



Université Mohamed Khider de Biskra
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département de génie mécanique

MÉMOIRE DE MASTER

Domaine : Sciences et Techniques

Filière : Génie Mécanique

Spécialité : Énergétique

Réf. :

Présenté et soutenu par :
Khaouni Souraya

Le : mardi 28 juin 2022

Analyse ATD de la cinétique de formation de mullite dans une mélange Kaolin- phosphate naturel

Jury :

Dr. Fateh Chouia	MCA	Université de Biskra	Rapporteur
Dr. Abdelghani Lakroune	MCA	Université de Biskra	Président
Dr. Miloude Zellouf	MCA	Université de Biskra	Examineur

Année universitaire : 2021 - 2022

Dédicaces

Je dédier ce modeste travail à

Mes très chers, mon père et ma mère

Mes frères et mes sœurs

Toute ma famille

S. khaouni

Remerciements

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

*Je remercie également tous ceux qui ont contribué au succès de
mon mémoire, et j'espère qu'il sera utilisé après moi.*

*Je remercie ma mère, mon père, mes frères et sœurs et R. Amara
de m'avoir motivé et soutenu moralement.*

*Je tiens également à remercier mes amies Loubna et Hanane
pour leur aide et leur contribution à la réalisation de me
mémoire.*

Liste des abréviations de phrases

ATD : analyse thermique différentielle

ATG : analyse thermogravimétrique

DD : djbel debagh (DD1,DD2,DD3)

DRX : analyse par diffraction des rayons x

PN : phosphate naturel

JCPDS: joint commette on powder diffraction standard

FRX: fluorescence x

Liste des Figures

CHAPITRE I

Fig. I.1. : Exemple des céramiques traditionnelles: (a) Les porcelaines, (b) Les poteries, (c) Les faïences, (d) Le grés	4
Fig. I.2. Quelques exemples de céramiques technique	5
Fig. I.3: Grande variété des applications des céramiques techniques et des matériaux qui les constituent	6
Fig.I. 4 : Schéma illustrant le frittage densifiant	10
Fig. I. 5 : Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres	11
Fig.I. 6: Représentation schématique des étapes du frittage en phase solide	12
Fig. I. 7: Représentation schématique des chemins de diffusion de la matière au cours du frittage au départ ; (A) de la surface des grains et (B) des joints de grains	13
Fig. I. 8 : Localisation des grands gisements du kaolin dans le monde	15
Fig. I. 9 : Feuillet élémentaire de la kaolinite	16
Fig.I. 10 : (a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée[29] et (b) représentation d'une plaquette de kaolinite	18
Fig.I. 11: Un exemple de dépôt de kaolin résiduel	20
Fig.I. 12 : Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire	20
Fig. I. 13: Analyse Thermique différentielle et gravimétrique du kaolin DD3	29
Fig I. 14: la mullite de structure	32
Fig I. 15 : Cristaux aciculaires de mullite primaire formés à partir du métakaolin (image MET)	32
Fig I. 16 : Aiguilles de mullite secondaire (image MEB)	33
Fig I. 17: Système binaire $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	34
Fig 18 :Diagramme d'équilibre du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	35

CHAPITRE II

Fig II.1 : Position du gisement dans l'anticlinal	42
FigII.2 : Analyse minéralogique par DRX du kaolin DD2	43
Fig. II.3 : Évolution thermique du kaolin DD2 (vitesse de chauffe : $10^\circ\text{C}/\text{min}$)	44
Fig. II.4 : Diagramme de diffraction X d'un échantillon de kaolin DD2 après traitement thermique à 1400°C (m : mullite, Cr : cristobalite).	45
Fig. II.5 : Broyeur planétaire (Fritsch P6)	46
Fig. II.6 : Appareil de pressage uni axiale.	47
Fig II.7 :Cycle thermique pour le frittage des pastilles.	47
Fig. II.8 : Représentation schématique du dispositif ATD-ATG employé	49
Fig. II.9: Schéma du principe de diffraction de RX	50

CHAPITRE III

Fig III.1 : Diagrammes de XRD des échantillons 30K, 40K, 50K et 70K fritté à 1300°C pendant 2h.	55
---	----

Fig III.2 : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) globale des mélanges kaolin –phosphate naturel (vitesse de l'échauffement : 10,20,30°C/min).	56
Fig III. 3. Courbe de la fonction $\ln\left(\frac{\dot{\phi}}{\phi_0}\right) = f(1000/T_p)$ du processus de nucléation de mullite	58
Fig III.4.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	58
Fig III. 5. Courbe de la fonction $\ln\left(\frac{\dot{\phi}}{\phi_0}\right) = f(1000/T_p)$ du processus de nucléation de mullite	59
Fig III.6 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	60
FigIII. 7. Courbe de la fonction $\ln\left(\frac{\dot{\phi}}{[\phi]}\right) = f(1000/T_p)$ du processus de nucléation de mullite ou formation de spinelle	61
Fig III.8.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	61
Fig III. 9.Courbe de la fonction $\ln\left(\frac{\dot{\phi}}{\phi_0}\right) = f(1000/T_p)$ du processus de nucléation de mullite ou formation de spinelle	62
Figure III.10.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	63
Fig III.11.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	63
Fig III.12. Courbe de la fonction $\ln\left(\frac{\dot{V}}{V_0}\right) = f(1000/T_p)$ du processus de dés hydroxylation de la kaolinite.	65
Fig III.13.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	66
Fig III.14 : Courbe de la fonction $\ln\left(\frac{\dot{V}}{V_0}\right) = f(1000/T_p)$ du processus de déshydroxylation de la kaolinite.	67
Fig III.15.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	67
Fig III.16.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	68

Liste des tableaux

CHAPITRE I

Tableau I. 1 : Types de céramiques traditionnelles et leurs modes d'emplois	4
--	---

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Composition Chimique de kaolin DD2	43
--	----

Tableau II.2 : Quantité d'eau distillé ajouté au mélange	47
---	----

CHAPITRE III

Tableau III.1. La température de pic $T_p(^{\circ}C)$ à partir des courbes ATD	56
---	----

Tableau III.2. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	58
--	----

Tableau III.3. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	60
--	----

Tableau III.4. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	61
--	----

Tableau III.5. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	63
--	----

Tableau III.6. La température de pic $T_p(^{\circ}C)$ à partir des courbes ATD	64
---	----

Tableau III.7. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	66
--	----

Tableau III.8. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin	67
--	----

Sommaire

SOMMAIRE

Remerciements.....	(i)
Sommaire.....	(ii)
Introduction générale.....	01
Chapitre I : LES MATERIAUX CERAMIQUES	
I. Les matériaux céramiques.....	03
I.1. Définition	03
I.2. Les différents types de céramiques.....	03
I.2.1. Les céramiques traditionnelles (silico-alumineux)	03
I.2.2. Les céramiques techniques (associations métal-métalloïde).....	05
I.3. Propriétés générales de céramiques.....	07
I.3.1. Propriétés physiques.....	07
I.3.2. Propriétés mécaniques.....	07
I.4. Le frittage.....	09
I.4.1. Définition.....	09
I.4.2. Frittage en phase liquide.....	10
I.4.3. Frittage en phase solide	11
I.4.4. Frittage par flux visqueux.....	13
II. Les kaolins.....	14
II.1. Définition.....	14
II.2. Structure.....	15
II.3. Morphologie.....	17
II.4. Formation.....	18
II.4.1. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels.....	18
II.4.2. Kaolins secondaires ou sédimentaires.....	20
II.5. Principaux usages industriels de Kaolin.....	21
II.6. Transformation de la kaolinite pendant un traitement thermique.....	22
II.6.1. Généralités.....	22
II.6.2. Phénomènes thermiques observés pendant le traitement thermique de kaolinite	22
II.6.3. Nature de la transformation observée vers 986°C.....	30
III. La Mullite.....	30
III.1. Introduction	30
III.2. Structure de la mullite.....	30
III.3. Mullite primaire et mullite secondaire.....	32
III.6.4. Diagramme d'équilibre du système Al ₂ O ₃ -SiO ₂	34
Références.....	36
Chapitre II: MATERIAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE	
II.1. Caractérisation des matières premières.....	41
II.1.1. Kaolin DD2.....	41
II.1.1.1. Localisation du kaolin de Djbel Debagh.....	41
II.1.1.2. Caractérisation du kaolin DD2.....	43
II.1.1.3. comportement thermique.....	44

Sommaire

II.1.2. Phosphate naturel (PN).....	46
II.1.3. Préparation des mélanges.....	46
II.2. Méthodes expérimentales de caractérisation.....	48
II.2.1. Analyse thermogravimétrique et différentielle	48
II.2.2. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	49
II.2.3 Cinétique de transformation.....	51
II.2.3.1 Traitement non-isothermique.....	51
Références.....	53

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1. Analyse par diffraction des rayons X (DRX)	55
III. 2.Détermination de l'énergie d'activation de la mullite.....	55
III.2.1.Méthode d' Ozawa.....	57
III.2.2.Méthode de Bennett	58
III.2.3.Méthode de Kissinger.....	60
III.2.4.Méthode de Boswell.....	62
III.3.Détermination de l'énergie d'activation la formation métakaolin.....	64
III.3.1.Méthode d' Ozawa.....	65
III.3.2.Méthode de Boswell.....	66
Références.....	69
Conclusion générale	70
Résumé.....	

Introduction
Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Une céramique est un produit solide constitué essentiellement de matériaux non métalliques et inorganiques obtenus par cuisson, frittage ou calcination, tels que B céramique, porcelaine, matériaux réfractaires, abrasifs, émaux, verres, matériaux magnétiques non métalliques, matériaux ferroélectriques.

La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$), découverte par Bowen en 1924, est la seule phase thermodynamiquement stable du système $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ à pression ambiante. En raison de ses propriétés thermomécaniques prometteuses telles qu'une faible dilatation thermique, une faible conductivité thermique, une excellente résistance au fluage et une bonne résistance chimique et à l'oxydation, la mullite est un candidat prometteur pour les céramiques structurales et fonctionnelles avancées.

Les kaolins sont des matières premières argileuses naturelles qui sont généralement des mélanges hétérogènes de minéraux qui accompagnent la kaolinite. Le kaolin reste l'un des plus utilisés et des plus recherchés pour la fabrication de poterie de grande consommation.

Cette étude porte sur le développement d'une céramique dans laquelle deux effets secondaires se produisent lors du traitement thermique qui se partagent l'énergie libre du système : le frittage et la cristallisation.

Le kaolin utilisé dans ce travail est extrait de la carrière du Djebel Debbagh à l'ouest de Guelma. 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.

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.

L'objectif de cette thèse de Master dans un premier temps est le détermination de l'énergie d'activation par les défèrent méthodes : Kissinger ; Ozawa ; Boswell ; Bennett pour la nucléation de la mullite dans les mélanges kaolin - phosphate naturel.

Le manuscrit de thèse est organisé en trois chapitres : Le premier chapitre est consacré à une présentation bibliographique des matériaux céramiques et de la kaolinite Des informations

INTRODUCTION GENERALE

générales sur la mullite et en particulier le phénomène de frittage qui se produit lors du traitement thermique.

Le deuxième chapitre définira les caractéristiques des matières premières et détaillera les méthodes et techniques expérimentales utilisées lors des travaux proposés.

Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit présente l'étude expérimentale avec des résultats et des conversations, et est consacré au calcul de l'énergie d'activation de quatre manières: (kissinger; boswell; bennett ;ozawa) former deux phases de la mullite et de métakaolin .



I.1. Les matériaux céramiques

I.1.1. Définition

La céramique du grec *keramikos* « argile cuite » est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières. C'est l'art dont les procédés ont le moins changé : on façonne une pâte que l'on cuit dans un four pour effectuer la transmutation de matière qui aboutira à un objet de céramique. Kingery [1] a proposé la définition suivante d'une céramique: « Une céramique est un produit solide composé essentiellement de matériaux non métalliques et non organiques obtenu par cuisson, frittage ou calcination tel les poteries, porcelaines, réfractaires, abrasifs, émaux, verres, matériaux magnétiques non métalliques, matériaux ferroélectriques.... » [2].

A l'heure actuelle, le terme céramique englobe une grande variété de matériaux. En effet en plus des céramiques traditionnelles fabriquées à partir d'argiles, on retrouve les oxydes purs (Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , MgO ...), les verres, les carbures (SiC , B_4C ,...), les nitrures (AlN , BN , Si_3N_4 ,...), les borures (AlB_2 ,...) [3]. De nouvelles céramiques techniques, très performantes, ont vu le jour et sont utilisées dans les secteurs de la construction mécanique, de la chirurgie réparatrice, de l'industrie nucléaire, de l'électronique, de l'électro-technique et des télécommunications [4].

La composition des matières premières entrant dans la fabrication des produits céramiques n'est pas normalisée. Cette absence de normalisation est en partie due au fait que les matières premières utilisées ne sont pas pures et qu'un même produit traditionnel peut être élaboré à partir de processus de fabrication et de matières premières différents. La fabrication d'un produit céramique est avant tout un savoir-faire et seule la notoriété des fabricants sert de référence.

I.2. Les différents types de céramiques

On distingue deux types des céramiques :

I.2.1. Les céramiques traditionnelles (silico-alumineux)

Elles sont issues de matières premières naturelles (argile, feldspath, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine) [5-6]. Les céramiques traditionnelles sont présentes dans de nombreux secteurs d'activités tels que les matériaux de construction, les sanitaires, le culinaire, le revêtement, les réfractaires [7].

Les minéraux argileux constituent la matière fondamentale de la quasi-totalité des matériaux céramiques. Leurs propriétés spécifiques, dues à leur nature colloïdale en présence d'eau permet le façonnage des produits céramiques dont elles assurent la cohésion des pièces en cru. Les argiles à haute teneur en alumine (kaolins) permettent la fabrication des réfractaires et elles sont également utilisées pour la fabrication de céramiques fines (faïences fines, vitreous, grès sanitaires et surtout porcelaine) en apportant leur blancheur. Les argiles grésantes (type illite, montmorillonite) sont à la base des produits de faible porosité de par la présence d'alcalins, considérés comme éléments fondants, dans leur réseau[8].



Fig. I.1. : Exemple des céramiques traditionnelles: (a) Les porcelaines, (b) Les poteries, (c) Les faïences, (d) Le grés [8].

Céramiques traditionnelles			
Nuances	matières premières		exemples d'emploi
terre-cuite	marnes, argiles		tuiles, briques, horticulture,
Faïence	argile, silice, quartz		vaisselles, carrelage (mur), art
produits grésés	argile, kaolin, feldspath		Carrelage (sol)
réfractaires	argile réfractaire, silice, chamotte, alumine, magnésie, carbone-graphite...		Ciment, béton, brique pour four, produits frittés
grés cérame	argile, chamotte, silice		Eviers, lavabos, baignoires
Vitreous	argile, kaolin, feldspath, silice		
Porcelaine	Kaolin, argile, feldspath, quartz		Vaisselle, art, optique
Verres	silice alumine oxydes chaux magnésie	silico-calcique	Vitres, flacons, ampoules
		(oxyde de plomb)	Vaisselle, art, optique
		borosilicate	Résistants aux chocs thermiques
		aluminosilicates	Résistance à la chaleur
		spéciaux	Optique, laser, fibre optique
Abrasifs	Oxydes, carbures, diamant		Meules, papiers abrasifs

Tab.I. 1 : Types de céramiques traditionnelles et leurs modes d'emplois [9].

La céramique traditionnelle est très développée en Algérie grâce à l'abondance des matières premières argileuses nécessaires à sa fabrication, malheureusement il n'en est pas de même pour la céramique avancée où beaucoup reste à faire. Si la céramique conventionnelle ne pose aucun problème de fabrication, la céramique technique doit être élaborée avec beaucoup de soins afin de contrôler la microstructure et moduler les propriétés pour répondre aux exigences spécifiques des circuits ou des systèmes dans lesquels elle intervient [10].

I.2.2. Les céramiques techniques (associations métal-métalloïde)

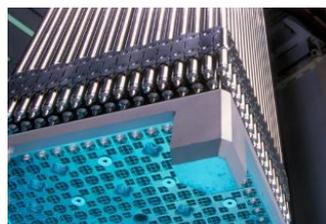
Les céramiques techniques regroupent les matériaux développés récemment dans les laboratoires de recherche en raison de leurs propriétés chimiques ou physiques exceptionnelles. Elles sont obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique qui, dans un premier temps, provoque la cohésion de granulés de poudre avec un « aggloméré » préparé par compression à froid, cette ébauche étant ensuite chauffée dans des fours spéciaux) ou électro-fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule) [6]. Elles sont présentes dans des secteurs nouveaux et en pleine expansion comme l'électronique, l'aérospatiale, l'automobile, le biomédical. Leurs composés sont essentiellement non silicatés et les matières premières employées sont synthétiques (oxydes, carbures, nitrures, ...)[7]



Pièces de roulements (Si_3N_4)



Bougie de voiture ébauche en céramique



Combustible nucléaire (UO_2)



Isolateur électrique (Al_2O_3)

Fig. I.2. Quelques exemples de céramiques technique [7].

I.3. Propriétés générales des céramiques

La céramique se présente sous la forme d'un matériau dur, rugueux s'il n'a pas subi de glaçage. Sa composition minéralogique n'est pas modifiée pendant la cuisson, dont l'effet est seulement de faire fluer la phase vitreuse et d'assurer sa liaison chimique avec la phase cristalline. Les défauts du matériau (fissures et porosités) expliquent sa fragilité.

I.3.1. Propriétés physiques

- **Thermiques**: En général les céramiques sont considérées comme des isolants thermiques à cause de l'absence totale des électrons libres et la nature des liaisons chimiques la conductibilité dépend de la composition chimiques de l'état d'agrégation et de la température elle dépend aussi considérablement de la forme de la grosseur de l'orientation et de la répartition des pores. Des considérations purement théorique il résulte que tandis que dans les substances vitreuses la conductibilité thermique croit avec la température mais dans les corps cristallins au contraire elle est inversement proportionnelle à la température [11].

- **Électriques** : Les céramiques sont d'excellents isolants électriques et peuvent servir de support à des éléments de circuits électriques. Ce sont elles en particulier qui constituent les isolateurs des lignes à hautes tension. Dans certaines conditions, comme des températures extrêmement basses, certaines céramiques deviennent des supraconducteurs [6-7].

- **Optiques** : Au delà des propriétés optiques, c'est l'impression visuelle qui compte. Celle ci résulte de la combinaison de nombreux facteurs relatifs aux propriétés optiques de la surface des différentes phases et des différentes couches de la couleur et du spectre de la lumière incidente. Les rendus des diverses céramiques vont de l'opaque au transparent, avec des luminosités variables des effets de fluorescence d'opalescence, avec des couleurs et des saturations différentes. Tout ceci est obtenu en jouant sur la composition, la nature chimique, la taille, la quantité et l'indice de réfraction des charges cristallines et des pigments répartis dans la phase vitreuse [12].

I.3.2. Propriétés mécaniques

- **Ténacité**: la transformation de la structure cristalline que subissent les céramiques (à baside zircon) lorsqu'elles sont soumises à une contrainte explique la ténacité élevée de ces matériaux [13].

- **Dureté** : la dureté de la céramique est légèrement supérieure à celle de l'émail : 380 à 460

VHN contre 340 VHN (dureté Vickers). Ainsi, une reconstitution en céramique peut être traumatogène pour la dent naturelle antagoniste.

Une part importante de cristaux diminue la propagation des fissures mais réduit leurtranslucidité.

La rupture des céramiques étant souvent initiée par extension brutale d'un défaut interne (porosité) ou de surface, la conception et la finition d'une céramique doit donc être parfaite pour assurer sa pérennité. Un polissage minutieux s'impose après chaque retouche.

• **Module d'élasticité** : il se situe pour la céramique entre 60 et 70 GPa, contre 70 à 90 GPa pour l'émail humain. Celui des alliages nobles est de 90 GPa, ce qui entraîne des contraintes de flexion au niveau des reconstitutions céramo-métalliques de grandes portées, avec des risques de fracture de la céramique. Concernant les alliages Ni-Cr ou Co-Cr, leur module d'élasticité est plus important, de 170 à 200 GPa, ce qui, dans ce cas, minimise les risques de fracture de la céramique [14].

• **Facteurs influençant la résistance mécanique**

-**Taux de porosité** : il dépend de la distribution granulométrique et du mode de mise en forme de la pâte crue : compactage. Le compactage par vibration permet d'augmenter de 40% la résistance par rapport à une céramique non compactée. La cuisson sous vide fait passer le % de porosité de 4% à 0,1%.

-**Température et cycle de cuisson** : l'élévation de la température et de la durée de cuisson entraîne une augmentation de la résistance. Cependant, au-delà d'un certain seuil ou lors de la multiplication des cuissons, on assiste à une diminution des caractéristiques due à une dissolution dans le verre des phases cristallines dispersées [12].

-**Contraintes internes** : elles résultent d'un différentiel de coefficient de dilatation thermique entre les différentes phases du matériau et le support (métal ou céramique d'infrastructure) [14].

-**microstructures** : la résistance augmente avec la proportion de phase cristalline et avec la quantité d'interfaces verre/cristal et donc la dispersion de cette phase cristalline. L'état de surface et surtout les défauts de surface jouent un rôle important. Pour remédier aux défauts de surface, le glaçage thermique ou l'emploi d'une glasure permet en obturant les pores et en refermant les fissures d'améliorer les propriétés mécaniques des céramiques feldspathiques

d'environ 400%. De plus, la glasure possédant un coefficient de dilatation thermique plus faible que celui de la céramique sous jacente, elle met la surface en compression [12].

I.4.Le frittage

I.4.1 Définition

Le frittage, terme générique englobant tous les processus physiques permettant le passage d'un matériau pulvérulent à un matériau ayant une certaine tenue mécanique, peut dans certains cas, s'établir naturellement, sans l'action d'une contrainte extérieure, simplement par augmentation de la température. Il peut être considéré comme une opération qui consiste à transformer un matériau mis en forme en une céramique (dense ou poreuse) présentant une certaine tenue mécanique. Il s'agit d'une consolidation s'effectuant sans fusion totale

(Figure I. 4). La consolidation est souvent accompagnée d'une densification (élimination des pores) et d'un grossissement des grains (diminution du nombre de grains). Le phénomène de frittage favorise la création de liaisons fortes entre les particules qui se traduit par la diminution de porosité et le retrait du matériau. Dans le cas où la porosité est éliminée, on parle de densification [15]. Le phénomène de frittage est alors décrit par le taux de densification noté d_r (Eq. 1) :

$$P = \frac{V_p}{V}$$

(1)

$$d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p$$

Avec p la porosité, V_p le volume de pores, V le volume total, V_{th} le volume théorique à densification maximale et d_r le taux de densification.

D'un point de vue physico-chimique, il existe trois principaux modes de frittage :

- le frittage en phase liquide ;
- le frittage en phase solide ;
- le frittage par flux visqueux ;

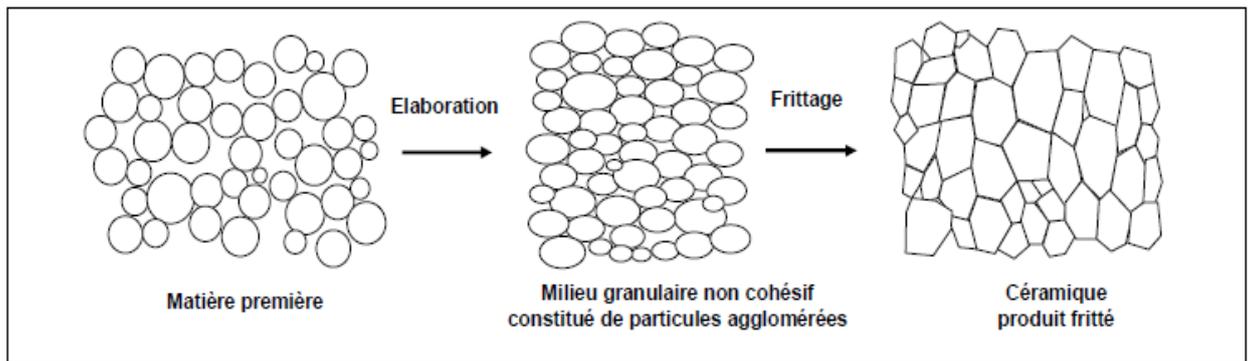


Fig.I. 4 : Schéma illustrant le frittage densifiant [15].

I.4.2 Frittage en phase liquide

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide [16]. Ce procédé d'élaboration est utilisé depuis le début du 20^{ème} 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.

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.

La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en 3 étapes : réarrangement, dissolution reprécipitation et grossissement de grains comme on peut l'observer sur la

(figure I. 5) Pendant le chauffage pour atteindre la température de fusion d'un des composants, une densification en phase solide peut se produire. Elle peut mettre être consécutive pour certains systèmes. Une fois que la phase de plus bas point de fusion

devient liquide, l'étape de réarrangement de grains est activée. Ensuite il y a un ajustement de forme des grains qui conduit à une élimination de pores importante. Finalement pendant la dernière étape une croissance microstructurale est observée, au cours de laquelle la taille moyenne des grains et des pores augmente continuellement [17].

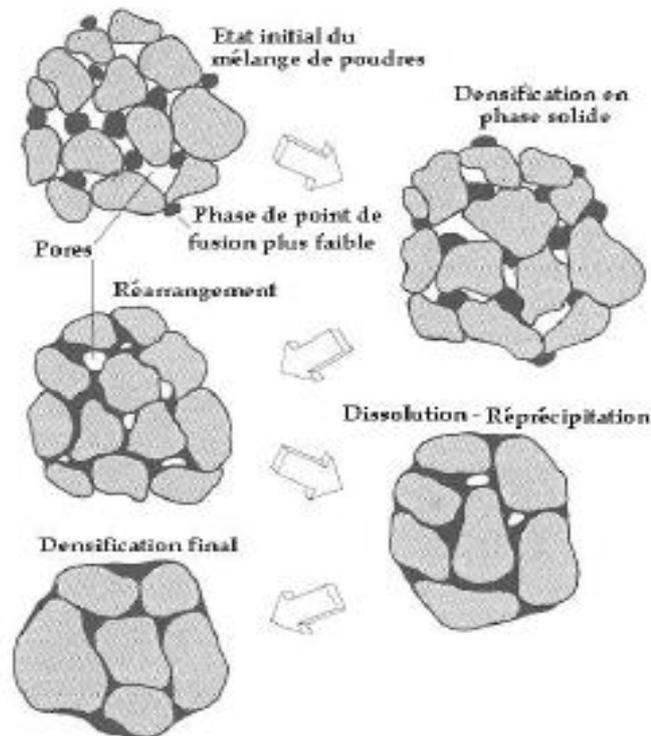


Fig. I. 5 : Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres [18]

I.4.3 Frittage en phase solide

Le frittage en phase solide, est un frittage où 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 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. 6):

- 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.

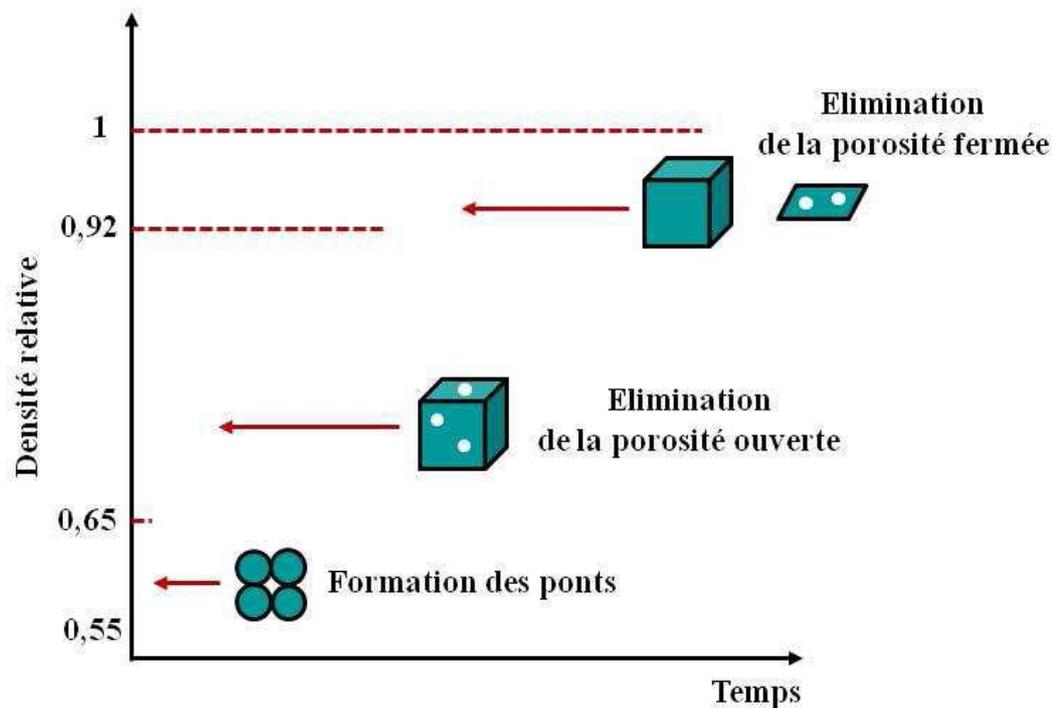


Fig.I. 6: Représentation schématique des étapes du frittage en phase solide [19].

Le transport de matière peut s'effectuer à partir de la surface des joints de grains ou de celle des grains (Figure I. 7). Au départ de la surface des grains, la matière peut être diffusée par voie gazeuse (1) et se condenser ce qui caractérise le processus d'évaporation-condensation. La diffusion en volume décrit la propagation de la matière par l'intérieur des grains (2). Le troisième chemin de diffusion se situe à la surface des grains, ce qui caractérise la diffusion superficielle ou de surface (3). La diffusion au départ de la surface des grains favorise la consolidation du matériau par le biais de ponts entre les grains. Le matériau ne subit pas de retrait ni de densification puisque la distance entre les grains demeure inchangée. On parle de processus non densifiant.

Au départ de la surface des joints de grains, la matière peut être diffusée par les joints de grains ce qui caractérise la diffusion aux joints de grains (4) ou la diffusion de type Coble. Une diffusion en volume ou de type Nabarro-Herring est également possible par l'intérieur du grain (5). Ce type de transport de matière implique le rapprochement des grains entre eux et par conséquent le retrait du matériau. Il s'ensuit une consolidation et une densification du système[20].

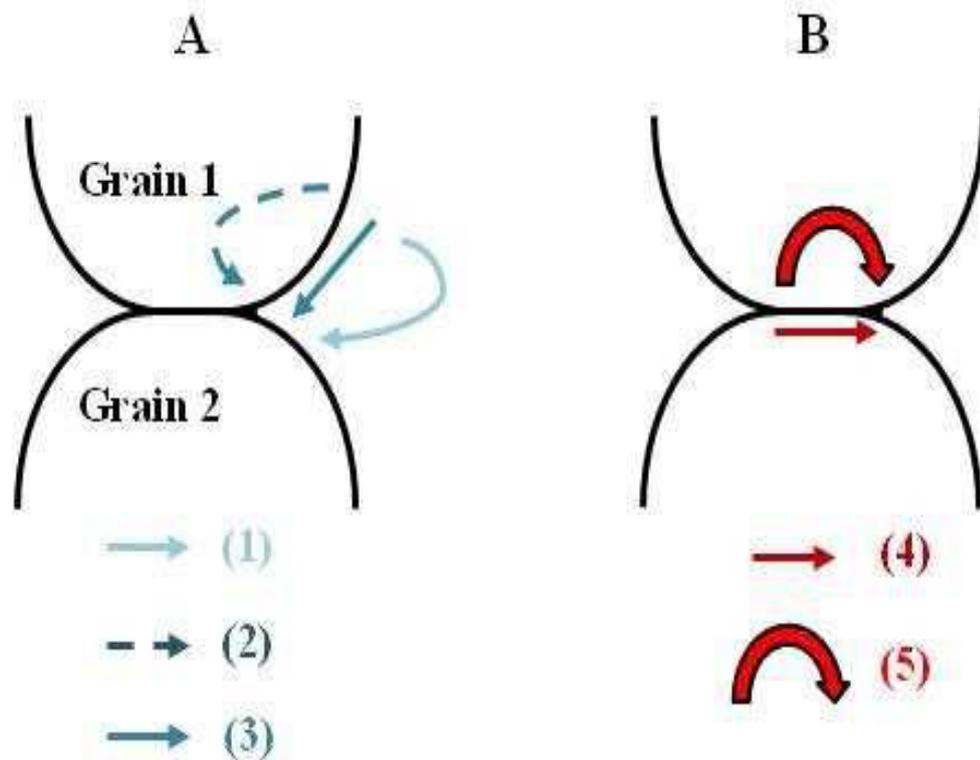


Fig. I. 7: Représentation schématique des chemins de diffusion de la matière au cours du frittage au départ ; (A) de la surface des grains et (B) des joints de grains[20].

I.4.4 Frittage par flux visqueux

Au cours de ce type de frittage, Le mécanisme de frittage est le plus caractéristique des céramiques silicatées. En effet, les phases amorphes produites par ce type de matériau sont généralement trop visqueuses ($\eta > 10^5 \text{dPa.s}$) pour permettre la densification régie par les mécanismes de frittage en phase liquide. Dans le cas du frittage par flux visqueux, l'écoulement se répand dans les pores sous l'influence de gradients de pression générés par les courbures entre les grains. La vitesse d'écoulement dépend de la quantité de flux, de sa viscosité, de la composition des matières premières de départ et du cycle thermique adopté. La cinétique de l'écoulement visqueux influence significativement l'évolution de la microstructure. Plusieurs modèles ont été proposés afin de décrire plus précisément les étapes du frittage par flux visqueux [20].

II. Les kaolins

II.1. Définition

Le kaolin est l'élément fondamental dans la plupart des argiles employées dans l'industrie céramique [21]. Il signifie littéralement « haute colline ». Cette matière première entrant dans la fabrication des porcelaines chinoise était extraite d'une colline proche de King Teching à partir de 210 avant Jésus-Christ [22-23].

Le terme « China Clay » est utilisé comme synonyme de kaolin [24]. Selon la dimension des particules de kaolin et la présence de la matière organique, certaines argiles kaoliniques peuvent être très plastiques et prennent le nom de Ball Clay. Fire Clay est un terme général utilisé pour les argiles réfractaires, mais il désigne plus précisément les argiles réfractaires et plastiques. Flint clay désigne une argile réfractaire dure, non plastique, et ressemblant au silex. Les argiles réfractaires qui se forment sous les couches de charbon sont connues sous le nom de « under-clay » [25].

Les plus grands gisements de kaolins sont d'origine sédimentaire sont en Angleterre et en Géorgie et Caroline (Etats-Unis) et en Amazonie (Brésil) et en Charentes (France) [26] (Figure I.8). 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 [27]. Le kaolin est souvent blanchâtre. La présence d'impuretés, particulièrement à base de fer ou de titane, donne au kaolin une certaine coloration. Généralement, le kaolin naturel brut contient d'autres impuretés telles que le quartz, feldspath... [28]. Le kaolin présente une grande surface spécifique (comprise entre 10 et 100 m²/g) et une masse volumique d'environ 2,6 g/cm³[28].



Fig. I. 8 : Localisation des grands gisements du kaolin dans le monde [29].

II.2. Structure

Après la première étude de Pauling qui a décrit la structure cristalline de la kaolinite il y a presque quatre-vingt cinq ans [30], plusieurs études ont été menées sur la structure de la kaolinite pour clarifier les détails sur sa structure. Gruner a décrit la première interprétation structurale de la kaolinite par le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre [31]. Quelques années plus tard, d'autres études ont été réalisées, comme l'étude de diffraction de neutrons sur poudres à basse température par Bich [32], ou bien celle basée sur l'ab initio [33], ou bien d'affinements de structure à partir de données synchrotron monocristallin [34].

La kaolinite présente une structure de type 1:1 (structure de type TO), avec une équidistance d'environ 7\AA et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois reste vacant). Les trois sites de la couche 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 : $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ [27].

Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement des couches se fait suivant l'axe c et elles sont composées par répétition identique d'une couche tétraédrique siliceuse (T) et d'une couche octaédrique alumineuse(O). Cet empilement est successif de telle façon que le plan basal des atomes d'oxygène de la couche tétraédrique se trouve en face de celui des groupements hydroxyles de la couche octaédrique voir (figure I. 9). La

couche tétraédrique (T) est constituée de tétraèdres de SiO_4 formant une hexagonale planaire. Les tétraèdres sont connectés à travers des atomes d'oxygène où chaque tétraèdre partage 3 de ses 4 atomes d'oxygène avec 3 autres tétraèdres. Les oxygènes apicaux tétraédriques sont partagés avec des octaèdres de AlO_6 dans la couche octaédrique qui possède aussi des groupements OH [29].

Le feuillet est constitué d'un empilement de 5 plans atomique:

- Un plan d'atomes d'oxygène (plan hexagonal) qui forme la base de la couche tétraédrique ;
- Un plan d'atomes de silicium (Si) ;
- Un plan d'atomes d'oxygène et de groupements d'hydroxydes (dits hydroxydes internes) qui se situe entre les deux couche octaédrique et tétraédrique ;
- Un plan d'atomes d'aluminium (Al) ;
- Un plan d'atomes de groupements d'hydroxydes (dits hydroxydes externes) ;

La kaolinite présente un système triclinique et son groupe spatial est C1. Les paramètres cristallographiques, d'après l'affinement structural de Bish et de Von Dreele sont les suivants :

[35].

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

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

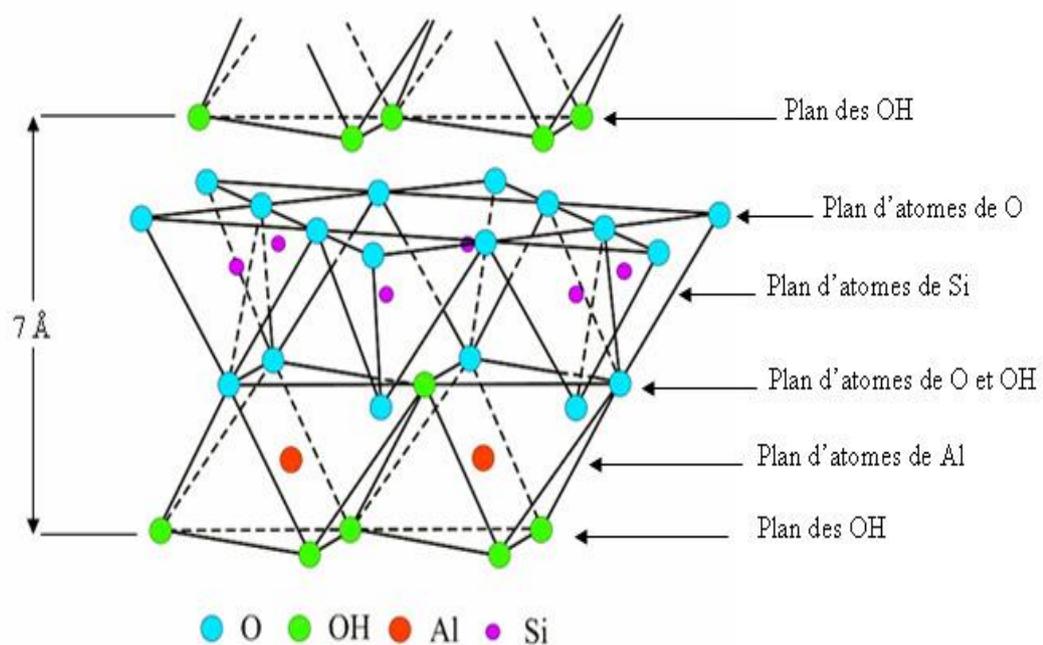


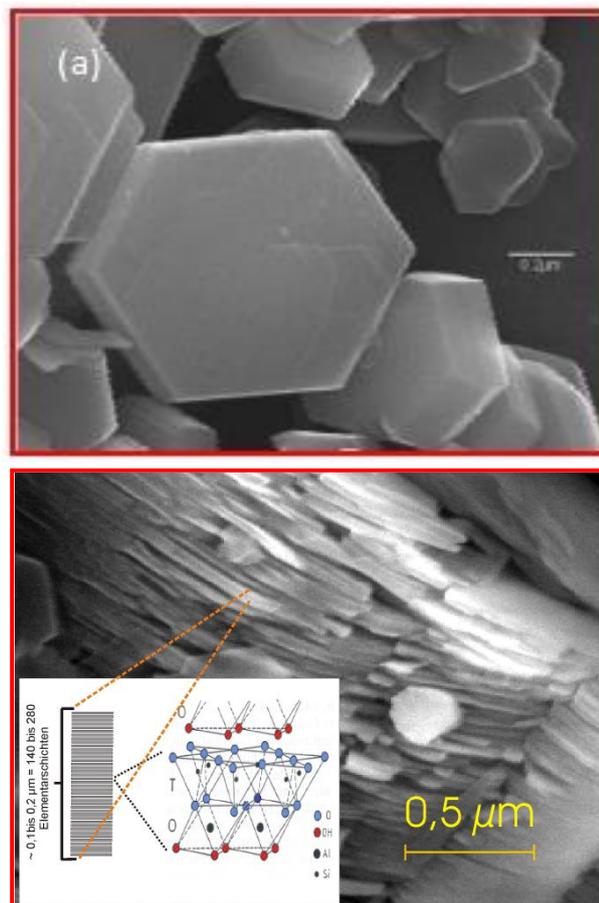
Fig. I. 9 : Feuillet élémentaire de la kaolinite [29].

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. 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 en 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 et Ti [27].

II.3.Morphologie

Au niveau de sa morphologie, les particules de kaolinite se présentent au MEB (Microscopie électrique à balayage) sous forme de plaquettes hexagonales de dimensions variables entre 0.3 et 10 μm de diamètre et 0.05 à 2 μm d'épaisseur [29] (Figure I.10), la morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020) [35]. Les faces latérales portent des groupes $-\text{SiOH}$ ou $-\text{AlOH}$, susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu [36].



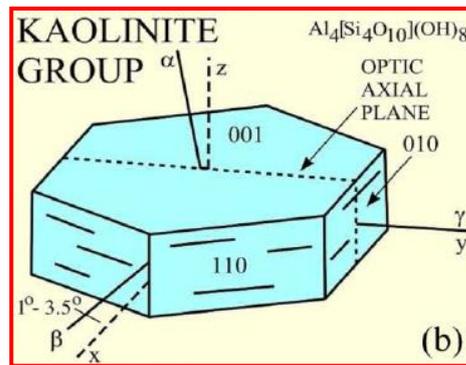


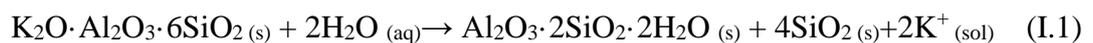
Fig.I. 10 : (a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée[29] et (b) représentation d'une plaquette de kaolinite[35].

II.4. Formation

II.4.1. Les kaolins primaires ou kaolins résiduels

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation des silicates primaires ou des roches volcaniques, sous l'influence des processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre [37].

La kaolinite provient généralement de l'hydrolyse de n'importe quel minéral ou verre silico-alumineux. Par exemple la formation de kaolinite à partir de feldspath potassique peut s'écrire :



Le processus ci-dessus conduit à des kaolins dits primaires, en contact direct avec la roche silicoalumineuse qui leur a donné naissance [38].

Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. D'après Helgeson et ses collègues [39], la dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite [40-36].

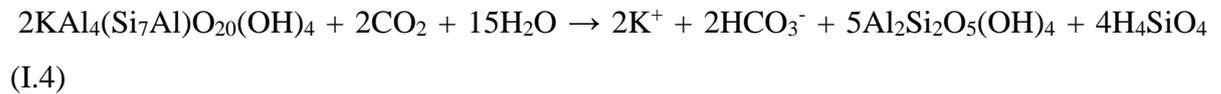
Ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite suivant la réaction :



En revanche, si le drainage est faible, le transfert de potassium est incomplet et il se forme de l'illite selon la réaction :



Lors d'un drainage ultérieur, cette illite peut poursuivre son hydrolyse, en expulsant le potassium, pour conduire alors à la kaolinite [40].



Des réactions analogues permettent de décrire l'hydrolyse de l'albite (feldspath sodique) directement en kaolinite ou en un composé intermédiaire (montmorillonite sodique).

D'après Helgeson et ses collègues [39], dans les mêmes conditions d'hydrolyse, la formation de kaolinite est dix fois plus rapide à partir de l'albite que des feldspaths potassiques. La stabilité chimique des autres roches formatrices de minéraux varie également au cours du temps. En règle générale, elle dépend de l'environnement de l'eau de surface, de la force des liaisons entre les cations et les atomes d'oxygène dans la structure du minéral et de l'état d'hydratation de ces cations. La stabilité d'un silicate est souvent d'autant plus élevée que le nombre de groupements SiO_4 est grand. Elle varie pratiquement comme le rapport Si/O.

Plus le climat est chaud et pluvieux, plus la production de kaolinite est importante. L'épaisseur du résidu d'hydrosilicate dépend de plusieurs facteurs, notamment de la quantité d'eau libre disponible, de la température, du climat, de la couverture végétale, des mouvements tectoniques et de la nature des silicates initiaux (feldspath, feldspathoïde, roche volcanique). Le résidu d'hydrosilicate se développe donc à des vitesses très différentes selon les zones climatiques [41]. Les kaolins résiduels sont généralement situés à la surface de la roche mère. Ils sont relativement purs, avec peu d'intrusion en leur sein. Une coupe d'un gisement exploité [42] est présentée sur la(figure I. 11).

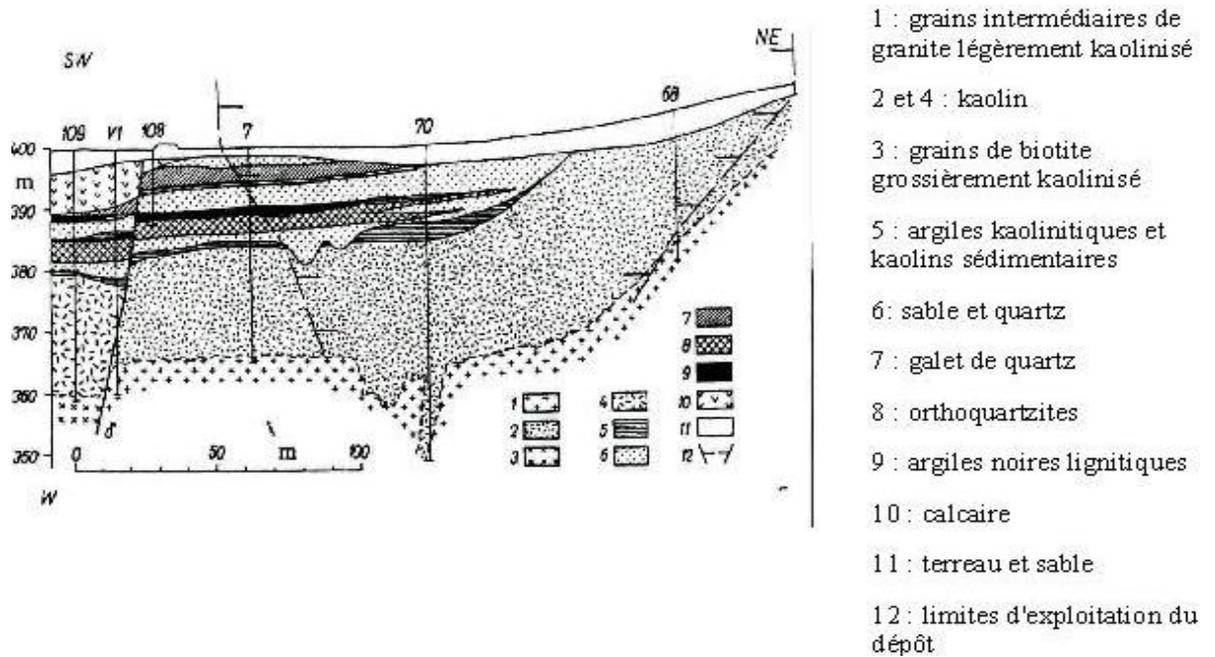


Fig.I. 11: Un exemple de dépôt de kaolin résiduel [43].

II.4.2. Kaolins secondaires ou sédimentaires

Les kaolins dits secondaires (Figure I. 12) ont pour origine des kaolins primaires entraînés par les eaux de ruissellement puis déposés. Les gisements de kaolin sédimentaire se rencontre dans les dépôts continentaux à épicontinentaux, mis en place en général au cours de cycles transgression - régression. Ils peuvent être rencontrés à différentes époques géologiques durant lesquelles prévalait un climat de type tropical favorisant une intense altération.

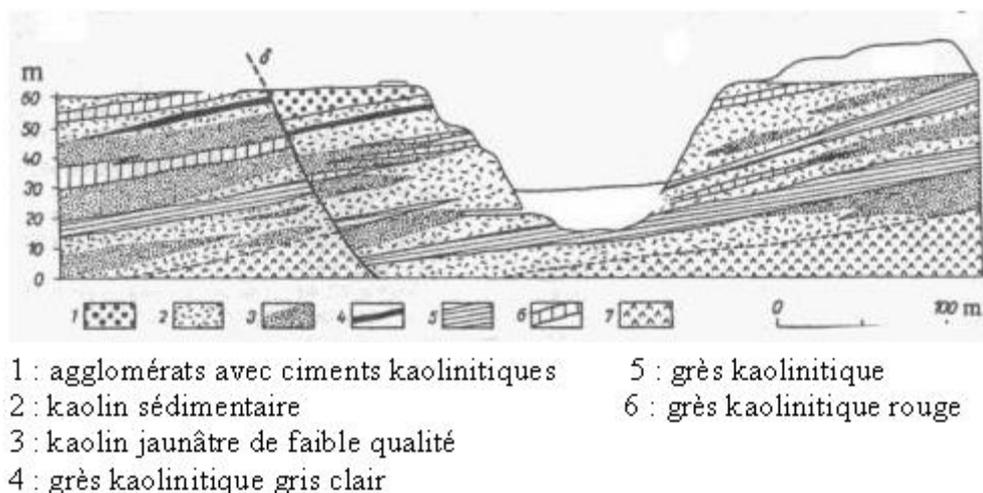


Fig.I. 12 : Exemple d'un dépôt de kaolin sédimentaire[22].

La formation de ces dépôts est possible dans deux zones :

-En eau de mer

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

-En eau douce

Si les argiles, généralement chargées négativement dans l'eau "pure", ne rencontrent pas de cations susceptibles de favoriser leur floculation, elles restent longtemps en suspension. Il s'ensuit un tri sélectif des éléments indésirables en fonction de leur aptitude à sédimenter. Les particules les plus lourdes, qui se déposent en premier, sont ainsi recouvertes par un kaolin riche en kaolinite. Les micas, formés de feuillets qui flottent également longtemps sur l'eau, se retrouvent alors généralement mélangés à la kaolinite [22].

II.5.Principaux usages industriels de Kaolin

Dans les diverses utilisations du kaolin, chaque utilisateur se concentre sur certaines propriétés. Les propriétés souhaitées et les niveaux d'exigence varient d'une industrie à une autre ; le comportement rhéologique est très important pour l'industrie de céramique, mais cela n'est pas le cas pour la fabrication des réfractaires. Le quartz n'est pas bienvenu dans le kaolin destiné à l'industrie du papier, tandis que sa présence empêche la déformation de la céramique pendant la cuisson [44]. Une bonne connaissance de la relation entre les propriétés, et les rôles des composants du kaolin industriel est indispensable pour la commercialisation du produit.

Le kaolin est utilisé dans de nombreuses applications. C'est un minéral unique qui reste chimiquement inerte sur une plage relativement large de pH (4 à 9) et possède un excellent pouvoir couvrant lors de son utilisation comme pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Il est également non abrasif et possède une faible conductibilité thermique et électrique. Il est hydrophile et se disperse aisément dans l'eau, que son coût est faible.

Ses deux plus importantes applications sont le couchage du papier pour masquer les fibres de la pâte à papier et la production de produits céramiques de haute qualité. Il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels

-Céramiques :

Les argiles sont les matériaux plus consommés et aussi plus anciens dans l'industrie de la céramique. Les propriétés importantes du kaolin dans l'industrie céramique peuvent être présentées sous deux classes :

a- les propriétés intrinsèques sont la composition minéralogique (compris analyse qualitative, dosage de phases minérales), la composition chimique et la distribution granulométrique (surface spécifique et CEC). Dans la composition chimique les facteurs suivant méritent d'être mentionnés ; éléments traces, soufre, carbone organique, chlore, de fluor, et sels solubles. La quantification de la composition minéralogique se fait par le calcul basé sur l'analyse chimique et la connaissance minéralogique qualitative ;

b- Le comportement au délitage, le refus sur tamis, la teneur en eau (l'humidité et la perte au feu), comportement à la défloculation, demande en floculant et la concentration critique, la courbe de défloculation, le comportement au coulage (test de filtration), la cohésion en cru, la plasticité le comportement au séchage et à la cuisson sont des propriétés technologiques intervenant lors de la mise en forme d'un produit céramique. La densité, la porosité, le retrait, le module de rupture, la déformation pyroplastique, la blancheur, la coloration et le comportement dilatométrique sont les paramètres technologiques du comportement à la cuisson d'un produit céramique [45].

Les spécifications techniques recherchées pour la fabrication des céramiques fines sont les suivantes (fiche technique SIM, Argiles pour céramiques fines et réfractaires) :

- Teneur en kaolinite prédominante ;
- Eléments colorants non souhaités (argiles cuisant blanc) : $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 2 \%$, $\text{TiO}_2 < 2 \%$;
- La présence de quartz peut être souhaitable, sauf pour le réfractaire
- Présence de feldspaths, micas/illites et calcite à des teneurs $< 25 \%$, souhaitée pour les produits grésés (argile grésantes) ;
- Présence de smectites (teneur $< 5 \%$), d'halloysite et de matière organique souhaitée (amélioration de la plasticité) ;
- Présence de gypse et de sels solubles prohibée.

La teneur en alumine, la pureté chimique et la couleur à la cuisson, sont les atouts principaux des produits céramiques [46]. Les matériaux argileux sont caractérisés par la présence d'une proportion importante de particules fines de phyllosilicates de taille $< 2 \mu\text{m}$.

-Papier :

Le kaolin est utilisé dans l'industrie du papier à la fois comme charge dans la masse du papier et comme revêtement de surface. Sa blancheur, son opacité, sa grande surface spécifique et sa très faible abrasivité en font une matière première idéale pour la production du papier. Il permet de réduire la quantité de pâte à papier, assez chère, et améliore les propriétés optiques du produit final ainsi que la qualité d'impression. Sa blancheur augmente l'éclat et l'opacité à la surface du papier, tandis que la taille et la forme des particules individuelles de kaolin lui procurent le brillant et la qualité d'impression requis pour certains types de papier. Citons comme exemples les papiers pour magazines et brochures, le papier couché, certains emballages ou boîtes, etc.

-Réfractaires :

Les réfractaires sont produits à partir de matériaux naturels, de combinaisons de minéraux tels que du kaolin. Les matériaux réfractaires sont utilisés dans les processus de production qui impliquent un contact avec des substances corrosives à haute température. Les matériaux réfractaires doivent être inertes avec les substances avec lesquelles ils sont en contact, ils doivent être résistants mécaniquement et stables thermiquement ($T_{\text{fusion}} > 1500 \text{ }^\circ\text{C}$). Les principales utilisations de l'argile réfractaire concernent la fabrication de briques réfractaires, de chamottes (argile cuite utilisée comme «dégraissant » dans les produits céramiques) et de divers ustensiles accessoires, tels que des creusets, les nacelles, cornues, et pot de verrerie, utilisés dans les industries métallurgiques [38]. Le quartz, la perte au feu, les composés du fer et les alcalin sont des minéraux qui jouent des rôles négatifs sur les propriétés des produits réfractaires.

-La transformation réversible quartz- β et quartz- α à 573°C s'accompagne d'une variation volumique qui peut être à l'origine d'un abaissement des propriétés mécaniques des matériaux frittés. Par contre, la transition de cristobalite- β à cristobalite- α s'avère moins dommageable pour les produits frittés.

-Les argiles kaolinitiques ont une perte au feu élevée qui est due à l'élimination de l'eau de constitution, à la décomposition de certains minéraux associés tels les carbonates et la

combustion des matières organiques. La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ est la suivante:

$$\text{SiO}_2 = 46.5\% \quad \text{Al}_2\text{O}_3 = 39.5\% \quad \text{H}_2\text{O} = 14.0\%.$$

Le carbone et le soufre sont les impuretés communes et devraient normalement être inférieures 1.5% et 0.1% respectivement [47]

Selon Singer, une faible teneur de fer peut baisser le point de fusion 20 à 30 °C [48]. Soro a étudié les changements des composés ferriques des kaolins lors du processus de cuisson. Les ions de fer favorisent la cristallisation, dans un premier temps, d'une phase de structure spinelle et dans un second temps, de mullite primaire, permettant même de convertir 50% du métakaolin en mullite dès 1150° C. Ils abaissent la température de mullitisation (mullite secondaire) des micro-domaines riches en silice et celle de formation de cristobalite [22]. Castelein note que les impuretés peuvent avoir une influence significative sur les transformations des phases. Une étude par spectroscopie Mössbauer lui a permis de caractériser l'évolution de l'environnement chimique et structural du fer en fonction de la température [49].

La présence d'alcalis d'une teneur supérieure 1-2% cause des sérieux problèmes de vitrification et de retrait du produit [48]. Avec l'augmentation de la température, il y a augmentation de la quantité de phase vitreuse et diminution de sa viscosité et les pores ont tendance à se fermer progressivement. Dans le même temps, sous l'effet de la température élevée, les gaz piégés se dilatent et font gonfler le matériau. On arrive ainsi au point d'inversion de la courbe dilatation-retrait qui par conséquent, n'est pas caractérisée par le minimum de la porosité. On comprend facilement que la résistance mécanique la plus élevée correspond au développement maximal de la phase cristalline et au développement optimal de la phase vitreuse. Cela veut dire une quantité suffisante de phase vitreuse qui permet une bonne cimentation des grains cristallins.

-Matériaux de construction :

La majorité des gisements d'argile se composent de mélange d'argiles et de minéraux non-argileux. Une telle argile généralement n'est pas vendue à l'état brut, mais elle est employée par les producteurs principalement dans l'industrie du bâtiment ou dans la fabrication de ciment. Le kaolin est employé dans l'industrie du bâtiment ou dans la fabrication de ciment [50]. les kaoline calcinés à basse température ,ou métakaolins

,présentent caractéristiques pouzzolaniques très élevées, qui en font d'excellents additifs pour les mortiers et bétons à base de ciment Portland [41-26]. Le kaolin, en tant que source d'alumine, en remplacement des argiles communes, riches en fer, permet d'éviter la présence de fer pour la production de ciment blanc. Les métakaolins intéressent particulièrement les utilisateurs de ciments blancs, ainsi que les fabricants de mortiers et de bétons techniques. Ces métakaolins intéressent particulièrement les utilisateurs de ciments blancs, ainsi que les fabricants de mortiers et de bétons techniques. Ces métakaolins peuvent être vendus à l'industrie du caoutchouc [52].

-Les applications médicales et cosmétiques :

Le kaolin a une longue tradition d'utilisation dans des applications médicales et cosmétiques. Ces marchés exigent les niveaux les plus élevés de pureté et des spécifications de produit qui, naturellement, ont un coût assez considérable [51].

Le kaolin est employé comme diluant et complément dans des médicaments et cataplasmes, comme par exemple en mélange avec de la morphine. Les propriétés absorbantes du kaolin peuvent réduire le taux auquel un médicament est libéré dans le corps et même la quantité réelle absorbés par le corps. La quantité de kaolin change considérablement selon les applications, entre 7.5 et 55 % de kaolin dans des applications absorbantes, autour 25 % dans des poudres de saupoudrage, et jusqu'à 55 % dans les cataplasmes.

L'utilisation principale pour le kaolin en produits de beauté est le fond de teint. Les fonds de teint sont un mélange de la poudre teintée et parfumée employée pour améliorer l'aspect de peau. La quantité du kaolin dans un fond de teint peut changer seulement de 3% dans une poudre lâche à 10% dans un gâteau, serré, ou la formulation lourde. Le kaolin est concurrencé par le carbonate de calcium précipité (PCC) comme remplisseur en produits de beauté, mais le kaolin est encore considéré comme de loin supérieur dans cette application. Le kaolin est utilisé dans la formulation de rouge à lèvres.

Le kaolin peut contenir des micro-organismes ; pour cette raison, le kaolin utilisé dans ces applications est stérilisé [53]. On s'assure par ailleurs de faibles taux en métaux lourds que Pb, As ou Cd. Le kaolin est séché à l'humidité de 10 % et stocké dans un compartiment adapté habituellement d'environ 200 tonnes. Une fois approuvé par le laboratoire de contrôle de qualité, le kaolin est transféré à un silo équipé d'un moulin

d'attrition à gaz. Ceci ramène le kaolin à l'état de poudre homogénéisée fine et ramène simultanément l'humidité à moins de 1.5 %.

-Charges :

La kaolinite est hydrophile, et elle se disperse aisément dans l'eau avec l'addition d'un peu de dispersant chimique pour inverser la charge des bordures dues aux liens cassés. Par conséquent, des kaolins sont employés intensivement dans les peintures à base d'eau et les formulations de couchage de papier. La dispersion des particules de kaolin dans un système à base d'eau est essentielle afin de donner des propriétés d'imprimabilité, de douceur et d'opacité à une feuille de papier [24].

-Peinture :

Sous ses formes hydratées ou calcinées, le kaolin peut améliorer les propriétés optiques, mécaniques et rhéologiques d'une peinture. Les kaolins calcinés sont largement utilisés dans les peintures satinées et mates dont ils augmentent l'opacité, la blancheur et la résistance à l'abrasion. Le kaolin est particulièrement utile comme alternative au pigment blanc à base d'oxyde de titane TiO_2 .

-Caoutchouc :

Le kaolin augmente la résistance mécanique, la résistance à l'abrasion et la rigidité du caoutchouc. Le kaolin calciné en particulier, avec ou sans traitement chimique de surface au silane, est également utilisé dans les élastomères thermoplastiques de haute qualité, notamment dans les isolants à base de caoutchouc sur les installations électriques à haute tension.

-Plastiques :

Le kaolin est utilisé dans les plastiques pour leur apporter finesse d'aspect, stabilité dimensionnelle et résistance aux attaques chimiques, pour dissimuler les structures de renforcement par fibres et pour réduire le retrait et la fissuration pendant la polymérisation et la mise en forme. Il est également utilisé comme modificateur rhéologique et charge fonctionnelle car il améliore les propriétés mécaniques, électriques et thermiques, notamment les propriétés d'isolation électrique du PVC. Autres applications importantes: les films spéciaux où les kaolins procurent des caractéristiques d'anti-blocage ou d'absorption

des rayons infrarouges. Les kaolins chimiquement traités sont l'un des principaux additifs utilisés dans la fabrication de pièces thermoplastiques pour l'industrie automobile.

-Polymères :

L'utilisation du kaolin organo-modifié dans les polymères permet d'obtenir des propriétés renforcées pour des taux de charge beaucoup faibles. Le remplacement d'une partie de la charge des polymères par des nano kaolin peut améliorer la propriété des retardateurs de flamme [54].

-Autres applications

a-Zéolite synthétique:

La kaolinite entre dans la production de zéolites synthétiques avec des hydroxydes de Na, de Ca, de Mg et de K. Le traitement à $\sim 100^\circ\text{C}$ convertira la kaolinite en structures de zéolite avec différentes tailles de pore.

b-Production de SiC et Alumine:

Des études récentes ont prouvé que la kaolinite peut être exploitée comme source d'alumine, puisque la réduction carbothermique d'argiles kaoliniques à $1360\text{-}1505^\circ\text{C}$ produit séparément de l' Al_2O_3 récupérable et du SiC.

c-Fibres de verre:

Le remplacement des feldspaths par du kaolin permet d'obtenir des verres à faible teneur d'alcalins, présentant d'excellentes caractéristiques mécaniques.

d-Elevage des animaux:

Le kaolin est ajouté aux aliments des porcs, comme supplément, est pour la prévention des maladies diarrhéiques [25]. L'étude de Sibbald et ses colluges en ajoutant du mélange cellulose-kaolin aux aliments des poussins, montre un rapport linéaire entre la concentration d'ajout et les gains de poids des poussins [55]. La recherche en Islande a indiqué que l'introduction du kaolin augmente la turbidité de l'eau, les poissons deviennent plus actif et s'aliment plus fréquemment.

e-Répulsif d'insectes

Les citronniers, les pêchers, et les oliviers peuvent être traités avec un mélange du kaolin (2-5%) et de l'eau pour les protéger contre quelques insectes endommageant leur fruit dans l'agriculture biologique et l'affermage conventionnel. Le kaolin entre dans la composition de nombreux autres produits, mais en très faible quantité ; additifs de

nourriture, encres, adhésifs, agent catalyseurs, agents blanchissants (polisseurs), absorbants, produits phytosanitaire, textiles, revêtement de sol, fonderie [25].

II.6. Transformation de la kaolinite pendant un traitement thermique

II.6.1. Généralités

La mullite est la phase stable dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Elle est l'une des plus importantes phases aussi bien dans les céramiques conventionnelles que dans les céramiques avancées. Dans la nature, la mullite est rare, vu les conditions de sa formation qui exigent de hautes températures et de faibles pressions. Le terme mullite est issu du nom de l'île de Mull en Ecosse où se trouve la mullite naturellement formée par le contact d'argiles et de magma volcanique. Reconnue comme étant une phase cristalline par Bowen en 1924 [56], la mullite est très largement utilisée dans les matériaux réfractaires, composites et céramiques du fait de ses très bonnes propriétés thermomécaniques (principalement grâce à sa résistance aux chocs thermiques). La mullite se présente sous la forme de cristaux aciculaires favorisant la rigidification d'une pièce céramique à haute température et améliorant ainsi sa résistance mécanique [57-58].

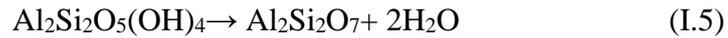
II.6.2. Phénomènes thermiques observés pendant le traitement thermique de kaolinite

Comme la plupart des matériaux de la nature, les minéraux argileux subissent des transformations de phases lors de leur chauffage, notamment dans le cas des minéraux kaolinitiques.

La kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques au cours d'un chauffage observables sur une courbe d'analyse thermique différentielle (Figure I. 13). 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.

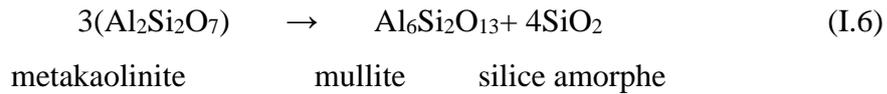
Les pics ATD caractéristiques d'une kaolinite sont bien présents. Au cours du traitement thermique, on assisterait donc à une suite de transformations allant du métakaolin à la mullite en passant par un état amorphe [59].

Cette analyse montre deux pics endothermiques qui sont accompagnés par deux pertes de masse, la première à 127.9°C qui correspond à l'élimination de l'eau interstitielle, la seconde perte à 563.40°C indiquant la déshydratation de la kaolinite et sa transformation en métakaolin :



La perte de masse associée à cette déshydroxylation arrive à 11.50 % ce qui permet d'estimer la teneur en kaolinite qui est de : 82 %.

La restructuration du métakaolin se fait vers 986 °C, selon l'équation :



Au-delà de cette température aucun pic ATD n'est décelable, mais avec la courbe dérivée (DDTA) un pic est observé vers 1400 °C qui peut être attribué à la cristallisation de la silice amorphe produite par la réaction de la déshydroxylation de la kaolinite, en cristobalite. Nous observons nettement la destruction de la gibbsite vers 436 °C, avec une perte de masse d'eau de l'ordre de 3 %. La faible perte de masse (0.80 %) au-delà de 1000 °C peut être attribuée au départ d'eau de la todorokite. Au cours du traitement thermique, on assisterait donc à une suite de transformations allant du métakaolin à la mullite en passant par un état amorphe.

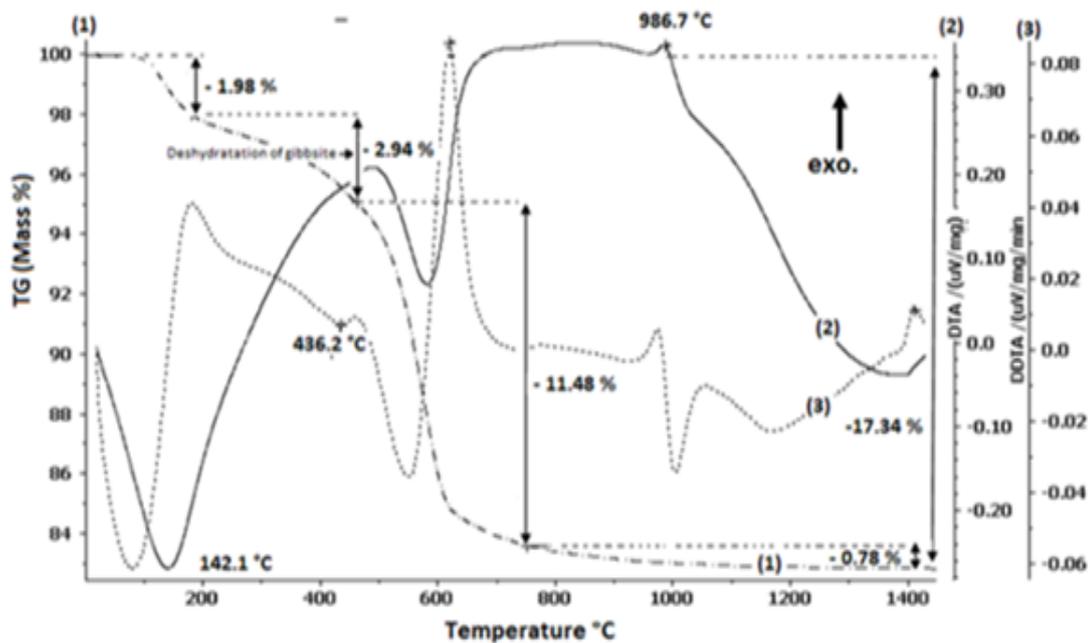


Fig. I. 13: Analyse Thermique différentielle et gravimétrique du kaolin DD3[60].

II.6.3. Nature de la transformation observée vers 986 °C

De nombreuses études ont été menées pour expliquer le phénomène exothermique du métakaolin observé vers 980°C. Par différentes techniques (diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire, microscopie électronique à transmission, spectroscopie infrarouge ...etc) trois explications ont été proposées :

- apparition d'une phase à structure spinelle et/ou nucléation de mullite primaire.
- Formation d'alumine $\gamma(\gamma\text{Al}_2\text{O}_3)$ (coordination VI), qui favorise la formation de mullite.
- Extraction de silice amorphe.

Ce sont trois aspects différents d'une même réalité. Ainsi, selon Gualtieriet, kaolinite ordonnée, qui se traduit par des bandes riches en silice et Zone riche en alumine. Ceux-ci seront au début de l'étape intermédiaire Structure spinelle. Un matériel très désordonné les conduira directement à Formation de mullite. Un taux de traitement thermique très faible serait bénéfique Ségrégation du métakaolin et formation de mésophases Structure spinelle. D'autre part, dans le processus d'élévation rapide de la température, la ségrégation Encore très limitée, la mullite peut se former directement. Selon ce programme, le rapport entre la quantité de phase structurale spinelle et la formation de mullite Les phénomènes exothermiques dépendront du degré de ségrégation interne métakaolin.

Les études menées sur d'autres produits à base de silice et d'alumine sont cohérentes. On suppose que la présence de régions riches en alumine est bénéfique Formation de phases à structure spinelle. Par conséquent, Okada et Osaka ont pu démontrer La quantité de cette phase formée par le xérogel $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ augmente avec Teneur en Al_2O_3 du matériau de départ. De plus, Lemaître et al. seulement un Très peu de phases à structure spinelle dans la pyrophyllite ($4\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$). [61]

III. La mullite

III.1. Introduction

La mullite tire son nom de l'île de Mull en Ecosse, où ce minéral se trouve à l'état naturel sous forme de dépôts formés par le contact de l'argile avec du magma volcanique à haute température. Il a été identifié pour la première fois par Bowen en 1924. Sa composition chimique a été déterminée à l'origine comme $(3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2)$ [36]

III.2. Structure de la mullite

$(3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2)$ est orthorhombique avec le groupe spatial PBAM et les dimensions des cellules unitaires $a = 0,7540$ nm, $b = 0,7680$ nm et $c = 0,2885$ nm pour la composition

stoechiométrique[62]. La structure de la mullite est orthorhombique (figur I.14) et la stœchiométrie évolue largement dans l'intervalle $(3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ à $(3Al_2O_3 \cdot SiO_2)$ (rapport $(3/2)$ à $(3/1)$)[63].

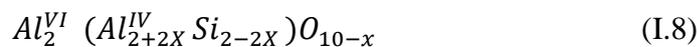
La variation compositionnelle de la mullite (une augmentation de la solubilité d' Al^{3+}) est réalisée par la substitution d'un Si^{4+} et déplacement d'un ion de l'oxygène (O^{2-}) d'un tétraèdre $(Al, Si)O_4$ laissant un site vacant d'oxygène, et par un changement en position des cations dans les colonnes partiellement occupées[64].

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[65].

Les unités structurales $(AlO)_6$ sont alignées en colonnes le long de l'axe C de la structure. Ces colonnes partagent les sommets et occupent les centres des unités orthorhombiques. Leur position ne change pas quand la stœchiométrie évolue. A partir des informations sur la structure et ses changements, on peut écrire la formule générale de la mullite



Dans laquelle x est le nombre de lacunes d'oxygène et VI et IV sont les coordinences des cations Al et Si [36].

La formule chimique de la mullite est souvent donné par $Al_2 (Al_{2+2x} Si_{2-2x}) O_{10-x}$, La valeur de x peut varier entre 0.17 et 0.59 (70.5-83.6 % poids.) et ainsi la mullite peut exister avec de larges rapports d'Al:Si [65] .

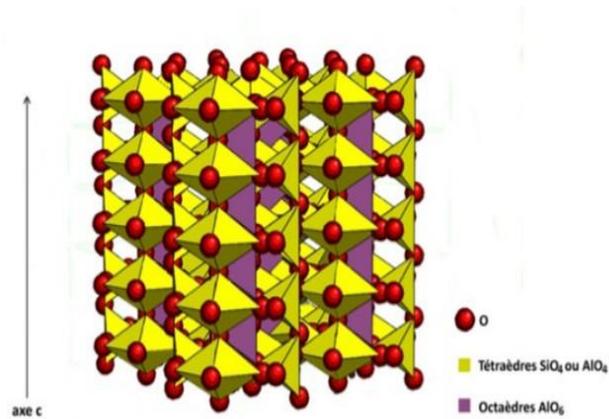


Fig I. 14:la mullite de structure[65]

III.3.Mullite primaire et mullite secondaire

Au microscope électronique à transmission (Figure I. 15) , la mullite primaire a une forme de petits cristaux aciculaires de taille de l'ordre de 20-30 nm. Elle est apparait à l'intérieure des feuillets des argiles à basse température (940°C). Les OH⁻ résiduels encore présents au sein de la méta-kaolinite pourraient jouer un rôle primordial lors de la formation de cette mullite primaire [22]

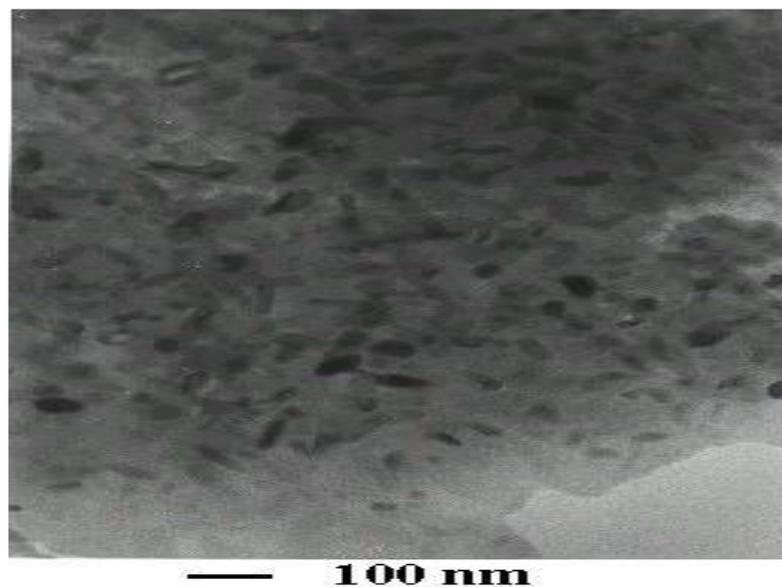


Fig I. 15 : Cristaux aciculaires de mullite primaire formés à partir du métakaolin (image MET)[49].

A haute température, une autre forme de mullite apparaît dite secondaire (Figure I. 16) Elle se distingue de la mullite primaire par la morphologie et la taille des cristaux. Selon Lundin [66], seules les aiguilles de mullite secondaire peuvent grossir et être observables au microscope optique, alors que la mullite primaire est formée d'agrégats de cristaux aciculaires de taille voisine de 100 Å. Aucune différence n'a été détectée entre les spectres de diffraction des rayons X de ces deux mullites, par contre sur des spectres d'absorption infrarouge, des différences sont observées. Les grains de la mullite primaire grandissent au cours de l'élévation de la température, alors que ceux de la mullite secondaire tendent à se dissoudre dans la phase vitreuse[22].

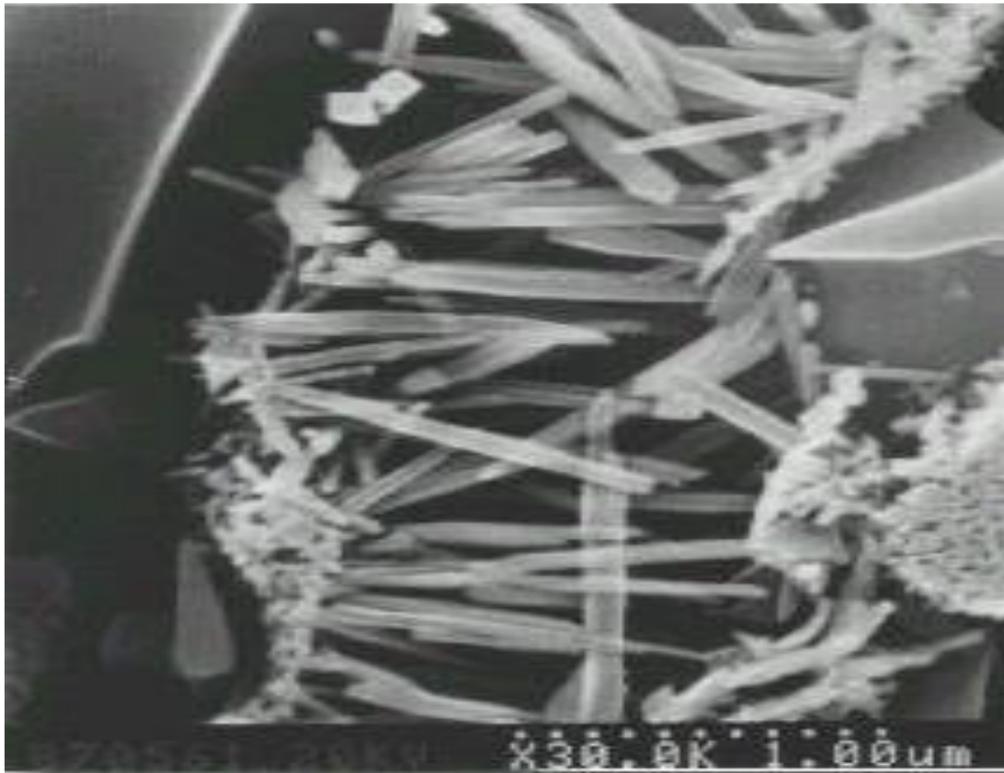


Fig I. 16 : Aiguilles de mullite secondaire (image MEB)[49].

Chen et al ont montré, à partir de l'étude d'un mélange de kaolinite et d'alumine, que la formation de mullite secondaire diminue la quantité de phase vitreuse. Les mécanismes évoqués pour rendre compte de cette réaction sont les suivants :

- interdiffusion à l'état solide entre l'alumine et la silice[67];

- dissolution des phases riches en alumine par un liquide eutectique métastable, suivi d'une précipitation de la mullite[67] ;
- réaction entre les phases riches en alumine et les impuretés contenues dans la phase vitreuse riche en silice pour former un liquide transitoire, à partir duquel précipiterait la mullite . En présence de K_2O le premier liquide riche en impuretés peut apparaître dès $985^\circ C$.

III.4. Diagramme d'équilibre du système $Al_2O_3-SiO_2$

Un exemple typique et relativement récent de diagramme binaire $SiO_2-Al_2O_3$ est présenté en(figure I .17) Actuellement, la littérature répertorie 16 versions de ce système binaire, qui ont été publiées entre 1958 et 1993[65].

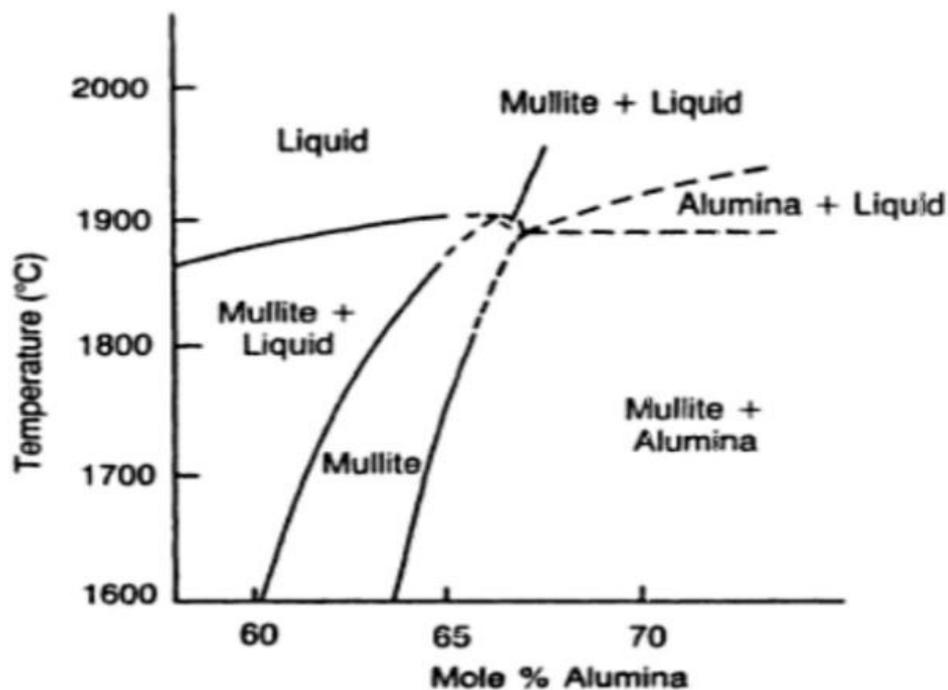


Fig I. 17: Système binaire $SiO_2-Al_2O_3$ [65] .

mullite présente un champ étroit de la solubilité proche de $3Al_2O_3.SiO_2$ (Figure I. 17): c'est ce qu'on appelle la mullite 3:2 , en raison du rapport alumine/silice. Il présente fusion congruente, c'est à dire qu'il fond pour obtenir directement un liquide dont la composition reste inchangée lorsque la température continue d'augmenter[64].

En 1987, Kluget al 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°C , et le déplacement des deux limites de la région mullite de solution solide vers la teneur en alumine plus élevé (2:1 de mullite) à des températures supérieures au point de 1587°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 etou volatilisation de Cediagramme de phase estreprésentésur la(figure I .18) [36].

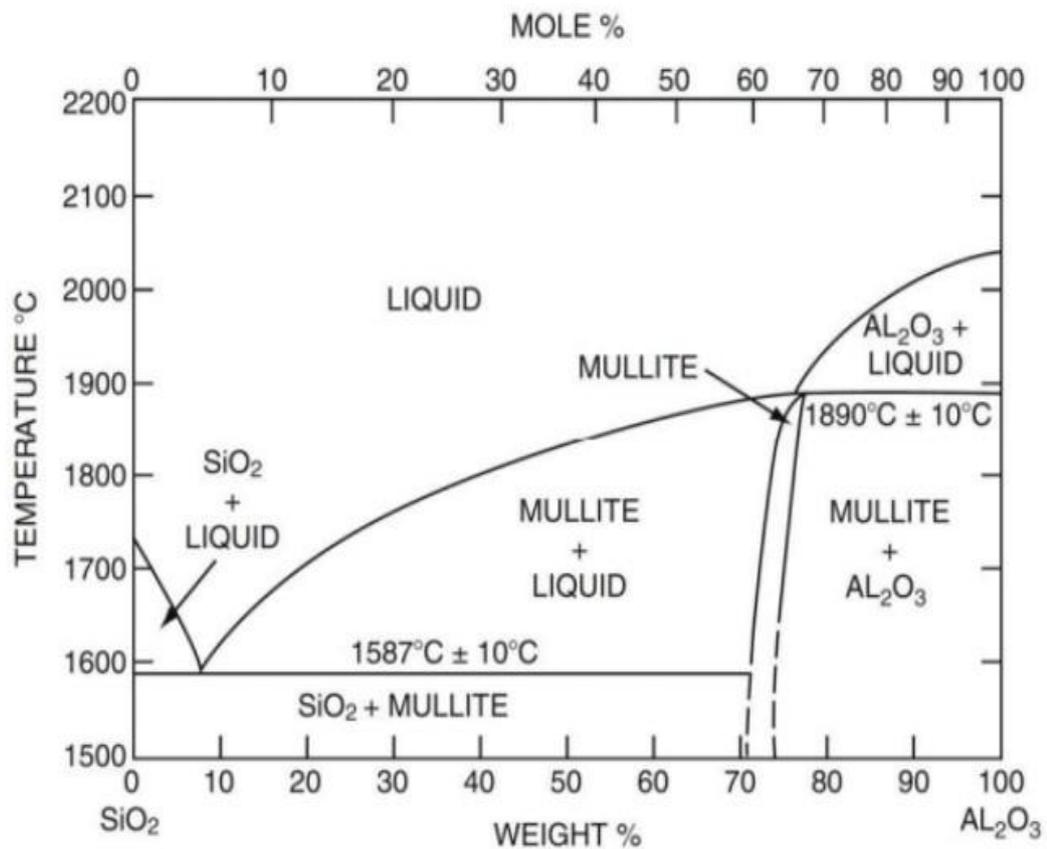


Fig 18 :Diagramme d'équilibre du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [36].

REFERENCES

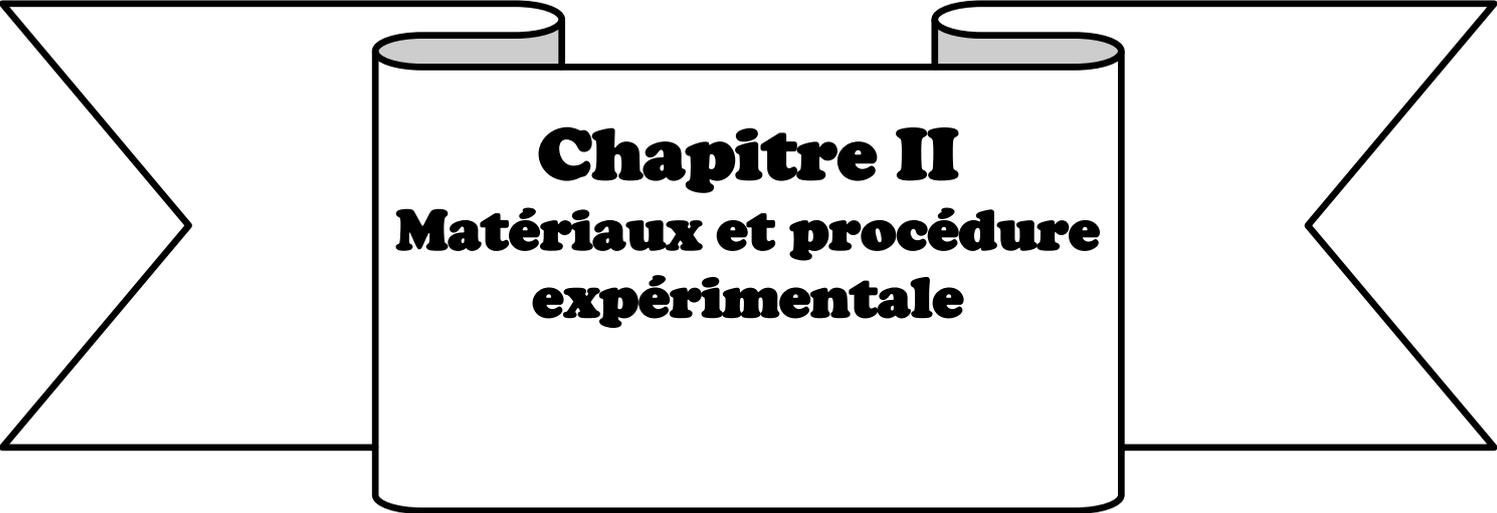
- [1] W. D. Kingery, Introduction to ceramics, John Wiley and Sons éditions, New York, 1960.
- [2] A. BOULTIF, Thèse de doctorat d'université, Université de Rennes, 1993.
- [3] D. Talantikite, SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATIONS DE PHASES OXYFLUORÉES DE RIVES DE PÉROVSKITES $ATiO_3$: $A=Ca, Sr, Ba$, Thèse de doctorat, Université Houari Boumediène, 2008.
- [4] M.F. Ashby, Jones D.R.H., Matériaux, Microstructure et Mise en œuvre, Edité par Dunod, Paris, 1991.
- [5] H. Boussak, Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia, Thèse de doctorat, université M'Hamed Bougara-Boumerdes, 2015.
- [6] M. LAVALOU, Les Céramiques Industrielles, Etude réalisée par le CARMA, 1999.
- [7] K. Devineau, DESTABILISATION HAUTE TEMPERATURE DE POUDRES GRANITQUES: EVOLUTION DES PROPRIÉTÉS MINÉRALOGIQUES ET PHYSIQUES. Géologie appliquée. Institut National Polytechnique de Lorraine-INPL, 2002.
- [8] L. GALTIER, L. LECRIVAIN, P. ROCHER, et M. VOUILLEMET, Approvisionnement de la France en minéraux industriels. BRGM, OMP, SFC, 1992.
- [9] F. Benlizidia, Etude des phénomènes de rupture à long terme des isolants pour câbles d'énergie sous pression, thèse de doctorat, université Paul Sabatier Toulouse, 1992.
- [10] L. BENZIADA-TAÏBI, DE LA CÉRAMIQUE TRADITIONNELLE À LA CÉRAMIQUE TECHNIQUE, 2^{ème} Colloque National sur l'Elaboration et la Caractérisation des Matériaux (ELACAM'98), ALGER, 1998.
- [11] G. ALIPRANDI, Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Ed. septima, p109, 1979.
- [12] J. DEJOU, Les céramiques, Support de Cours (Version PDF), Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009.
- [13] K. CHOTARD, CRITÈRES DE CHOIX DES MATÉRIAUX À UTILISER DANS LE CADRE D'UNE RÉHABILITATION CONJOINTE EN CFAO, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III -PAUL SABATIER, 2013.

- [14]M. HELFER ,ETUDE DES MATERIAUX DE RECONSTRUCTION PROTHETIQUE ODONTOLOGIQUE EN SALIVE ARTIFICIELLE,Thèse de Doctorat,Université de Lorraine ,2012 .
- [15]G. Cizeron , Le frittage sous son aspect physico-chimique, L'industrie Céramique,713-729,1968.
- [16]D. Bernache-Assollant, J-P Bonnet., Frittage : Aspects physicochimiques– Partie 2 : frittage en phase liquide. Techniques de l'Ingénieur, AF 6 621, 2005.
- [17]L.R .Olmos Navarrete - 2009 - theses.fr
- [18] R . M . German ,Sintering theory and practice ,Ed. John Wiley and Sons,1996.
- [19]D. Bernache - Assollant , J-P. Bonnet , Frittage: aspects physico-chimiques Partie 1:frittage en phase solide .Techniques de l'ingénieur ,AF 6 620,2008.
- [20]N. HOUTA , Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées , thèse de doctorat ,UNIVERSITE DE LIMOGES,2015.
- [21]A. MECIF , Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon ,Thèse de Doctorat,Université Mentouri-Constantine,2010.
- [22]N.S.Soro,Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite ,Thèse de Doctorat,ENSCI Limoges,2003.
- [23]N. Bouzidi , Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits des cuisson,Thèse de Doctorat,Université A/Mira,Bejaia,2012.
- [24] H.H.Murray,Applied claymineralogy today and tomorrow ,Clay Minerals,N°34,39-49,1999.
- [25]M. Koneshloo , Caractérisation , estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des Charentes , thèse de doctorat ,Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris,2007.
- [26] C. Bich,Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique,Thèse de doctorat ,Université De Lyon ,2005.
- [27]F. GRIDIBENNADJI ,Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite–kaolinite,Thèse de Doctorat ,université de Limoges,2007.
- [28]N.K.L.G.Laure,Transformations thermiques ,organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite,Thèse de Doctorat,Université de Limoges,2004.

- [29]B. K. BEN AZZOUZ , Etude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite,thèse de doctorat,université de Lille Sciences et Technologies,2010.
- [30]L. Pauling Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials 74 (1-6), 213-225, 1930
- [31]J.W. Gruner –Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1932-degruyter.com
- [32] L. David Bish Clays and Clay Minerals 41 (6), 738-744, 1993
- [33]J . David Hobbs, T . Randall Cygan, L. Kathryn Nagy, A . Peter Schultz, P. Mark Sears American Mineralogist 82 (7-8), 657-662, 1997
- [34]R.B. Neder, M Burghammer, TH Grasl, H Schulz, A Bram, S Fiedler Clays and Clay Minerals 47 (4), 487-494, 1999
- [35]K. BOUSSOIS ,Céramiques silicatées à résistance mécanique et ténacité élevées,thèse de doctorat,université de Limoges,2013.
- [36]N. AKLOUCHE , PREPARATION ET ETUDE DES COMPOSES CORDIERITE ET ANORTHITE,thèse de doctorat,UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE,2009.
- [37]B. RABEHI ,Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh,thèse de doctorat,Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES,2013.
- [38]M. Kolli .Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin,Ceram, Inter,N°33,1435-1443;2007.
- [39]H. C. Helgeson,R.M.Garrels,F.T.Mackenzie,Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions :II applications Geochim.Cosmochim.Acta,33,455-481,1969.
- [40]J.Konta, Deposits of ceramic raw materials ,monograph 1.1.3 ,Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics,1979.
- [41] N.M.Trackov,Osnovy teorii litogeneza ,Tom 1,p212,Izdat.Ak.Nauk.Mosow,1962.
- [42] M.Kuzvart, J.Konta,Kaolin and laterite weathering crusts in Europe,Acta,Univ.Carol, Geologica,n°1-2,1-19,1968.
- [43] J.Kulka,Geologie der karlsbader kaolin lageistätten,ActaUniv.Carol,Geologica,n°1-2,141-170,1959.
- [44] A.Rahimi,M.Matin,Technology of Cermics,Khak e Chini d'Iran Co,2 tommes,p572. (En persan),1989.

- [45] M .Vouillemet,Les matières premières pour l'industrie du sanitaire , Mines et Carrières , SIM , Les techniques III-IV/98,Supplémentaire à Nov,1998.
- [46] T .Delineau,Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France):Analyses typologique, cristalochimique, spéciation du fer et applications,Thèse de doctorat ,Institut National Poly technique de Lorraine,Ecole Nationale Supérieure de Géologie de Nancy.1994.
- [47]Fireclay ,Oct.2005,<http://www.mineralsuk.com/britmin/mpffireclay.pdf>
- [48] F.Singer, S.S.Singer,Industrial ceramics,Chapman & Hall,1963.
- [49] O.Castelein , Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin:application au frittage rapide,Thèse de Doctorat,université de Limoges,2000.
- [50] J.Gillott,Clay in engineering geology,Elsevier,Amsterdam,p486,1987.
- [51] C.He, E.Makovicky, B. Osbæck,Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin,Applied Clay Science,Vol.9,N°3,165-187,1994.
- [52]R.Sonnier,Recyclage des pneus : incorporation de poudrette pneus usagés dans une matrice polyéthylène,Thèse de doctorat,Université Montpellier II ,2006.
- [53] R .Canning.,Cosmetic kaolin : not just a pretty face,Industrial Minerals,79-82,2006.
- [54] Z.H.Chang, F.Guo, J.F.Chen, J.H.Yu, G.Q.Wang ,Synergetic flame retardant effects of nano-kaolin and nano-HAO on LDPE/EPDM , Polymer degradation and stability,N° .92,1204-1212,2007.
- [55] I.R.Sibbald, S.J.Slinger, G.C.Ashton,TheWeight Gain and Feed Intake of Chicks Fed a Ration Diluted with Cellulose or Kaolin,The Journal of Nutrition.Vol.72,441-446,1960.
- [56]N. L. Bowen and J. W. Greig, The system : $Al_2O_3.SiO_2$, J. Am. Ceram. Soc., vol. 7, no. 4, 238-254, 1924.
- [57] P.F.Becher,Microstructural Design of Toughened Ceramics, J.Am.Ceram.Soc,vol.74,no.2,255-269,1991.
- [58]S.Prochazka and F.J.Klug, Infrared-Transparent Mullite Ceramic, J.Am.Ceram.Soc,vol.66,no.12,874-880,1983.
- [59] C.A.Jouenne,traité de céramiques et matériaux minéraux, Editions Septima,Paris,246,1979.
- [60] B. Rabehi,Kh. Boumchedda , Y. Ghernouti , Study of calcined halloysite clay as pozzolanic material and its potential use in mortars , International Journal of the Physical Sciences Vol .7(31),5179-5192,2012

- [61]F. CHOUIA, de termination, des parani et rescinetique des ceramiques A Base de kaolin- phosphate, thèse de doctorat, université mohammed seddik ben yahia, jjjel,2016.
- [62]J. anggono, Email:julianaa@petra.ac.id
- [63]F. Chargui , synthese caracterisation d`une mullite base matieres locales pour substrats silicium photovoltaique.
- [64]H. makri , elaboration d`un composite multiphases zircon-alumine-mullite-zircone soutenue le:29 juin 2015
- [65]Kh. Chenafi /M. chair Le:27-9-2020 Elaboration et caractérisation d`un céramique à base kaolin-phosphate naturel
- [66]S.T.Lundin,Stockholm:Almquist and Wiksell,1959.
- [67] K-C.Liu, G.Thomas, A.Caballero , J.S.Moya, De Aza S,Mullite formation in kaolinite, α -alumina,Acta Metall.Mater.42,489-495,1994



Chapitre II
Matériaux et procédure
expérimentale

II.1 Caractérisation des matières premières

Les matières premières utilisées dans nos travaux sont le kaolin et le phosphate Naturel. Le kaolin choisi est issu de la région de Guelma, des montagnes de Debbagh. Il existe différents types de kaolin dans cette région qui dépendent intimement de la nature des impuretés et de leurs concentrations. Nous utiliserons dans nos travaux le kaolin dénoté DD2. Les poudres d'aluminium utilisées pour cette étude proviennent de la société ALDRICH leur pureté est de 99%.

Ce chapitre présente les principes de fonctionnement des appareils utilisés pour les caractérisations chimique, structurale, microstructurale et thermique des matières premières utilisées et des matériaux élaborées.

II.1.1 Kaolin DD2

II.1.1.1 Localisation du kaolin de Djbel Debagh

Le kaolin de Djebel Debbagh (Guelma) ou kaolin DD 2 est un kaolin naturel connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh s'étale sur une superficie de 391 Km² qui se trouve à 35 Km au nord-ouest de la ville de Guelma (figure II.1) et à 90 Km au Nord-Est de la ville d'Annaba (Algérie) [1], l'altitude au dessus de la mer varie de 700 à 1060 m, avec une réserve estimée à six millions de tonnes[2]. Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouvent des sources thermales réputées [3], a suggéré altération hydrothermale à des températures plus élevées liées à la lixiviation hypothétique à des éléments principaux, vu dans les sources thermales de la région tandis que d'autre travaux on suggère d'autres températures de transformation [4,5].

La région de Djebel Debagh est une unité tertiaire formant un anticlinal au sommet duquel se trouvent de nombreux karsts contenant des argiles [6]. Elle se caractérise par des reliefs montagneux, qui occupent environ 60% de la région. Les kaolins de Djbel Debbagh qui se trouvent dans des poches (karst), sont très riches en alumine 36 à 40 %, mais contiennent un taux élevé en oxyde de manganèse (MnO) qui varie de 0,56 à 3% et qui donne une couleur grise pour plus de 80% des réserves du gisement en kaolin. La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent

un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métallique inférieurs à 1% en poids et parfois des concentrations inférieurs à 0,5% en poids (kaolin DD 1^{ère} nuance), ce type de kaolin a une apparence très blanche. Les tailles des grains sont inférieures à 2µm. Il est considéré comme un produit de bonne qualité. D'autres filons, par contre, donnent des kaolins de puretés inégales, avec des concentrations d'impuretés de 2 à 5% selon la catégorie. La catégorie qui peut renfermer jusqu'à 5% d'impuretés, perd totalement l'aspect d'un kaolin elle est d'apparence noirâtre[1]. Le kaolin est constitué principalement du minéral kaolinite qui est un aluminosilicate hydraté de formule bien précise ($2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$). Les différentes qualités du kaolin DD sont classifiées en trois catégories ou nuances selon la concentration des impuretés d'oxydes métalliques. Les trois argiles DD1, DD2 et DD3 se diffèrent par leurs couleurs, blanche grisâtes pour les argiles DD1 et DD2 et grise pour DD3.

La roche blanche est totalement épuisée, alors que la roche noire est estimée à plus 18 millions de tonnes d'après SOALKA (Société Algérienne des Kaolins) l'entreprise qui est propriétaire de ce gisement.

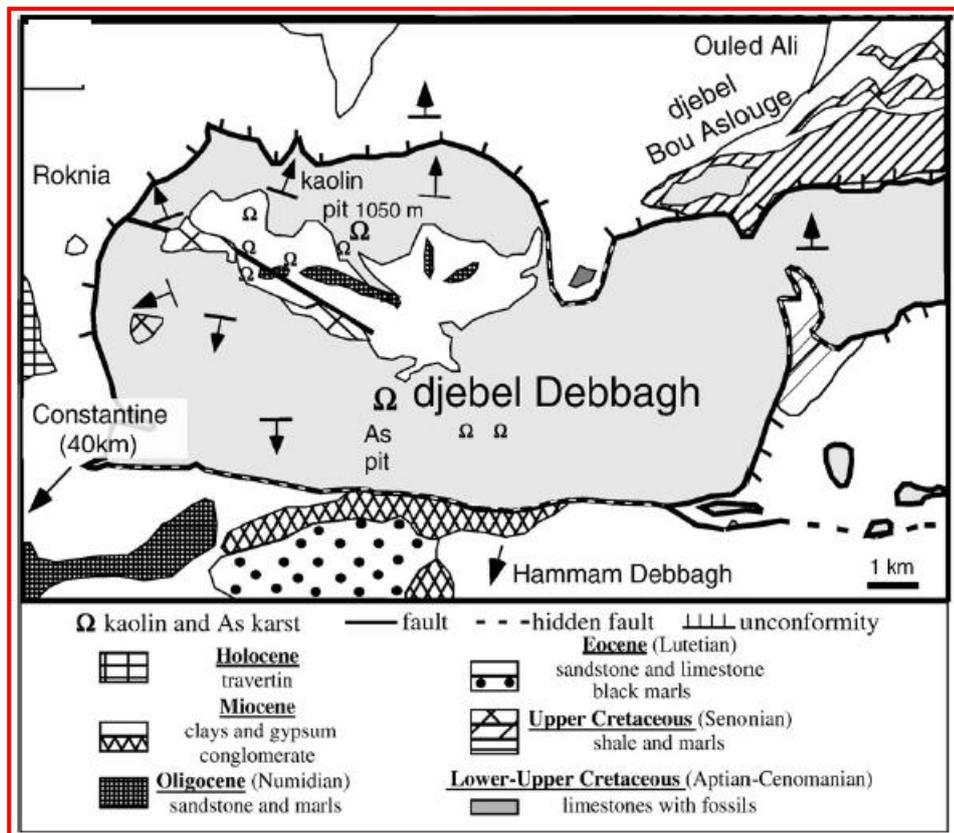


Fig II.1 : Position du gisement dans l'anticlinal [6].

II.1.1.2 Caractérisation du kaolin DD2

Le kaolin DD2 est de couleur blanche, d'une dureté faible et riche en alumine. L'analyse chimique (peut également être exprimée en pourcentage massique) est menée sur une poudre fine de kaolin DD2 par fluorescence X (XRF), (le tableau II.1) donne les principaux éléments chimiques qui composent le kaolin DD2. Cette analyse montre que ce kaolin est riche en alumine (38,75%), cette proportion est proche à celle de la kaolinite en alumine (39.50 %). La silice arrive difficilement à 45.52%, et le fer est quasi-absent, alors que les minéraux porteurs des alcalins (K_2O) alcalino-terreux (CaO) sont très peu présents, ce qui conforte la réfractarité du kaolin DD2.

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

Tabl II.1 : Composition Chimique de kaolin DD2[16].

La recherche de minéraux composant le kaolin DD2 est menée au moyen d'un diffractomètre de rayons X sur une plage de $2\theta = 10$ à 70° (figII.2). L'indexation des pics montre que la principale phase cristalline constituant le kaolin DD2 est la kaolinite qui est largement présente.

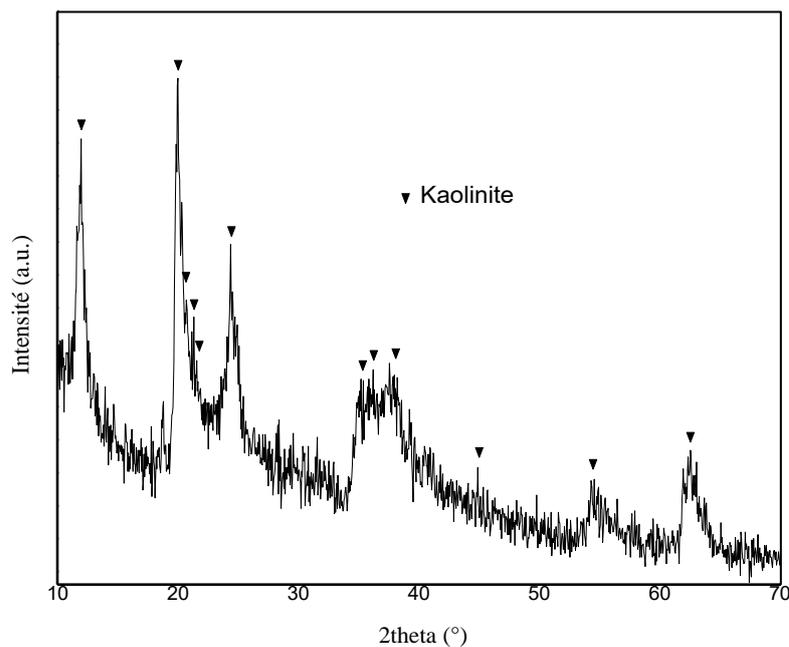


Fig II.2 : Analyse minéralogique par DRX du kaolin DD2.

II.1.1.3 comportement thermique

L'analyse thermique représentée dans la (figure II.3) confirme les résultats minéralogiques et chimiques. Les pics ATD caractéristiques d'une kaolinite sont bien présents. Au cours du traitement thermique, on assisterait donc à une suite de transformations allant du métakaolin à la mullite en passant par un état amorphe [7].

La (fig. II.3), représentent l'évolution de l'échantillon de kaolin DD2. L'analyse thermogravimétrique indique :

- une première perte de masse, d'environ 1,60 %, se produisant à une température voisine de 100 °C, il correspond à la vaporisation de l'eau d'humidité résiduelle de l'échantillon,
- une deuxième perte de masse d'environ 14,13 % qui apparaît dans le domaine 200-700 °C. Elle est due au départ de l'eau de constitution de la kaolinite, au-dessus de cette température on obtient du métakaolin amorphe,
- au delà de 800 °C la masse de l'échantillon reste pratiquement constante.

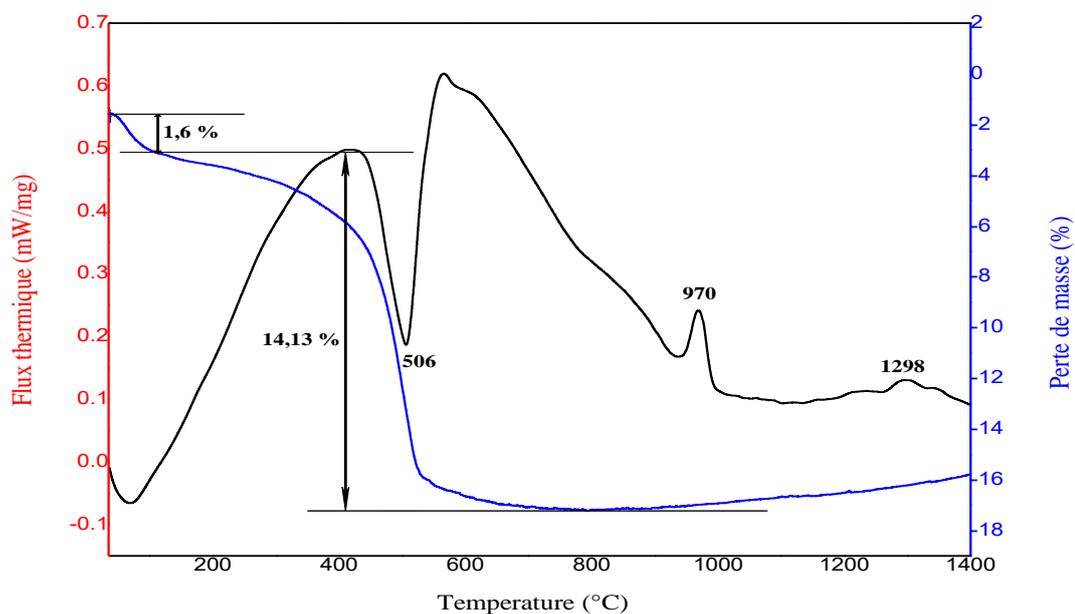


Fig. II.3 : Évolution thermique du kaolin DD2 (vitesse de chauffe : 10°C/min).

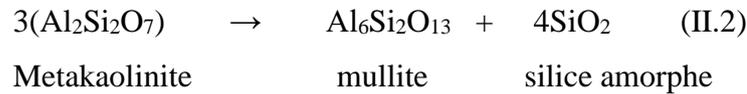
Les pertes de masse observées sont à relier aux effets thermiques observés en analyse thermique différentielle. La courbe ATD présente en effet deux pics endothermiques, l'un dont le maxima se situe à 75 °C doit être associé au départ de l'eau d'humidité, l'autre, avec un maxima situé à 506°C, correspond au départ de l'eau de

constitution, indiquant la déshydratation de la kaolinite et sa transformation en métakaolin



Outre ces deux pics endothermiques la courbe ATD présente deux effets exothermiques qui ne sont associés à aucune variation de masse. Le premier situé vers 980 °C correspond, suivant les auteurs [8], à la formation de germes de mullite 2/1 ou à la formation d'une solution solide spinelle/alumine- γ . Traditionnellement cette transition correspond à la formation de la promullite [7]. Le deuxième pic exothermique situé vers 1298 °C correspond quant à lui à la cristallisation de la mullite à partir de la promullite amorphe.

La restructuration du métakaolin se fait vers 970 °C, selon l'équation



Par analyse DRX, après traitement thermique à 1400°C, l'échantillon de kaolin DD3 présente, comme seules phases détectables (figure II.4), la mullite (fiche JCPDS no: 96-901-0160) formée à partir de la kaolinite, et la cristobalite (fiche JCPDS no: 01-082-0512) résultant de la transformation du quartz excédentaire [7]

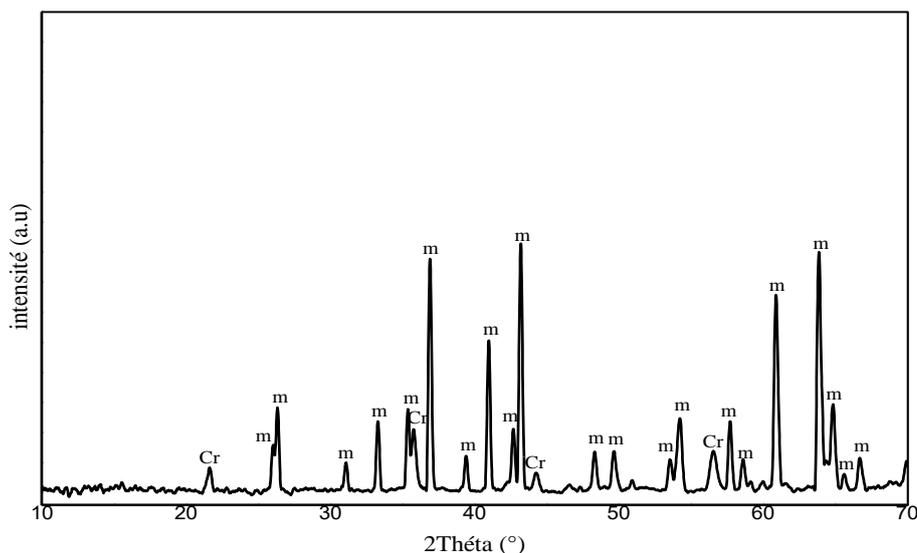


Fig. II.4 : Diagramme de diffraction X d'un échantillon de kaolin DD2 après traitement thermique à 1400 °C (m : mullite, Cr : cristobalite).

II.1.2. Phosphate naturel (PN):

Le Phosphate Naturel (PN) utilisé dans cette étude est de la mine de Djebel Onk (Bled ElHadba), 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 phosphatées dont Kef Es Sennoun [9]. 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 [9].

II.1.3 Préparation des mélanges

Les poudres de kaolin DD2 ont été chargées dans un flacon cylindrique de zircone de diamètre de 80 mm (250 ml de volume) et 15 billes de zircone ayant un diamètre de 15 mm ont été utilisées comme milieu de broyage. L'eau a été ajoutée aux poudres dans un rapport de 2:1 en poids. Les expériences de broyage ont été réalisées dans un broyeur planétaire Fritsch (pulverisette 6 (fig. II.5) et ont été réalisées à la température ambiante à une vitesse de rotation de 250 tours/min. Après le broyage la barbotine obtenue a été séchée à l'étuve pendant 24 h à 150 °C, puis tamisée par l'utilisation des tamis d'ouverture de 63 µm. Les mélanges ont été broyées à l'air à la température ambiante pendant différents temps de broyage, par l'utilisation d'un broyeur planétaire à une vitesse de rotation de 280 tours/min. La boue obtenue a ensuite été séchée à l'étuve pendant 24 h à 100 °C et tamisée en utilisant des tamis d'ouverture de 63 µm.



Fig. II.5 : Broyeur planétaire (Fritsch P6)[16].

Échantillons	20K	30K	40K	50K	60K	70K	80K
Quantité d'eau (ml)	26	30	34	38	42	46	50

Tableau II.2 :Quantité d'eau distillé ajouté au mélange[16].

Les échantillons sont mis en forme de pastilles de diamètre 13 mm et des épaisseurs variables de 4 à 5 mm. Les pastilles cylindriques de chaque lot ont été pressés manuellement à l'aide d'une presse de laboratoire uni-axiale (figure II.6) à 100 MPa. Après la pression, les pastilles ont été frittées dans l'air en utilisant un four de modèle Neber thermà différentes températures selon le cycle thermique suivant, montée en température de 10 °C/min jusqu'à la température de maintien durant 2 h (fig II.7), il est connu qu'un temps de deux heures est largement suffisant pour que la température pénètre a l'intérieur des particules. Pour ensuite faire subir aux échantillons un refroidissement naturel dans le four.



Fig. II.6 : Appareil de pressage uni axiale.

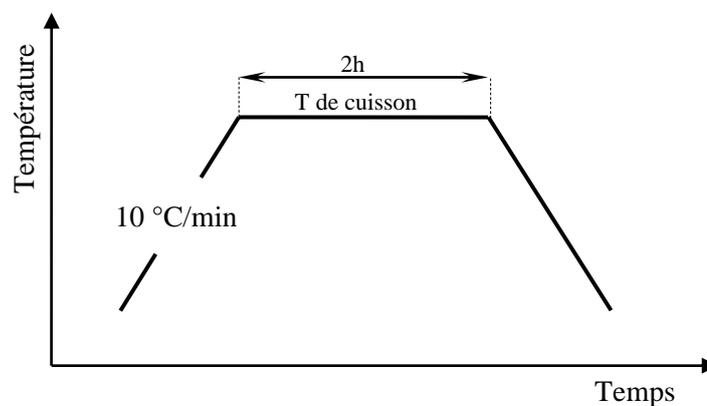


Fig II.7 :Cycle thermique pour le frittage des pastilles.

Après le frittage, les échantillons ont subi une série d'essais, Le comportement thermique d'argile de différents lots a été étudié par l'analyse thermique différentielle (ATD) par l'utilisation de dispositifs de SETARAM. Les analyses thermiques (ATD) ont été réalisées dans l'air à une vitesse de 10 °C/min de chauffage. L'identification des phases cristallines a été effectuée par diffraction des rayons X (XRD) (XPert Pro) avec un rayonnement Cu K α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). La morphologie des échantillons a été observée par microscopie électronique à balayage MEB (JEOL JSM-7001F).

II.2 Méthodes expérimentales de caractérisation

L'étude et la caractérisation chimique, structurale, microstructurale et thermique des matières premières utilisées (kaolin et poudres métalliques de l'aluminium) ainsi que celles des matériaux élaborées nécessitent l'utilisation des techniques suivantes :

- 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);
- analyses par diffraction des rayons X (DRX) permettant d'identifier la nature des phases cristallisées ;
- Cinétique de transformation.

II.2.1 Analyse thermogravimétrique et différentielle

L'analyse thermique est une série de techniques qui mesurent le comportement de l'échantillon à tester au cours d'une montée en température imposée. L'analyse thermique différentielle (ATD), est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et une référence. Si l'échantillon est plus froid que la référence c'est qu'il est le siège d'un phénomène endothermique tel qu'une décomposition. Inversement si l'échantillon est plus chaud, il s'agit d'un phénomène exothermique, par exemple une recristallisation. L'ATD de matériaux minéraux permet de mettre en évidence les changements de structure par corrélation avec d'autres méthodes physicochimiques. En ce qui concerne l'ATG (Analyse Thermogravimétrique) souvent couplée à l'ATD, l'échauffement d'un aluminosilicate entraîne d'abord l'élimination des matières organiques et le départ de l'eau. En d'autres termes, L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique

d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse entre l'échantillon et la référence. La perte de masse peut être due à un départ d'eau, ou tout autre composé volatil à la température considérée, ou à une combustion. Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé de type SETARAM (figure II.8) qui peut atteindre à 1500°C. Dans le cadre de cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés pour les différentes expérimentations. Les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 15 mg dans des creusets d'alumine. La vitesse de chauffe a été de 5 à 40°C/min, entre la température ambiante et 1400°C.

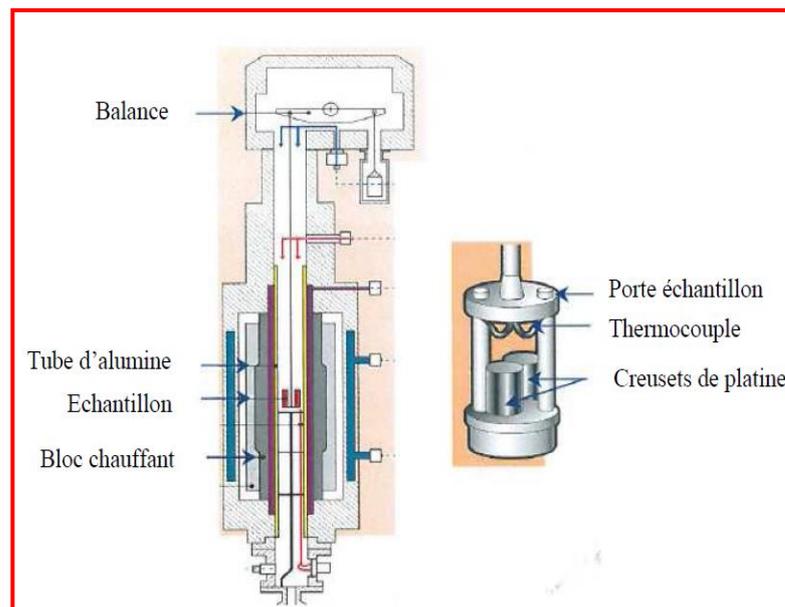


Fig. II.8 : Représentation schématique du dispositif ATD-ATG employé[16].

II.2.2 Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (en anglais, X-ray diffraction ou XRD), est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur le matériau, permet d'une part, d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau par comparaison avec un fichier de références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard), et d'autre part, de calculer leur degré de cristallinité et les paramètres de maille associés. Toute modification de la périodicité du réseau se traduit par un élargissement des raies sur le diagramme de diffraction X. La largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale est le paramètre généralement utilisé pour estimer l'élargissement des raies.

Le principe de cette technique (Figure II.9), est consisté à envoyer un faisceau de rayon X monochromatique, de longueur d'onde λ , dirigé sur l'échantillon et le signale

diffraqué est analysé. A chaque onde d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon X. Lorsqu'un rayon X de longueur d'onde λ frappe sous un angle θ l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance [11]. La loi de BRAGG donne la relation entre la différence de marche, $2d \sin\theta$, et la longueur d'onde λ , soit :

$$2d_{hkl} \times \sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

avec :

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

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié.

n : ordre de la réfraction (entier positif).

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Les différents diffractogrammes des matériaux massifs présentés ont été obtenus sur un appareil X Pert Pro utilisant la radiation Cu K_{α} ($\lambda_{K\alpha} = 1,54056 \text{ \AA}$) produite sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 Ma, et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre 10° et 80° avec un pas de $0,02^\circ$ et un temps d'acquisition de 2 s. Le logiciel employé pour l'identification des phases cristallines est DIFFRAC plus.

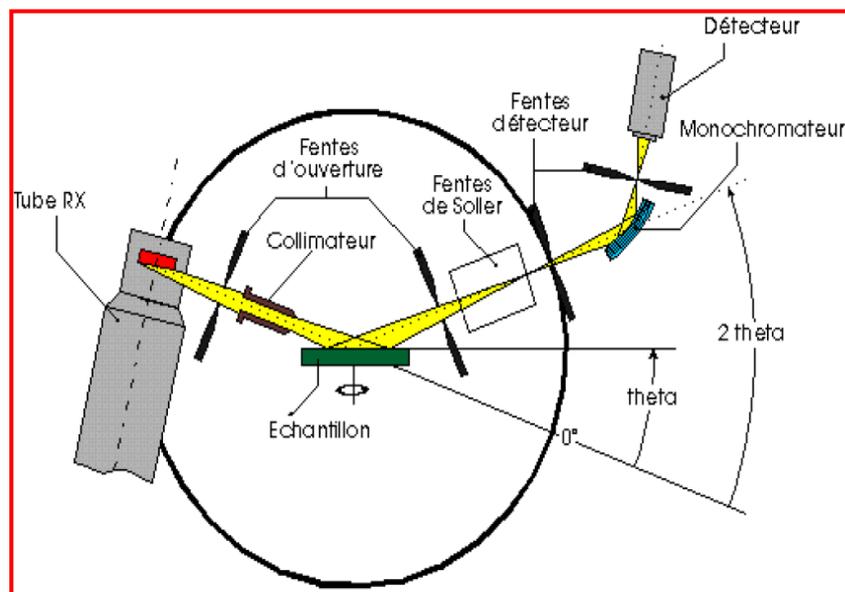


Fig. II.9: Schéma du principe de diffraction de RX [11]

II.2.3 Cinétique de transformation

II.2.3.1 Traitement non-isothermique

Dans une expérience ATD non-isotherme, la température est changée linéairement avec le temps à une vitesse de balayage connu $\phi = \frac{dT}{dt}$ [12]:

$$T = T_0 + \phi t \quad (\text{II.2})$$

où T_0 est la température de départ, et T est la température après un temps t . Comme la température change constamment avec le temps l'équation. (II.2) devient :

$$x = 1 - e^{\left\{-\left(\frac{k(T-T_0)}{\phi}\right)^n\right\}} \quad (\text{II.3})$$

Si le taux de transformation est maximal au pic de courbe DSC et $T = T_p$, on à :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad (\text{II.4})$$

Après la simplification de l'équation (II.5), Bansal et al.[13] ont développé une méthode pour une analyse nonisotherme. La relation finale était comme suit:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \ln\left(\frac{E_a}{R}\right) - \ln k + \frac{E_a}{RT_p} \quad (\text{II.5})$$

la courbe de $\ln(T_p^2/\phi)$ en fonction de $1/T_p$ devrait donner une ligne droite dont la pente et l'interception peut être utilisée pour calculer E_a et k , respectivement. La valeur de coefficient d'Avrami n est déterminée à partir de la forme de cristallisation et est lié à T_p [14] comme suit :

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \cdot \frac{T_p^2}{E_a/R} \quad (\text{II.6})$$

où ΔT est la largeur du pic de cristallisation à demi-hauteur.

La méthode cinétique couramment utilisée pour analyser les données DSC est la méthode de Kissinger, qui est écrit comme suit :

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{const} \quad (\text{II.7})$$

où T_p est la température au sommet du pic de cristallisation et ϕ est la vitesse de chauffage. La courbe de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ doit être une ligne droite, dont la pente donne l'énergie d'activation pour la cristallisation E_a .

Mattusita et al[15] ont proposé une forme modifiée de l'équation Kissinger comme suit :

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE_a}{RT_p} + \text{const} \quad (\text{II.8})$$

où n est le coefficient d'Avrami qui indique le mode de cristallisation et m est un facteur numérique qui dépend de la dimension de la croissance cristalline.

REFERENCES

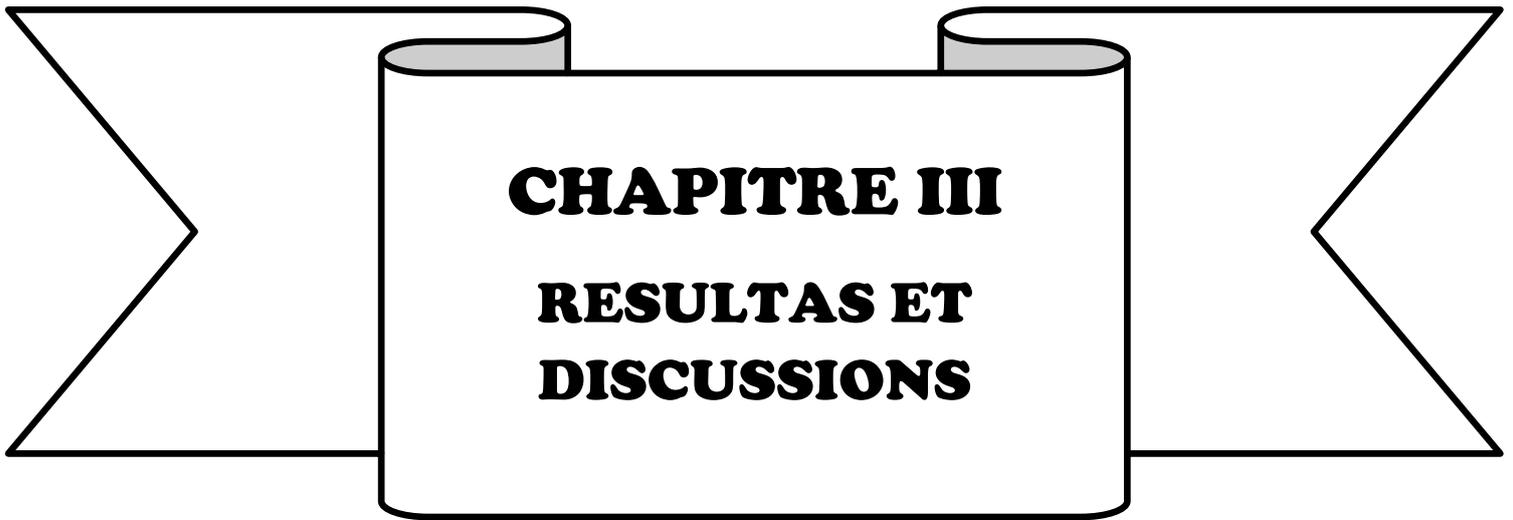
- [1] B. RABEHI , Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh, Thèse de doctorat, UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2013.
- [2] N. AKLOUCHE, PREPARATION ET ETUDE DES COMPOSES CORDIERITE ET ANORTHITE, Thèse de doctorat, UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE, 2009.
- [3] M . Bourezg , Mineralogical and geochemical study of hat iron in the north-east Algerian, thèse de magistère, Université de Constantine, Algeria, 1989
- [4] F. Assassi, Reconstruction of fluids temperatures of karstic mineralization of kaolin of western of DjebelDebbagh (Guelma, Northeastern of Algeria), thèse de doctorat, Université de Badji-Mokhtar, Annaba, Algeria, 2006.
- [5] F . Assassi, C. Renac L. Djabri and A. Hani. Temperatures of Formation of a Metahalloysite Deposit at Djebbel, Debbagh, North Eastern-Algeria. The Open Geology Journal , 2, 30-45, 2008.
- [6] N. BOUZIDI, Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 1012.
- [7] C. A. Jouenne, Traité de céramiques et matériaux minéraux, Editions Septima, Paris, 246, 1979.
- [8] V . Viswabaskaran, F D Gnanam, M Balasubramanian, Mullitisationbehaviour of calcined clay-alumina mixtures, Ceram. Int, 29, 561-571, 2003.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] H. BOUSSAK , Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia, thèse de doctorat, Université M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES, 2015.
- [12] M. Romero, J. Martín-Márquez, J.Ma Rincón., Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, J.Eur. Ceram. Soc. 26, 1647-1652, 2006.

[13] N. P. Bansal ,R. H. Doremus, A. J. Bruce and C. T. Moynihan, Kinetics of crystallization of ZrF₄–BaF₂-LaF₃ glass by differential scanning calorimetry. J. Am. Ceram. Soc, 66, 233–238, 1983.

[14] C. S . Ray, W . Huang and D. E. Day, Crystallization kinetics of a lithia silica glass. Effect of sample characteristics and thermal-analysis measurement techniques. J. Am. Ceram. Soc, 74, 60-66, 1991.

[15] K. Matusita, S. Sakka and Y. Matsui, Determination of activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. J. Mater. Sci, 10, 961–966, 1975

[16] F. chouia ; determination des parametres cinetiques des ceramiques a base de kaolin-phosphate ;Thèse de doctorat ; universite mohammed seddik benyahia - jijel ; (2016)



CHAPITRE III

**RESULTAS ET
DISCUSSIONS**

III.1 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 deux phases de l'HAp et la mullite.

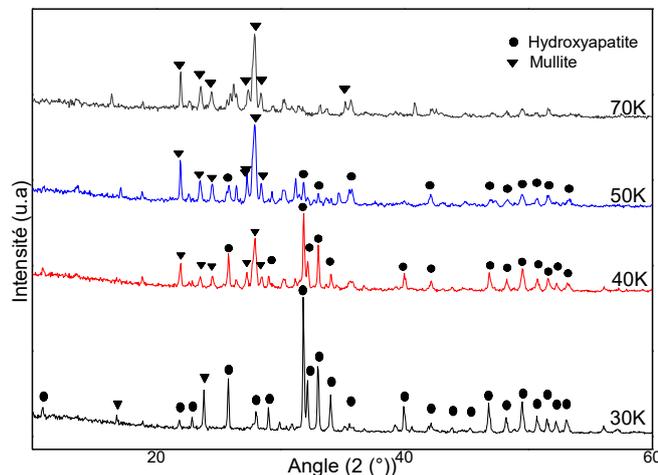


Fig III.1 : Diagrammes de XRD des échantillons 30K, 40K, 50K et 70K frittés à 1300°C pendant 2h.

L'intensité de Mullite a augmentée progressivement avec l'augmentation de pourcentage de kaolin dans le mélange. Cette phase résultât 1000°C .

III.2 Détermination de l'énergie d'activation de formation de la mullite

Le comportement thermique des différents mélanges des poudres kaolin-Phosphate broyées pendant différents temps, ont été suivi par ATD, avec des vitesses de chauffage de 10, 20 et 30 °C/min, dans un premier temps nous avons étudié l'influence de l'ajoute de poudre de phosphate à l'argile (kaolin DD2 sur le traitement thermique de mélange kaolin-Phosphate (**Fig III.2**)). L'ensemble des échantillons possède en commun trois pics endothermiques et deux pics exothermiques. Le premier pic endothermique, observé entre 40 °C et 150 °C, est provoqué par le départ d'eau adsorbée située entre les feuillets de la kaolinite. Le deuxième pic endothermique observé entre 498 °C et 521 °C est caractéristique de la dés hydroxylation de la kaolinite (formation de Métakaolin) où l'eau de structure est éliminée suivant un mécanisme de diffusion qui aboutit à la formation d'un matériau amorphe le métakaolin, qui ne se réorganise qu'à plus haute température, et le pic exothermique observé à environ 970 °C correspond à la formation de Mullite.

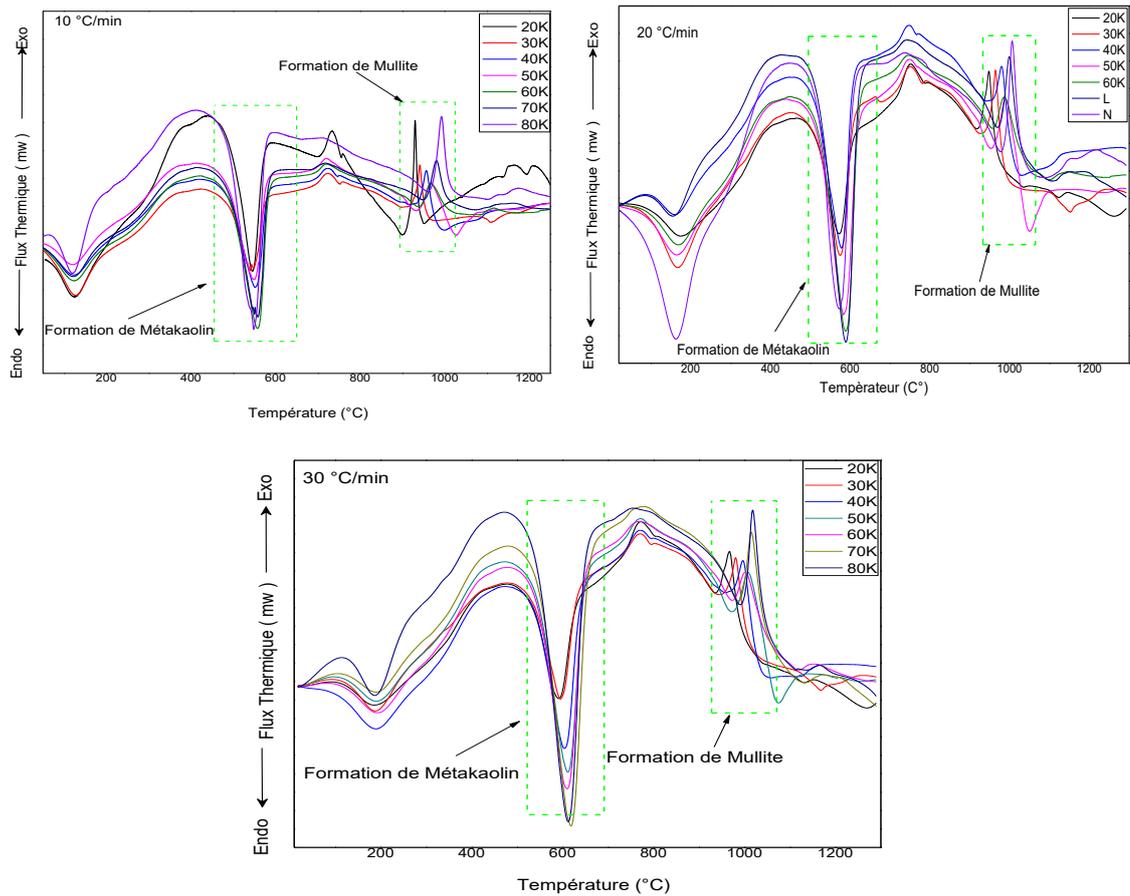


Fig III.2 : Courbes d’analyse thermique différentielle (ATD) globale des mélanges kaolin –phosphate naturel (vitesse de l’échauffement : 10,20,30°C/min).

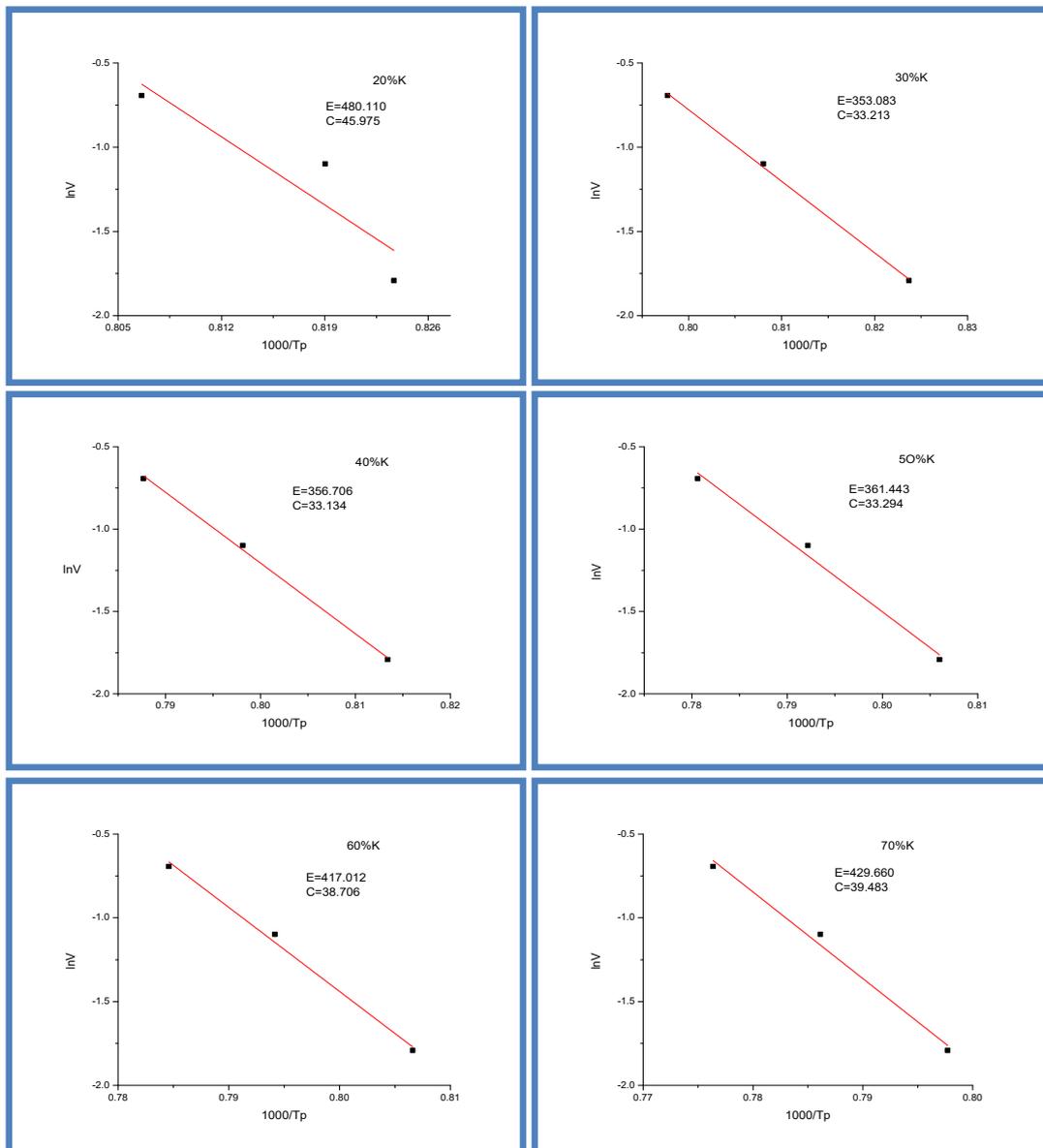
Matériaux Composites	Vitesse d’échauffement		
	10°C/min	20°C/min	30°C/min
20 K	941.06	947.96	966.77
30 K	941.06	964.57	980.56
40 K	956.42	979.93	996.55
50 K	967.71	989.34	1008.06
60 K	966.77	986.2	1001.56
70 K	980.56	999.05	1015.04
80 K	992.16	1006.26	1018.18

Tableau III.1.La température de pic $T_p(^{\circ}C)$ à partir des courbes ATD

D'après les résultats du tableau, nous remarquons que la valeur de TP dans une augmentation significative avec l'augmentation de la proportion de kaolin à l'équation de chauffage due à CaO (facteur de fusion) de décomposition du carbonate réduit la température maximale de la réaction

III.2.1.Méthode d'Ozawa

Nous avons déterminé l'énergie d'activation en utilisant la méthode d'Ozawa . Le tableau III.1 représente les valeurs de température maximum de réaction (Tp) des sept compositions à différents vitesse d'échauffement. L'approche d'Ozawa permet de représente des courbes $\ln \phi = f(1000/T_p)$ (fig III.3).



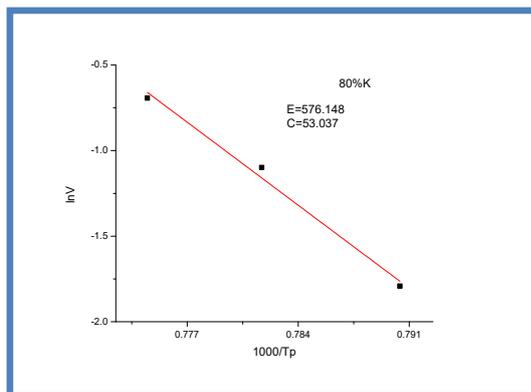


Fig III. 3. Courbe de la fonction $\ln \phi = f(1000/T_p)$ du processus de nucléation de mullite

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	480.11	353.083	356.706	361.443	417.012	429.66	576.148

Tableau III.2. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

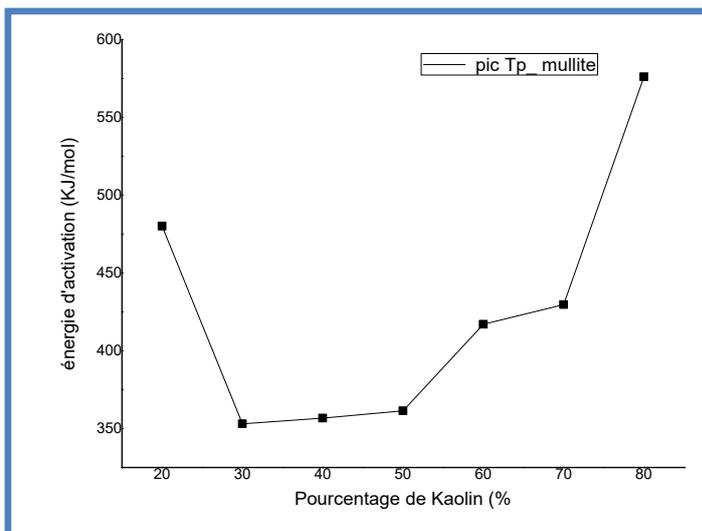


Fig III.4. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

III.2.2.Méthode de Bennett

Nous avons déterminé l'énergie d'activation en utilisant la méthode de d'augis et Bennett . Le tableau III. 1 représentent les valeurs de température maximum de réaction (Tp) des sept compositions à différents vitesse d'échauffement. L'approche d'augis et bennett permet de représente des courbes $\ln (\phi / (T_p - T_0)) = f(1000/T_p)$ (fig III.5).

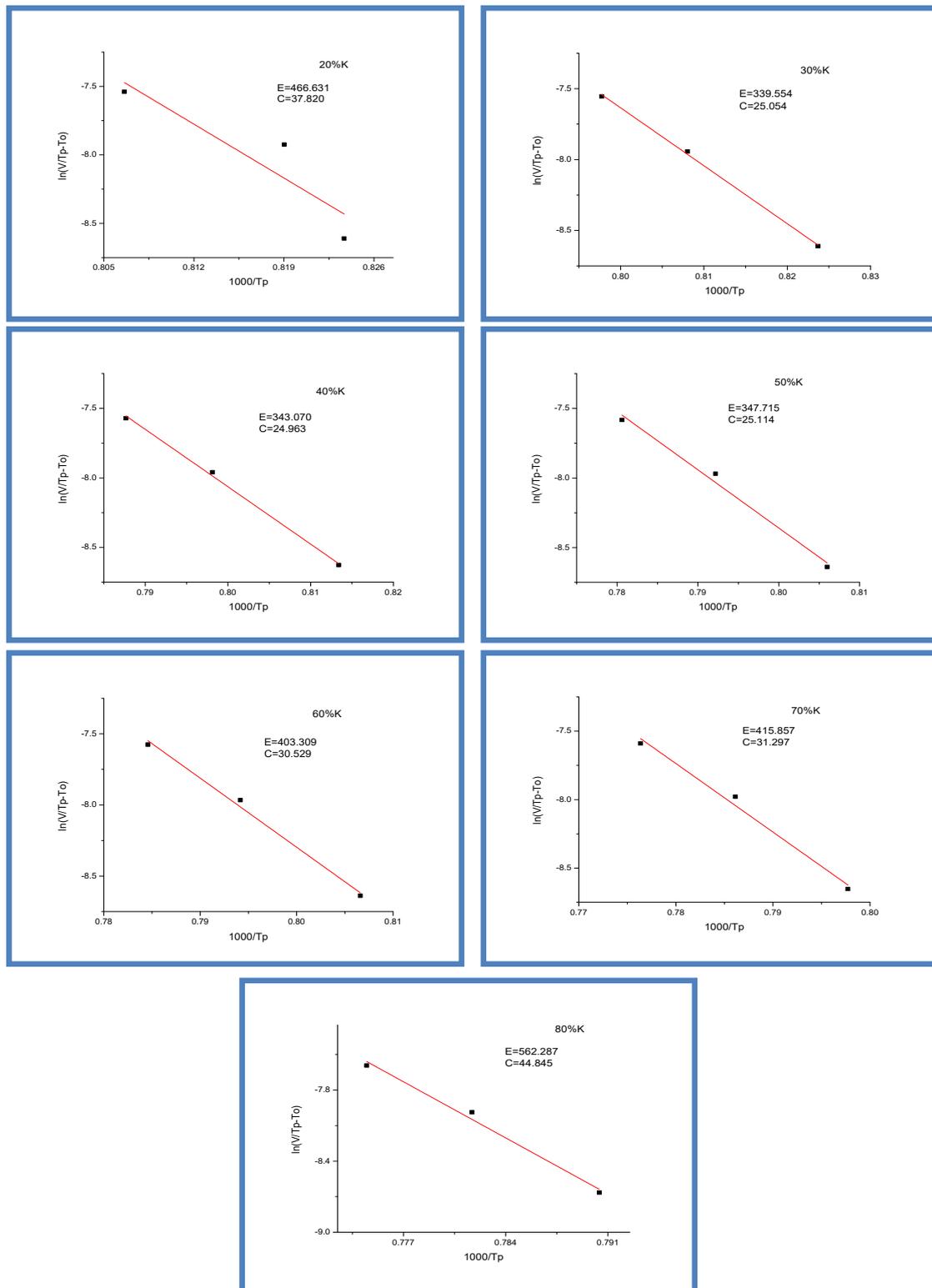


Fig III. 5. Courbe de la fonction $\ln (\phi / (T_p - T_0)) = f(1000 / T_p)$ du processus de nucléation de mullite

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	466.631	339.554	343.07	347.715	403.309	415.857	562.287

Tableau III.3.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

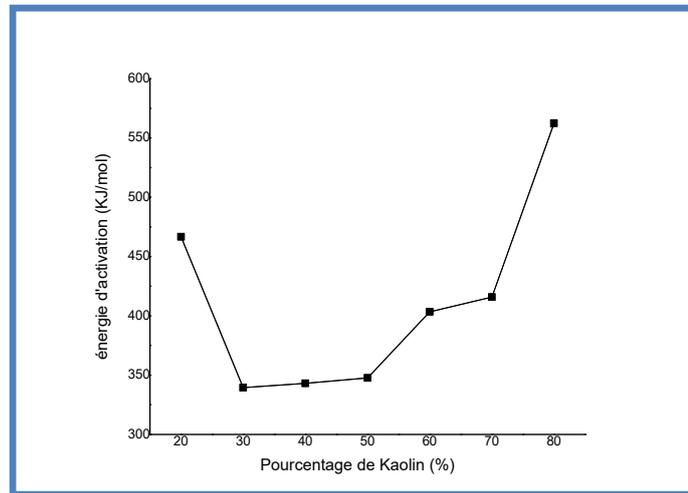
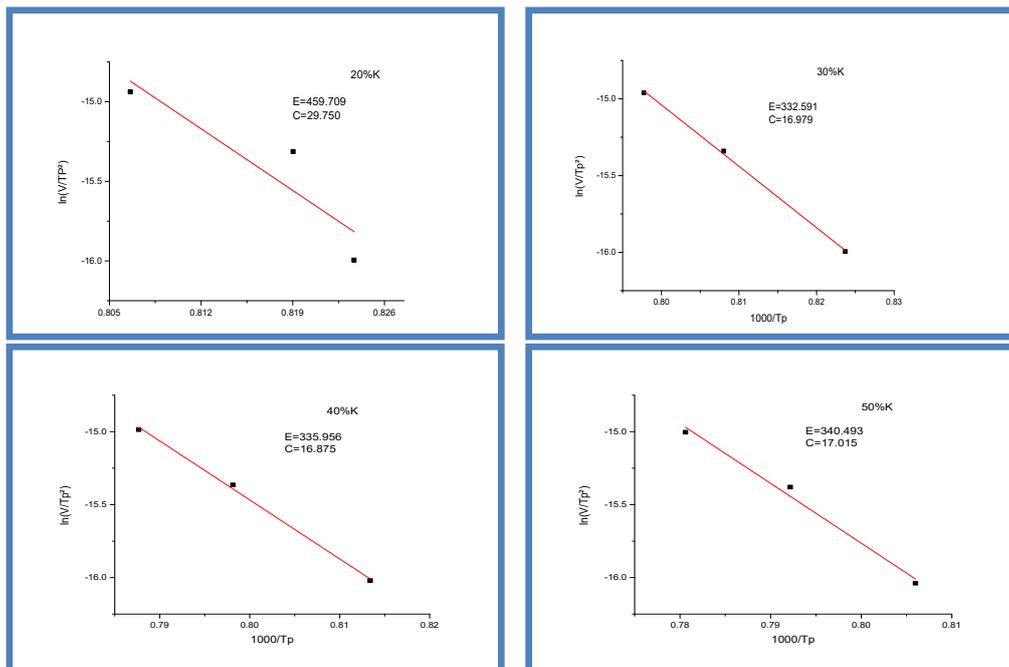
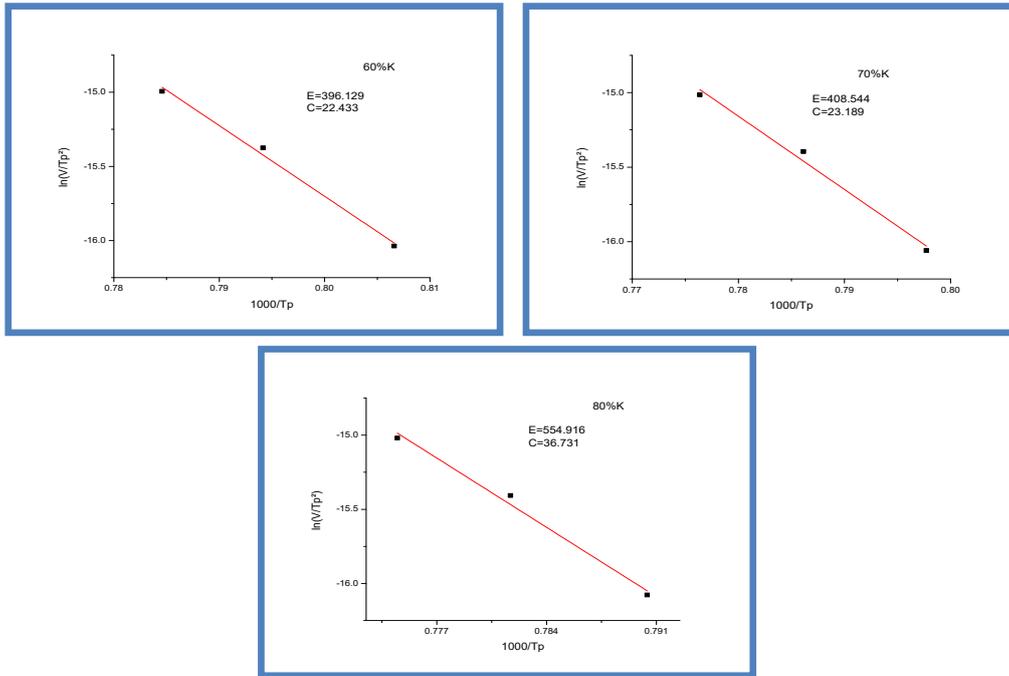


Fig III.6 : Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

III.2.3.Méthode de Kissinger

Nous avons déterminé l'énergie d'activation en utilisant la méthode de kissinger . L'approche de kissinger permet de représente des courbeln $(\ln(V/Tp^2))f(1000/Tp)$ (fig III.7)





FigIII. 7. Courbe de la fonction $\ln (\phi/Tp^2) = f(1000/Tp)$ du processus de nucléation de mulliteou formation de spinelle

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	459.709	332.591	335.956	340.493	396.129	408.544	554.916

Tableau III.4. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

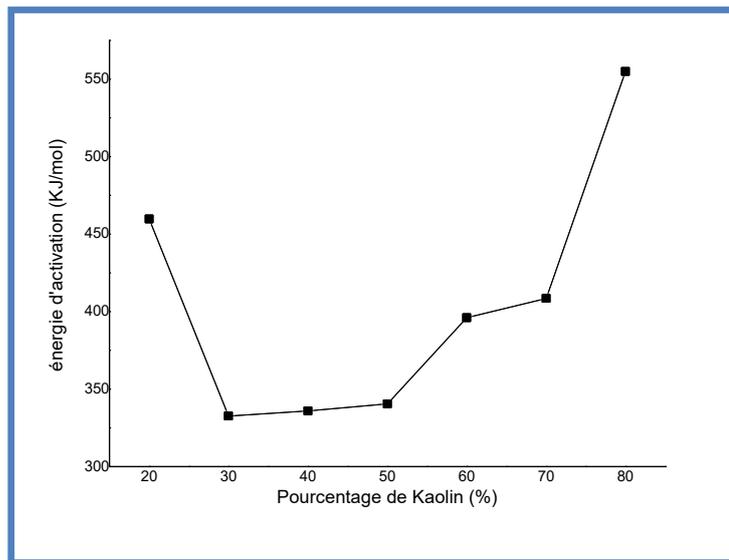


Fig III.8. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

III.2.4.Méthode de Boswell

Nous avons déterminé l'énergie d'activation en utilisant la méthode de Boswell L'approche de Boswell permet de représente des courbes $\ln(\phi/T_p) = f(1000/T_p)$ (fig III.9).

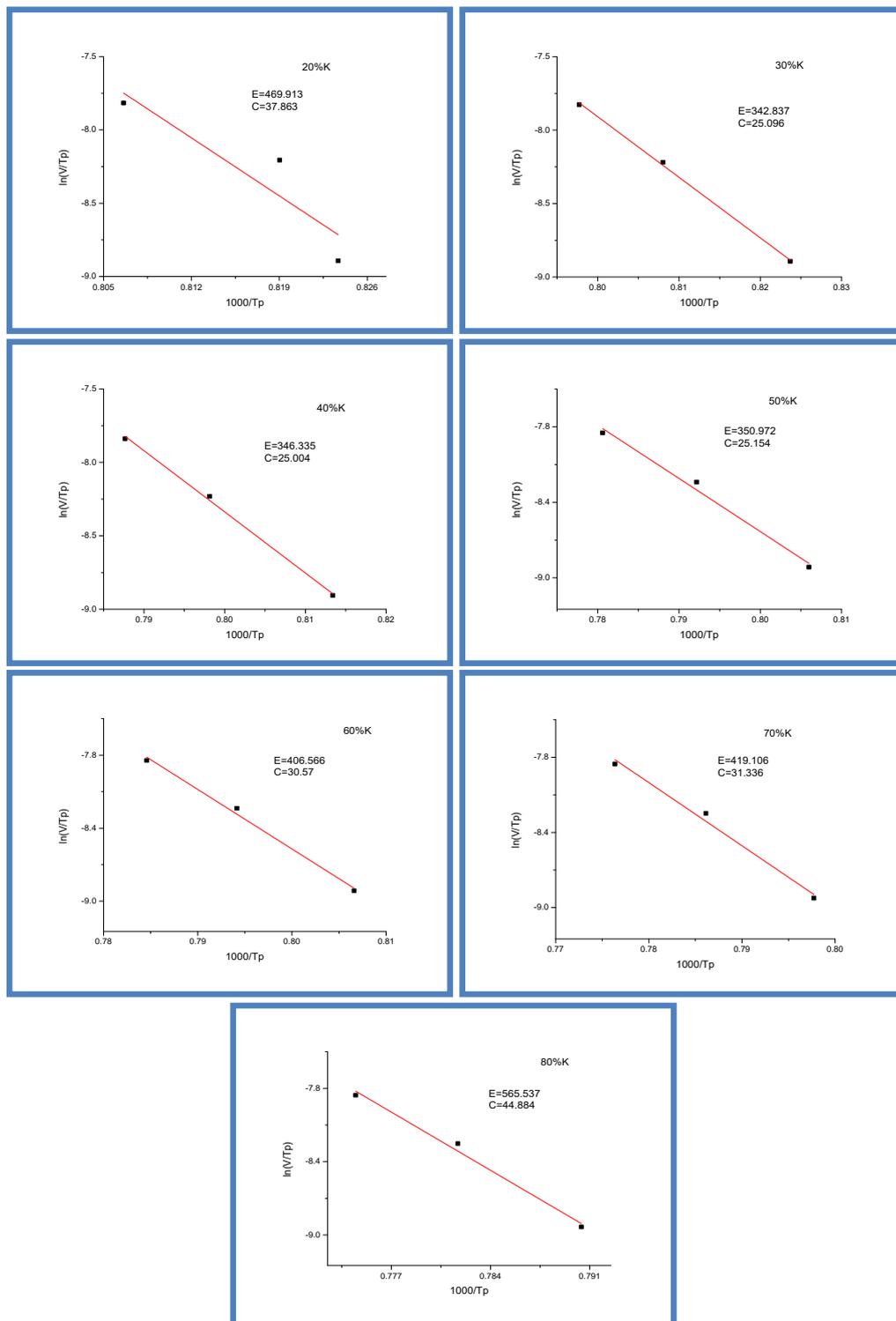


Fig III. 9.Courbe de la fonction $\ln(\phi/T_p) = f(1000/T_p)$ du processus de nucléation de mulliteou formation de spinelle

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	469.863	342.837	346.335	350.972	406.566	419.106	565.537

Tableau III.5.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

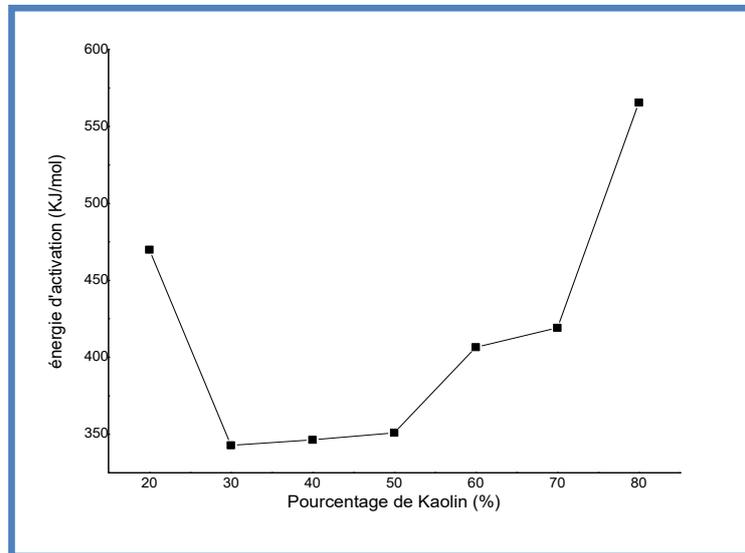


Figure III.10.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

Les énergies d'activation liées aux processus de formation de la mullite présentent la valeur la plus faible (342.837 kJ/mol) dans le cas de l'échantillon préparé avec du kaolin à 30 % riche en Al .

La différence entre les valeurs rapportées de l'énergie d'activation de formation de mullite à été attribuée à beaucoup de facteurs tels que la température de frittage et l'ajout de kaolin

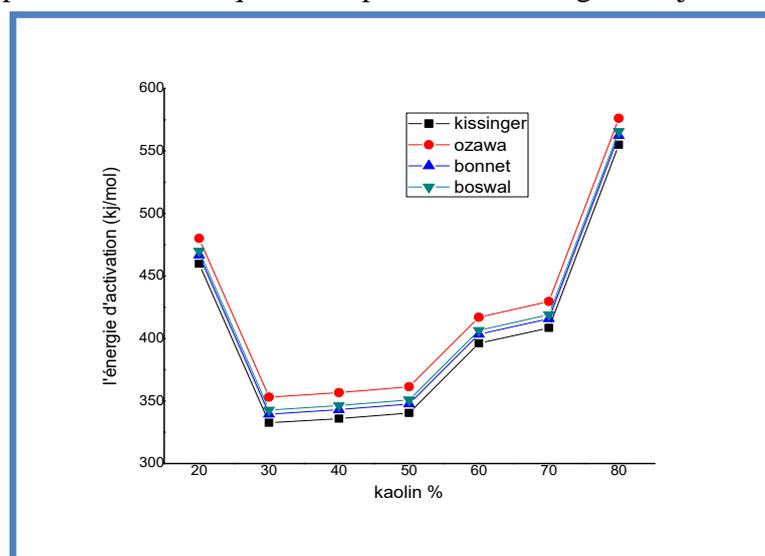


Fig III.11.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

Les valeurs des énergies d'activation liées aux processus de la formation de mullite sont proches les unes des autres, à travers le diagramme on trouve de 20 K à 30 K on remarque une diminution des valeurs d'énergie d'activation avec l'augmentation de la quantité de kaolin et puis il remonte de 30 K à 70 K puis prend une valeur maximale pour 80 K et cela est principalement dû à la diminution de la quantité de phosphate.

De nombreux auteurs ont étudié l'énergie l'activation se situe dans la plage de température entre 900°C et 1000°C mais aucune preuve la mullite vise à former du spinelle dans cette plage de température [5].

Vieira et al [5] ont rapporté que l'énergie d'activation pour sa formation initiale de mullite Il a été calculé par la méthode inégale en utilisant DTA ($E_a = 431$ kJ/mole). Takei et ses collègues [6] ont rapporté les énergies d'activation obtenues à partir des courbes L'ATD varie de 900 à 1300 kJ/mol et montre un bon accord avec les valeurs de Croissance des graines de mullite.

La différence d'énergie d'activation trouvée par différents auteurs pourrait être en partie En raison de différents processus de cristallisation et en partie de conditions différentes Les expériences utilisées [7]

III.3.Détermination de l'énergie d'activation la formation de métakaolin

Le tableau III.5 présente les valeurs de température maximale de réaction (T_p) pour les sept compositions à différentes vitesses de chauffage

Matériaux composites	Vitesse d'échauffement		
	10°C/min	20°C/min	30°C/min
20 K	551.521	572.183	591.179
30 K	540.438	575.548	595.611
40 K	552.351	578.369	603.761
50 K	549.216	583.385	611.340
60 K	557.366	588.087	610.344
70 K	557.993	589.341	618.495
80 K	548.275	573.040	612.539

Tableau III.6. La température de pic T_p (°C) à partir des courbes ATD

D'après les résultats du tableau, nous remarquons que la valeur de TP dans une augmentation significative avec l'augmentation de la proportion de kaolin

III.3.1.Méthode d'Ozawa

Nous avons déterminé l'énergie d'activation en utilisant la méthode d'Ozawa. La méthode d'Ozawa peut représenter la courbe $\ln V = f(1000/T_p)$ (Fig III.12)

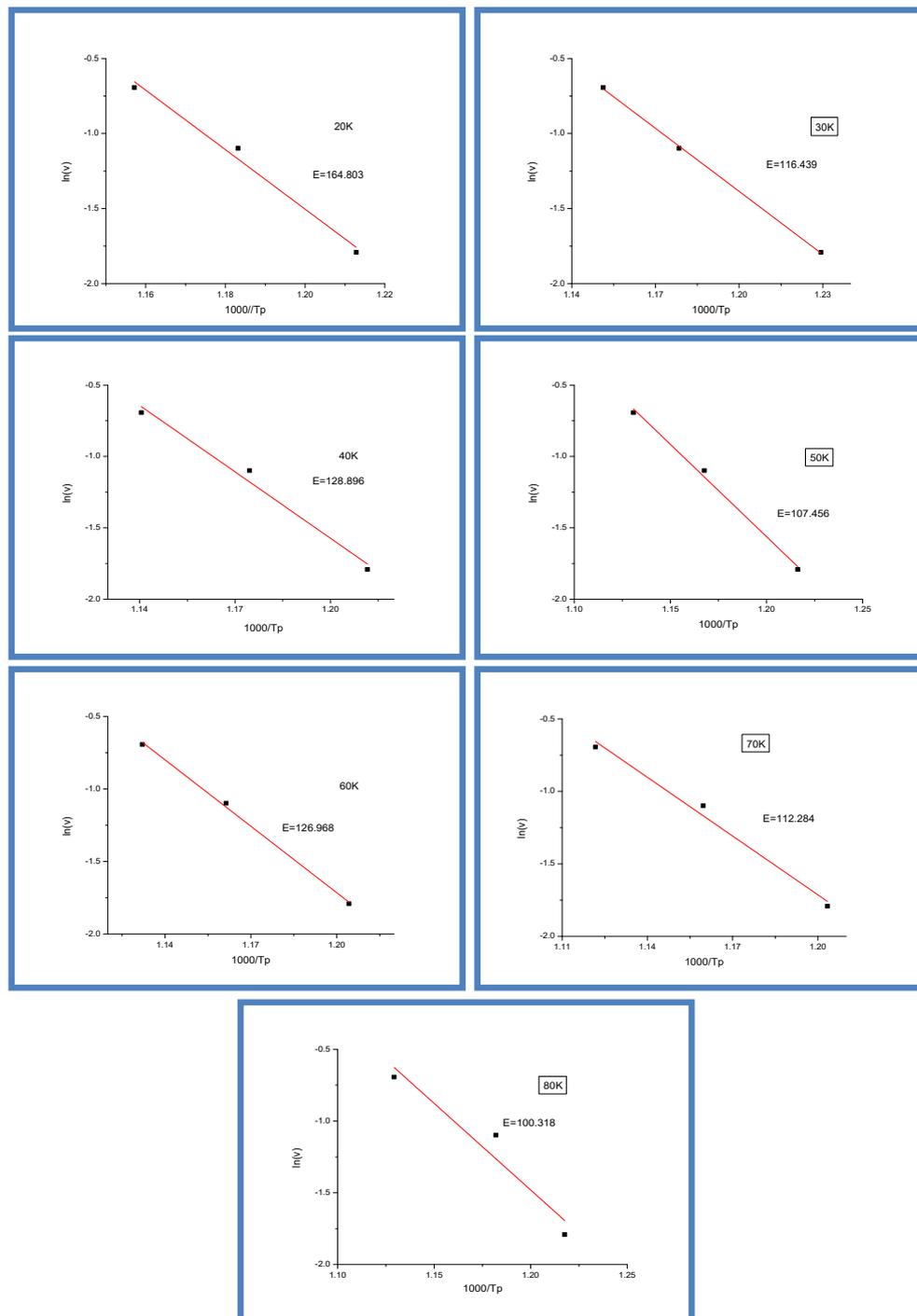


Fig III.12. Courbe de la fonction $\ln V = f(1000/T_p)$ du processus de dés hydroxylation de la kaolinite.

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	164.803	116.439	128.896	107.456	126.968	112.284	100.318

Tableau III.7.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

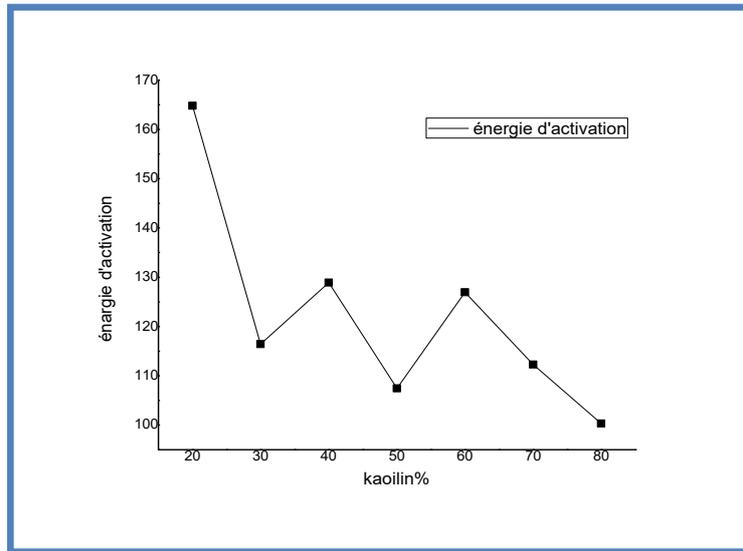
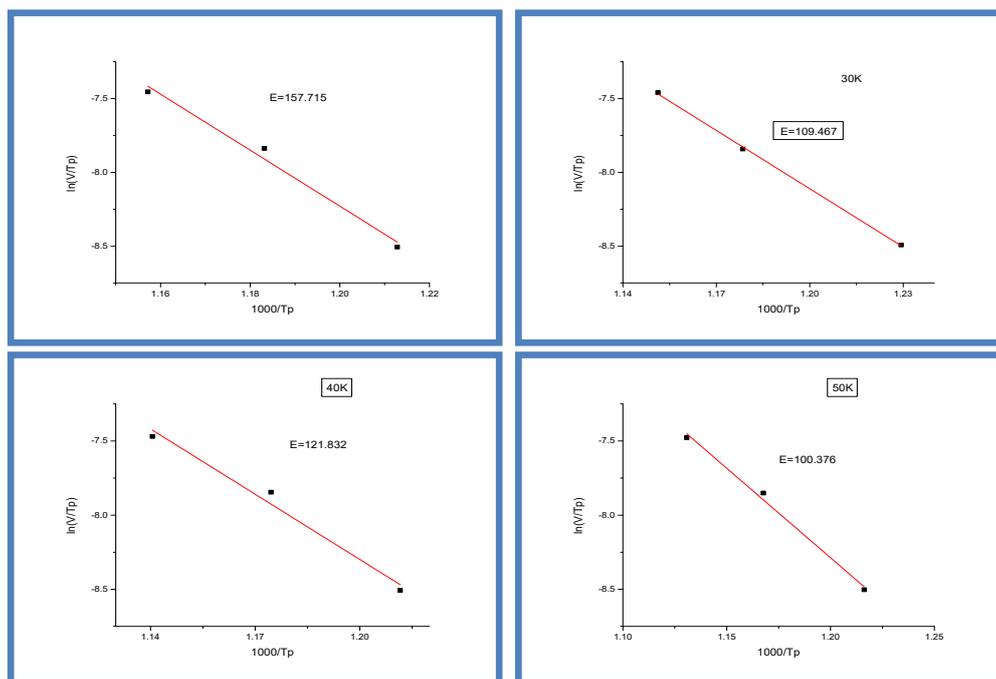


Fig III.13.Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

III.3.2.Méthode de Boswell

Nous avons déterminé l'énergie d'activation en utilisant la méthode de Boswell.

La méthode de Boswell peut représenter la courbe $\ln(V/Tp) = f(1000/Tp)$ Fig III.14



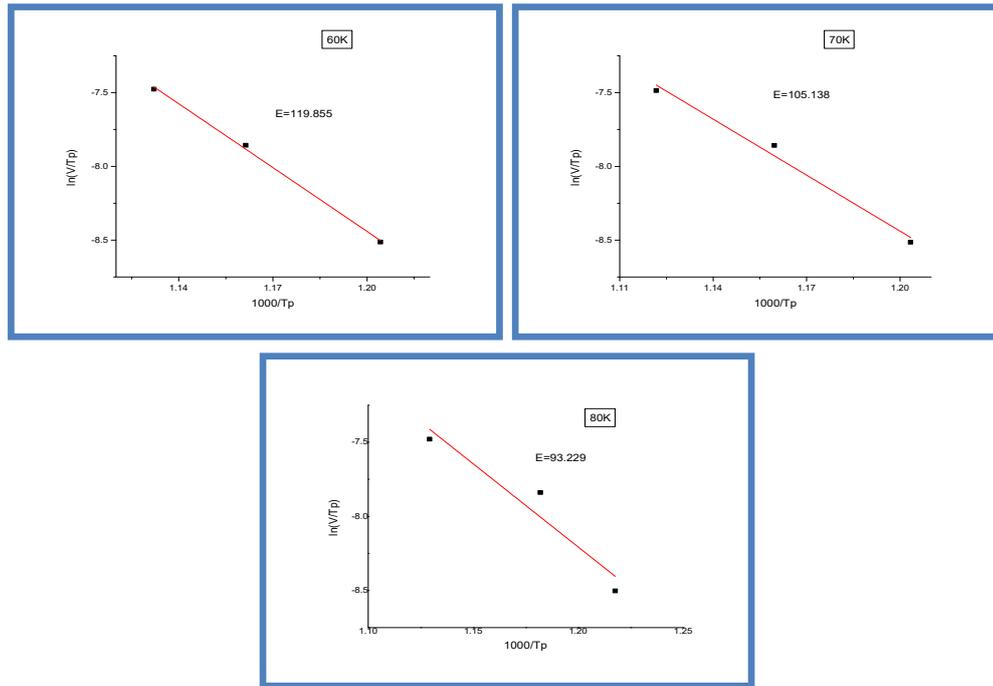


Fig III.14 : Courbe de la fonction $\ln (V/T_p) = f(1000/T_p)$ du processus de déshydroxylation de la kaolinite.

Kaolin (%)	20 K	30 K	40 K	50 K	60 K	70 K	80 K
Énergie d'activation (KJ/mol)	157.715	109.467	121.832	100.376	119.855	105.138	93.229

Tableau III.8. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

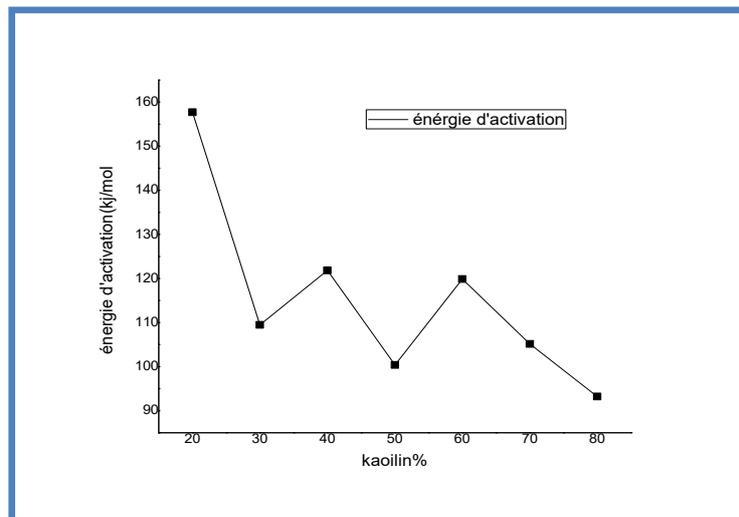


Fig III.15. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

La courbe de diversité de puissance d'activation montre une diminution significative et rapide de l'Ea pour éliminer l'hydroxyle kaolinite avec une augmentation du pourcentage de kaolin dans les mélanges et une variété entre 157 et 89 KJ/mol (fig III.15). La différence entre les valeurs rapportées est attribuée à de nombreux facteurs tels que la structure du kaolin [3], les impuretés [4] et le taux de chauffage [5].

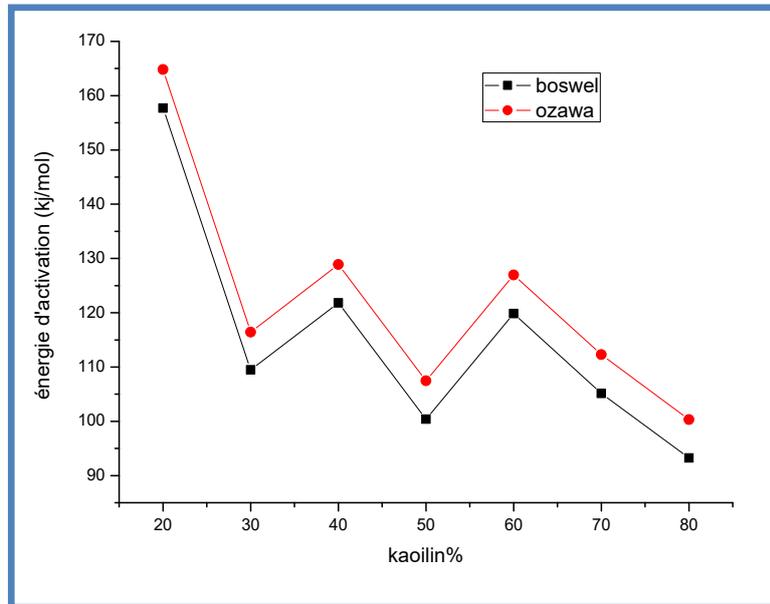


Fig III.16. Variation de l'énergie d'activation en fonction de pourcentage de kaolin

Les énergies d'activation de la formation de Métakaolin ont été calculées par les deux méthodes : Ozawa et Boswell, et il a été constaté que les énergies d'activation sont proches les unes des autres, car une diminution des valeurs énergétiques a été constatée avec une augmentation de l dans le kaolin, puis une augmentation de 30K à 40K, puis revient et diminue de 40K à 50K, puis augmente de 50K à 60K, puis prend une valeur inférieure à 60K à 80K.

REFERENECEES

- [1] K.T Chu, S. F OU, S.Y Chen, S.Y Chiou, H.H Chou., K. LOU, Research of phase transformation induced biodegradable properties on hydroxyapatite and tricalcium phosphate based bioceramic, *Ceramic International*. 2013. 39. 1455–1462.
- [2] A.Sobczak-Kupiec, Z. Wzorek, The influence of calcination parameters on free calcium oxide content in natural hydroxyapatite. *Ceramic International*. 2012. 38. 641–647.
- [3] K. Heide, M. F Idvari, High temperature mass spectrometric gas release studies of kaolinite $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ decomposition, *Thermochim. Acta*, 446, (2006), pp. 106–12.
- [4] D. Prodanoc, Z. D Zivkovic, M. Dumic, The kinetics of dehydroxylation and mullitization of zettlitz kaolin in the presence of calcium(II) as an ingredient, *Thermochim. Acta*, 156, (1989), pp. 61–7.
- [5] S. C Vieira, A. S Ramos, M. T Vieira, Mullitization kinetics from silica- and alumina-rich wastes, *Ceram. Inter*, 33, (2007), pp. 59–66.
- [6] T. Takei, Y. Kameshima, A. Yasumori, K. Okada, Crystallization kinetics of mullite from $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ glasses under non-isothermal conditions, *J. Eur. Ceram. Soc*, 21, (2001), pp. 2487–2493.
- [7] E. Tkalec, H. Ivankovic, R. Nass, H. Schmidt, Crystallization kinetics of mullite formation in diphasic gels containing different alumina components, *J. Eur. Ceram. Soc*, 23, (2003), pp. 1465–1475.

Conclusion Generale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce mémoire de master est de calculer l'énergie d'activation pour la formation de deux phases, la première phase la mullite et la seconde phase métakaolin, qui a été obtenue à partir d'un mélange constitué de kaolin et de phosphate naturel. Nous sommes parvenus aux résultats suivants :

- Au fur et à mesure que le pourcentage de kaolin dans le mélange augmente, la densité de la mullite augmente progressivement et cette phase se produit à 1000 ° C.
- Les spectres DRX des échantillons ont montré la présence de la phase mullite.
- Les valeurs TP augmentent de manière significative à mesure que le rapport du kaolin à l'équation de chauffage augmente en raison du Cao (facteur de fusion) de la décomposition du carbonate réduisant la température de réaction maximale.
- Les valeurs d'énergie d'activation pour les quatre méthodes : Bennett, Ozawa, Kissinger et Boswell sont proches les unes des autres et se situent entre (332,591 kj /mol à 576,148 kj /mol)
- Les valeurs d'énergie d'activation pour la formation de métakaolin sont également proches et ont été calculées par la méthode d'ozawa et la méthode de Boswell, et la valeur d'énergie la plus élevée était de (164 .803 kj /mol).

Résumé

Cette étude vise à déterminer l'énergie d'activation par la méthode Kissinger, Ozawa, Bennett et Boswell pour la formation de la mullite et métakaolin dans des mélanges de kaolin et de phosphate naturel.

Des mélanges de kaolin et de phosphate naturel avec différentes proportions de kaolin (20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%) ont été utilisés. Il a été fritté à différentes températures entre 1000° et 1400° pendant deux heures.

Les interactions des échantillons ont été étudiées à l'aide de techniques : technique d'analyse thermique ATD, diffraction des rayons X (DRX) à travers les courbes de rayons X (DRX), nous avons remarqué la présence de la phase mullite.

L'énergie d'activation a été calculée par quatre méthodes : (Ozawa, Kissinger, Boswell, Bennett), pour la formation de mullite. Les valeurs étaient proches les unes des autres et nous avons obtenu la valeur la plus élevée pour l'énergie d'activation (576,148 kJ/mol), ainsi que nous avons remarqué que l'énergie d'activation de formation de métakaolin qui a été calculées par les deux méthodes (Ozawa, Boswell) sont très proches et ont, et la valeur énergétique la plus élevée (164,803 kJ/mol) a été enregistrée.

Abstract

This study aims to determine the activation energy by the (Kissinger, Ozawa, Bennett, Boswell) method for the formation of mullite and metakaolin in mixtures of kaolin and rock phosphate.

Mixtures of kaolin and natural phosphate with different proportions of kaolin (20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%) were used. It was sintered at different temperatures between 1000° and 1400° for two hours.

The interactions of the samples were studied using techniques: thermal analysis technique ATD, X-ray diffraction (XRD) through the curves of X-rays (XRD), we noticed the presence of the mullite phase.

The activation energy was calculated by four methods: (Ozawa, Kissinger, Boswell, Bennett) for the formation of mullite. The values were close to each other and we obtained the highest value for the energy of activation (576.148 kJ/mol), as well as we noticed that the activation energy of formation of metakaolin which was calculated by the two methods (Ozawa, Boswell) are very close and have, and the energy value the higher (164.803 kJ/mol) was recorded.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى تحديد طاقة التنشيط بواسطة طريقة (bennett- ozawa - kissinger - boswell) لتكوين mullite في خليط من kaolin والفوسفات الطبيعي (PN). تم استخدام مخاليط بنسب مختلفة من kaolin والفوسفات الطبيعي (PN) (20%، 30%، 40%، 50%، 60%، 70%، 80%). تم تليده عند درجات حرارة مختلفة بين 1000 درجة و 1400 درجة لمدة ساعتين.

تمت دراسة تفاعلات العينات باستخدام تقنيات : تقنية التحليل الحراري ATD، حيود الأشعة السينية (XRD) من خلال منحنيات الأشعة السينية. (XRD)، لاحظنا وجود طور mullite.

تم حساب طاقة التنشيط بأربع طرق: (ozawa -kissinger -boswell -bennett)، لتشكيل mullite. كانت القيم قريبة من بعضها البعض وحصلنا على أعلى قيمة لطاقة التنشيط (576.148 كيلوجول / مول)، كما لاحظنا أن طاقة التنشيط لتكوين métakaolin التي تم حسابها بواسطة كل من طرق (ozawa -boswell) قريبة جداً ولها أعلى قيمة للطاقة (164.803 كيلوجول / مول) تم تسجيلها.