes irrégulières et distribués à la fois grandes et petites cériques. Toutes les particules sont formées par des aiguilles de petits grains (figure II.1 (b)). Le spectre de DRX de kaolin (figure II.2) ne présente pas d'impuretés minéralogiques mais seulement des pics de kaolinite.



(a)

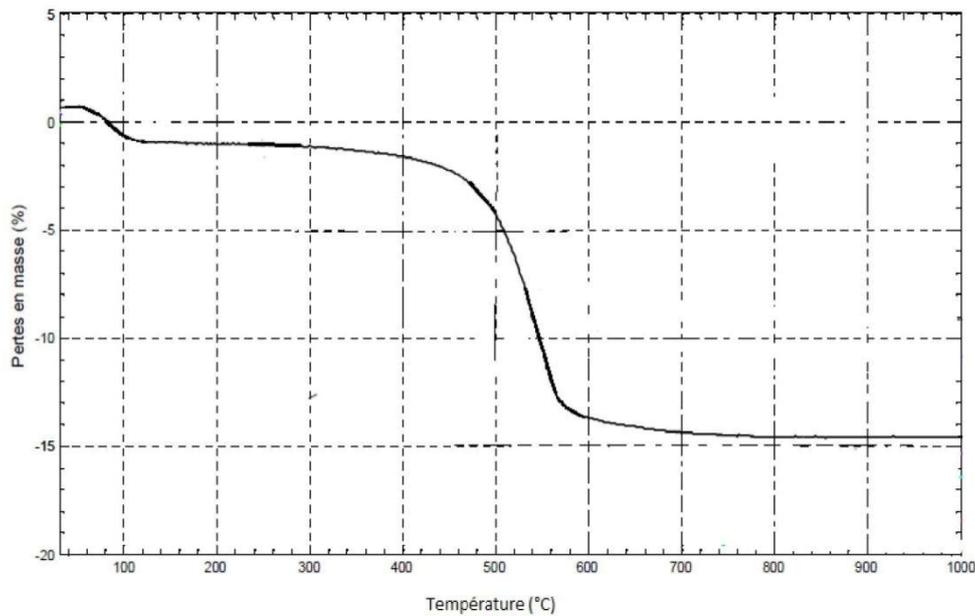
(b)

**Figure II.1 :** Micrographies MEB de Kaolin (DD2) à différents grossissements (a) et (b)



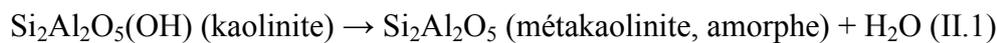
**Figure II.2 :** Diagramme DRX ( $\lambda\text{CuK}\alpha$ ) du kaolin DD2[39].

Les figure III.3 et III.4 montrent l'analyse thermique de kaolin DD2 utilisée avec une vitesse d'échauffement est de 10°C/min.

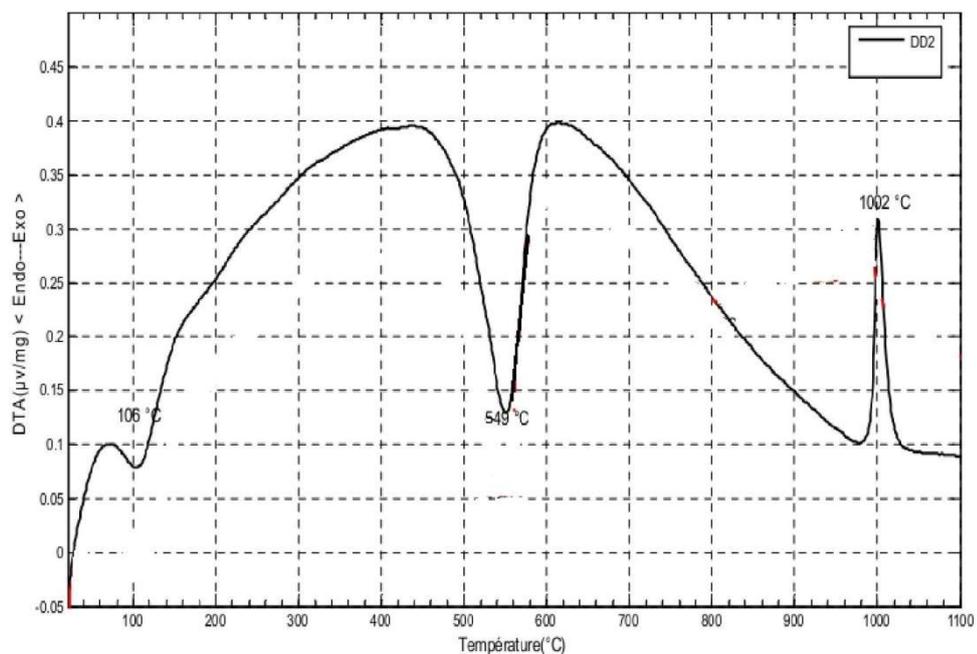


**Figure II.3 :** Analyses thermique ATG de kaolin DD2[39].

La première perte de masse (environ 1,5%) correspond à l'évaporation de l'eau adsorbée, la deuxième perte de masse (environ 13%) due à la déshydroxylation de la kaolinite selon la réaction [39,40]:



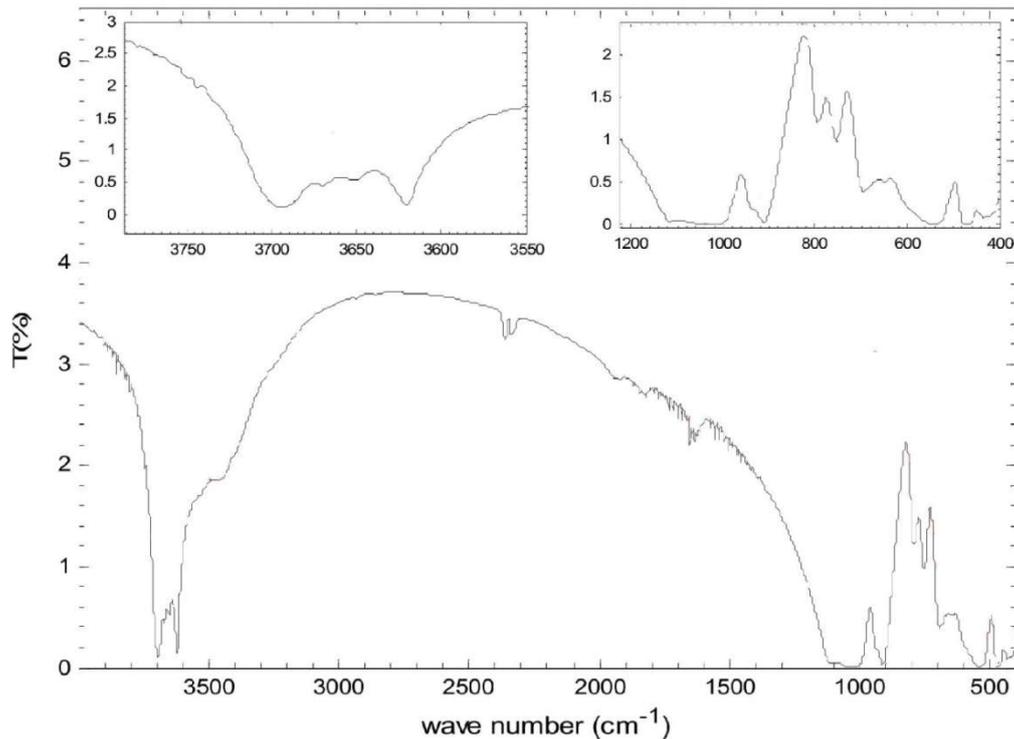
La courbe ATD démontre un pic endothermique à 106°C correspond au départ d'eau adsorbée et un autre pic à 509,14°C doit être attribuée à la déshydroxylation de la kaolinite, tandis que



**Figure II.4 :** Analyse thermo-différentielle (ATD) du kaolin DD2 [39]

Le pic exothermique à 1002°C correspondant à la formation de la mullite primaire ou nucléation de la mullite[40].

Sur la figure III.5 sont illustrées les bandes d'absorptions dans le domaine 500-4000cm<sup>-1</sup>



**Figure II.5 :** Spectre IR des kaolins DD2[39].

Les principales liaisons existantes dans la structure chimique du kaolin DD2 sont identifiées [38] :

- Hydroxyles OH<sup>-</sup> à 3694, 3696, 3648 et 3621cm<sup>-1</sup> ;
- H<sub>2</sub>O à 1634cm<sup>-1</sup>;
- Liaisons Al-OH à 906cm<sup>-1</sup>;
- Liaisons Si-O à 1112 et 984cm<sup>-1</sup>;
- OH translation à 794 et 752cm<sup>-1</sup>;
- Liaisons Si-O-Al<sup>IV</sup> déformation à 700 et 488cm<sup>-1</sup>.

### II.1.2.Phosphate naturel(PN):

Le Phosphate Naturel (PN) utilisé dans cette étude est de la mine de Djebel Onk (Bled El Hadba), situé dans le sud-est de l'Algérie, font partie d'une succession de couches sédimentaires formées à la fin de l'ère du Crétacé-Eocène. Djebel Onk est un massif montagneux calcaire d'une vingtaine de kilomètres de longueur. Il comprend plusieurs secteurs ou formations phosphatés dont Kef Es Sennoun (figure II.6) [41-44]. Le gisement de Bled El Hadba est caractérisé particulièrement par une couche de phosphate quasi continue sur environ 30 mètres d'épaisseur, avec seulement quelques minces intercalaires stériles (dolomie). Cette couche de minerai clair, de couleur brun beige est constituée de trois sous-couches nettement différenciables chimiquement, posant ainsi le problème de leur éventuelle exploitation sélective [45].

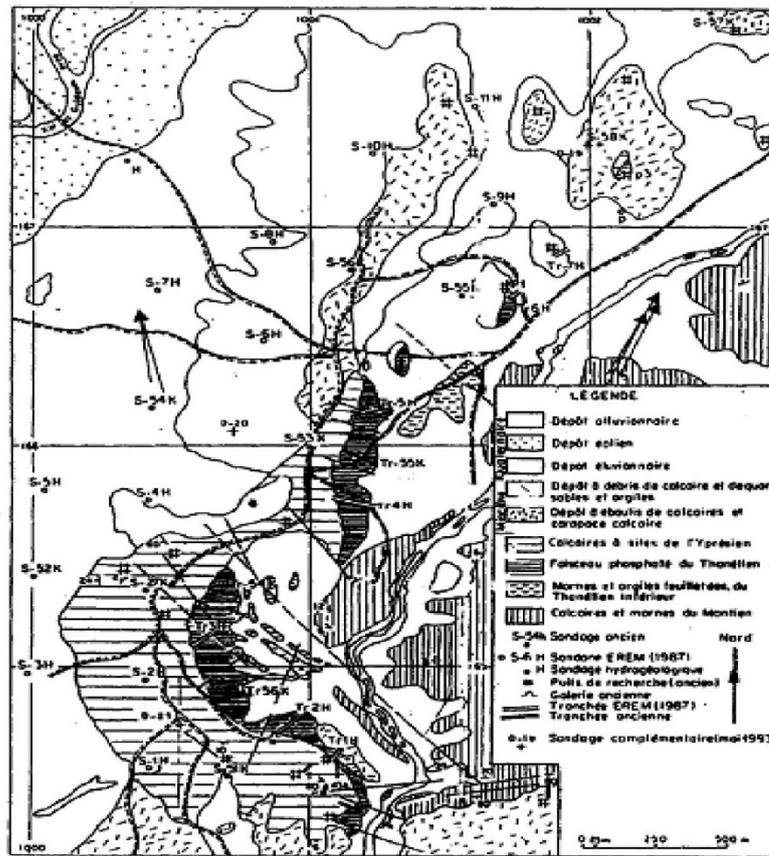


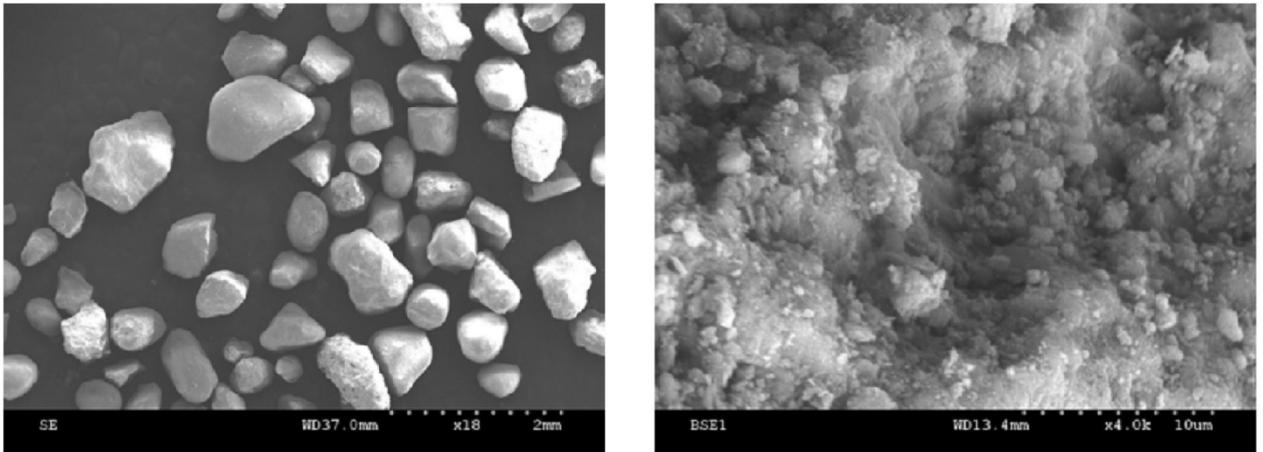
Figure II.6 : Carte géologique de la zone de Bled El Hadba[45].

Les compositions chimiques et la morphologie des grains des matières de départ sont donnés dans le tableau III.2 et la figure III.8, respectivement

Eléments (mass.%)	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	MgO	L.O.I
PN	02,30	0,41	53,16	26,74	0,69	0,85	3,26	0,10	0,75	11,74

Tableau II.2 : Composition chimique de Phosphate Naturel (PN).

La morphologie de phosphate naturel présente une répartition régulière des agglomérats où les plus grandes sont formées par des petits grains (figure II.7 (a) et (b)).

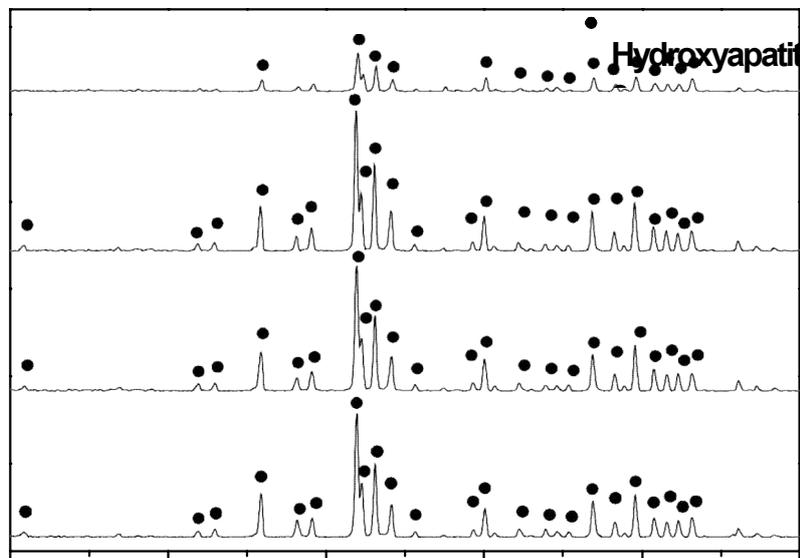


(a)

(b)

**Figure II.7 :** Micrographies MEB de Phosphate Naturel (PN) à différents grossissements (a) et (b).

Les diagrammes de diffraction des rayons X de phosphate naturel traité à différentes températures pendant 2h (figure III.8) montrent que la phase majoritaire est l'hydroxyapatite. L'intensité de l'HAp augmente avec la température jusqu'à 1200°C, et elle diminue à 1400°C, cela est dû à la dissolution partielle de cette phase.



**Figure II.8 :** Diagramme DRX( $\lambda_{K\alpha Cu}$ ) du Phosphate Naturel (PN) fritté à différentes températures pendant 2h.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) du phosphate naturel (figure III.9) montre qu'il y a trois pertes de masses successives en relation avec 3 domaines de températures :

- la première perte de masse ( $T < 200^\circ\text{C}$ ), attribuée au départ de l'eau d'adsorption (humidité);
- la deuxième perte de masse, observée entre  $300^\circ\text{C}$  et  $450^\circ\text{C}$ , est attribuée

simultanément au départ de l'eau structurale (contenue probablement dans les argiles et la glauconie) et à la décomposition de la matière organique

- la troisième perte de masse enregistrée entre 650°C et 800°C, elle correspond à la décomposition des carbonates avec libération du  $C_{O_2}$ [44,45].

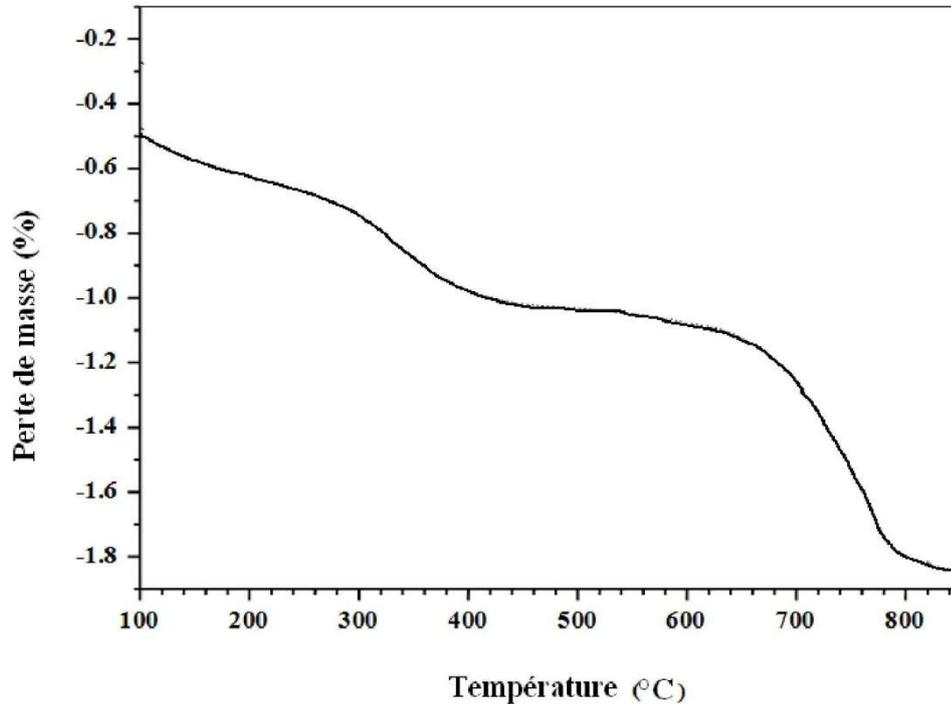


Figure II.9 : Analyses thermogravimétrique (ATG) du Phosphate Naturel(PN) avec vitesse d'échauffement 10°C/min.

## II.2.Préparations deséchantillons

Nous avons préparé quatre échantillons, avec une variation du pourcentage de kaolin de 20 à 80% en poids avec une augmentation de 20% comme suit : 20K, 40K, 60K, 80K.

### II.2.1. Broyage

Les matières premières sont ensuite mélangées et broyées afin d'homogénéiser le mélange et augmenter la réactivité des poudres.

Le broyage en jarre nécessite l'utilisation de billes en acier ou en zircone. Les jarres contenant les matières premières et les billes sont mises en rotation à l'aide d'un système de rouleaux dit « tourne-jarres » (figure II.10) [46].

Le mélange des poudres brutes ont été chargés dans des fioles de zircone (250 ml de volume) avec 15 billes de zircone (15 mm de diamètre). Les expériences broyage à boulets ont été effectuées à l'aide d'un broyeur à boulets planétaire (Fritsch

P6) pendant 5 heures avec une vitesse de rotation de 250 tours par minute.

Échantillons	20K	40K	60K	80K
--------------	-----	-----	-----	-----

Quantité d'eau (ml)	26	34	42	50
---------------------	----	----	----	----

Tableau II.3 : Quantité d'eau distillé ajouté au mélange.



Figure II.10 : Broyeur planétaire (Fritsch P6).

### II.2.2. Séchage, tamisage et mise en forme des échantillons

Les poudres broyées ont été séchées à 110°C en poudre et tamisé à travers une maille de 63  $\mu\text{m}$ , puis compactée à une pression de 75MPa à l'aide d'une presse uniaxiale à froid (figure II.11). Des éprouvettes cylindriques d'un diamètre de 13 mm et d'épaisseurs différents ont varié de 5 à 6 mm ont été produites. Les comprimés pressés ont été chauffés jusqu'à 800°C avec une vitesse de 1°C/min pour éviter la fissuration des échantillons.



Figure II.11 : Appareil de pressage uniaxial

### II.2.3.Frittage

Afin de déterminer une température optimale préliminaire de frittage, les pastilles sont frittées dans des conditions atmosphériques à des différentes températures entre 1000 et 1400°C avec un pas de 50°C pendant 2h et refroidis dans le four. La vitesse de chauffage a été maintenue constante et égale à 10°C/min.

## II.3. Méthodes de caractérisation

### II.3.1. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique de caractérisation est adaptée pour l'étude de composés à l'échelle atomique. Elle permet alors d'identifier les phases cristallines, de calculer leur degré de cristallinité et de déterminer les paramètres de maille associés. Ces applications sont possibles grâce à l'interférence des rayons X avec la matière [47].

Les rayons X furent découverts en 1895 par W.C. Roentgen et ont la propriété d'être diffusés par les particules chargées de la matière, notamment les électrons. En effet, lorsqu'un cristal est irradié par un faisceau de rayons X, il peut y avoir absorption, réflexion ou fluorescence de ces rayons X. Compte tenu de la périodicité de l'arrangement des atomes, les rayons diffractés par une famille de plans seront en phase et donneront lieu à une diffraction maximale (interférence constructive des ondes cohérentes diffractées) si la condition de Laue est satisfaite. En effet, Laue a montré que la diffraction ne se fera que si l'interférence de marche entre les ondes diffusées par chacun des nœuds du réseau considéré est un multiple de la longueur d'onde utilisée. Par ailleurs, la base de la radiocristallographie est constituée par la loi de Bragg qui se formule comme suit :

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda \text{ (formule de Bragg)}$$

avec :

$d_{(hkl)}$ : distance entre deux plans réticulaires, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

$\theta$  : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

$n$  : ordre de la réflexion.

$\lambda$  : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Cette relation permet de calculer les distances inter-réticulaires caractéristiques d'un composé donné, à partir de la mesure des angles de diffraction.

Cependant, la diffraction des rayons X peut également être exploitée de façon quantitative. En effet, il existe diverses méthodes d'analyse quantitative par DRX qui utilisent soit un standard interne soit un standard externe ainsi que d'autres méthodes sans standard. Mais la complexité des compositions chimiques et minéralogiques des argiles rend l'utilisation de ces méthodes délicate. Néanmoins, la méthode du standard interne donne des résultats satisfaisants pour l'analyse quantitative des mélanges de plusieurs phases par DRX. Les minéraux argileux comportent très souvent des défauts cristallins, ce qui est notamment le cas des kaolinites. Les diagrammes de rayons X sont aussi utilisés dans ce cas pour déterminer le degré de cristallinité et caractériser ainsi l'état d'ordre et/ou de désordre de ces phases. La transformation des raies intenses et fines en raies est une caractéristique de l'augmentation du désordre dans la kaolinite [48].

### II.3.2. Analyses thermique différentielle (ATD)

Les poudres ont été soumises à une analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG) en utilisant Setaram Setsys 16/18 (figure II.13). Nous avons utilisé une vitesse de chauffe égale 10°C/min.

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique, la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence chimiquement inerte. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon, fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement [38].

### II.3.3.Spectroscopie Infra-rouge à transformée de Fourier(FT-IR)

L'analyse par spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour l'étude des matériaux mal cristallisés. Elle a surtout été utilisée dans la chimie organique entre son apparition à la fin du siècle dernier et la guerre mondiale. Pour l'observation des minéraux et des roches, son développement n'a commencé qu'à partir des années 1950. Les mesures sont en général, réalisées par transmission. Quels que soient leurs arrangements, les atomes, les ions et les électrons peuvent vibrer autour de leur position d'équilibre. Ils deviennent de véritables oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon la nature des types de liaisons. Irradiés, ces oscillateurs sont excités et lorsque la fréquence de rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système, il y a absorption d'énergie électromagnétique. La spectrométrie infra-rouge permet de reconstituer la nature chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'absorption présentes sur un spectre. La transmittance T en % est exprimée en fonction de la fréquence U en  $\text{cm}^{-1}$  [49,50].

Les groupes fonctionnels chimiques ont été étudiées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier Type (FT-IR) Shimadzu Corporation FT-IR 8300 E, dans la gamme de nombre d'onde ( $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ ).

### II.3.4.théorie de Kissinger

La théorie de Kissinger est principalement adaptée aux études de cristallisation réalisées par analyse thermique Différentielle (ATD) ou par étude de calorimétrie différentielle à balayage (DSC pour Différentiel Scanning Calorimetry) [51]. La température variée linéairement avec le temps à une vitesse d'échauffement connue [52,53] :

$$\phi = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (\text{II.1})$$

L'équation de base a été proposée par Kissinger et est donnée par l'équation [51-54] :

$$\ln(\phi | T_p^2) = -(E_a | RT_p) + C \quad (\text{II.2})$$

Où  $T_p$  est la température correspondante à la température de vitesse de cristallisations/ou réaction maximale (correspondant à la température de pic de cristallisation d'analyse ATD ou de DSC),  $E_a$  l'énergie d'activation de la cristallisation,  $R$  la constante des gaz parfaits et  $C$  une constante. Les valeurs des énergies  $E_a$  sont obtenues graphiquement par le traçage de la fonction  $[\ln(\phi/T_p^2) = f(1/T_p)]$  donne une droite de pente  $(-E/R)$ .

Une version simplifiée de cette équation a par la suite été proposée par Osawa.

La nouvelle équation est la suivante :

$$\ln\phi = -\frac{Ea}{RTp} + C \text{ (II.3)}$$

Matusita et Sakka ont proposé une forme modifiée de l'équation de Kissinger comme :

$$\ln(\phi^n | Tp^2) = -\frac{mEa}{RTp} + C \text{ (II.4)}$$

Où **n** est le paramètre d'Avrami qui indique le mode de cristallisation et le **m** est un facteur numérique qui dépend de la dimensionnalité de croissance du cristal.

L'avantage de cette méthode est, qu'en dehors des paramètres **n** et **m** qui dépendent du mécanisme de cristallisation du cristal et de sa morphologie (qui nécessite une étude par microscopie), elle permet la détermination de la fraction cristallisée sans avoir recours à des techniques de microscopie [51].

# **Chapitre III :**

## **Resultats et**

### **discussions**

**III.1. Introduction**

Comme les propriétés physiques des produits céramiques dépendent de nombreux paramètres intrinsèques compositions chimique ... et extrinsèques paramètres du cycle thermique ... il est fastidieux d'évaluer l'effet de chacun de ces paramètres sur les propriétés tout en adoptant un nombre réduit d'expériences. La méthodologie de la recherche expérimentale semble être une méthode que permet de pallier à ces difficultés.

En plus de l'identification des paramètres expérimentaux contrôlant les propriétés physiques des mélanges cuits, nous avons essayé de distinguer les différentes étapes de leur frittage. A ce propos, il peut être noté que les processus de frittage sont communément mis en évidence par l'examen de la microstructure moyennant la DRX.

Dans le cadre de ce chapitre, nous avons évalué les effets certains paramètres du cycle thermique et la teneur en additif sur des propriétés physiques céramiques. En outre, nous avons suivi le frittage de l'argile à base de kaolin –phosphate naturel.

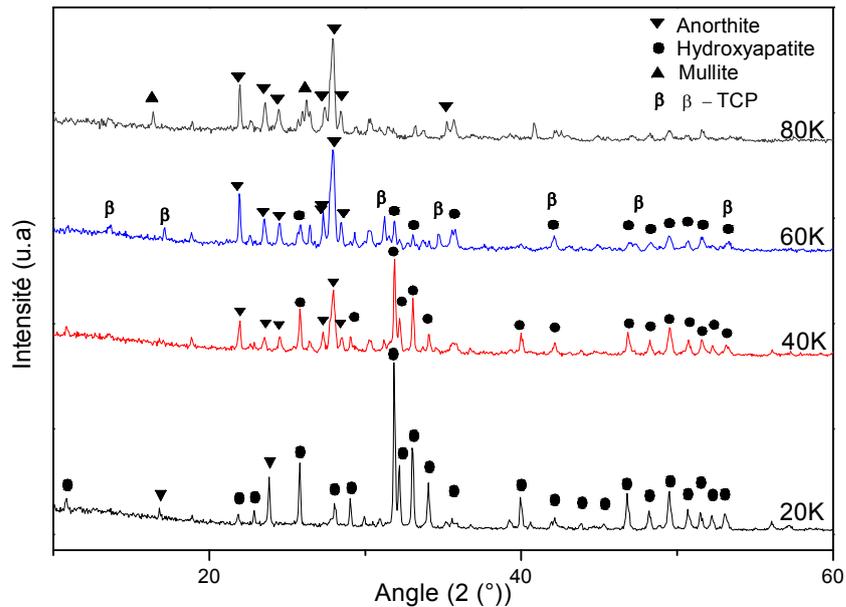
La caractérisation des matériaux élaborés nécessite l'utilisation des techniques et des méthodes énumérées ci –après :

- Méthodes de caractérisation thermique adaptées à l'étude des transformations qui se produisent avec une consommation ou une libération d'énergie (analyse thermique différentielle : ATD)
- Analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier peut donner des informations sur la nature, la réactivité et l'arrangement des groupes fonctionnels surface.
- Méthode de Kissinger pour calculer l'énergie d'activation de certaines réactions au cours de frittage des échantillons.

**III.2. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)**

Les analyses par diffraction des rayons X des échantillons frittés à 1300°C pour une durée de deux heures sont représentées dans la figure III.1.

Les spectres de DRX des échantillons montrent la présence des trois phases de l'HAp, l'anorthite et la mullite.



**Figure III.1** : Diagrammes de DRX des échantillons 20K, 40K, 60K et 80K fritté à 1300°C pendant 2h.

L'intensité de l'anorthite a augmentée progressivement avec l'augmentation de pourcentage de kaolin dans le mélange. Cette phase d'anorthite résulte de la réaction entre le kaolin et le CaO provient de la dissociation de l'HAp, tandis que l'intensité des pics correspondant à l'HAp diminue. Cette diminution est justifiée par la diminution de quantité de phosphate dans les mélanges.

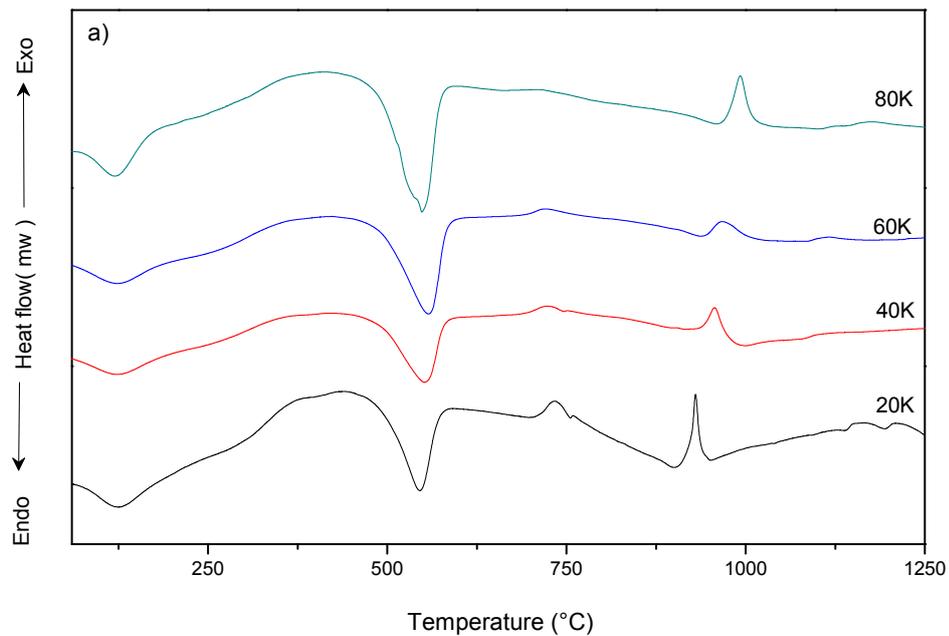
Pour l'échantillon 60K, il y a une modification claire des phases formées. Nous remarquons la présence d'une nouvelle phase de  $\beta$ -TCP. La décomposition de l'HAp et la formation de  $\beta$ -TCP peuvent être décrite selon l'équation et les proportions molaires suivantes [55,56] :



Pour l'échantillon 80K, les pics correspondant à l'HAp est disparu complètement, tandis que l'intensité de l'anorthite augmente. Dans ces échantillons une nouvelle phase (mullite) apparaît.

### III.3. Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG)

Les figures III.2 montrent des courbes typiques ATD/TG des mélanges de kaolin – phosphate naturel sous un traitement thermique ayant jusqu'à 1300°C avec une vitesse d'échauffement de 10°C/min. Plusieurs transformations de phase ont été observées au cours de ce traitement, différents endo et exothermiques liées à la concentration de kaolin dans les mélanges sont constaté.



**Figure III.2** : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) globale des mélanges kaolin –phosphate naturel (vitesse de l'échauffement :  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

Pour les plus faibles pourcentages de kaolin (20K), deux pics endothermiques clairs sont observés dans les courbes ATD prenant comme valeurs  $124$  et  $546^{\circ}\text{C}$ , et deux pics exothermiques sont notés à  $732$  et  $931^{\circ}\text{C}$ . D'autres petits pics endothermiques apparaissent à  $755$ ,  $1137$  et  $1194^{\circ}\text{C}$  sont aussi notées.

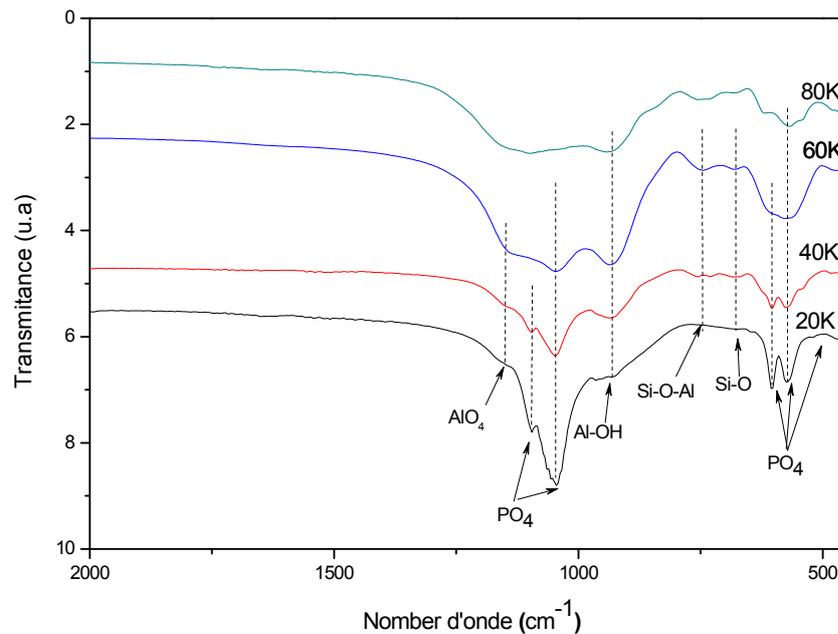
La courbe ATD montre deux pics exothermiques, le premier est observé autour de  $732^{\circ}\text{C}$ , et il est dû à la cristallisation partielle de l'HAp[57,58], et le deuxième est apparu à une température environ de  $931^{\circ}\text{C}$  justifié par la cristallisation d'une nouvelle phase. Certains auteurs attribuent cette réaction à la formation de spinelle, tandis que d'autres attribuent à la nucléation de mullite[59-61]. Les pics endothermiques ont été observés à une température entre  $1137$  et  $1194^{\circ}\text{C}$ , avec une perte de masse de  $2,25\%$  en poids, et peut être dû à la décomposition thermique de l'HAp (équations III.1) [62,63].

Les courbes ATD montrent un changement des pics causés par la diminution du phosphate naturel qui continent dans les mélanges. Le pic exothermique et endothermique apparus à environ  $732$  et  $755^{\circ}\text{C}$ , respectivement, sont diminué dans les échantillons 40K et devenue plus large ou bien disparu dans le cas des échantillons 60K et 80K. En outre, la disparition des trois pics endothermiques représentent la décomposition de l'HAp est causée par la diminution de la quantité de phosphate naturel dans les mélanges.

Le pic exothermique observé dans l'échantillon 20K à une température environ 931°C, ce pic est décalée vers les températures les plus élevés : 956, 967 et 992°C pour les échantillons : 40K, 60K et 80K, respectivement. Cette augmentation peut être expliquée par la diminution de la quantité de phosphate naturel par rapport au kaolin. La présence de CaO produit au cours de décomposition de calcite agit comme un agent fondant ; il réduit la température maximale de frittage du mélange [64]. A haute température (1000-1300°C), dans le cas des échantillons 40K, un large pic a été observé à 1000 et 1027°C, respectivement. Ce pic est justifié par la décomposition de l'HAp. Les petits et larges pics exothermiques observés dans les échantillons 60K et 80K dans la gamme de températures 1000 - 1300°C est peuvent être liée à la formation de la mullite secondaire et la cristallisation de cristobalite à partir de kaolinite [65,66].

#### **III.4. Analyses par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)**

Le spectre correspond à l'échantillon 20K et 40K révèlent la présence de deux bandes à 424 et 686  $\text{cm}^{-1}$  relative aux vibrations de liaison Si-O [57,67]. Un nouveau groupe a été apparu à 470  $\text{cm}^{-1}$  lié à la déformation de la bande Si-O. Autres pics ont été observés à 1045  $\text{cm}^{-1}$ , ces pics démontre la présence de HAp: $\nu_3$   $\text{PO}_4^{3-}$  [59]. Le doublet pics a été observé vers 570 et 600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration  $\nu_4$  O-P-O. Le pic situé à 925  $\text{cm}^{-1}$  est attribué au  $\nu_4$  non dégénéré symétrique de la liaison P-O [60,61]. La dernière large bande qui a été observée à 1153  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de  $\nu_{\text{as}}$   $\text{PO}_2^{3-}$ .

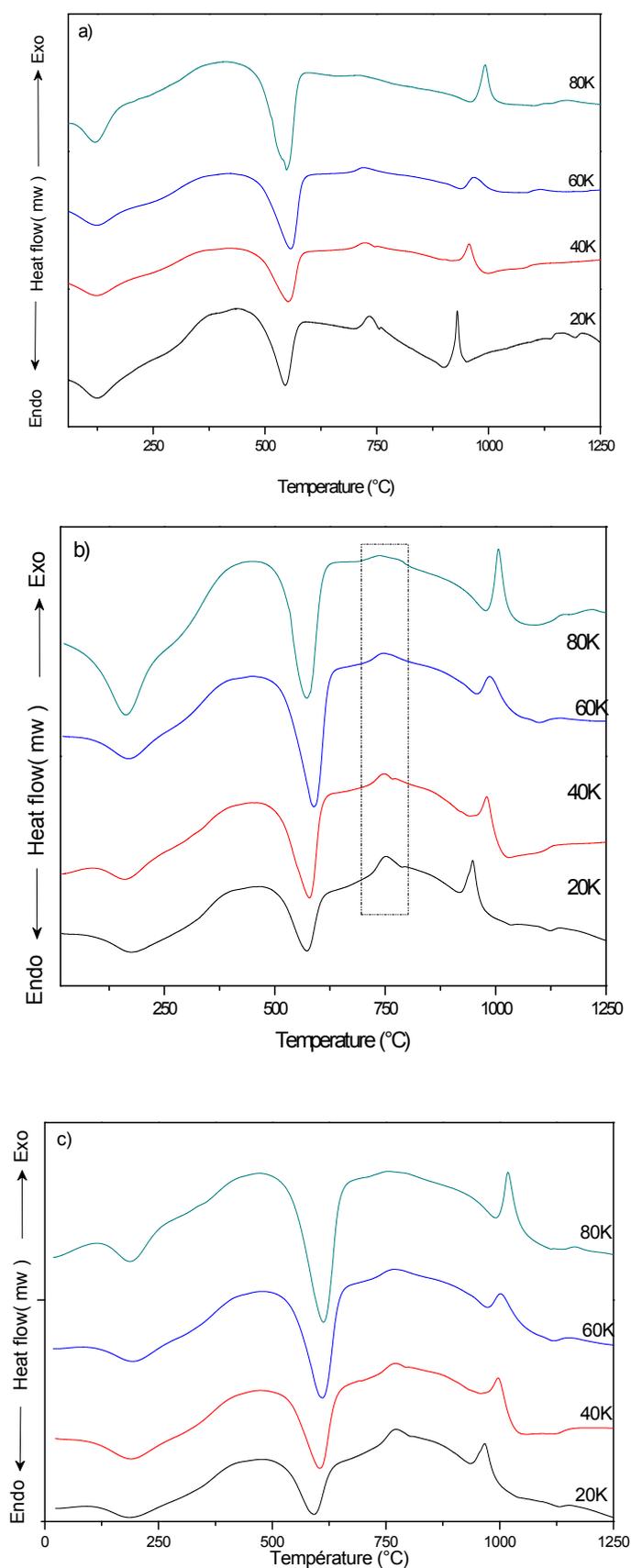


**Figure III.3 :** Les spectres FT-IR des échantillons frittés à  $1300^{\circ}\text{C}$  pendant 2h.

Avec l'augmentation de kaolin à 60 et 80%, les spectres FT-IR montrent également la disparition progressive des groupes  $\text{PO}_4^{3-}$ , ceci est interprété par la diminution des pics correspondant à la région autour de  $1045\text{ cm}^{-1}$  et  $570\text{ cm}^{-1}$ . Pour l'échantillon 80K on remarque l'apparition d'une nouvelle bande intense à  $1097\text{ cm}^{-1}$  est liée aux vibrations d' $\text{AlO}_4$  hybrides [60].

### III.5. Détermination de l'énergie d'activation

Les courbes ATD enregistrés à partir des quatre compositions (20, 40, 60 et 80% en poids de kaolin) avec différents vitesse d'échauffement de 10, 20 et  $30\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sont présentés dans les figures III.4. La forme et l'aire des trois pics varient avec le contenu de kaolin dans les mélanges.



**Figure III.4 :** Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) globale des mélanges kaolin –phosphate naturel (Vitesse de chauffe : a) 10°C/min, b) 20°C/min et c) 30°C/min).

Nous avons déterminé l'énergie d'activation en utilisant la méthode de Kissinger [ $\ln(\Phi/T_p)=f(1/T_p)$ ]. Le tableau III.1 représente les valeurs de température maximum de réaction ( $T_p$ ) des quatre compositions à différents vitesse d'échauffement. L'approche de Kissinger permet de représenter les courbes [ $\ln(\Phi/T_p)=f(1/T_p)$ ] (figures III.5)).

Matériaux composites	Vitesse d'échauffement		
	10°C/min	20°C/min	30°C/min
20K	732,3	752	771,8
40K	724,5	748	771,3
60K	720,2	750,2	767,5
80K	714	737,5	753,5

Tableau III.1 : La température de pic  $T_p$  (°C) à partir des courbes ATD

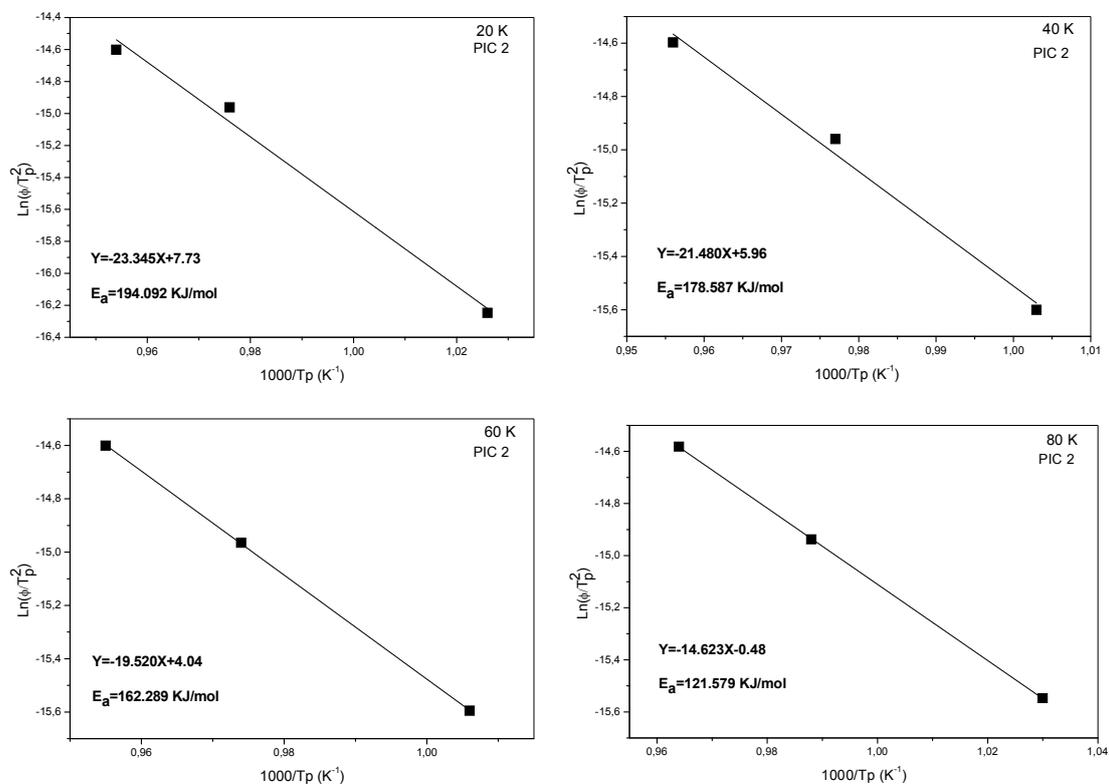


Figure III.5 : Courbe de la fonction  $\ln(\Phi/T_p)=f(1/T_p)$  du processus de cristallisation de l'HAp.

La courbe correspond à la cristallisation de l'HAp montre une diminution de l'énergie d'activation peut être attribuée à la diminution de la quantité de phosphate naturel. L'énergie d'activation de l'HAp est variée entre 184-121kJ/mol. Gross et al. [68] ont trouvé une valeur supérieure de l'énergie de cristallisation de l'HAp ( $E_a=274$ kJ/mol). Feng et al. [69] montrent que l'énergie d'activation de la cristallisation de l'HAp élaboré à partir d'un phosphate tricalcique amorphe est située dans l'intervalle 198–268 kJ/mol.

# **Conclusion**

## Conclusion

---

L'objectif de cette étude était de préparer et d'étudier un céramique à base kaolin-phosphate naturel, nous arrivons de résultats qui :

- Les courbes DRX a montré trois phase anorthite, hydroxyapatite et mullite, leurs rapports d'apparence liés à la proportion de phosphates dans le mélange.
- Deux pics endothermiques d'ATD dans des rapports de kaolin inférieurs et deux pics exothermique, ceci est dû à la cristallisation partielle de HAP et à la nouvelle cristallisation de phase.
- L'utilisation de la méthode Kissinger permet d'obtenir l'énergie d'activation des phases.
- A partir de la courbe de cristallisation HAP nous avons constaté que l'énergie d'activation est proportionnelle à la quantité de phosphate naturel.
- La valeur de l'énergie d'activation la plus élevée qui a été déterminée pour les échantillons est  $E_a = 274 \text{ kJ /mole}$ .

# **Références**

# **Bibliographiques**

## References Bibliographiques

---

### Références Bibliographiques

- [1] -M.Bendjaouabdouchaouki. Etude structural et thermodynamique de nanocomposite semi-cristallin polymer/argile,thèse de doctorat , université Mohamed khiderbiskra , 2011.
- [2]- pierre plaly,étude de quelques matériaux argileux du site de lembo (cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité,thèse de doctorat, université de Limoges,2009 .
- [3]- Christelle Bichi;co,tribution à l'étude de l'activation de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, thèse Doctorat, de l'université de lyon ,2005.
- [4]- A.Baronnet."Mineralogie ", édition dunod, collection géosciences, 161,166,1988.
- [5]- NadjetaKlouche,preparation et etude des composes cordicrite et Anarthite, thèse de doctorat, universitémentouriconstontine, 2009.
- [6]- AHMED ESHARGHAWI, élaboration de matériaux poreux à base de mullite , thèse de doctorat, iniversite de limoges,29/09/2009.
- [7]- A.MECIF,elaboration et étude des réfractaire à base de mullite et du zirou, these de doctorat, université Mentouri, Constantine, Algerie,2010.
- [8]- M.L.KONAN,C.peyratout, A.suith, j.p. Bonnet, s, rossignol,s.oytel, comporision of surface propetics between kaolin and metakaolin in concentrated line linesolutions,j.colloid, Interface, sci, 33ç,2009;pp103- 109.
- [9]- P.PTACEK.D.kabatova, J.Havlica,J.Brandestetr,f.soukal,T;opvarile,Isothermal kinetic analysis of the thermal de composition of kaolinite: the thermogravientic study, thermoctimicaActa, 501, 2010, pp19- 24.
- [10]- FATEH CHOUIA, determination, des paranietrescinetique des ceramiques A Base de kaolui- phosphate, thèse de doctorat, université mohammedseddikbenyahia, jijel,2016.
- [11]- L.C.MENDES, G.L.RIBEIRO.R-marques, in situ ghydroxyaptite: influence of collagen on its structural and morphological, characteristics,J, materials science and applications,3, 2012,pp,580- 586.
- [12]- D.S.H.lee,y.pai, s, chang, effect of thermal treatement of the hydroxyapatite powders on the micropove and microstructure of porous bifasic calcium phosphate composite granules, J. biomaterials and microstructure of porus biphasic calcium phosphate composite granules. J, biomaterials and Nanobiotechnology,4, 2013, pp114- 118.
- [13]- F-CABANES, déphosphoration des effluent:precipitation et valorization du phisphore, these de doctorat, Institut national polytechnique de toulousen france,2006.
- [14]- J.C.Heyghebaert,G. montel. Conversion of amorphonstricalcium phosphate inter apatitictricalcium phosphate, calcified tissue inter,34,1982,pp 103- 108.

## References Bibliographiques

---

- [15]- M.R.Boudchicha, etude de la cristallisation et des proprietes mécaniques et diélectriques de céramique prepares à partir de kaolin- dolomite, these de doctorat, université EL-hadjlakhder- batna, algerie, 2010.
- [16]- H;BOUNIK., elaboration et caractérisation microstiructurale et mécanique des réfractaires a bas de kaolin DD3 et la dolomite ((- 20% poids), these de doctorat, université ferhatabbes- sétif, algerie, 2013.
- [17]-sarahdiallo- Garci , Hydroxyapatites un systeme basique atypaquemodulaable par la synthese:vers l'identificatio , GuyléneContentin , these de doctorat,université pierre et Marie curie , 2012
- [18]-Ramona – NicoletaBorsa, Elaboration de poudres et de depot de phosphate de calcium silicium à usage de biomateriaux,these de doctorat ,université de Toulouse, 2008
- [19]- W.F. Zambuzzi, C.V. Ferreira, J.M. Granjeiro and H. Aoyama, J. Biomed. Mater. Res., 97A (2011) 193.
- [20]- T. MotohiroTagaya and Toshiyuki Ikoma and NobutakaHanagata and Tomohiko Yoshioka and Junzo, Competitive adsorption of fibronectin and albumin on hydroxyapatite nanocrystals, Vol. 12, p. 034411.
- [21]- M. Wang, Biomaterials, 24 (2003) 2133.
- [22]- J.-H. Cho, J.P. Garino, S.-K. Choo, K.-Y. Han, J.-H. Kim and H.-K. Oh, Clin. Orthop. Surg., 2 (2010) 214.
- [23]- P. Choudhury and D.C. Agrawal, Surf. Coating Tech., 206 (2011) 360.
- [24]- D.W. Lee, J.Y. Kim and D.H. Lew, J. Craniofac. Surg., 21 (2010) 1084.
- [25]- M.H. Hong, D.S. Oh and Y.K. Lee, Bone, 48 (2011) S186.
- [26]- B. Reynard, C. Lecuyer and P. Grandjean, Chem. Geol., 155 (1999) 233.
- [27]- A.M. Pollard and C. Heron, Archaeological Chemistry: Second Edition, The Royal Society of Chemistry, 2008.
- [28]- D. Roche, L. Segalen, E. Balan and S. Delattre, J. Archeol. Sci., 37 (2010) 1690.
- [29]- T. Suzuki, T. Hatsushika and Y. Hayakawa, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 77 (1981) 1059.
- [30]- S. Schubert and R. Freitag, J. Chromatogr. A, 1142 (2007) 106.
- [31]- L. Dattolo, E.L. Keller and G. Carta, J. Chromatogr. A, 1217 (2010) 7573.
- [32]-AblaMecif , Elaboration et Etude des réfractaires à base de mullitebet du zircon , pr.slimane Achour , these de doctorat , université Mentouriconstentine , 2010

## References Bibliographiques

---

- [33]- Kingery W.D, Bowen H.K. and Uhlmann D.R., "introduction to ceramics", London: John Wiley et sons Inc, 1976/1032p.
- [34]- BERNACHE-ASSOLLANT D., "Le frittage.," in BERNACHE-ASSOLLANT D ED. Chimie-physique du frittage , paris :Editions Hermès, 1993,pp163-327.
- [35]- JOUENNE C.A., " Traité de céramiques et matériaux minéraux., " Paris: Editions Septima, 1990,pp 657.
- [36]- BOCH P., "Frittage et microstructure des céramiques," in BOCH P Ed. Matériaux et Processus Céramiques., Paris : Editions Hermès Sciences Publications, 2001, pp 75 - 112.
- [37]-NANA KOUMTOUDJI LECOMTE Gisèle Laure, Transformations thermiques,organisation structurale et frittage des composes kaolinite –muscovite , thèse de doctorat , université de Limoges , 2004.
- [38] A. Mecif, Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon, Thèse de doctorat, Université Mentouri – Constantine, Algérie, (2010).
- [39] N. Bouzidi, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, et l'École Nationale Supérieure des Mines de Saint, Algérie, (2012).
- [40] A. Harabi, F. Zenikheri, B. Boudaira, F. Bouzerara, A. Guechi, L. Foughali, A new and economic approach to fabricate resistant porous membrane supports using kaolin and  $CaCO_3$ , J. Euro. Ceram. Soci, 34, (2014), pp. 1329–1340.
- [41] N. Bezzi, T. Aïfa, S. Hamoudia, D. Merabet, Trace elements of Kef EsSennoun natural Phosphate (DjebelOnk, Algeria) and how they affect the various Mineralurgic modes of treatment, Proc. Eng. , 42, ( 2012 ), pp. 1915 – 1927.
- [42] N. Bezzi, T. Aïfa, D. Merabet, J. Y. Pivan, Magnetic properties of the Bled El Hadba phosphate-bearing formation (DjebelOnk, Algeria): Consequences of the enrichment of the phosphate ore deposit, J. Afr. Earth. Sci, 50, (2008), pp. 255–267.
- [43] K. Rida, B. Chemmal, A. Boukhemkhem, Removal of methylene blue from aqueous solution by natural phosphate, J. Optoelectron. Adv. Mater, 13, (2013), pp. 493 – 500.
- [44] N. Bezzi, D. Merabet, N. Benabdeslem, H. Arkoub, Caractérisation physico-chimique du minéral de phosphate de Bled el Hadba – Tebessa, J. Ann. Chim. Sc. Mat, 26, (2001), pp. 5-23.
- [45] Z .Graba , S. Hamoudi , D. Bekka, N. Bezzi ,R. Boukherroub, Influence of adsorption parameters of basic red dye 46 by the rough and treated Algerian natural phosphates, J. Ind. Eng. Chem, 25, (2015), pp. 229-238.

## References Bibliographiques

---

- [46] N. Aklouche, Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite, Thèse de doctorat, Université Mentouri –Constantine, Algérie, (2009).
- [47] D.N. Hinckley, Proceedings of the 11th National, Conference on Clays and Clay Minerals, 229, (1962).
- [48] <http://www.malverninstruments.fr>.
- [49] B. Rabehi, Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh, Thèse de doctorat, Université de Boumerdes, Algérie, (2013).
- [50] C. Bich, Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France, (2005).
- [51] O. Delattre, Cristallisation de fontes verrières d'intérêt nucléaire en présence d'un gradient thermique : application aux auto-creusets produits en creuset froid, Thèse de doctorat, Université D'Orléans, France, (2013).
- [52] H. Belhouchet, M. Hamidouche, R. Torrecillas, G. Fantozzi, The non-isothermal kinetics of mullite formation in boehmite–zircon mixtures, J. Therm. Anal. Calorim, 116,(2014),pp.795-803.
- [53] M. Romero, J. M. Márquez, J. M. Rincón, Kinetic of mullite formation from a porcelainstoneware body for tiles production, J. Eur. Ceram. Soc, 26, (2006), pp. 1647-1652.
- [54] H. E. Kissinger, Variation of Peak Temperature With Heating Rate In Differential Thermal Analysis, J. Research of the National Bureau of Standards, 57, (1956), pp. 217-221.
- [55] Chu K T., Ou S F., Chen S Y., Chiou S Y., Chou H H., Ou K L. Research of phase transformation induced biodegradable properties on hydroxyapatite and tricalcium phosphate based bioceramic, Ceramic International. 2013. 39. 1455–1462.
- [56] Sobczak-Kupiec A., Wzorek Z. [The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite](#). Ceramic International. 2012. 38. 641–647.
- [57] Sahnoun R., Bouaziz J. Sintering characteristics of kaolin in the presence of phosphoric acid binder. Ceramic International. 2012. 38. 1–7.

## References Bibliographiques

---

- [58] Yang S Q., Yuan P., He H. P., Qin Z., Zhou Q. , Zhu J., Liu D. Effect of reaction temperature on grafting of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) onto kaolinite, *Applied Clay Science*.2012. 62. 8–14.
- [59] Cho J S, Lee J C, Chung S H, Seo J K., Rhee S H. Effect of grain size and density of spray-pyrolyzed hydroxyapatite particles on the sinterability of hydroxyapatite disk, *Ceramic International*. 2014. 40. 6691-7.
- [60] Ahn G., Lee J Y., Seol D W., Pyo S G., Lee D. The effect of calcium phosphate cement–silica composite materials on proliferation and differentiation of pre-osteoblast cells, *Materials Letters*. 2013. 109. 302–305.
- [61] Mukherjee S., Kundu B., Sen S., Chanda A., Improved properties of hydroxyapatite–carbon nanotube biocomposite: mechanical, in vitro bioactivity and biological studies, *Ceramic International*.2014. 40. 5635–5643.
- [62] Sumit P., Agarwal A K., Rai K N., Garg A. Development of high strength hydroxyapatite by solid-state-sintering processs, *Ceramic International*. 2007. 33.419–426.
- [63] Chu K T., Ou S F., Chen S Y., Chiou S Y., Chou H H., Ou K L. Research of phase transformation induced biodegradable properties on hdroxyapatite and tricalcium phosphate based bioceramic, *Ceramic International*. 2013. 39. 1455–1462.
- [64] Li J., Lin H., Li J., Wu J. Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite. *European Ceramic Society* . 2009. 29. 2929–2936.
- [65] Bezzi N., Merabet D., Benabdeslem N., Arkoub H. Caractérisation physico-chimique du minerai de phosphate de bled el hadba-Tebessa, *Annales de Chimie Science des Matériaux*, 2001. 26. 5-23.
- [66] Mucahit S., Sedat A. Utilization of recycled paper processing residues and clay of different sources for the production of porous anorthite ceramics, *European Ceramic Society*. 2010. 30. 1785–1793.
- [67] Yang S Q., Yuan P., He H. P., Qin Z., Zhou Q. , Zhu J., Liu D. Effect of reaction temperature on grafting of  $\gamma$ -aminopropyltriethoxysilane (APTES) onto kaolinite, *Applied Clay Science*, 2012. 62. 8–14

## References Bibliographiques

---

- [68] K. A. Gross, V. Gross, C. C. Berndt, Thermal Analysis of Amorphous Phases in Hydroxyapatite Coatings, *J. Am. Ceram. Soc.*, 81, (1998), pp. 106-12.
- [69] C. F. Feng, K. A. Khor, E. J. Liu and P. Cheang, Phase transformations in plasma sprayed hydroxyapatite coatings, *Scripta. mater.*, 42, (2000), pp. 103–109.

# Résumé

### الملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تطوير وتوظيف السيراميك أساس كاولين- فوسفات طبيعي. تقوم الفكرة على تحضير عينات مختلفة من الكاولين والفوسفات الطبيعي. تم استخدام عدة خلطات بنسب مختلفة من الكاولين 20%، 40%، 60%، 80%. وتم تليدها في درجات حرارة مختلفة محصورة بين 1000° و 1400° لمدة ساعتين. تمت دراسة التفاعلات الحاصلة للعينات بالاعتماد على عدة تقنيات: تقنيات التحليل الحراري (ATD/ATG)، انعراج الأشعة السينية (DRX)، مطياف الأشعة تحت الحمراء (FT-IR)، ومن خلال منحنيات الأشعة السينية (DRX) لاحظنا تشكل ثلاثة أطوار: أنورثيت، مورليت، هيدروكسيدأباتيت. وتم حساب طاقة التنشيط لتشكيل الهيدروكسيدأباتيت بواسطة التحليل التفاضلي (ATD) تتراوح ما بين 121kj mole و 184kj mole، وحددت أعلى طاقة تنشيط بقيمة: 274kj mole، وطاقة التنشيط لـ HAP المنتجة من فوسفات ثلاثي الكالسيوم غير المتبلور تتراوح بين 198kj/mole و 268kj mole.

### Résumé

Le but de ce travail est l'étude de développer et à caractériser le kaolin-phosphate naturel à base de céramique.

L'idée est de préparer différents échantillons de kaolin et de phosphate naturel.

On a utilisé les plusieurs mélanges avec différentes proportion de kaolin 20%, 40%, 60%, et 80%.

Ils ont été frittés à différentes températures entre 1000° et 1400° pendant deux heures.

Les résultats obtenus ont été étudiés par plusieurs techniques telle : Techniques d'analyse thermique (ATD), diffraction des rayons X(DRX), spectroscopie infrarouge (FT-IR), Ou les résultats DRX ont montré la formation de trois phases (l'anorthite, la mullite et l'hydroxyapatite HAP. En plus de calculer l'énergie d'activation de la formation d'HAP par analyse différentielle(ATD), comprise entre 121kj mole et 184kj : mole.

L'énergie d'activation la plus élevée à été déterminée comme étant : 274kj mole, En autre l'énergie d'activation du HAP produit à partir de phosphate de calcium trical amorphe est compris entre 198kh mole et 268 kj mole.

### Abstract

**This study aims at developing, and characterizing ceramic- based natural kaolin-phosphate.**

**The ide ais to prepare different samples of kaolin and natural phosphate.**

**Several mixtures were used with different proportions of kaolin 20%, 40%, 60%, and 80% In addition; they were sintered at different temperatures between 1000° and 1400° for two hours.**

**The interactions of the samples were studies using several techniques: thermal analysis techniques (ATD), X-ray diffraction (DRX), and infrared spectroscopy (FT-IR).**

**We observed the formation of three phases: anorthite, mullite, and hydroxidapatite.**

**The activation energy for hydroxidapatite formation was calculated by differential analysis (ATD) ranging between 121kj mole and 184kj/ mole, the highest activation energy was set at 274kj mole. The activation énergy of HAP produced from amorphous tricalcium phosphate ranges from 198kj mole to 268kj mole.**