



Université 08 mai 1945 Guelma  
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie  
Département de Génie des Procédés

## **MEMOIRE**

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

## **MAGISTER**

Spécialité : Génie des Procédés

# **Elaboration et caractérisation des matériaux céramiques nanostructurés**

Présenté par

**M<sup>elle</sup> ROUABHIA Fatima**

Soutenue devant le Jury :

<b>H. SATHA</b>	Professeur	Univ. 08 Mai 1945 Guelma	<b>Président</b>
<b>A. NEMAMCHA</b>	Maître de Conférence A	Univ. 08 Mai 1945 Guelma	<b>Rapporteur</b>
<b>A. AFFOUNE</b>	Professeur	Univ. 08 Mai 1945 Guelma	<b>Examineur</b>
<b>D. KHATMI</b>	Professeur	Univ. 08 Mai 1945 Guelma	<b>Examineur</b>
<b>M. BENHAMZA</b>	Maître de Conférence A	Univ. 08 Mai 1945 Guelma	<b>Examineur</b>

# Dédicace

A mes parents

A ma tante Khadîdja

A mon mari Salah et toute sa famille

A mon frère Azzedine et ma soeur Amel

Fatima

## REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé à l'université de Guelma sous la direction du **Dr. NEMAMCHA Abderrafik**, maître de conférence A à l'université de Guelma, que je remercie vivement pour l'aide scientifique et le soutien moral qu'il m'a apportés au cours de la préparation de ce mémoire. Je lui adresse mes sincères remerciements pour sa disponibilité et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

J'adresse mes vifs remerciements au **Dr H. SATHA**, professeur à l'université de Guelma, pour l'honneur qu'il me fait en s'intéressant à mon travail et en acceptant de présider ce jury.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au **Dr A. AFFOUNE**, professeur à l'université de Guelma, qui a accepté d'examiner ce travail, qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements.

Mes remerciements vont également au **Dr DJ. KHATMI**, professeur à l'université de Guelma d'avoir accepté de juger ce travail, qu'il trouve ici l'expression de ma sincère gratitude.

Je tiens à exprimer mes remerciements au **Dr M.E. BENHAMZA**, maître de conférence A à l'université de Guelma, qui a accepté d'examiner ce travail.

Je tiens à remercier aussi :

Pr R. OUMEDDOUR et S. NIGRI, pour les analyses par spectroscopie infrarouge.

M<sup>ème</sup> N. BENGOURNA, Pr. SATHA pour les analyses thermiques (ATD-ATG).

M<sup>elle</sup> S. GANIFI et M<sup>elle</sup> K. HAMOUCHE.

# SOMMAIRE

<i>Liste des figures</i> .....	iv
<i>Liste des tableaux</i> .....	vi
<i>Introduction</i> .....	01
<i>Chapitre I : Généralités sur les céramiques</i>	
I.1. Définition .....	03
I.2. Les différents types des céramiques.....	04
I.2.1- Les réfractaires .....	04
I.2.2- Les verres .....	04
I.2.3- Les liants hydrauliques.....	04
I.3. Propriétés des céramiques.....	05
I.4. Les silicates.....	06
I.4.1- Définition.....	06
I.4.2- Structure et classification des silicates.....	06
I.5. Les argiles .....	12
I.5.1- Structure et classification des argiles.....	12
I.5.1.1- Les minéraux phylliteux.....	14
I.5.1.2- Les minéraux fibreux.....	19
I.5.1.3- Les interstratifiés .....	20
I.5.2- Transformation de la kaolinite .....	20
I.5.3- Propriétés et intérêt des argiles.....	23
I.5.4- Les Minéraux du système $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	23
I.5.4-a) Diagramme binaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	24
I.5.4-b) Diagramme ternaire $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	25
I.5.4-c) Diagramme ternaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	27
<i>Chapitre II : Techniques expérimentales</i>	
II.1. Introduction.....	29
II.2. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG).....	29
II.2.1- Définition .....	29
II.2.1.1- L'analyse thermogravimétrie ATG.....	29

II.2.1.2- L'analyse thermique différentielle ATD.....	30
II.2.2- Applications de la thermogravimétrie.....	31
II.2.3- Application de l'analyse thermique différentielle ATD.....	32
II.2.4- L'analyse ATD et ATG simultanée.....	32
II.3. La spectroscopie infrarouge.....	32
II.3.1- Introduction.....	32
II.3.2- Origine des spectres de vibration.....	32
II.3.3- Fréquence infrarouge et structure moléculaire.....	34
II.3.4- Les modes de vibrations dans une molécule .....	35
II.3.5- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR ....	36
II.4. Détermination de la structure cristalline par la diffraction des rayons X	38
II.4.1- Introduction .....	38
II.4.2- Nature .....	39
II.4.3- La méthode des poudres .....	39
II.4.4- Exploitation d'un diagramme de diffraction des rayons X....	41
II.5. Caractérisation physique .....	42
II.5.1- Le retrait .....	42
II.5.2- La densité .....	43
II.5.3- La porosité.....	45

### ***Chapitre III : Elaboration des échantillons***

III.1. Matières premières utilisées.....	47
III.1.1- L'Halloysite .....	47
III.1.2- Carbonate de calcium CaCO <sub>3</sub> .....	48
III.1.3- Carbonate de sodium Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> .....	49
III.2. Préparation des échantillons.....	49
III.2.1- Préparation des matières premières.....	50
III.2.1.1- Réduction de la taille (broyage).....	50
III.2.1.2- Tamisage .....	51
III.2.1.3- Dosage .....	51
III.2.1.4- Broyage.....	51
III.2.2- Traitement thermique.....	52
III.2.2.1- Le séchage.....	52
III.2.2.2- Traitement thermique.....	53

## ***Chapitre IV : Résultats et discussions***

IV.1. Introduction.....	54
IV.2. Résultats de l'analyse Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG).....	54
IV.2.1- Interprétation des thermogrammes (ATD) (ATG).....	56
IV.3. Résultats de la spectroscopie infrarouge FTIR.....	60
IV.3.1- Mode d'obtention des spectres FT-IR.....	60
IV.3.2- Interprétation des spectres FT-IR.....	62
IV.4. Résultats d'analyse par diffraction des rayons X.....	67
IV.4.1- Spectres DRX obtenus.....	67
IV.4.2- Interprétation des spectres et identification des phases.....	67
IV.5. Propriétés physiques.....	80
IV.5.1- Variation des dimensions linéaires (Retrait).....	80
IV.5.2- Densité absolue.....	84
IV.5.3- Porosité apparente.....	86
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>89</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>91</b>
<b>ANNEXES.....</b>	

## LISTE DES FIGURES

<u>Figure</u>	<u>Page</u>
<b>Figure I.1:</b> Schéma d'un tétraèdre de silicium .....	06
<b>Figure I.2:</b> Tétraèdre de silice dans la structure de l'Olivine .....	07
<b>Figure I.3:</b> Schéma de la structure cyclosilicates .....	08
<b>Figure I.4:</b> Chaîne simple de tétraèdre SiO <sub>4</sub> .....	09
<b>Figure I.5:</b> Structure des feldspaths .....	11
<b>Figure I.6:</b> Représentation schématique des plans anioniques X, Y et Z constituant les environnements octaédriques et tétraédriques des minéraux argileux.....	13
<b>Figure I.7:</b> Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minérale de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques .....	15
<b>Figure I.8:</b> Structure de la kaolinite (type 1/1) .....	15
<b>Figure I.9:</b> Schéma d'une plaquette de kaolinite .....	16
<b>Figure I.10:</b> Représentation d'une dislocation en surface .....	17
<b>Figure I.11:</b> Représentation d'une lacune (a) et un groupement interstitiel(b).....	17
<b>Figure I.12:</b> Cristaux de kaolinite vus au microscope électronique à balayage ....	17
<b>Figure I.13:</b> Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres de la muscovite (type 2/1) .....	18
<b>Figure I.14:</b> Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres de la chlorite (type 2/1/1) .....	19
<b>Figure I.15:</b> Analyse thermique différentielle d'un kaolin .....	20
<b>Figure I.16:</b> Diagramme binaire SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	24
<b>Figure I.17:</b> Diagramme ternaire SiO <sub>2</sub> /CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	27
<b>Figure I.18:</b> Diagramme ternaire SiO <sub>2</sub> /Na <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	28
<b>Figure II.1:</b> Courbe ATD .....	31
<b>Figure II.2:</b> Schématisation des vibrations par un ressort qui obéit à la loi de Hooke .....	33
<b>Figure II.3:</b> Schématisation d'une liaison chimique A-B par un ressort de Hooke.....	35
<b>Figure II.4:</b> Modes vibrationnels .....	36
<b>Figure II.5:</b> Principe du fonctionnement d'un spectromètre FTIR.....	37
<b>Figure II.6:</b> Principe du phénomène de la diffraction des rayons X (condition de Bragg).....	40
<b>Figure III.1:</b> L'Halloysite de djebel debagh .....	47
<b>Figure III.2:</b> La décomposition et la combinaison de CaCO <sub>3</sub> .....	49
<b>Figure III.3:</b> Schéma des principales opérations suivies lors de la préparation	

des échantillons .....	50
<b>Figure IV.1 a):</b> Appareil d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie simultanée de type shimadzu DTA60.	
<b>b):</b> Compartiment interne du TGA60 (four et portes échantillons)...	55
<b>Figure IV.2:</b> Les thermogrammes de l'échantillon E1 .....	57
<b>Figure IV.3:</b> Les thermogrammes de l'échantillon E2 .....	57
<b>Figure IV.4:</b> Les thermogrammes de l'échantillon E3 .....	58
<b>Figure IV.5:</b> Les thermogrammes de l'échantillon E4 .....	58
<b>Figure IV.6:</b> Les thermogrammes de l'échantillon E5.....	59
<b>Figure IV.7:</b> La variation de la perte en poids en fonction des additifs ajoutés....	59
<b>Figure IV.8 a):</b> Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.	
<b>b):</b> Compartiment à échantillon du Spectrum one .....	61
<b>Figure IV.9:</b> Spectre FTIR de l'échantillon E1 à 200°C .....	64
<b>Figure IV.10:</b> Spectre FTIR de l'échantillon E1 à 400°C .....	64
<b>Figure IV.11:</b> Spectre FTIR de l'échantillon E1 à 600°C .....	65
<b>Figure IV.12:</b> Spectre FTIR de l'échantillon E1 à 800°C .....	65
<b>Figure IV.13:</b> Spectre FTIR de l'échantillon E1 à 1000°C .....	66
<b>Figure IV.14:</b> Spectre FTIR de l'échantillon E1 à 1200°C .....	66
<b>Figure IV.15:</b> Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E1 .....	68
<b>Figure IV.16:</b> Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E2 .....	68
<b>Figure IV.17:</b> Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E3 .....	69
<b>Figure IV.18:</b> Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E4 .....	69
<b>Figure IV.19:</b> Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E5 .....	70
<b>Figure IV.20:</b> Variation de la taille des cristaux en fonction des additifs .....	78
<b>Figure IV.21:</b> Réaction de déshydratation et déshydroxylation .....	79
<b>Figure IV.22:</b> Structure de Brindley et al .....	79
<b>Figure IV.23:</b> Variation du retrait en fonction des basses températures .....	82
<b>Figure IV.24:</b> Variation du retrait en fonction des hautes températures .....	82
<b>Figure IV.25:</b> Variation du retrait en fonction des additifs à basses températures.	83
<b>Figure IV.26:</b> Variation du retrait en fonction des additifs aux hautes températures .....	84
<b>Figure IV.27:</b> La densité absolue en fonction de la température .....	85
<b>Figure IV.28:</b> La densité absolue en fonction des additifs .....	86
<b>Figure IV.29:</b> La porosité apparente en fonction de la température .....	88
<b>Figure IV.30:</b> La porosité apparente en fonction des additifs .....	88

# LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau</u>	<u>Page</u>
<b>Tableau I.1:</b> Les composés de système $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$ et les compositions eutectiques.....	26
<b>Tableau III.1:</b> Composition chimique de l'Halloysite.....	48
<b>Tableau III.2:</b> Composition chimique des échantillons.....	52
<b>Tableau IV.1:</b> Analyse du spectre de diffraction des R.X de l'échantillon E1..	72
<b>Tableau IV.2:</b> Analyse du spectre de diffraction des R.X de l'échantillon E2..	73
<b>Tableau IV.3:</b> Analyse du spectre de diffraction des R.X de l'échantillon E3..	74
<b>Tableau IV.4:</b> Analyse du spectre de diffraction des R.X de l'échantillon E4..	75
<b>Tableau IV.5:</b> Analyse du spectre de diffraction des R.X de l'échantillon E5..	76
<b>Tableau IV.6:</b> Pourcentage des différentes phases cristallines formées dans chaque échantillon.....	77
<b>Tableau IV.7:</b> Taille des cristaux nanométriques des phases cristallines (M : Mullite, An: Anorthite, Ab: Albite).....	78
<b>Tableau IV.8:</b> Retrait à basses températures.....	81
<b>Tableau IV.9:</b> Retrait aux hautes températures.....	81
<b>Tableau IV.10:</b> Densité absolue.....	85
<b>Tableau IV.11:</b> La porosité apparente.....	87

---

# *Introduction*

---

## INTRODUCTION

L'industrie céramique, l'une des plus anciennes activités humaines, a considérablement évolué depuis une vingtaine d'années. De nouveaux moyens plus puissants d'investigation ont amené à une meilleure connaissance de leurs propriétés physico-chimiques.

Les matériaux céramiques, obtenus par traitement thermique des matières premières représentent la catégorie des matériaux la plus utilisée dans les divers domaines de la technologie moderne (Traitement des eaux, catalyse, traitement de déchets nucléaires, Médecine, etc.). Cette importance est due essentiellement à leur stabilité chimique, thermique et mécanique.

Le développement de ces matériaux réside essentiellement dans le contrôle continu de la composition chimique des substances utilisées et des conditions de leurs préparations. L'investigation des caractéristiques et des propriétés de ces matières et des produits qui en découlent nécessite une étude approfondie de l'arrangement atomique et les structures à l'échelle macro, micro et nano. C'est dans ce contexte que s'insère l'objet de notre travail. Il consiste à étudier l'évolution de la structure à l'échelle nanométrique des céramiques à base d'Halloysite sous l'influence de la température et du pourcentage des additifs ajoutés.

Notre mémoire est structuré en quatre chapitres essentiels :

Dans le premier chapitre, nous donnons des rappels théoriques sur les matériaux céramiques, les silicates et leurs structures, les argiles et leurs transformations

chimiques lors d'un traitement thermique et les minéraux des systèmes binaires et ternaires des oxydes  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation physique et chimique des échantillons (La diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, l'Analyse Thermique Différentielle, l'Analyse ThermoGravimétrique, le retrait, la densité, la porosité).

Le troisième chapitre est réservé à la description détaillée de la procédure de préparation des échantillons.

Le quatrième chapitre est consacré aux traitements et discussions des résultats expérimentaux obtenus par les différentes techniques d'investigation.

Enfin, notre mémoire se termine par une conclusion générale qui résume l'ensemble des résultats et les perspectives envisagées.

---

# *CHAPITRE I*

## *Généralités sur les céramiques*

---

# Chapitre I

## GENERALITES SUR LES CERAMIQUES

### I.1. Définition :

Les matériaux céramiques, constitués de matériaux inorganiques non métalliques, sont extrêmement intéressants dans le domaine technique pour leur grande stabilité chimique ou mécanique aux hautes températures grâce aux rapports élevés de résistance/densité [2]. Leur applications son limitées par:

- Leur fragilité relative, à laquelle est liée une faible résistance aux chocs thermiques.
- Difficultés de fabrication : mise en forme et précision des dimensions.

Le terme céramique, désigne toute une gamme de produits qui allaient de la porcelaine et de la poterie, en général, aux appareils sanitaires, aux briques réfractaires et à d'autres produits similaires continués principalement par les silicates. En suite ce mot a été donné aux matériaux non silicatés comme les oxydes ( $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , etc.) les carbures, les siliciures, etc. Actuellement on considère un matériau céramique tout matériau inorganique, essentiellement non métallique et généralement fragile. Selon cette définition sont inclus aussi les matériaux inorganiques non métalliques obtenus par fusion comme les verres, les réfractaires et les liants hydrauliques (ciments, chaux, bétons).

Au point de vue structurale, les matériaux céramiques sont formés par des liaisons ioniques ou covalentes. Tandis que, les polymères sont formés par des liaisons covalentes et les métaux sont formés par des liaisons métalliques.

Les polymères sont généralement amorphes et les céramiques peuvent être constituées par les phases amorphes et/ou cristallines [1,4].

## **I.2. Les différents types des céramiques :**

### **I.2.1- Les réfractaires :**

Une substance ou un mélange de substances naturel ou artificiel est dit réfractaire par convention, lorsque sa température de fusion déterminée selon les normes, est supérieure à 1500 °C. Ils sont généralement utilisés comme isolant et des produits de revêtement des installations thermiques tels que les fours [1, 3].

### **I.2.2- Les verres :**

La définition la plus courante d'un verre consiste à le considérer comme le produit de la fusion de matériaux inorganiques qui, par refroidissement, atteint un état rigide sans cristalliser [10].

Avec l'avancement des connaissances de la matière et la découverte des liquides organiques ayant les propriétés du verre, un verre est défini comme étant un matériau amorphe par diffraction des rayons X et présentant une transition vitreuse. Au cours de cette transformation, la phase subit avec le changement de température une variation brutale des propriétés thermodynamiques [7,8].

### **I.2.3- Les liants hydrauliques :**

Ils appartiennent à la catégorie des corps qui ont la propriété de durcir en contact de l'eau, et que l'on désigne habituellement sous le nom de liants hydrauliques. Ils comprennent essentiellement la chaux grasse, qui durcit par dessiccation d'abord puis par carbonatation à l'air. Le plâtre ou sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ) qui durcit par simple hydratation, les ciments hydrauliques qui durcissent principalement par hydratation et de doublement d'un silicate de chaux basiques et, accessoirement, par hydratation d'alumine de chaux [11].

### I.3. Propriétés des céramiques :

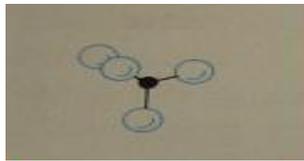
La diversité des céramiques permet de disposer de matériaux ayant des propriétés très diverses. Comparées aux alliages métalliques, les céramiques se caractérisent généralement par [12] :

- ✓ Une faible densité, permettant de réduire le poids des pièces et les phénomènes d'inertie.
- ✓ Une grande dureté, s'accompagnant d'une grande résistance à l'usure et à l'abrasion.
- ✓ Une grande inertie chimique, favorable à la résistance à la corrosion et à l'oxydation.
- ✓ Un point de fusion élevée, permettant des températures d'utilisation élevées.
- ✓ Une faible conductivité électronique et thermique donnant généralement un pouvoir isolant électrique et thermique élevé.
- ✓ Un faible coefficient de dilatation, garant d'une certaine stabilité dimensionnelle mais qui peut être un problème pour une interface céramique-métal.
- ✓ Une grande résistance à la compression mais une faible résistance à la traction et à la flexion.
- ✓ Une bonne résistance mécanique aux températures élevées et une bonne résistance au fluage.
- ✓ Une faible tenue au choc thermique et mécanique.
- ✓ Une faible ténacité, s'accompagnant d'une grande sensibilité aux défauts et d'une faible fragilité catastrophique.
- ✓ Un module d'élasticité élevé.

## I.4. Les silicates :

### I.4.1- Définition :

Les silicates naturels ou synthétiques constituent la majeure partie des matériaux céramiques, les silicates sont formés à partir d'un squelette de tétraèdre (Figure I.1) dont les quatre sommets sont occupés par des ions  $O^{2-}$  et le centre par un ion  $Si^{4+}$ , la distance Si-O déterminée à l'aide des spectrogrammes X n'est que  $1.62 \text{ \AA}$  ou  $1.71 \text{ \AA}$ , qui représente la somme des rayons de  $Si^{4+}$  et  $O^{2-}$ . L'arrête du tétraèdre se trouve ainsi de  $2.55 \text{ \AA}$  les silicates sont, en effet, des corps à structure ionique, c'est-à-dire la liaison ionique s'exerce entre un ion déterminé et des voisins de signe opposé de telle façon que les charges électriques soient neutralisées localement et la structure d'un silicate est déterminé par cette condition de neutralité et dans une mesure importante. Par des facteurs géométriques.



*Figure I.1: Schéma d'un tétraèdre de silicium*

### I.4.2- Structure et classification des silicates :

Les silicates peuvent être classés selon le type d'organisation des tétraèdres  $SiO_4$ , en six grandes familles :

#### *I.4.2.1- Nésosilicates ou (Orhosilicates) :*

Ils sont constitués par des tétraèdres de silice liés par l'intermédiaire de polyèdres d'autres oxydes qui assurent la neutralité électrique de l'ensemble. A ce type de structure appartiennent la forstérite ( $(SiO_2)_2 Mg_2$ ), la fayalite ( $(SiO_4)_2 Fe_2$ ) et leur solution solide constituent les olivines, la willénite  $(SiO_4)_2 Zn_2$ , la monticellite  $(SiO_4)_2 CaMg$ .

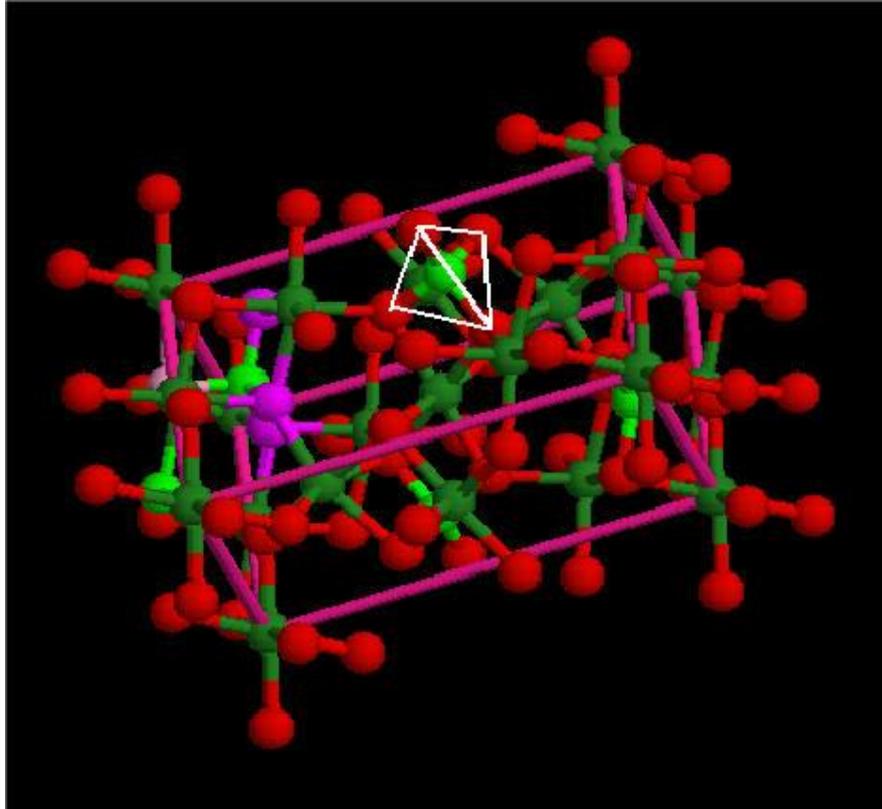
Les différents types structuraux de cette famille sont classés en fonction de la nature des cations : Gros cations = Zr, moyens cations = FeMg, petit cation = BeZn.

On distingue les groupes suivants :

a- Groupe : Zircon :  $ZrSiO_4$

b- Groupe : Grenats  $X^{2+}_3 Y^{3+}_2(SiO_4)^{4-}_3$ , X et Y sont des ions chargés respectivement avec 2 et 3 charges positives.

c- Groupe : Silicates d'alumine : Andalousite, disthème, sillimanite, Mullite, staurolite, chloritoïde



*Figure I.2: Tétrahédre de silice dans la structure de l'Olivine*

#### ***1.4.2.2- Sorosilicates :***

Chaque deux tétraèdres de silice sont liés par un oxygène. On obtient un groupement  $Si_2O_7$  de valence électro-négative -6 résultant de l'union de deux molécules d'acides orthosilicique; la liaison Si-O-Si des deux tétraèdres est en ligne droite. Ceux-ci comprennent notamment :

- La thortreïtite  $(Sc, y)_2SiO_2$  silicate de Scandium.
- L'hémimophite  $Zn_4Si_2O_7(OH)_2 \cdot 2H_2O$ . important minéral de zinc.
- Les épidotes (pistacite, clinozoïsite.. etc).

- Le groupe de la mélikite.
- La vésuvianie ou idocrase  $\text{Ca}_{10}\text{Mg}_2\text{Al}_4(\text{SiO}_4)_5(\text{Si}_2\text{O}_7)_2(\text{OH})_4$ .

#### I.4.2.3- Cyclosilicates :

Plusieurs tétraèdres peuvent se lier en formant des anneaux, donnant des structures cycliques des tris, tétra, et hexasilicates. S'il y a  $n$  tétraèdres de silice par anneau, la formule de silicate est  $(\text{Si}_n\text{O}_{3n})^{-2n}$  les anneaux sont assemblés entre eux par des ions positifs. On peut alors réunir les cycles hexagonaux  $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{-12}$  par cation Al et Be. L'ion Be tétraédrique en trouvant de quatre oxygènes sera relié à quatre cycles hexagonaux différents, tandis que l'ion Al octaédrique sera lié à six cycles différents les divers anneaux se trouvent ainsi réunis entre eux à la fois latéralement et verticalement par des liaisons Al-O et Be-O chaque ion oxygène sera réuni à la fois à un Al et à un Be pour satisfaire le principe de l'électrovalence et assurer la symétrie de l'ensemble cette structure donne un ensemble compact des tétraèdres Be et octaèdres Al de liaison mais laisse des cavités au centre des anneaux hexagonaux de silicium dans les quelles viennent par fois se placer des molécules d'hélium la présence de ces cavités donne au minérale une densité relativement faible de 2.7. Les cyclosilicates comprennent notamment :

- La tommaline
- Les béryls (cordierite :  $(\text{Si}_5\text{AlO}_{18})^{-12}\text{Mg}_3^{+2}\text{Al}_2^{+3}$ )
- La diopside :  $\text{Cu}_6\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2\text{O}$ .

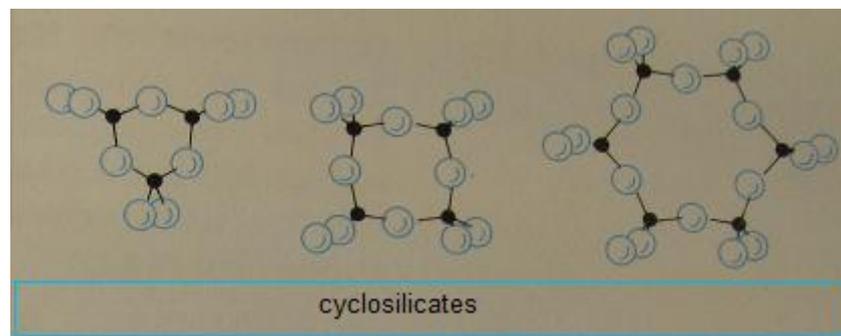
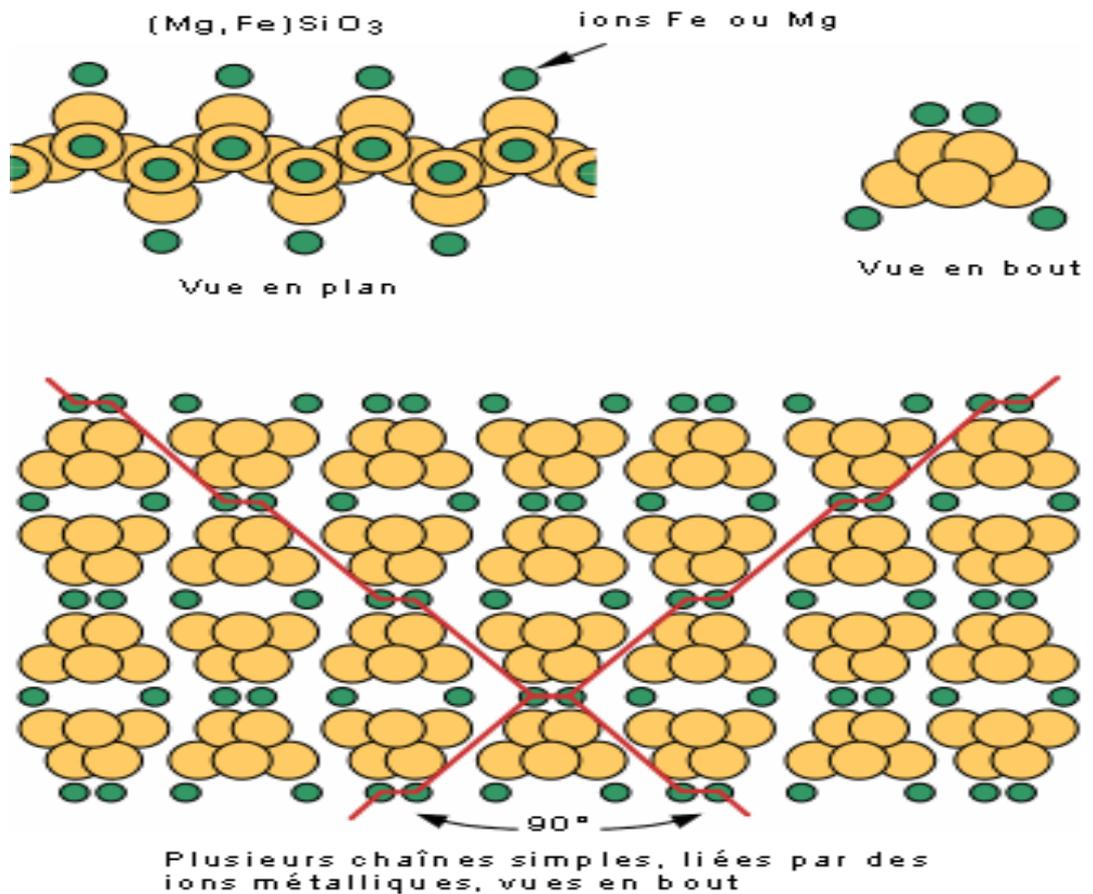


Figure I.3: Schéma de la structure cyclosilicates

**I.4.2.4- Inosilicates :**

Les tétraèdres placés en files de part de l'autre d'une même ligne sont liés par deux sommets. On obtient des chaînes illimitées cette structure est donc celle des métasilicates, liaison Si-O-Si de deux tétraèdre est de  $180^\circ$  et peut être considéré comme liaison polaire.



**Figure I.4:** Chaîne simple de tétraèdre  $\text{SiO}_4$

La liaison des chaînes entre elles se fait par des ions positifs saturant les oxygènes des sommets libres des chaînes. Cette dernière liaison étant moins solide. Il en résulte une structure fibreuse les inosilicates comprennent notamment :

- Les proxènes  $((\text{SiO}_3)_2)^{-4}$ , inosilicates à chaîne ayant périodicité de deux tétraèdres, comme l'énstatite le diopside  $\text{Mg}_2\text{Si}_2\text{O}_6$ , le spodumène  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ , la jadéite  $\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ .
- Les pyroxénoïdes, inosilicates à chaîne ayant périodicité de tétraèdres, comme la rhodonite  $(\text{MnSiO}_3)_5$ .
- Les amphiboles  $(\text{Si}_4\text{O}_{11}(\text{OH}))^{-7}$ , inosilicates à ruban ayant périodicité de deux paires de tétraèdres, comme la trémolite  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$ .
- Les amphiboloides, inosilicates à ruban ayant périodicité de n 2 paires de tétraèdres.

#### ***1.4.2.5- Phyllosilicates :***

Appelés aussi silicates lamellaires, sont des minéraux de la famille des silicates construits par empilement de feuillets tétraédrique « T ».

Seuls les oxygènes des pointes libres de chaque tétraèdre ne sont pas saturés, ce qui donne comme formule générale  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$ . La neutralité électrique est assurée par les octaèdres d'alumine enchaînés du type hydrargilite ou de magnésie type brucite qui se place de telle façon que les pointes libres des tétraèdres coïncident avec les sommets de ces octaèdres. Une nouvelle couche de tétraèdre se superpose à l'ensemble. L'ensemble de ces couches superposées constitue une feuille. Cette structure est essentiellement celle du groupe des minéraux argileux phylliteux.

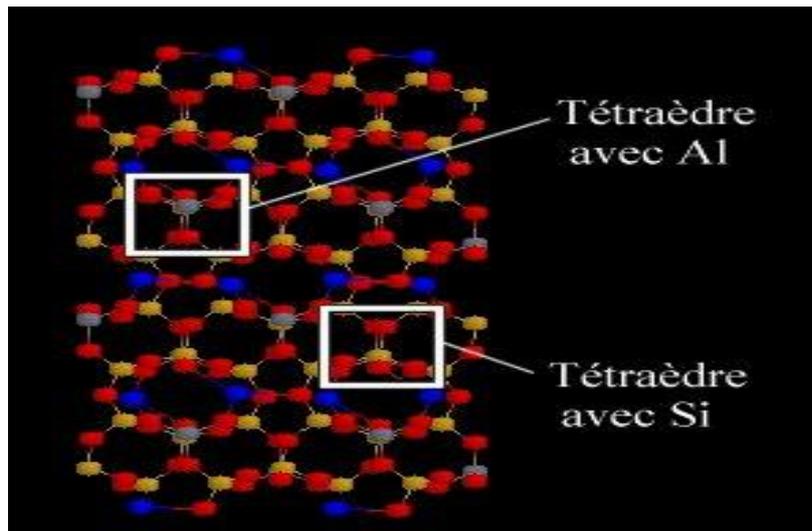
On classe les minéraux de ce type de structure en sous groupe d'après l'épaisseur de leur feuille élémentaire. On distingue ainsi les sous-groupes de type kaolin, du type mica et du type chlorite. Chacune de ces sous-groupes structuraux se divise à son tour en espèces chimiques.

#### ***1.4.2.6- Tectosilicates :***

Si on relie une infinité de tétraèdres  $\text{SiO}_2$  les uns aux autres de manière que chaque deux tétraèdres sont en contact avec quatre autres tétraèdres semblables par quatre sommets. On obtient une structure s'étendant dans les 3 dimensions, dite structure en charpente ou structure à réseaux tridimensionnels. A ce type de structure appartiennent les diverses variétés de silice cristallisée (quartz, tridymite, cristobalite et

coesite). Le groupe des feldspaths, de la néphéline et de la leucite qui possèdent un enchaînement compact, ainsi que des zéolithes à enchaînement lacunaire dont certains peuvent être rattachées au groupe des minéraux à architecture structurale rubanée.

➤ *Feldspaths* : Les feldspaths sont constitués à partir d'anneaux de quatre groupes tétraédriques dont trois sont des tétraèdres de Si et le quatrième un tétraèdre de Al (orthose, albite, anorthite).



*Figure I.5: Structure des feldspaths*

➤ *Feldspathoides* : Les feldspathoides sont des tectosilicates moins riches en silice que les feldspaths (la leucite, la néphéline, la carnégiéite).

➤ *Zéolithes* : Les zéolithes ont aussi une structure en charpente ou l'aluminium remplace le silicium dans certains tétraèdres sa structure est beaucoup plus ouverte que celle des feldspaths. Les zéolithes possèdent également la propriété d'échanges de base, permettent le remplacement d'une série d'ions positifs par d'autres ( $\text{Na}^+$  par  $\text{Ca}^+$ ). Ces propriétés les font employer comme adoucisseur d'eau [4, 5].

## I.5. Les argiles :

Le terme Argile trouve son origine dans le mot grec Argilos dont la racine Argos signifie blanc.

L'argile est une matière première connue depuis la plus haute antiquité dans toutes les civilisations; c'est ainsi que les plus anciennes céramiques du monde ont été découvertes sur les berges du fleuve Amour en Russie orientale.

Les constituants des argiles sont des minéraux, qui sont extrêmement petits. Pour en connaître la nature, la structure et la classification, il fallut attendre les techniques raffinées qui se sont offertes aux minéralogistes au XX<sup>ème</sup> siècle.

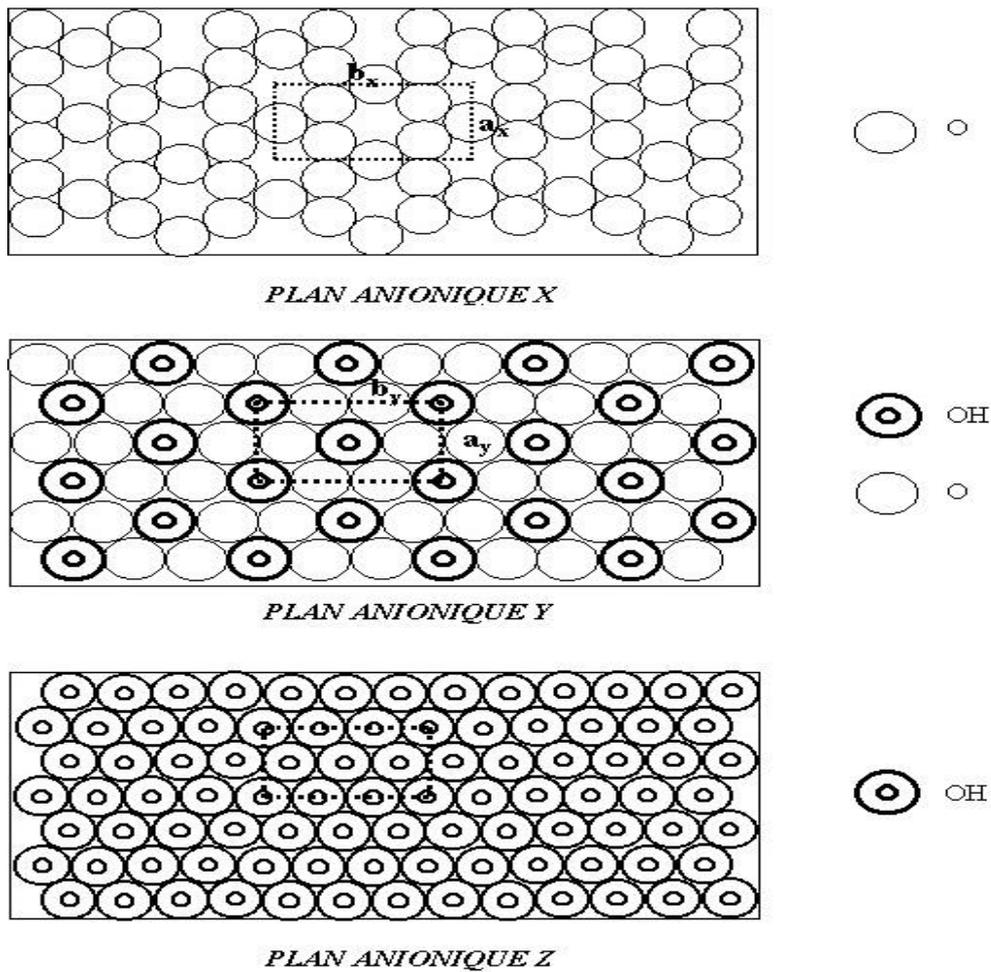
### I.5.1- Structure et classification des argiles :

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates plus ou moins hydratés, structurellement constitués d'un agencement de tétraèdres siliciques et d'octaèdres aluminiques et/ou magnésiens. Ces tétraèdres et octaèdres résultent de la superposition de trois types de plans anioniques disposés parallèlement et contenant des anions oxygène et des groupements hydroxyles. Ces plans dénommés X, Y et Z, sont représentés à la figure I.6.

Le plan anionique X est constitué uniquement d'anions oxygène dans lequel un anion  $O^{2-}$  sur deux est manquant tous les deux rangs, définissant ainsi une lacune ou cavité hexagonale (rayon ionique  $O^{2-} = 1,30 \text{ \AA}$ ; dimensions des hexagones : côté,  $2,60 \text{ \AA}$  et diagonale,  $5,20 \text{ \AA}$ ). Cette cavité a un diamètre de  $2,6 \text{ \AA}$ . Chaque anion a quatre voisins dans le plan (coordination 4).

Le plan anionique Y contient à la fois des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyle. Sur chaque rangée, un anion oxygène sur trois est remplacé par un groupement  $OH^-$ . Ainsi, chaque groupement  $OH^-$  est entouré de six anions oxygène  $O^{2-}$ .

Le plan anionique Z est un plan compact de groupements hydroxyle  $OH^-$ . Les groupements hydroxyle de deux rangs contigus sont décalés d'un rayon si bien que les centres de deux groupements hydroxyle d'une même ligne et celui placé sur une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral [13,18].



**Figure I.6:** Représentation schématique des plans anioniques X, Y et Z constituant les environnements octaédriques et tétraédriques des minéraux argileux

La classification des minéraux argileux est très délicate, dans la mesure où elle peut faire intervenir plusieurs critères différents. Sur la seule base du mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres, on distingue 3 grandes familles [14] :

- Les minéraux phylliteux,
- Les minéraux fibreux,
- Les minéraux interstratifiés.

**I.5.1.1- Les minéraux phylliteux :**

La famille des minéraux phylliteux (ou phyllosilicates) est celle à laquelle appartient le plus grand nombre d'espèces. Ce sont des silicates à structures en feuillets dans lesquelles les tétraèdres occupés par des cations T sont liés aux octaèdres par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyles communs. Selon la séquence d'empilement des plans X, Y et Z, cette famille peut se décomposer en trois sous groupes:

1. les minéraux à 3 plans anioniques (X, Y, Z), appelés minéraux 1/1, dont le motif élémentaire a une épaisseur d'environ 7Å ;
2. les minéraux à 4 plans anioniques (X1, Y1, Y2, X2), appelés minéraux 2/1, dont le motif élémentaire a une épaisseur d'environ 10Å ;
3. les minéraux à 6 plans anioniques (X1, Y1, Y2, X2, Z1, Z2), appelés minéraux 2/1/1, dont le motif élémentaire a une épaisseur voisine de 14Å.

Les phyllosilicates peuvent être également classés selon la charge de compensation (z) du feuillet ou en fonction du taux d'occupation de la couche octaédrique [3, 13, 14].

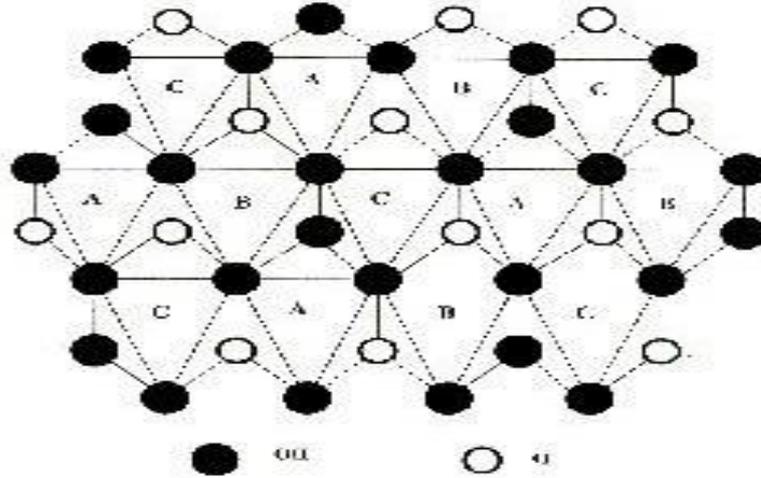
**I.5.1.1.1- Les minéraux 1/1 :**

Les minéraux 1/1 sont constitués de feuillets comprenant une couche octaédrique accolée à une couche tétraédrique. Le motif élémentaire peut être considéré comme un empilement de 3 plans anioniques X, Y et Z et de deux plans cationiques, selon la séquence suivante :

- un plan X d'atomes d'oxygène, qui forme la base des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  ;
- un plan d'atomes de silicium ;
- un plan compact Y d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyles (dits hydroxyles internes) ;
- un plan d'atomes d'aluminium ;
- un plan compact Z de groupements hydroxyles, dits hydroxyles externes.

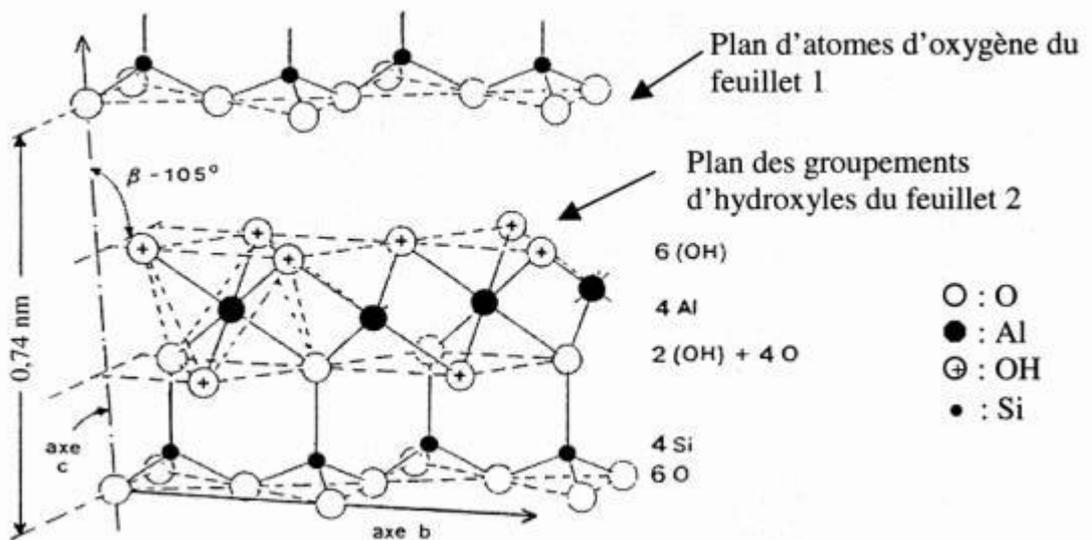
Dans la couche tétraédrique (T), chaque tétraèdre  $\text{SiO}_4$  est lié à trois tétraèdres voisins par trois de ses sommets. Le quatrième ion oxygène assure le lien avec le cation de la couche octaédrique. Cette dernière, qui résulte de l'empilement des deux plans anioniques Y et Z définit trois sites octaédriques (A, B, C) non équivalents, qui se distinguent par la répartition des ions oxygène et des groupements hydroxyles apicaux (Figure I.7). Dans la mesure où l'ion placé en coordinence octaédrique est trivalent, l'un de ces sites reste inoccupé. La nature du site octaédrique A, B ou C vacant permet de

différencier les minéraux de type 1/1. Ainsi, une kaolinite bien cristallisée a tous ses sites B vides, tandis que la dickite est caractérisée par une alternance de sites B et C inoccupés.



**Figure I.7:** Projection d'une couche octaédrique idéale d'un minéral de type 1/1 montrant la position des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles des différents sites octaédriques

Les cristallites des minéraux de type 1/1 ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan des atomes d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de celui des groupements hydroxyles du feuillet voisin. Des liaisons hydrogènes interfeuillets stabilisent alors l'empilement.



**Figure I.8:** Structure de la kaolinite (type 1/1)

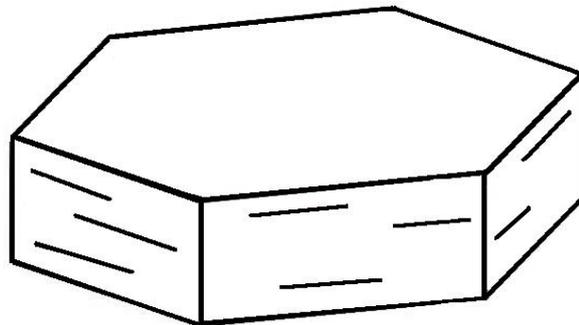
La kaolinite, de formule chimique  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , constitue un exemple représentatif de ce type de minéraux. En l'absence de défauts, sa maille cristalline élémentaire, qui contient deux motifs appartient au système triclinique et son groupe spatial est C1. Ses paramètres cristallographiques sont :

$$a = 0,5155 \text{ nm}, \quad b = 0,8945 \text{ nm}, \quad c = 0,7405 \text{ nm}$$

$$\alpha = 91,70^\circ, \quad \beta = 104,86^\circ, \quad \gamma = 89,82^\circ \quad [13, 14, 15].$$

En projetant une maille de kaolinite sur un plan hexagonal, on obtient une structure simplifiée localisant aisément les différents hydroxyles de la molécule et respectant l'organisation pseudo-hexagonale des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  (Figure I.8).

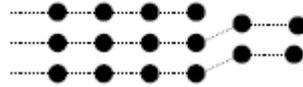
La morphologie des cristaux de kaolinite est généralement assez régulière. Ces cristaux se présentent sous la forme de plaquettes hexagonales (Figure I.9), souvent allongées et parfois réduites à des losanges, dont le diamètre du cercle adjacent est de l'ordre du micromètre et l'épaisseur de quelques centaines d'Angstrom.



*Figure I.9: Schéma d'une plaquette de kaolinite*

Les kaolinites naturelles ont une composition chimique généralement constante, cependant, il existe des kaolinites présentant quelques substitutions isomorphiques. On trouve ainsi des kaolinites contenant du fer structural en position octaédrique. La proportion de fer reste faible ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  inférieure à 2%) au sein des kaolinites naturelles.

Les kaolinites naturelles sont également constituées de défauts de surface et de défauts d'empilement. En général, les structures cristallines présentent en quantité plus ou moins grande des défauts cristallins. Ce sont des irrégularités dans leur réseau car ils rompent la périodicité du motif. Il s'agit, par exemple de dislocation (Figure I.10). Elles consistent en l'interruption d'un plan réticulaire, provoquant une déformation de ceux qui se trouvent à proximité.



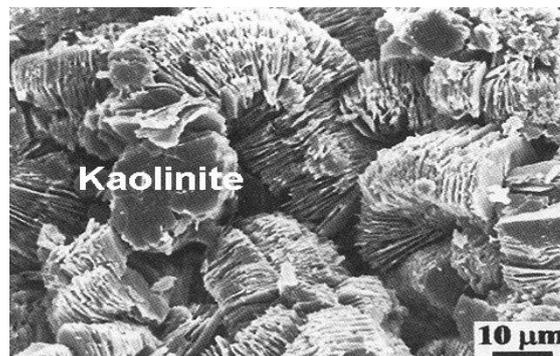
**Figure I.10:** Représentation d'une dislocation en surface

Il peut également exister des défauts ponctuels dans la structure qui résultent soit de l'absence d'un atome laissant un nœud du réseau inoccupé (c'est une lacune (Figure I.11a)), soit de la présence d'un atome ou d'un élément excédentaire (Figure I.11b) n'occupant pas la position d'un nœud. Une lacune ou une vacance se produit lorsqu'un élément minéral manque à un endroit ou il devrait avoir un si le cristal était parfait.



**Figure I.11:** Représentation d'une lacune (a) et un groupement interstitiel (b)

Les kaolinites à structure ordonnée se distinguent des kaolinites désorganisées par leur état de cristallinité. Les kaolinites ordonnées présentent une excellente régularité minéralogique dans le réseau cristallin donc des zones homogènes plus importantes que les kaolinites désordonnées [15].

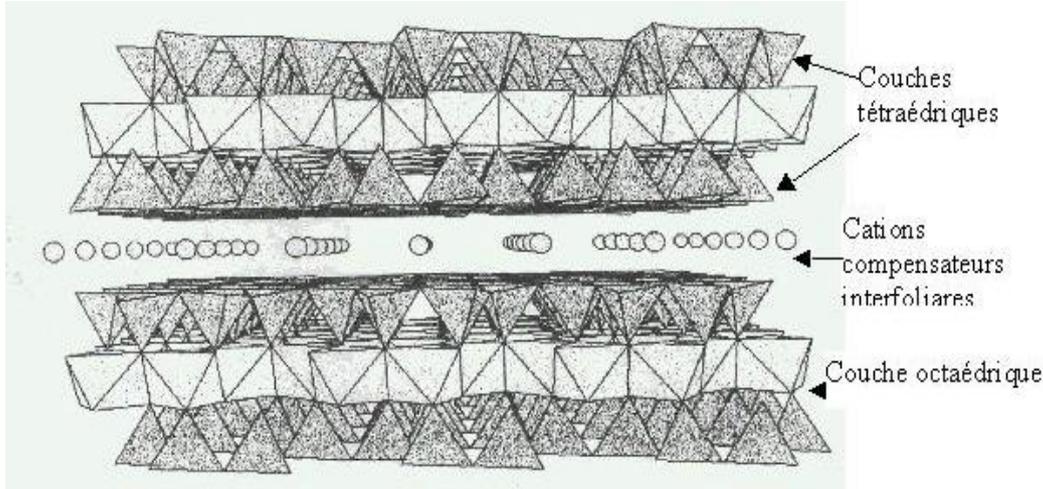


**Figure I.12:** Cristaux de kaolinite vus au microscope électronique à balayage

#### I.5.1.1.2- Les minéraux de type 2/1 :

Les minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (Figure I.13). Chaque couche tétraédrique forme un pavage bidimensionnel constitué d'un arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres

ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins. Le quatrième atome d'oxygène de chaque tétraèdre fait le lien avec un cation de la couche octaédrique. Chaque octaèdre est constitué de quatre atomes d'oxygène apicaux et de deux groupements OH.



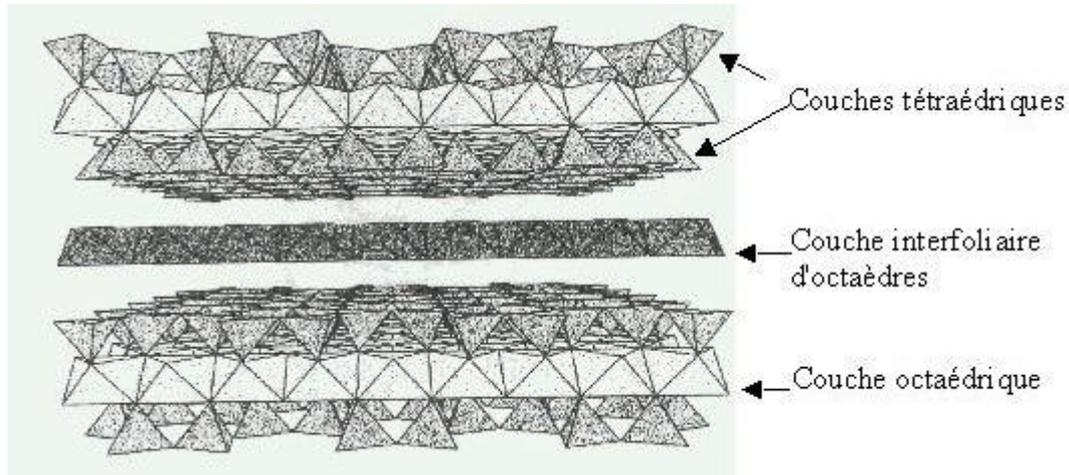
**Figure I.13:** Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres de la muscovite (type 2/1).

Dans les minéraux 2/1, des substitutions cationiques sont souvent observées. Elles correspondent au remplacement de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  et/ou  $\text{Fe}^{3+}$  dans les tétraèdres ou à celui d' $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  dans les octaèdres. Il peut éventuellement s'agir de la substitution de  $\text{Li}^{+}$  à  $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  dans ces derniers sites. Ces substitutions cationiques créent un déficit de charge compensé par la présence dans l'espace interfoliaire de cations ( $\text{K}^{+}$ ,  $\text{Na}^{+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), éventuellement hydratés (figure I.13). Selon l'importance de cette substitution, il est possible de distinguer différentes familles des phyllosilicates de type 2/1. Ainsi, l'illite diffère de la muscovite idéale par une substitution plus faible dans les sites tétraédriques et par une présence plus importante de Mg et  $\text{H}_2\text{O}$  et par une teneur plus faible en cations  $\text{K}^{+}$  interfoliaires.

En l'absence de substitution cationique, le déficit de charge est nul et il n'y a pas de cation dans l'espace interfoliaire. La distance basale est alors minimale et comprise entre 0,91 et 0,94 nm. Lorsque le déficit de charge est maximum, les cations compensateurs ne sont pas hydratés et la distance basale varie de 0,96 à 1,01 nm. Un déficit intermédiaire est compensé par des cations interfoliaires hydratés. Dans ce cas, la distance basale est fonction de la charge et du nombre de molécules d'eau associées à chacun de ces cations. Les illites ont une équidistance interfoliaire de 10 Å.

### I.5.1.1.3- Les minéraux de type 2/1/1 ou T-O-T-O :

Quand la charge du feuillet est compensée par une couche interfoliaire d'octaèdres contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium, le minéral est de type 2/1/1 et sa distance basale est de 1,40 nm. C'est typiquement le cas des minéraux de la famille du chlorite (Figure I.14).



**Figure I.14:** Représentation schématique de l'empilement des tétraèdres et des octaèdres du chlorite (type 2/1/1)

### I.5.1.2- Les minéraux fibreux :

Ce sont des minéraux à pseudo-feuillets constitués de plans continus d'atomes d'oxygène (plans anioniques X) séparés entre eux par deux plans contenant un assemblage compact d'atomes d'oxygène et de groupements hydroxyyles (plans anioniques Y).

L'empilement de ces plans Y forme un long ruban d'octaèdres dont la croissance est limitée à une seule dimension. Ces rubans étant disposés au-dessus et au-dessous du plan continu de type X, les feuillets sont continus dans la direction de l'axe commun et discontinus dans les directions perpendiculaires (a et b). Sur une coupe parallèle au plan (a, b), la structure se présente sous forme de rubans discontinus, séparés entre eux par des canaux parallèles à l'axe commun et occupés par des molécules d'eau. Suivant la longueur du ruban dans la direction b, on distingue deux familles parmi ces minéraux fibreux :

- les palygorskites, constituées d'un ruban à 5 octaèdres et dont la maille cristalline monoclinique contient deux motifs de composition:  $[\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{Mg}_5(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ . Les chiffres 1, 2 et 3 indiqués sous cette formule,

permettent de repérer l'eau de constitution (1), l'eau de cristallisation (2) et l'eau zéolithique (3).

- les sépiolites, qui correspondent à un ruban à 8 octaèdres et qui diffèrent des palygorskites non seulement par la longueur du ruban mais aussi par le nombre de molécules d'eau zéolithiques présent dans les canaux. Leur maille cristalline contient 2 motifs de composition  $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}]$  [14] [16].

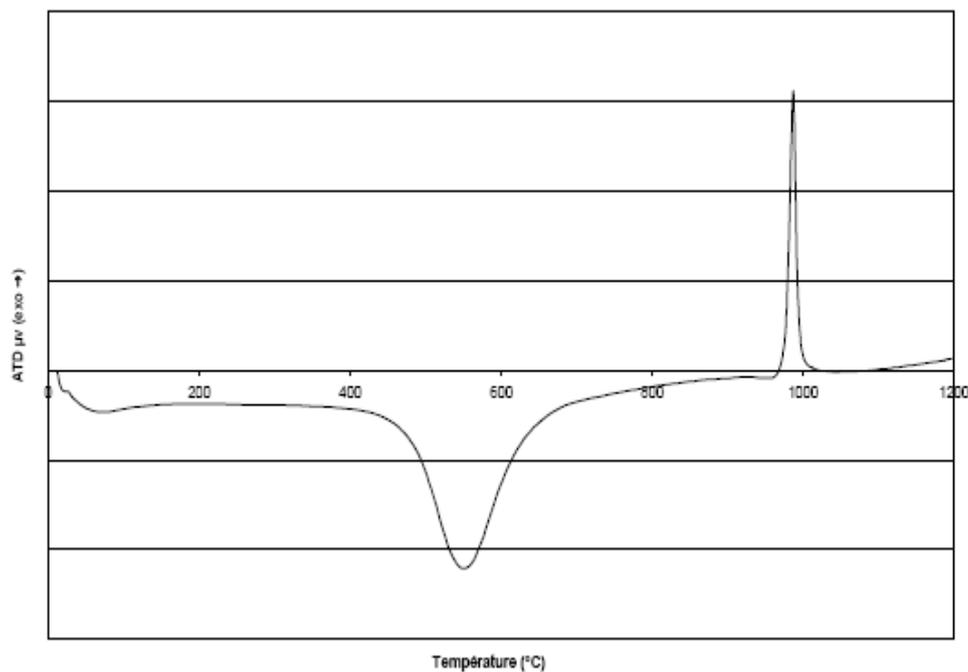
### ***I.5.1.3- Les interstratifiés :***

Ces minéraux résultent de l'empilement alterné de feuillets de nature différente. Selon que cette alternance soit régulière (ABABAB) ou non (ABBABAA), on parle d'interstratifiés réguliers ou irréguliers [14].

### **I.5.2- Transformation de la kaolinite :**

L'analyse thermique différentielle (ATD) permet de suivre toutes les transformations thermiques d'un matériau et de comprendre les phénomènes s'effectuant avec une variation d'énergie.

L'analyse thermique différentielle de la Kaolinite (Figure I.15) met en évidence trois phénomènes :



**Figure I.15:** Analyse thermique différentielle d'un kaolin

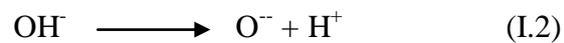
- La déshydratation (pic endothermique de faible amplitude vers 100°C). Cette étape ne constitue pas une transformation majeure.

Il s'agit d'eau physiosorbée dont le départ ne modifie pas la structure cristalline de l'argile. Pour les kaolinites (Halloysite) c'est l'eau qui sépare leurs feuillets.

- La déshydroxylation (pic endothermique de grandes amplitudes vers 500°C). Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Il se forme une phase appelée métakaolinite. La température de décomposition dépend de l'origine du matériau, des conditions expérimentales et de la pression partielle de la vapeur d'eau. La réaction globale déshydroxylation peut se schématiser ainsi :



Elle peut également se décomposer en plusieurs étapes la première étape est la dissociation des groupements hydroxyles et la formation de molécules d'eau. Il s'agit du transfert d'un proton entre deux groupes hydroxyles mais également de la transformation structurale le mécanisme de la première étape peut se schématiser ainsi:



Premièrement, un groupement hydroxyle se dissocie en proton et en ion oxygène, ensuite le proton se combine avec un autre hydroxyle pour former une molécule d'eau. Ces deux réactions ont lieu simultanément. Brindley et al. ont confirmé que ces réactions se déroulent à partir de deux hydroxyles adjacents [17]. La réaction est dite homogène, les molécules d'eau sont produites à l'intérieur de la structure et migrent au travers du réseau cristallin. La déshydroxylation se propage de la surface au centre de la particule [48]. Après dissociation du proton, l'anion  $\text{O}^-$  attaque la liaison hydroxyle la plus proche et forme un pont oxygène. Taylor et al. propose un mécanisme suivant lequel les réactions (I.2) et (I.3) se déroulent dans des régions différentes de la particule [19].

La déshydroxylation se développe à partir de deux groupements hydroxyles éloignés. Après dissociation du proton, celui-ci diffuse plus rapidement que les molécules d'eau à cause de sa petite taille et migre jusqu'à un site libre. Ensuite l'anion  $O^-$  attaque une liaison hydroxyle favorable à la réaction. La deuxième étape est l'élimination de l'eau formée lors de l'étape précédente, par diffusion au sein des particules. Cette étape peut constituer le processus limitant de la déshydroxylation. Les premières molécules d'eau s'échappent facilement de la structure cristalline. Ensuite les distances inter lamellaires diminuent et la structure s'effondre réduisant ainsi les distances entre les différents atomes. Les nouvelles molécules d'eau formées peuvent être piégées dans le réseau cristallin jusqu'à ce que la pression interne soit suffisamment grande pour permettre leur évacuation par éclatement des particules ou en rompant quelques liaisons chimiques.

- La recristallisation (pic exothermique vers 1200°C)

La métakaolinite subit une réorganisation structurale vers 950-980 °C, liée à un pic exothermique. Conduit à la formation de Mullite primaire et/ou phase de structure spinelle [20, 49] avec une phase de silice, principalement sous une forme vitreuse, selon la réaction suivante [22-23]:



Entre 1100-1200°C se forme de la Mullite secondaire ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) qui se cristallise dans le système orthorhombique et se présente sous forme d'aiguilles ou de bâtonnets. Cette réaction est irréversible à cause de la Mullite qui est stable à toutes les températures [21]. La croissance des cristaux de la Mullite est extrêmement lente. Elle présente une bonne résistance à la corrosion, un faible coefficient de dilatation et conductivité thermique, un bon fluage et résistance aux chocs thermiques. Ces tout avantages confèrent à cette phase différentes applications réfractaires [24, 25]. Dans les argiles la plus grande partie de la silice libérée par cette mullitisation forme avec les diverses impuretés un verre très complexe qui enrobe les cristaux de Mullite de première formation, les solubilisera en partie puis assurera leur développement au refroidissement. Les proportions des deux phases cristalline et amorphe influent considérablement sur les propriétés physico-chimiques de l'argile cuite. Avec un contrôle précieux de la température de cuisson et du temps de maintien, on peut aboutir à un produit ayant des propriétés précises.

### I.5.3- Propriétés et intérêt des argiles :

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules).

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quant à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc.

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses. Notons cependant que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leurs propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple du chrysotile ou amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène. Les sépiolites et palygorskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs. De tous les minéraux argileux, les argiles kaoliniques sont sans doute celles dont les usages sont les plus variés et les plus nobles [13].

### I.5.4- Les Minéraux du système $SiO_2/CaO/Na_2O/Al_2O_3$ :

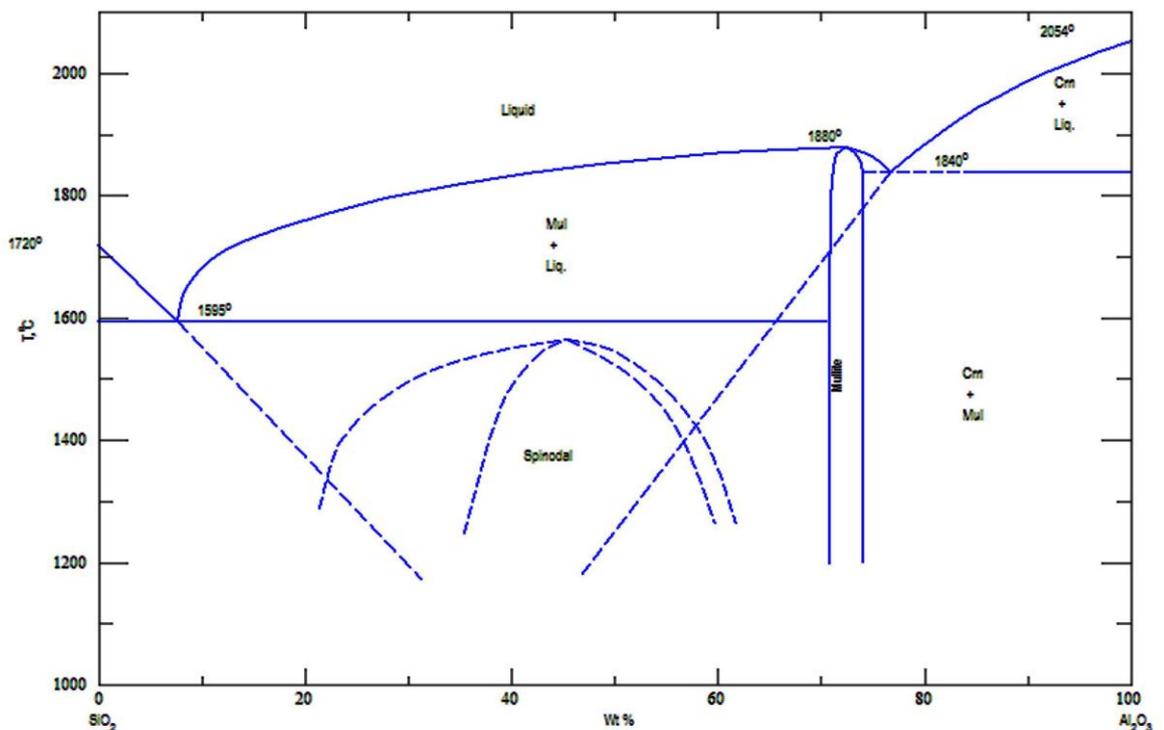
Il s'agit des diagrammes binaires ou ternaires:

- Les constituants sont parfaitement purs et ont totalement réagi entre eux.
- Les transformations minéralogiques, qui donnent au système son état d'énergie libre minimale, sont produites.

- Les proportions des oxydes, à chaque température, sont plus exactes que possible.

#### I.5.4-a) Diagramme binaire $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ :

C'est un exemple classique auquel il faut souvent se référer quand il s'agit des réfractaires de silice, des produits à base d'argile et des réfractaires à haute teneur en alumine: (l'ordre de correspondance de ce type de réfractaires et de gauche à droite du diagramme  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Figure I.16).



**Figure I.16:** Diagramme binaire  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Ce diagramme est le plus important des diagrammes binaires dans l'industrie céramique. Sa compréhension est indispensable et permet de perfectionner plusieurs opérations technologiques tels que le dosage en matières premières, la cuisson, les limites d'utilisation ou la réfractarité. Son étude permet également de comprendre et de prévoir les phénomènes de fusion et de cristallisation qu'on rencontre lors de l'élaboration des produits. Ce diagramme met en évidence la formation de la Mullite ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en solution solide dans le domaine compris entre 60 et 63 %. Elle forme avec le  $\text{SiO}_2$ , un eutectique à la température 1595°C [4].

Pour des températures inférieures à la température de l'eutectique et pour des mélanges riches en  $\text{SiO}_2$ , il y a formation de deux phases cristallines : la Mullite et la cristobalite.

En effet, la silice ne se présente pas sous forme cristalline. Elle reste plutôt à l'état vitreux, ce qui entraîne des déformations visqueuses. La Mullite par contre reste cristalline; les impuretés jouent ici un rôle très important car elles diminuent la viscosité et la phase vitreuse. Plus la teneur en alumine est élevée et plus la proportion de la Mullite est grande et meilleure encore est la tenue à chaud du réfractaire.

Le diagramme présenté à la figure I.16 est le plus récent, donc le plus proche à la réalité. La fusion de 70% de silice et de 30 % d'alumine donne une brique réfractaire, après refroidissement est caractérisée par une microstructure composée de gros cristaux de Mullite agglomérés par un mélange de petits cristaux de Mullite et de cristobalite. D'après le diagramme, la brique réfractaire restera à l'état solide jusqu'à  $1595^\circ\text{C}$  [4, 5].

#### ***1.5.4-b) Diagramme ternaire $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ :***

Sa projection horizontalement compte 15 zones de cristallisation primaire séparées par 31 courbes limitées se coupant en 22 points triples dont huit eutectiques et 14 points de transition. Le tableau ci-après donne les composés définis de ce système et les compositions eutectiques.

Le diagramme de Rankin permet de résoudre un grand nombre de problèmes intéressant les industries des silicates, notamment de la céramique et des ciments [4, 6].

**Tableau I.1:** Les composés de système  $\text{SiO}_2\text{-CaO-Al}_2\text{O}_3$  et les compositions eutectiques

CaO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fusion	Nature	Composition
20.1	36.6	43.3	1550	composé	CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub> (anorthite)
40.8	37.2	22	1590	composé	2CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> (gehlenite)
50.9	30.9	18.2		composé	3CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> décompose à 1335°C en 2CaOSiO <sub>2</sub> + CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
23.25	14.75	62	1165	eutectique	SiO <sub>2</sub> -CaOSiO <sub>2</sub> -CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub>
9.8	19.8	70.4	1345	eutectique	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> -CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub>
38	20	42	1265	eutectique	CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub> -CaOSiO <sub>2</sub> -2CaO Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub>
47.2	11.8	41.4	1310	eutectique	2CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> SiO <sub>2</sub> -CaOSiO <sub>2</sub> -3CaOSiO <sub>2</sub>
29.2	39	31.8	1380	eutectique	CaO6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CaO-SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2CaO
37.5	53.25	9.25	1505	eutectique	2CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2SiO <sub>2</sub> -CaO2Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
49.5	43.7	6.8	1335	eutectique	2CaOSiO <sub>2</sub> -5CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
52	41.2	6.8	1335	eutectique	2CaOSiO <sub>2</sub> -5CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -3CaOAl <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

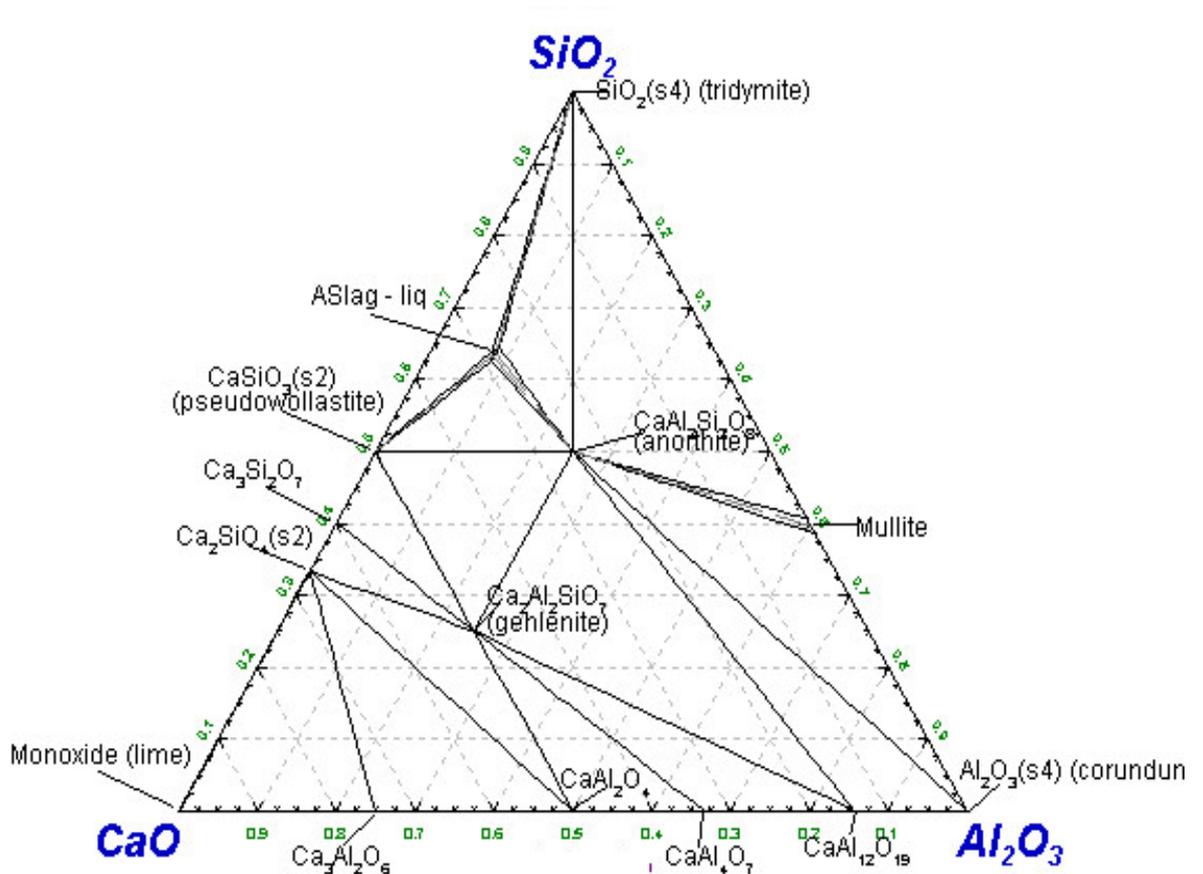


Figure I.17: Diagramme ternaire  $\text{SiO}_2/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

#### 1.5.4- c) Diagramme ternaire $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ :

Les silicoaluminates de sodium se trouvent essentiellement sous forme de minéraux dans la plupart des matières premières fusibles utilisées en céramique le diagramme de phase représente l'existence de deux principaux composés :

Les silicoaluminate  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  appelé albite ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ ) de structure triclinique à fusion à congruente à  $1118^\circ\text{C}$

Les silicoaluminates  $\text{NaAlSiO}_4$  ou  $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$  qui existe sous deux formes : une forme hexagonale appelé « néphélite » ou népheline sodique. Une forme cubique la carnegiéite obtenue par transformation de la néphélite haute à  $1254^\circ\text{C}$ , et dont le point de fusion congruent se situe à  $1526^\circ\text{C}$ .

L'albite est le constituant principal des feldspaths sodique ce minéral, comparé à l'orthose donnant un liquide à viscosité nettement plus faible pour un point de fusion plus bas.

L'albite-silice fonde à une température supérieure au point de fusion de l'eutectique orthose-silice.

Si on examine maintenant le diagramme albite-néphéline on note l'existence de solution solide à base température de  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$  [6].

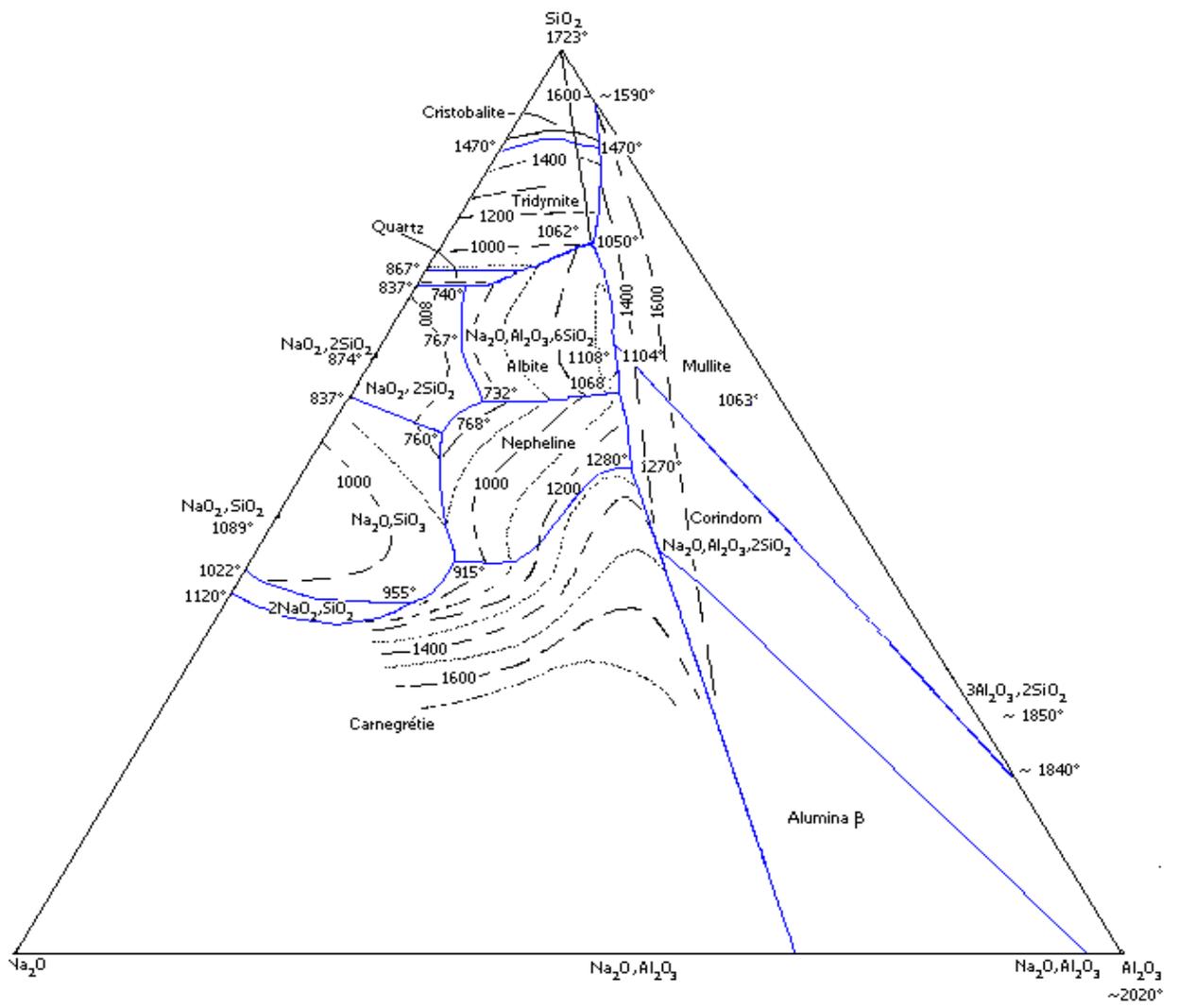


Figure I.18: Diagramme ternaire  $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$

---

## *CHAPITRE II*

### *Techniques expérimentales*

---

## **Chapitre II**

# **TECHNIQUES EXPERIMENTALES**

### **II.1. Introduction :**

L'analyse des matériaux nécessite l'association de plusieurs techniques. Les techniques de caractérisation thermique sont adaptées pour l'étude des transformations qui se produisent avec une consommation ou une libération d'énergie (Analyse thermique différentielle, ATD) associée à une perte de masse (Analyse thermique gravimétrique, ATG).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et la diffraction des rayons X (DRX) apportent des informations complémentaires pour identifier la nature et la structure des produits formés. Les paramètres physiques des matériaux céramiques (retrait, la densité et la porosité) ont été mesurés.

### **II.2. Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG):**

#### **II.2.1-Définition :**

##### ***II.2.1.1- L'analyse thermogravimétrie ATG :***

L'ATG permet de déterminer les pertes de masse que subit un échantillon au cours de son chauffage. Elle a été utilisée pour la première fois par URBAIN et BOULENGER en 1912 et mise au point par GUICHARD [4].

Dans la quelle on enregistre les variations de la masse d'un échantillon d'une substance en fonction de la température ou du temps.

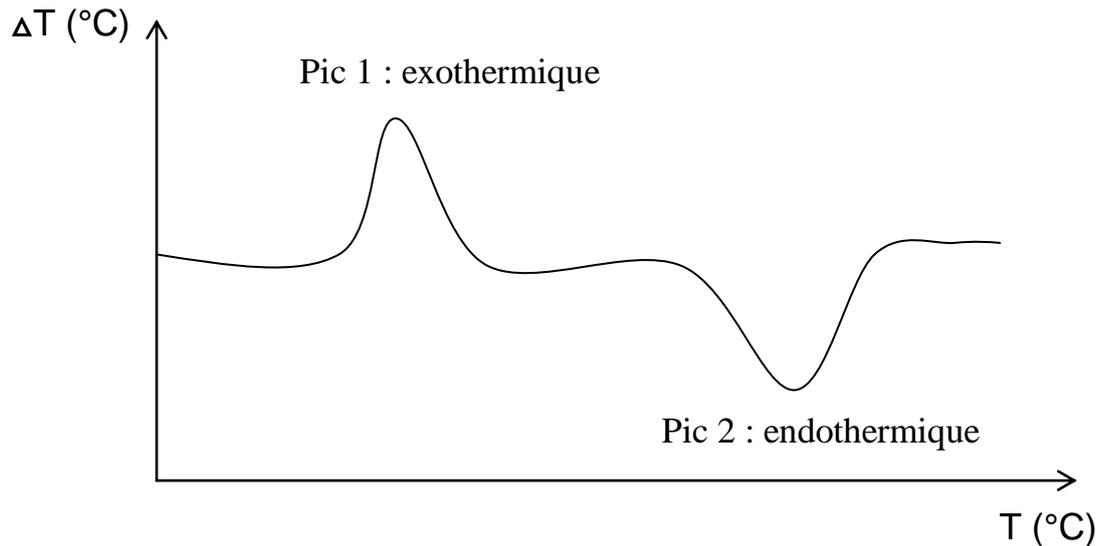
L'appareil de base pour la thermogravimétrie est une balance de précision placée dans un four à température programmé pour l'augmenter linéairement en fonction du temps. Les résultats permet être présentés sous forme d'une courbe thermogravimétrique (courbe TG). Représentant les variations de masse en fonction de la température ou du temps ou bien sous forme d'une courbe thermogravimétrique dérivée [4, 26].

### ***II.2.1.2- L'analyse thermique différentielle ATD :***

L'analyse thermique différentielle ou non est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière quand elle subit des transformations physiques ou chimiques. Le phénomène a été étudié pour la première fois par LeChatelier en 1887, avec ses travaux sur les argiles en utilisant l'analyse thermique. Ces techniques permettent de suivre les transformations thermodynamiques des matériaux solides [4, 27]. Le principe consiste de mesurer, en fonction de la température, la différence de la température entre une substance et un corps de référence, tous les deux étant soumis ou même programme de chauffage [4].

En analyse thermique différentielle ATD, on traite à la fois l'échantillon étudié et une substance de référence (l'alumine  $\alpha$ ) selon un programme de chauffage ou de refroidissement en fonction du temps, souvent selon une loi linéaire. Lorsque aucune transformation chimique (ou changement physique) ne se produit, la différence de température reste nulle entre l'échantillon et la référence. En revanche, si une réaction intervient, on observe une différence de température ( $\Delta T$ ). Si la transformation ou le changement d'état est endothermique, par exemple si l'échantillon fond ou s'il déshydrate. Celui-ci se met à une température plus faible que la référence. Cette situation n'est cependant que transitoire. Car lorsque la réaction est finie, l'écart de température entre l'échantillon et la référence redevient nul.

Une courbe ATD représente le tracé de  $\Delta T$  en fonction de la température ou du temps est représenté sur la figure suivante :



**Figure II.1:** Courbe ATD [26]

Le pic 1 est un pic exothermique et le pic 2 endothermique la forme et la taille des pics peut apporter des renseignements sur la nature de l'échantillon. Ainsi des pics endothermiques fins signalent souvent l'intervention de processus de fusion ou de changement d'état cristallin. Tandis que de larges pics endothermiques correspondent à des réactions de déshydratation les changements d'état donnent généralement des pics endothermiques, et les réactions chimiques, surtout celles d'oxydation, des pics exothermiques [26,27].

## II.2.2- Applications de la thermogravimétrie :

On peut distinguer quatre types d'applications particulièrement importantes de la thermogravimétrie :

- 1- Détermination de la pureté et la stabilité thermiques des étalons primaire et secondaire.
- 2- Recherche des bonnes températures de séchage et des formes chimiques les mieux adaptées à la pesée des précipités en gravimétrie.
- 3- Applications directes à des problèmes d'analyse (analyse thermogravimétrique automatique).
- 4- Détermination de la composition d'alliage et de mélanges.

L'analyse thermogravimétrique est une technique intéressante pour connaître la pureté de certains corps. La thermogravimétrie peut être utilisée pour connaître la composition de mélanges binaires.

### **II.2.3- Application de l'analyse thermique différentielle ATD :**

Les changements de masse enregistrés en thermogravimétrie impliquent toujours une absorption ou un dégagement de chaleur que l'on peut mesurer par ATD. Mais beaucoup de variations d'énergie ne sont accompagnées ni d'un gain ni d'une perte de masse, par exemple la fusion, la cristallisation et les transitions à l'état solide ou liquide [26].

### **II.2.4- L'analyse ATD et ATG simultanée :**

Ces deux techniques d'analyse simultanée (ATD et ATG) nous permettent d'évaluer les phénomènes de fusion, d'inversion de structure cristalline, de sublimation, d'ébullition, de condensation, de cristallisation, de vaporisation, de décomposition, de déshydratation, d'oxydation, de réduction et de destruction du réseau cristallin dans les composés organiques et inorganiques artificiels et naturels [28].

## **II.3. La spectroscopie infrarouge:**

### **II.3.1- Introduction :**

La spectroscopie infrarouge est souvent utilisée comme méthode d'analyse potentielle car il s'agit d'une méthode rapide avec des techniques d'échantillonnage faciles à manipuler [29]. La spectroscopie infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer des analyses quantitatives et qualitatives des espèces chimiques présentes dans le matériau.

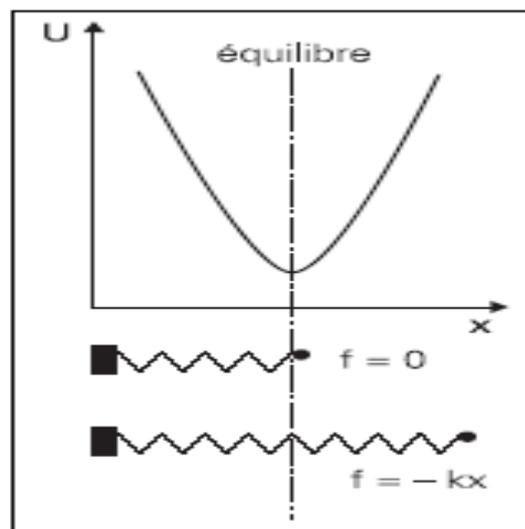
### **II.3.2- Origine des spectres de vibration :**

Les molécules sont constituées d'atomes associés les uns aux autres par des forces de valence. Ces atomes vibrent sous l'effet de l'absorption des photons d'énergie. Chaque molécule donne ainsi une série de vibrations de résonance comparables aux modes de résonance des structures mécaniques. Ainsi lorsqu'un rayonnement

électromagnétique traverse un matériau, seules les fréquences correspondant aux modes de vibration moléculaire absorbent ce rayonnement et un graphique traçant l'intensité de rayonnement transmis en fonction de la fréquence montre des bandes d'absorption.

L'étude de la structure des molécules par la spectroscopie infrarouge nécessite l'utilisation des modèles moléculaires pour élucider les vibrations des différentes liaisons chimiques. Pour cela, on considère les noyaux des atomes comme étant des points masses et les forces qui les relie comme des ressorts qui obéissent à la loi de Hooke (Figure II.2). Le mouvement de chaque atome est supposé être une simple harmonique. Malgré ces simplifications, un système à N atomes est capable d'avoir un très grand nombre de vibrations complexes.

Dans l'approximation harmonique, on devrait pouvoir résoudre les mouvements du système par le nombre de fréquences fondamentales de vibration ou modes normaux de vibration, c'est-à-dire, le nombre de degrés de liberté de vibration. Pour une molécule non linéaire six des degrés de liberté correspondent aux translations et aux rotations de la molécule dans son ensemble. Il reste  $(3N - 6)$  vibrations et pour une molécule linéaire (2 degrés de liberté de rotation) il reste  $(3N - 5)$  vibrations [30,31].



**Figure II.2:** Schématisation des vibrations par un ressort qui obéit à la loi de Hooke

### II.3.3- Fréquence infrarouge et structure moléculaire :

Un spectre infrarouge est enregistré en nombres d'ondes  $\nu$ , qui est le nombre d'ondes par cm. La relation entre  $\nu$  et la longueur d'onde  $\lambda$  est :

$$\nu \text{ (cm}^{-1}\text{)} = \frac{10^4}{\lambda} \text{ (\mu m)} \quad (\text{II.1})$$

L'énergie qui est absorbée par l'échantillon dans un spectromètre infrarouge se présente sous forme lumineuse. Il s'agit donc d'un rayonnement électromagnétique pour lequel, s'il est monochromatique, on a la relation :

$$E = h \nu \quad (\text{II.2})$$

Avec :  $E$  (J) : énergie lumineuse,

$h$  (J.s) : constante de Planck ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$  J.s),

$\nu$  ( $\text{s}^{-1}$ ) : fréquence de l'onde considérée.

A chaque pic, bande ou épaulement, on peut attribuer un mode de vibration d'un groupe d'atome particulier [32].

Les niveaux d'énergie vibrationnelle peuvent être calculés en utilisant la technique de l'analyse des coordonnées normales.

Si on prend pour modèle de la liaison chimique, les points masses liés par un ressort harmonique, la fréquence de vibration d'une liaison de valence (ou encore élongation : stretching) dans une molécule diatomique A-B (Figure II.3) [33].

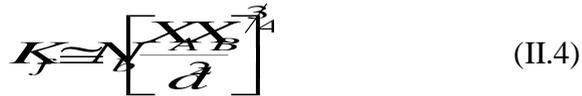


Où :

$K_f$  : est la constante de force ou rigidité de la liaison entre  $M_A$  et  $M_B$ .

$M_A$  et  $M_B$  : les masses des 2 atomes.

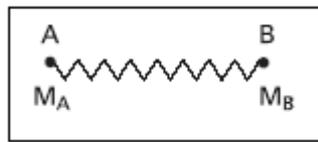
La constante de force est exprimée par :



$N_b$  : ordre de la liaison,  $d$  : longueur de la liaison

$X_A$  et  $X_B$  sont les électronégativités des atomes A et B.

Une augmentation de la constante de force  $k_f$  (rigidité de la liaison) entraîne une augmentation de la fréquence. C'est ce qui arrive par exemple quand on passe de l'ordre 1 à l'ordre 3, autrement dit d'une hybridation  $sp^3$  à  $sp^2$  puis  $sp$ .



**Figure II.3:** Schématisation d'une liaison chimique A-B par un ressort de Hooke.

### II.3.4- Les modes de vibrations dans une molécule :

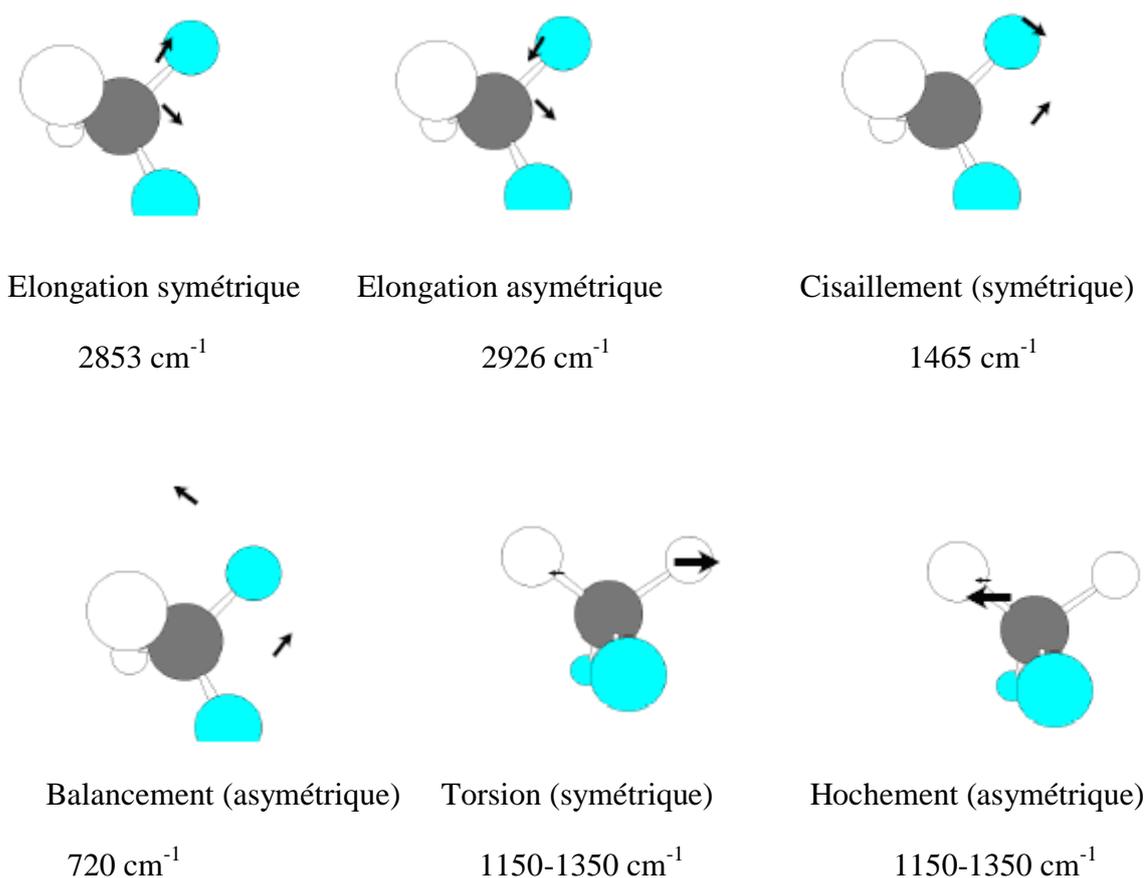
- **Vibration d'allongement**

Lorsque deux atomes se rapprochent et s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun.

- **Vibration de déformation**

Lorsque les angles, entre les liaisons, sont modifiés.

Exemple : Modes vibrationnels du groupement méthylène ( $CH_2$ ).



*Figure II.4: Modes vibrationnels*

### II.3.5- Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR :

#### II.3.5.1- Principe :

Lorsque la longueur d'onde apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le domaine infrarouge entre  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25 \mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules.

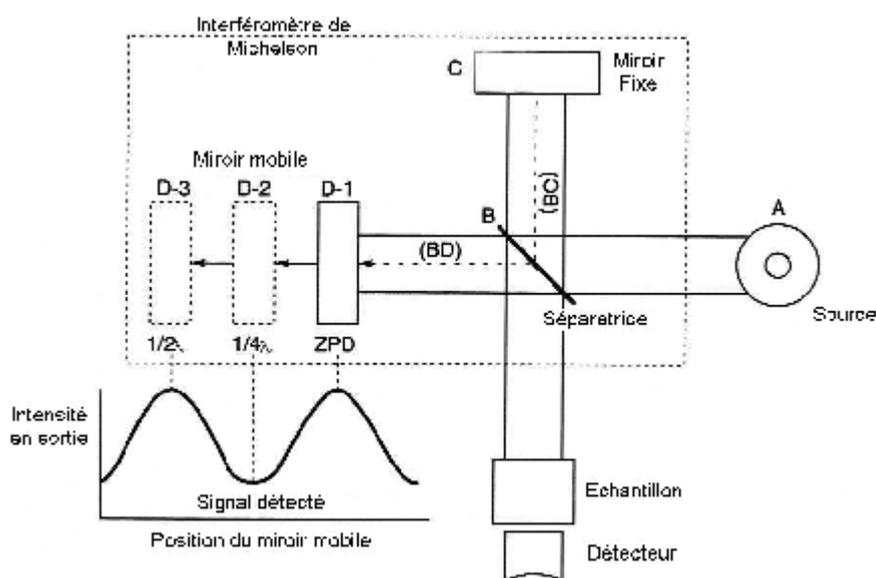
Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

Par conséquent un matériau de composition chimique et de structure donnée va correspondre un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques permettant d'identifier le matériau.

L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. La figure II.5 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la Séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinaient, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi des deux miroirs vers l'échantillon, où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

Cette méthode d'analyse est simple à mettre en œuvre et non destructive. Elle permet d'analyser aussi bien les matériaux organiques que les matériaux inorganiques [34, 35, 36].



**Figure II.5:** Principe du fonctionnement d'un spectromètre FTIR

La méthode FTIR présente plusieurs avantages :

- On n'utilise pas de monochromateur.
- La gamme complète des radiations passe à travers l'échantillon simultanément.
- Un gain de temps appréciable (avantage de Fellgett).
- Les instruments FTIR possèdent un très haut pouvoir de résolution ( $\leq 0.01 \text{ cm}^{-1}$ ).
- Les données subissent une conversion analogique-digital
- Les résultats sont faciles à traiter.
- Les résultats de plusieurs balayage sont combinés pour réduire les absorptions spécifiques et l'on peut obtenir d'excellents spectres à partir d'échantillons très réduits.

La manipulation de l'échantillon: On peut obtenir un spectre infrarouge à partir de gaz de liquides, ou de solides. Les solides sont examinés sous forme de pâte, de disque pressé (pastille) ou de film vitreux.

La technique de la pastille (disque pressé) dépend du fait que l'échantillon (de 0.5 à 1.0 mg) est mélangé intimement avec environ 100 mg de poudre sèche de KBr. Le mélange se fait par un broyage minutieux dans un mortier lisse en agate puis il est soumis à une pression allant de 10000 à 15000 psi pour former un disque transparent. La qualité du spectre dépend de la qualité du mélange et de la taille réduite à  $2 \mu\text{m}$  ou moins, des particules suspendues [34].

## **II.4. Détermination de la structure cristalline par la diffraction des rayons X (DRX):**

### **II.4.1- Introduction:**

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. En effet, cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels des atomes constitutifs. Les atomes s'organisent donc en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs coordonnées (h, k, l) dans un système de repérage de l'espace.

La méthode permet ainsi clairement de distinguer les produits amorphes (verres) des produits cristallisés.

### II.4.2- Nature :

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques caractérisées par une longueur d'onde « $\lambda$ » se propageant dans le vide à la vitesse de la lumière. Ils appartiennent aux rayonnements électromagnétiques dont la longueur d'onde est de l'ordre de l'Angstrom. Ils se situent dans le spectre des radiations électromagnétiques entre 0.1 et 100Å. L'énergie des photons X est liée à la fréquence et à la longueur d'onde par les relations classiques :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{II.5})$$

Où :

$h = 6.625 \cdot 10^{-34}$  J.s : (la constante de Planck).

$C = 3 \cdot 10^8$  m.s<sup>-1</sup> : (célérité de la lumière).

Pour plus de commodité, on exprime l'énergie (électron-volt) en fonction de la longueur d'onde (Angströms) par la relation suivante :

$$E_{(ev)} = \frac{12400}{\lambda(A^\circ)} \quad (\text{II.6})$$

Les rayons X possèdent une double nature: ondulatoire et corpusculaire :

La nature ondulatoire est liée à la diffusion élastique, la réfraction et la polarisation tandis que la nature corpusculaire est liée aux phénomènes d'émission et d'absorption, l'effet photoélectrique, fluorescence et la diffusion inélastique [9, 37].

### II.4.3- La méthode des poudres :

Parmi les méthodes radiocristallographiques les plus utilisées, la méthode des poudres présente l'avantage d'être la plus simple et disponible.

Cette méthode consiste à irradier un échantillon polycristallin (poudre) par un faisceau des rayons X monochromatique. On admet que la partie irradiée de

l'échantillon contienne un très grand nombre de cristallites a orientation parfaitement statistique, il existe parmi eux un nombre qui présentent aux faisceaux une famille de plans (h k l) donnée sous une direction incidente  $\theta$ , et qui obéit à la condition de BRAGG :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (\text{II.7})$$

Avec :

$d_{(hkl)}$  : la distance entre deux plans d'une famille (h k l).

$\theta$  : l'angle d'incidence de BRAGG.

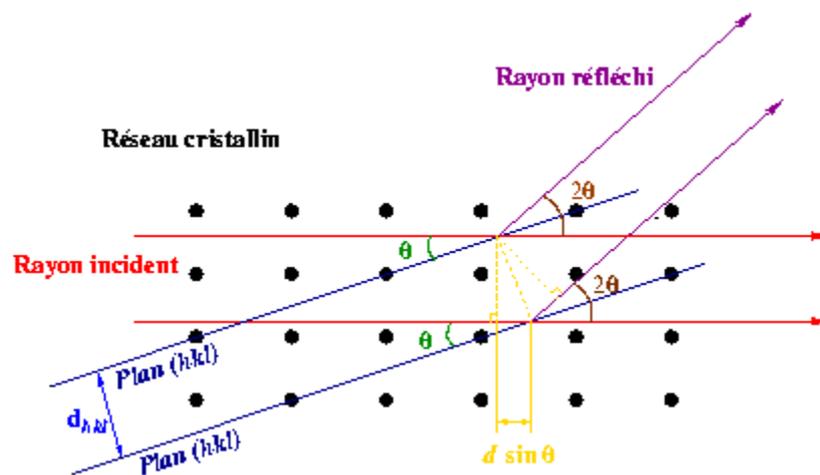
$\lambda$  : la longueur d'onde du faisceau incident ( $\lambda$  de  $\text{K}\alpha_1$  (Cu/Ni)=1.5405Å)

$n$  : l'ordre de diffraction.

Le lieu des rayons diffractés est un cône de révolution ayant pour axe le faisceau incident et pour demi angle au sommet  $2\theta$ .

Pour l'ensemble des familles des plans compatibles avec la condition de résolution :  $d_{(hkl)} \geq \lambda/2$ , les rayons diffractés formeront un ensemble de familles de cônes de révolution coaxiaux [38, 39].

L'appareil le plus utilisé pour les études qualitatives et quantitatives est le diffractomètre à poudres.



**Figure II.6:** Principe du phénomène de diffraction des rayons X (condition de Bragg)

### II.4.4- Exploitation d'un diagramme de diffraction des rayons X :

Lorsque la taille des zones cristallisées atteint un ordre décelable, la technique de diffraction des rayons X permet de suivre d'une part l'évolution microstructurale et d'autre part d'identifier les phases cristallines séparées.

#### II.4.4.1- Calcul de la taille des cristaux :

A partir de la largeur du pic de diffraction le plus intense, il est possible de déterminer une taille approchée des cristaux répartis dans la matrice vitreuse par la relation de GUINIER-SCHERRER :

$$T = 0.9 \left( \frac{\lambda}{\Delta(2\theta)\cos\theta_0} \right) \quad (\text{II.8})$$

Avec : T : La taille des cristallites formées.

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau X ( $\lambda$  K $\alpha$ 1 (Cu/Ni)= 1.5405 Å)

$\Delta(2\theta)$  : Facteur de correction mesuré à mi-hauteur du pic le plus intense en radian (on tient compte de l'erreur instrumentale).

$\theta_0$ : La position angulaire du pic considéré.

#### II.4.4.2- Identification des phases cristallisées :

L'identification des phases cristallisées se fait en comparant les distances interréticulaires calculées par la relation de BRAGG et les rapports 'intensités des pics correspondants avec celles données aux fichiers A.S.T.M (annexe1).

## II.5. Caractérisation physique :

### II.5.1- Le retrait :

Le retrait est une caractéristique très importante des substances argileuses. Il consiste en une diminution des dimensions linéaires et du volume en fonction de la température. Le retrait à basses températures est caractérisé par le départ de l'eau d'absorption (eau hygroscopique). Il peut atteindre 10% du poids de produit [3].

Le retrait peut être calculé par la méthode suivante :

Avec la pâte normale, on moule des plaquettes dans des moules après démoulage on trace sur ces plaquettes deux repères éloignés d'une distance, ensuite on les met dans des séchoirs de 60°C pendant 4 heures.

Après refroidissement on mesure l'écartement entre les repères « retrait à basses températures », donné par la formule suivante :

$$R_s = \frac{L_0 - L_1}{L_0} 100 \quad (\text{II.9})$$

Avec :

$R_s$  : retrait à basses températures,  $L_0$  : écartement avant.

$L_1$  : écartement après.

Le retrait à hautes températures est calculé comme suit :

$$R_c = \frac{L_1 - L_2}{L_1} 100 \quad (\text{II.10})$$

Avec :

$R_c$  : retrait à hautes températures.

$L_2$  : écartement entre deux repères après le traitement thermique.

## II.5.2- La densité :

La densité d'une matière est définie comme le rapport de la masse sur le volume et on lui attribue la lettre Grecque  $\rho$ , elle est fonction de la température, surtout dans le cas des gaz. Pour les solides on peut distinguer deux types de densité : la densité (vraie) absolue et la densité apparente. On note que la porosité est liée directement à la densité.

### II.5.2.1- Densité absolue ( $\rho_{abs}$ ) :

#### a) Définition :

C'est une caractéristique physique de la substance qui dépend du type d'arrangement des atomes du corps. La densité absolue ( $\rho_{abs}$ ) nommée aussi densité vraie est définie comme le rapport de la masse du matériau et de son volume sans les pores (état dense). Elle est obtenue en broyant le matériau assez finement pour détruire les pores. La densité absolue est calculée d'après la formule suivante :

$$\rho = \frac{m}{v} \left( \frac{g}{cm^3} \right) \quad (II.11)$$

Où :

$m$  : est la masse du matériau sec.

$V$  : est le volume du matériau sans les pores.

Les facteurs  $m$  et  $v$  sont calculés comme suit :

$$\begin{cases} m = m_2 - m_1 \\ v = \frac{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_4)}{\rho_{liq}} \end{cases} \quad (II.12)$$

Où :  $m_1, m_2, m_3, m_4$  seront déterminées ultérieurement :

#### b) Méthode de mesure :

Le but essentiel des procédés utilisant les pycnomètres consiste à mesurer le volume du liquide déplacé par certaine masse connue du matériau à étudier dans un

pycnomètre avec une contenance connue. En général, on utilise l'eau comme milieu liquide pour les matériaux céramiques.

- Prendre 15 a 20 g du matériau à étudier séché et on le fragmente dans un mortier puis dans un broyeur électrique.
- Faire passer les poudres à travers un tamis de 200  $\mu\text{m}$ .
- Nettoyer et sécher puis peser les pycnomètres secs avec leurs capillaires, utiliser deux pycnomètres pour les essais parallèles.
- Prendre 5 a 6g du matériau à étudier et les verser dans le pycnomètre.

Déterminer la masse du matériau avec précision en faisant la différence entre la masse du pycnomètre contenant le matériau et sa masse initiale.

- Remplir les pycnomètres à moitié avec de l'eau distillée et faire bouillir l'ensemble pendant 25 à 30 min afin d'éliminer l'air.
- Ajouter une quantité d'eau distillée supplémentaire et nécessaire après l'ébullition pour combler le pycnomètre.
- Après refroidissement à température ambiante, réduire le niveau d'eau du pycnomètre jusqu'au trait du repère avec une balance analytique 0.0001 de précision.
- Vider les pycnomètres, les laver soigneusement, les remplir d'eau distillée et les peser.

La densité absolue de l'échantillon est calculée d'après la formule suivante :

$$\rho_{ab} = \frac{m_m}{v_m} = \frac{(m_2 - m_1)\rho_{liq}}{(m_2 - m_1) - (m_3 - m_4)} \quad (\text{II.13})$$

Où :  $m_1$  : masse du pycnomètre vide avec son bouchon à capillaire.

$m_2$  : masse du pycnomètre + poudre de matière + bouchon.

$m_3$  : masse du pycnomètre et son bouchon + matière + eau.

$m_4$  : masse du pycnomètre+ eau.

### II.5.3- La porosité :

La céramique est une combinaison d'un corps solide cristallin et/ou amorphe et des vides (pores). Le volume des pores, leurs dimensions ainsi que le caractère de leur distribution ont une influence importante sur les propriétés de la céramique. La porosité dépend directement de la finesse des particules. Les différents types des pores sont :

- 1- Les pores fermés.
- 2- Les pores en conduits réunissant les pores séparés.
- 3- Les pores en cul de sac.
- 4- Les trous.
- 5- Les poches à cols étroits.
- 6- Les micropores.

Lorsqu'on exprime la porosité d'une matière, il importe de distinguer la porosité vraie et la porosité apparente. La première concerne le volume total d'eau absorbée par les pores lors de l'immersion de la pièce augmenté des pores clos isolés de la matière vitrifiée. La seconde se rapporte au volume ou au poids d'eau absorbée quand la pièce est immergée. L'une et l'autre s'expriment en pourcentage massique ou volumique. Le second mode d'expression a l'avantage de donner des indications sur le volume des pores.

La porosité des différentes matières peut être influencée par l'ensemble des facteurs suivants.

- 1- Forme des particules constitutives ;
- 2- Grosseur de ces particules ;
- 3- La granulation des particules ;
- 4- La porosité relative de ces particules ;
- 5- Nature des matières composant la pâte.

#### II.5.3.1- Porosité apparente ( $\rho_{app}$ ) :

Sa détermination consiste en une mesure des pores ouverts. Elle consiste à évaluer la quantité de liquide (généralement l'eau pour les céramiques) absorbé par un poids donné ou un volume donné de l'échantillon. Elle est calculée par le rapport du volume de tous les pores ouverts du corps (remplis par l'eau de l'ébullition) et du volume total y compris le volume de tous les pores.

**a) Mode opératoire :**

Pour une masse connue du corps, la détermination de la porosité apparente revient à mesurer son volume  $v$  compris le volume de tous les pores. Le mode le plus répandu est celui qui se base sur le pesage hydrostatique d'un échantillon saturé préalablement par le liquide imprégnant on utilise, l'eau pour les corps cuits.

- Peser, au minimum trois fois les échantillons étuvés jusqu'à la masse constante ( $m$ ) avec une précision de 0.01 g. pour la saturation des pores du corps, on utilise, en général, l'ébullition.
- Pour cela on place les échantillons dans un récipient rempli d'eau de telle façon que les échantillons soient complètement immergés.
- Faire bouillir ces échantillons durant une heure environ pour assurer une imbibition complète.
- Les refroidir dans l'eau jusqu'à température ambiante.
- Peser les échantillons saturés et immergés en état suspendu par un fil très fin ( $m_1$ ).
- Tirer l'échantillon de l'eau et l'essuyer légèrement avec un tissu humide.
- Peser à l'air ( $m_2$ ).

Le pourcentage de porosité peut être déduit :

$$\rho_{app} = \rho_{ouv} = \frac{v_{pores}}{v + v_p} 100 = \frac{(m_2 - m)}{(m_2 - m_1)} \rho_{eau} 100 \quad (\text{II.14})$$

---

## *CHAPITRE III*

### *Elaboration des échantillons*

---

## Chapitre III

### ELABORATION DES ECHANTILLONS

#### III.1. Matières premières utilisées :

##### III.1.1- L'Halloysite :

L'Halloysite est un minéral hydraté constitué par des feuillets séparés par une couche de molécules d'eau.  $(OH)_3Al_2(OH)Si_2O_5 \cdot 2H_2O$  soit  $2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O + 2H_2O$

La présence de la molécule d'eau entre les feuillets entraîne un écart réticulaire total de 10.1 Å et assure une dépendance des feuillets ce qui permet leur enroulement sous forme de tubes.

L'Halloysite est un constituant important d'un grand nombre des substances argileuses. Elle se présente sous forme de masse compacte blanche ou légèrement jaune pâle (Figure III.1), ayant un lustre gras, difficile à délayer dans l'eau et possède un indice de réfraction entre : 1.53 et 1.55. Son poids moléculaire PM est de 294.14 g/mol et sa masse volumique est 2.16 g/cm<sup>3</sup>.



*Figure III.1: L'Halloysite de djebel debagh*

L'Halloysite de djebel debagh a été découverte durant les années cinquante. Elle est de couleur blanche, à toucher onctueux, et contient une grande quantité d'impuretés, tel que l'aluminate donnant la couleur grise jaunâtre à l'Halloysite même à faible quantité.

L'Halloysite de djebel debagh, extraite par centrifugation, donne une partie argileuse pure extrêmement fine, capable de se vitrifier à 1200°C en des lamelles transparentes glacées et très dures.

Composition chimique : Les oxydes formant cette matière première et leurs pourcentages sont résumés dans le tableau III.1 :

**Tableau III.1:** Composition chimique de l'Halloysite

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	MnO
41.03	53.29	1.21	0.39	0.20	2.83	0.39	0.50	0.06	0.07	1.33

### III.1.2- Carbonate de calcium CaCO<sub>3</sub> :

Le carbonate de calcium est abondant à l'état naturel et constitue la matière première principale pour l'obtention des autres composés du calcium. Les formes macrocristallines du carbonate de calcium sont la calcite et l'aragonite.

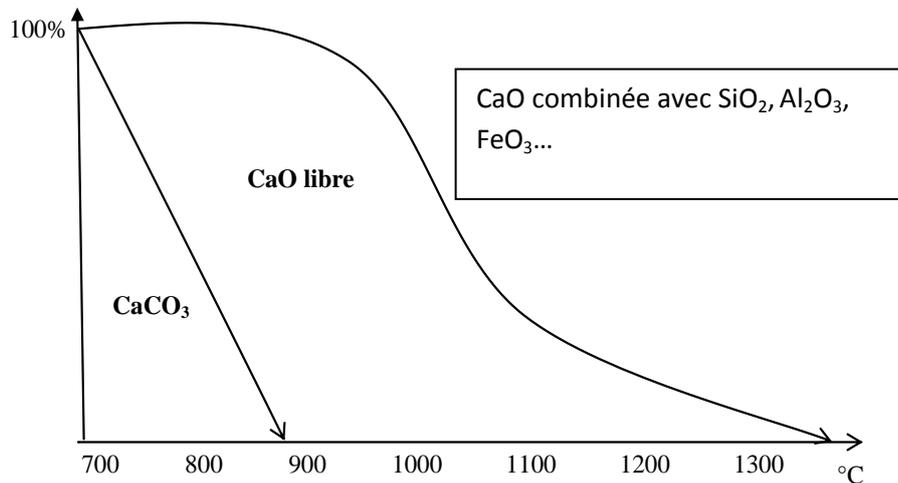
**La calcite** : se cristallise dans le système rhomboédrique. Les sommets de la maille étant occupés par les atomes de calcium, le centre par un atome de carbone tandis que les atomes d'oxygène sont suivant les axes binaires formant les sommets d'une triangle équilatérale centrée sur le carbone. La densité de la calcite est de 2.71.

**L'aragonite** : se cristallise dans le système orthorhombique. De densité 2.99, elle est métastable à la température ordinaire et chauffé à 400 °C. Les formes microcristallines ou amorphes sont connues dans la nature sous des noms différents selon leur aspect. On peut citer **le marbre blanc**, **la craie**, le blanc d'Espagne et le blanc de Meudon.

Le carbonate de calcium est insoluble dans l'eau, mais peut se solubilise dans l'eau chargée de dioxyde de carbone la dissolution thermique du carbonate de calcium se fait selon un équilibre monovariants :



Toutefois à l'aire libre la dissociation commence à plus basses températures, du fait du départ du gaz carbonique crée par les mouvements de convection dans le four. Si de plus le carbonate de calcium est en présence de la silice, l'alumine, l'oxyde de fer et des argiles et kaolins, la combinaison partielle de la chaux avec ces ses oxydes favorise la décomposition des températures comprises entre 700 °C et 900°C.



**Figure III.2:** La décomposition et la combinaison de  $\text{CaCO}_3$

La figure III.2 présente approximativement les proportions de chaux libre et de chaux combinée aux oxydes des argiles et des Kaolins en fonction de la température [6]. Le carbonate de calcium possède les caractéristiques suivantes :

Masse moléculaire = 100.99 g, pureté = 99.9 %

### III.1.3- Carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :

Est un produit chimique industriel de très grande importance, car il est à l'origine de la préparation des composés de sodium autres que le chlorure. Son rôle en céramique est également primordial, en particulier en émaillerie et dans la défloculation des argiles.

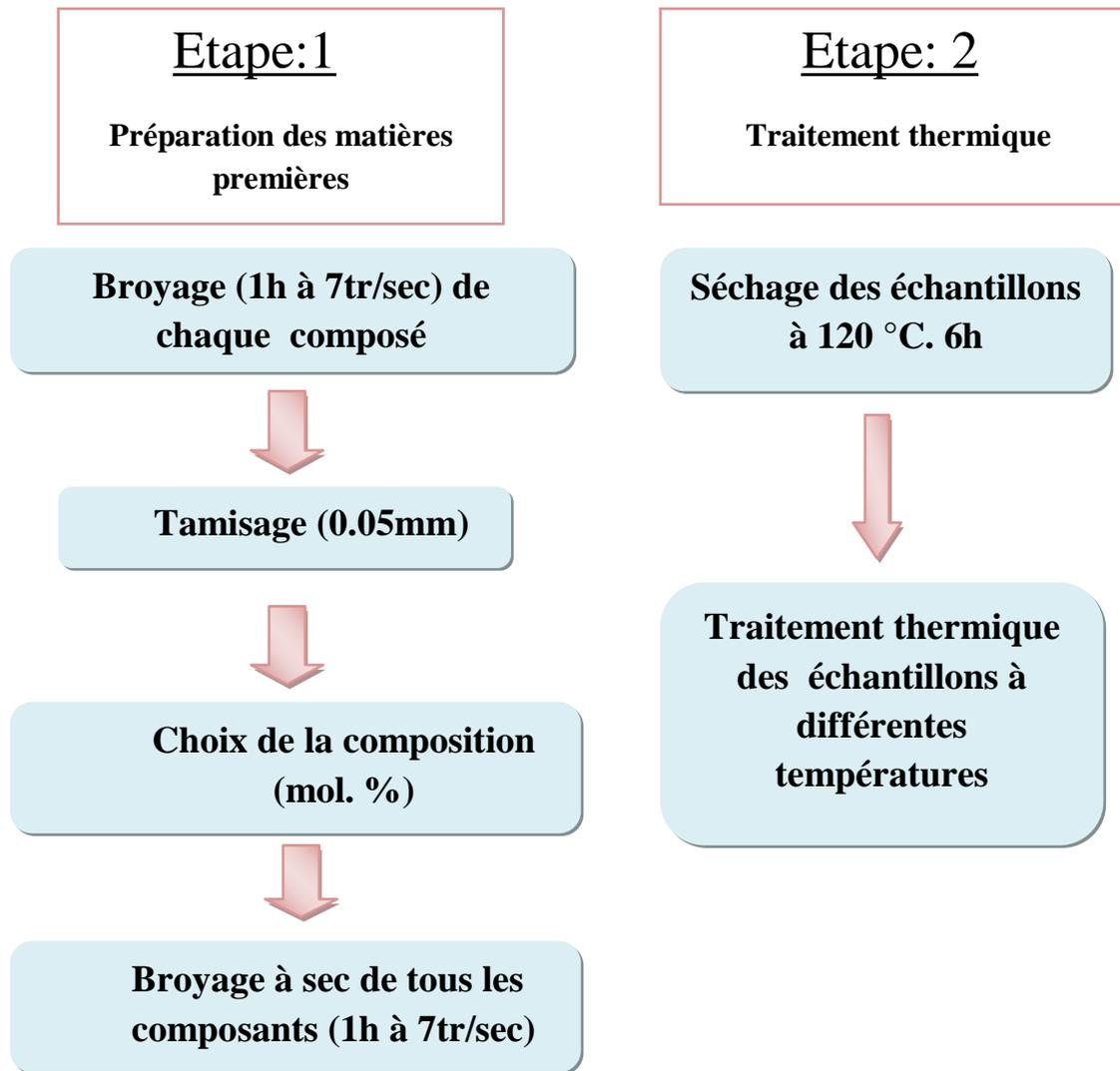
On trouve le carbonate de sodium à l'état naturel, soit pur et hydraté. Soit impur, associé à d'autres composés alcalins ou alcalinoterreux. Les industries céramiques et verriers ont recours à ce dernier produit qui a l'avantage d'être suffisamment pur et d'une manutention facile [6].

Le carbonate de sodium fond vers 850°C sans décomposition sensible. Sa masse moléculaire est de 105.99 g et sa pureté est de 99.9%.

## III.2. Préparation des échantillons :

La procédure de préparation des échantillons a été effectuée en deux étapes (Figure III.3):

- Préparation des matières premières
- Traitement thermique



*Figure III.3: Schéma des principales opérations suivies lors de la préparation des échantillons*

### III.2.1- Préparation des matières premières :

#### III.2.1.1- Réduction de la taille (broyage) :

Avant de procéder au mélange de différents constituants d'un échantillon, il est souvent nécessaire de réduire les matières premières en poudre de façon à obtenir un mélange homogène de poudre très fine.

Le but de cette opération n'est pas seulement d'obtenir des petites fragments à partir de gros morceaux, mais aussi celui d'obtenir un ensemble de fragments ayant une distribution granulométrique déterminée. Pour ce but on a appliqué un broyage à sec pendant 1 heure avec une vitesse de 7 tr/sec.

#### **III.2.1.2- Tamisage :**

Le tamisage c'est l'opération qui suit chaque broyage, elle est destinée à séparer les différentes fractions granulométriques. Il est exécuté au moyen de tamis (0.05 mm). Naturellement, le tamisage s'effectue facilement pour des matières sèches, car les matières humides entraînent le colmatage des mailles de la toile.

La granulométrie (pourcentage et taille des grains), déterminée par le tamisage, influe considérablement sur les propriétés des matériaux obtenus. La forme des grains, obtenus par le broyage, peut être très variable selon la nature de la matière broyée. On peut avoir des grains de forme arrondie (sphères, ellipsoïdes), grains à arrêtes, lamellaires, etc.

La forme des grains, leurs dimensions et la répartition granulométrique dans la masse influent considérablement sur la structure et les propriétés des produits céramiques. La forme lamellaire des grains rend leur orientation facile sous l'effet mécanique du façonnage, particulièrement en pâte plastique avec formation d'une structure anisotrope, ce qui provoque de différences de retrait, de résistance mécanique, chimique et électrique.

#### **III.2.1.3- Dosage :**

Le dosage est une opération très importante dans la procédure de préparation des échantillons, à la quelle dépendront les caractéristiques et les propriétés des produits. Il peut être effectué, soit en mole soit en masse. Les compositions utilisées pour la préparation des échantillons sont résumées dans le tableau III.2.

#### **III.2.1.4- Broyage :**

Afin d'obtenir un mélange homogène de particules très fines et améliorer la réaction solide – solide entre les trois éléments on procède un deuxième broyage à sec pendant 1 heure avec une vitesse de 7 tr/sec.

**Tableau III.2:** Composition chimique des échantillons

Echantillon	Matière	Mol	g	Mol. %
E1	Halloysite	0.2	58.82	100
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.0	0.0	0
	CaCO <sub>3</sub>	0.0	0.0	0
E2	Halloysite	0.16	47.06	80
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.02	2.12	10
	CaCO <sub>3</sub>	0.02	2	10
E3	Halloysite	0.12	35.29	60
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.04	4.24	20
	CaCO <sub>3</sub>	0.04	4	20
E4	Halloysite	0.08	23.53	40
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.06	6.36	30
	CaCO <sub>3</sub>	0.06	6	30
E5	Halloysite	0.04	11.76	20
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	0.08	8.48	40
	CaCO <sub>3</sub>	0.08	8	40

### III.2.2- Traitement thermique :

#### III.2.2.1- Le séchage :

Avant de procéder au traitement thermique des produits céramique, il est nécessaire d'évacuer l'eau qui a servi à la mise en forme à fin d'éviter les déformations au cours des traitements thermiques. L'eau contenue dans les matières premières peut-être de trois types :

1. **L'eau interstitielle ou libre** : elle remplit les espaces libres ente les particules et dans les pores.
2. **L'eau zéolithique** : Celle qui reste autour de chaque particule par l'effet de force de liaison.
3. **L'eau de constitution** : Elle appartient au le réseau cristallin de la substance.

Le séchage s'effectue en deux phases :

- a. La première phase pendant laquelle le départ d'eau est accompagné par la perte en poids et du retrait correspond au rapprochement des particules.
- b. La seconde phase pendant laquelle l'évacuation d'eau est accompagnée seulement par une perte en poids, pas de retrait avec création de vides.

Lors de séchage, l'eau doit passer par les capillaires existant à l'intérieur de l'échantillon vers la surface où il pourra s'évaporer librement. Les deux facteurs qui agissent sur l'évaporation de l'eau sont :

- La vitesse de diffusion de l'eau de l'intérieur à l'extérieur
- La vitesse d'évaporation de cette eau de la surface.

Le séchage des matériaux inorganiques est plus efficace lorsque la vitesse d'évaporation ne dépasse pas la vitesse de diffusion de l'eau de l'intérieur à la surface de l'échantillon. L'eau peut alors se diffuser et s'évaporer à une vitesse telle qu'elle n'en domage pas le produit à sécher. L'eau donc se déplacera à travers les canaux capillaires formés par les espaces laissés par les particules minérales qui constituent la matrice [1,3].

Le séchage que on appliqué sur nos échantillons est effectué dans une étuve électrique à température de 120°C pendant 6 heures

### **III.2.2.2- Traitement thermique :**

Les traitements thermiques modifient les propriétés physiques et chimiques des mélanges préparés. Pendant ce processus, se développe une mobilité atomique suffisante et même un fluide visqueux qui, après refroidissement, conduit à la consolidation et à une réduction de la porosité. La variation dimensionnelle correspond à une variation de la porosité qui, pour un même produit, dépend du type de fabrication et de la température appliquée.

Le traitement thermique des échantillons étudiés est effectué dans un four électrique à plusieurs températures (200, 400, 600, 800, 1000, 1200°C) pendant 6 heures pour chaque température.

---

# *CHAPITRE IV*

## *Résultats et discussions*

---

## Chapitre IV

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

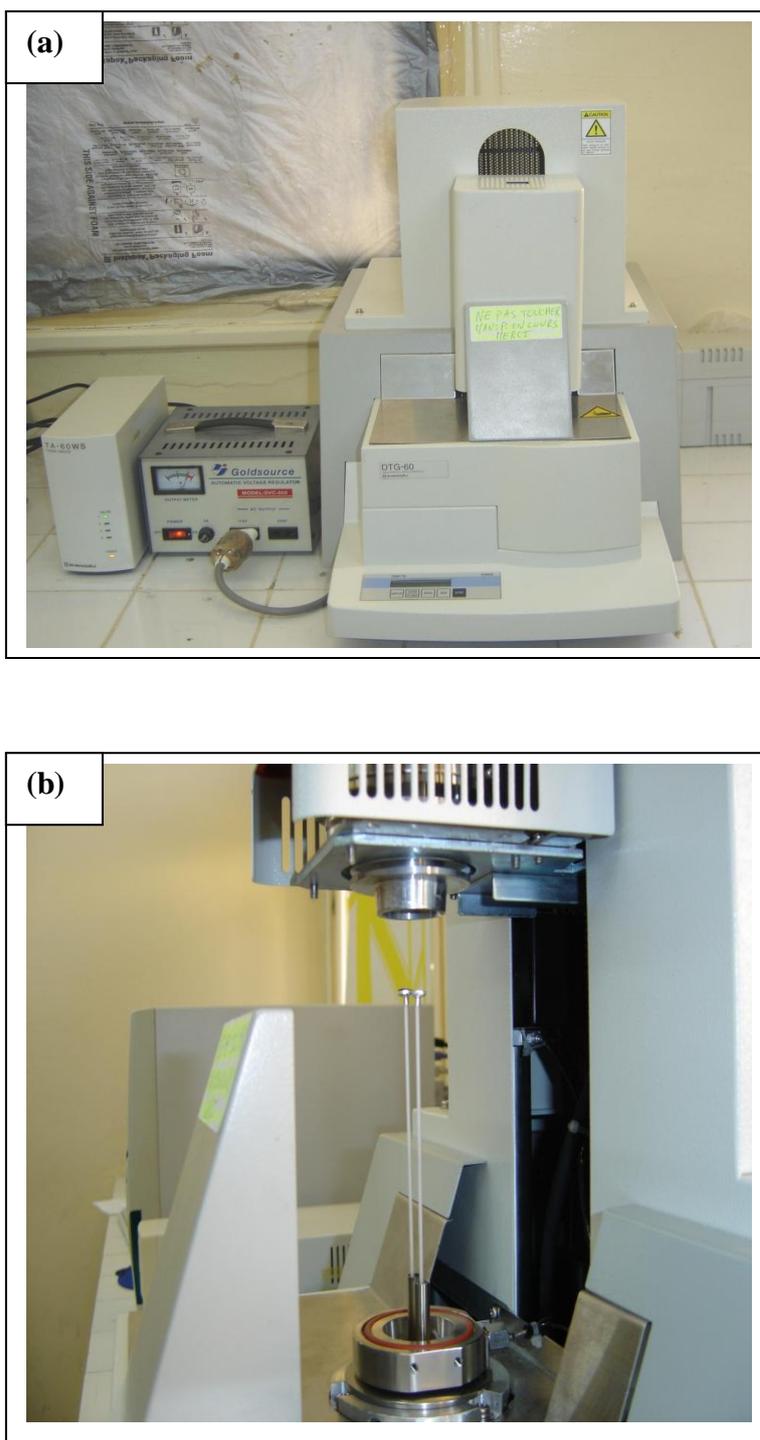
#### IV.1. Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation et à la discussion de nos résultats. Nous les ferons d'abord en partant de détail de la caractérisation microstructurale et par la suite nous allons présenter les propriétés physiques des échantillons étudiés.

#### IV.2. Résultats de l'Analyse Thermique Différentielle (ATD) et Thermogravimétrie (ATG) :

Les différents échantillons ont été caractérisés par l'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées sous balayage d'air.

Les différents phénomènes thermiques et la variation de masse sont simultanément mesurés au moyen d'un appareil de type Shimadzu DTG 60 (Figure IV.1, a). Les échantillons de masse de 7 à 12 mg sont placés dans des petits creusets en Alumine. Les expérimentations ont été réalisées de 25 à 500 °C avec une vitesse de chauffage de 10 °C/min (Figure IV.1, b).



*Figure IV.1 : (a) Appareil d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie simultanée de type Shimadzu DTA60.*

*(b) Compartiment interne du TGA60 (four et portes échantillons).*

### IV.2.1- Interprétation des thermogrammes (ATD) (ATG) :

Les thermogrammes ATD des différents échantillons, montrés aux figures (Figure IV.2, .3, .4, .5, .6), permettent de mettre en évidence :

- Un premier pic endothermique à basse température (37 - 49.70°C) de faible intensité, présent dans tous les thermogrammes, indique le départ d'eau d'humidité présent dans nos échantillons avec une légère perte en poids schématisée dans les courbes ATG.

- Un second pic endothermique à une température proche de 90°C. Cette énergie correspond au départ de l'eau adsorbée par les échantillons à base d'Halloysite contenant des molécules d'eau intercalées entre les feuillets. L'augmentation de l'intensité du pic endothermique, de l'échantillon E1 à l'échantillon E5 où il devient fortement intense. Ceci peut être expliqué par la présence des additifs (Carbonate de Calcium et le carbonate de Sodium) dont le pH élevé (8 à 9) ce qui améliore la déshydratation de l'Halloysite où la kaolinite hydratée devienne non hydratée suivant cette réaction [4, 5].



La perte en poids, correspondante au départ de l'eau d'adsorption a été calculée selon les courbes ATG présentées aux figures IV.2, .3, .4, .5, .6 est montrée à la figure IV.7. Les valeurs trouvées présentent une augmentation de 1.6 à 10.67 % avec l'augmentation du pourcentage des additifs.

- Un troisième pic endothermique apparaît dans l'intervalle de température 491-499°C, attribué à la perte des groupements OH<sup>-</sup> présents dans la structure des feuillets cristallins [40]. La déshydroxylation de l'Halloysite conduit à la transformation de kaolinite à la métakaolinite (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>) selon la réaction suivante:



Les pertes en poids plus faibles varient de 2.9 à 6.25% se manifestent avec une température plus basse et de faible intensité, ceci est certainement dû à la présence d'un taux élevé du carbonate de sodium et du carbonate de calcium. D'ailleurs le pic endothermique correspond à une perte d'OH<sup>-</sup> de la kaolinite [28, 40, 41].

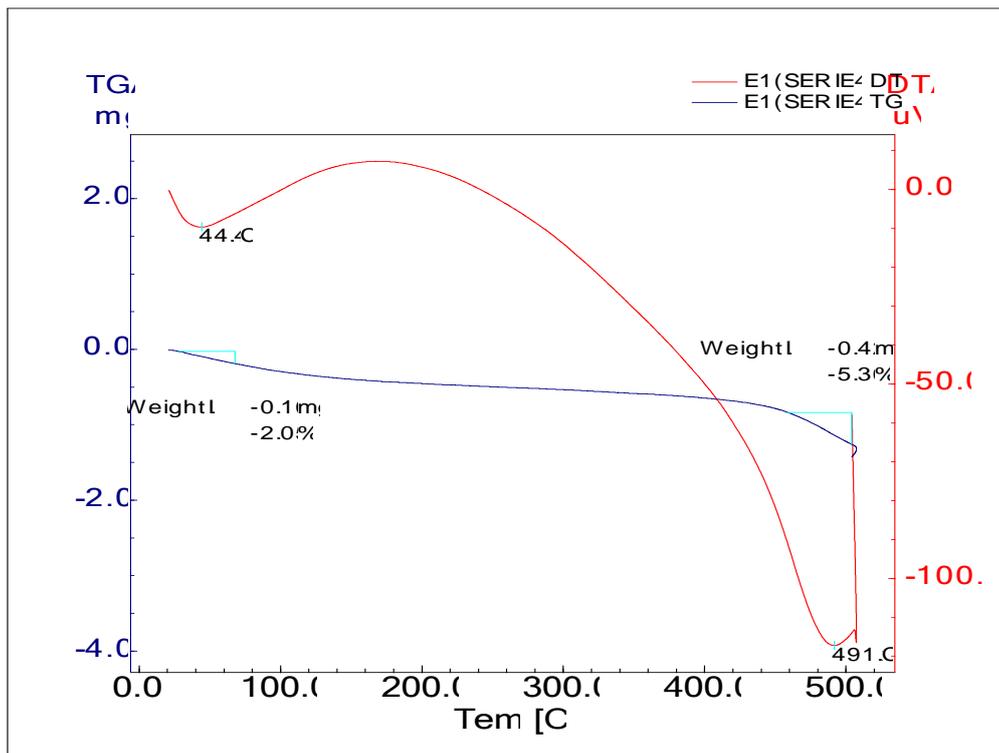


Figure IV.2: Les thermogrammes de l'échantillon E1

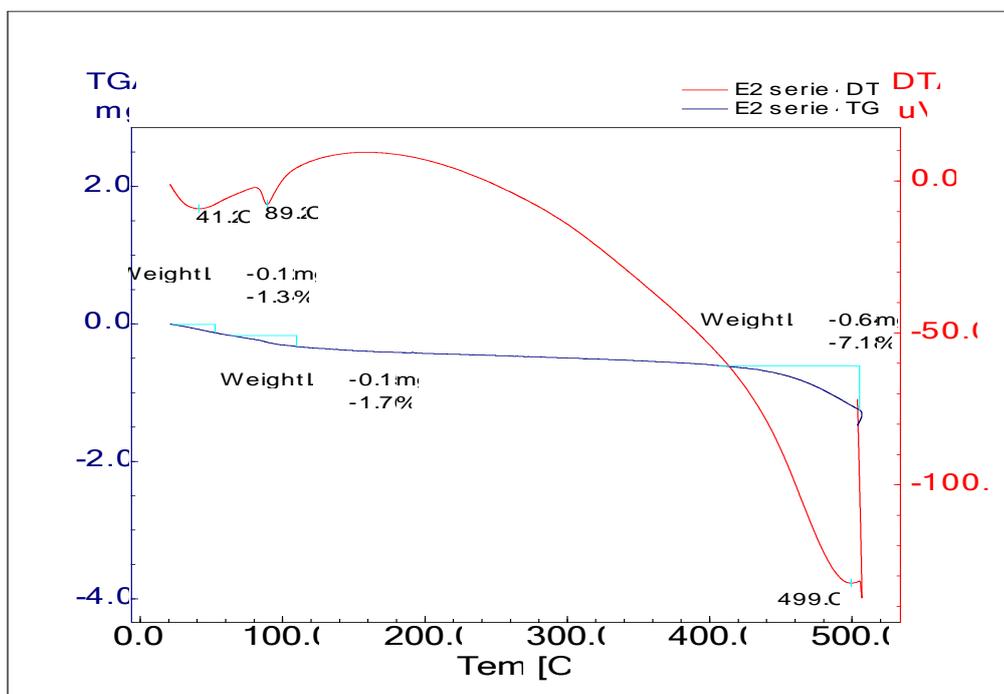


Figure IV.3: Les thermogrammes de l'échantillon E2

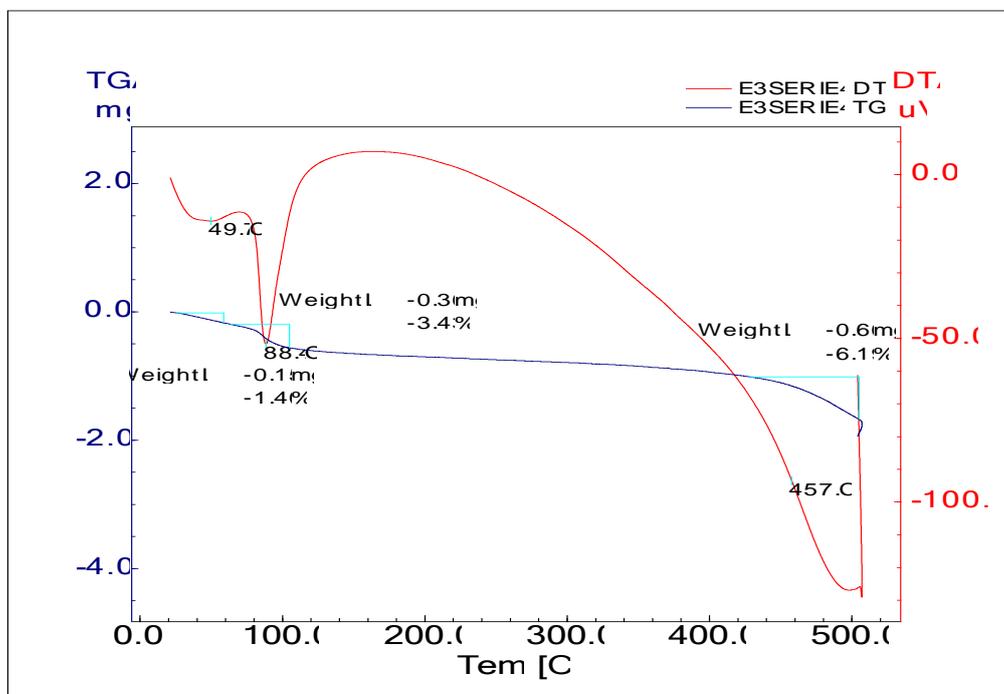


Figure IV.4: Les thermogrammes de l'échantillon E3

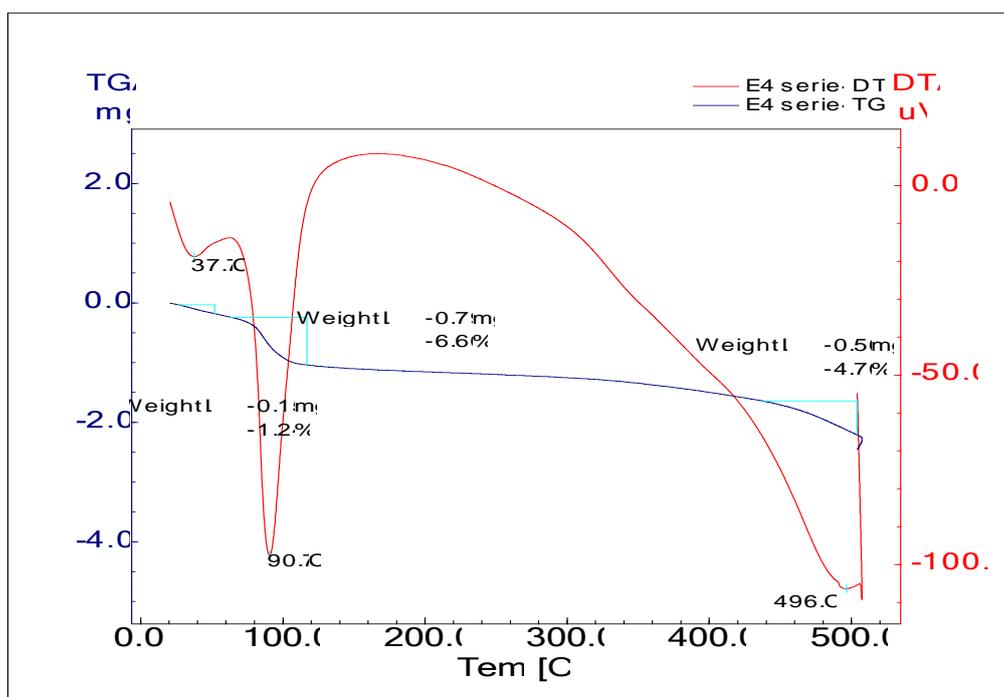


Figure IV.5: Les thermogrammes de l'échantillon E4

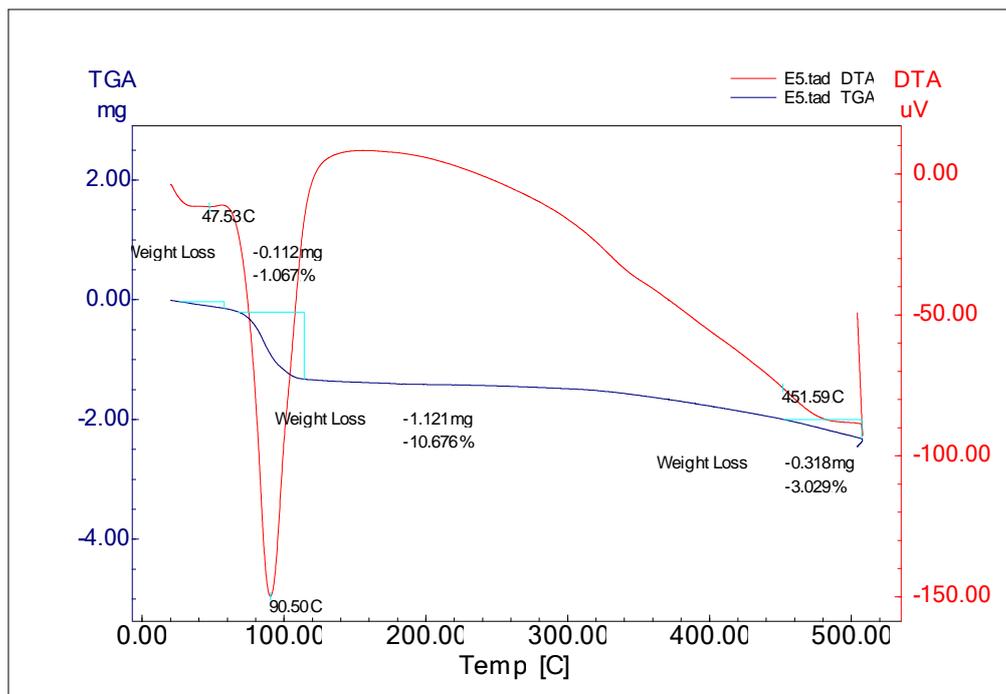


Figure IV.6: Les thermogrammes de l'échantillon E5

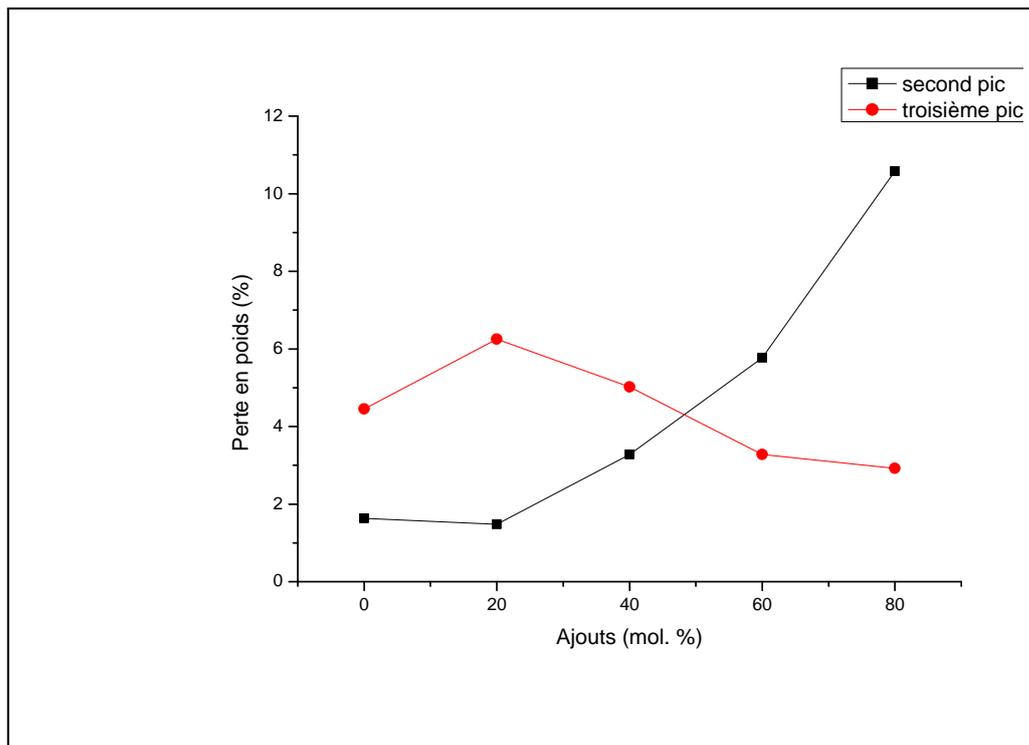


Figure IV.7: La variation de la perte en poids en fonction des additifs ajoutés

### IV.3. Résultats de la spectroscopie infrarouge FTIR :

Les spectres d'absorption infrarouge ont été obtenus sur un spectrophotomètre FTIR, Perkin Elmer (Figure IV.8 a) au Laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux à l'Université de Guelma.

#### IV.3.1- Mode d'obtention des spectres FTIR :

- Les échantillons sont longuement séchés à 60°C, ensuite finement broyés dans un mortier à pilon.

- La poudre obtenue pour chaque échantillon est séchée à 60 °C pendant 24 h, afin d'éliminer l'eau d'humidité.

- On mélange une petite quantité (1 à 2 mg) de cette poudre avec 300 mg du bromure de potassium (KBr). On pulvérise finement le mélange obtenu par un mortier en agate.

- Etalonner l'appareil à l'aide d'une pastille de KBr. Cette pastille est réalisée à partir de poudre de KBr (séchée).

- Une fois l'appareil étalonné, on prépare une pastille à partir du mélange (échantillon + KBr) à l'aide d'une presse hydraulique.

- La pastille transparente ainsi obtenue est placée dans le porte échantillon du spectrophotomètre (Figure IV.8b).

- Le spectre est représenté sur un graphe qui reporte la transmission ou l'absorption en fonction du nombre d'onde.



**Figure IV.8:** (a) Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de fourier.

(b) Compartiment à échantillon du Spectrum one.

### IV.3.2- Interprétation des spectres FT-IR :

Les spectres FT-IR obtenus pour nos échantillons traités à différentes températures (200, 400, 600, 800, 1000, 1200°C) sont présentés aux figures IV.9, .10, .11, .12, .13, .14 respectivement. L'analyse des résultats montre que les échantillons présentent dans le domaine d'absorption situé entre 450 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  plusieurs bandes d'absorption correspondant aux vibrations des groupements fonctionnels existant dans nos échantillons.

- *Les bandes 455  $\text{cm}^{-1}$  et 471  $\text{cm}^{-1}$  :*

Huang et al. ont assigné les bandes d'absorption infrarouge limitées par 430  $\text{cm}^{-1}$  et 470  $\text{cm}^{-1}$  aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si et Si-O-Al, pour un verre aluminosilicate alcalin [42]. Selon ces explications nous attribuons les bandes 471, et 455  $\text{cm}^{-1}$  du présent travail aux vibrations de l'oxygène pontant, le décalage de ces bandes vers les basses fréquences et la diminution de leurs intensités avec l'augmentation de la température du traitement thermique peuvent être expliqués par la diminution du nombre des liaisons Si-O-Si (Al).

- *Les bandes 540 et 555  $\text{cm}^{-1}$  :*

Ces bandes sont assignées aux modes de vibration du tétraèdre  $[\text{SiO}_4]$  avec des polyèdres d'alumine (ou l'alumine est en coordinence 6). Les bandes attribuées à l'alumine liée aux tétraèdres de silicium disparaissent complètement dans les spectres des échantillons traités à 600, 800 et 1000°C ce phénomène dû à la déformation de la structure kaolinitique et la formation du métakaolin mal cristallisé (déshydroxylation). La diminution de son intensité (échantillon traité à 1200°C) probablement à la diminution du nombre des octaèdres d'alumine liés aux tétraèdres de silicium due à la formation de la Mullite à 1200°C.

- *Les bandes de 743  $\text{cm}^{-1}$  à 832  $\text{cm}^{-1}$  :*

Ce domaine de vibration a été attribué aux mouvements symétriques de deux siliciums par leur oxygène pontant, des vibrations d'allongement de Al-O dans le tétraèdre  $[\text{AlO}_4]$  ont été observées dans cette région [42]. Les bandes entre 743  $\text{cm}^{-1}$  et 832  $\text{cm}^{-1}$  dans nos spectres sont attribuées aux mouvements de symétrie de deux siliciums par leurs oxygènes pontant et aux vibrations d'allongement de Al-O dans le

tétraèdre  $[\text{AlO}_4]$ . Le décalage des bandes  $743 \text{ cm}^{-1}$  et  $792 \text{ cm}^{-1}$  pour les spectres (200 et  $400^\circ\text{C}$ ) vers les bandes  $811 \text{ cm}^{-1}$ ,  $815 \text{ cm}^{-1}$  et  $832 \text{ cm}^{-1}$  pour les spectres 600, 800, 1000 et  $1200^\circ\text{C}$  c-à-d vers les plus hautes nombres d'ondes suivi d'une largeur de pic est proportionnel avec l'augmentation des liaisons Si-O-Si et des transformation des octaèdres d'alumine en tétraèdres d'alumine.

- **Les bandes de  $1013$  à  $1099 \text{ cm}^{-1}$ :**

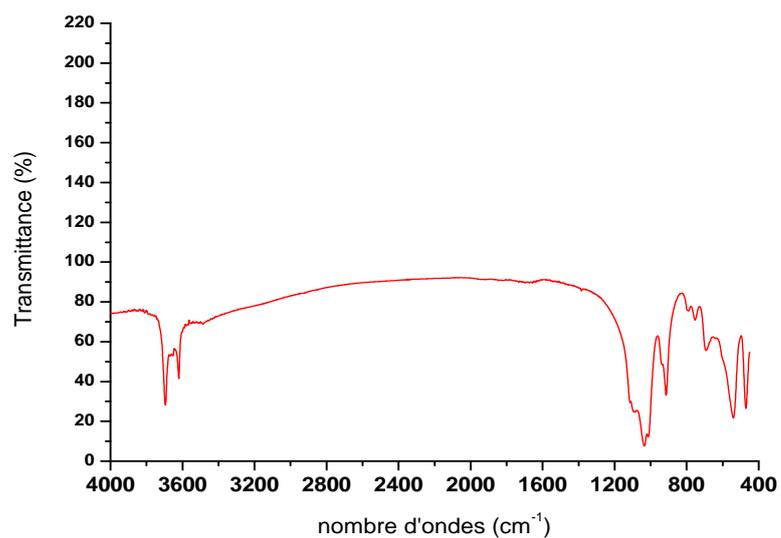
Kashif et al. ont attribué ces bandes aux vibrations d'allongement de Si-O dans le tétraèdre ( $\text{SiO}_4$ ) [43]. Huang et al. a assigné ces bandes aux vibrations d'allongement de la liaison Si-O du tétraèdre  $[\text{SiO}_4]$  avec un sommet partagé avec un polyèdre aluminium - oxygène [42]. Ainsi nous attribuons ces bandes de nos spectres aux vibrations du groupe  $[\text{SiO}_4]$  avec un sommet partagé avec un polyèdre d'alumine.

- **Les bandes  $1640$ ,  $1647 \text{ cm}^{-1}$ :**

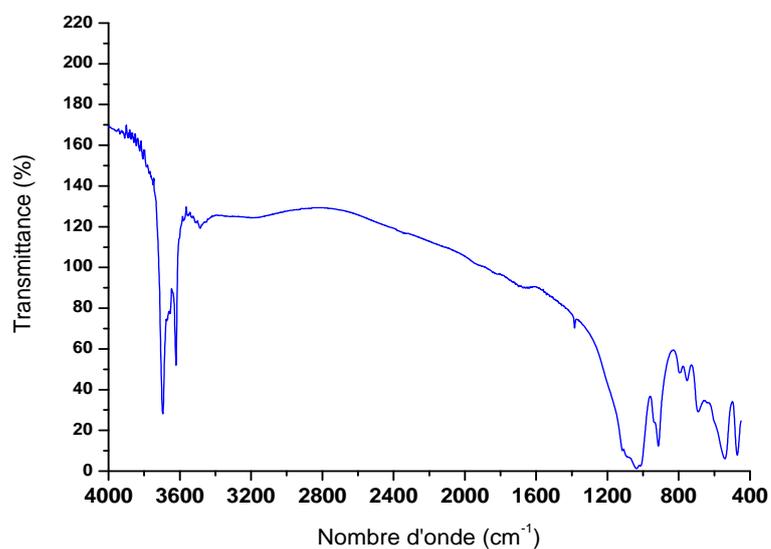
Elles correspondent à l'absorption de molécule d'eau à l'état liquide.

- **Les bandes  $3695$ ,  $3669$ ,  $3655$ ,  $3620$  et  $3484 \text{ cm}^{-1}$**

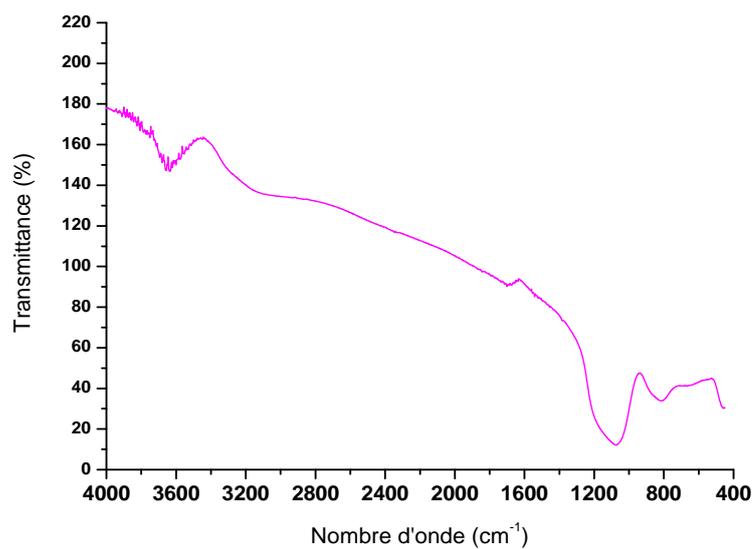
Elles sont observées sur les spectres IR de la kaolinite et elles ont été attribuées aux hydroxyles selon leur disparition au cours de la déshydratation à la suite du traitement thermique à différentes températures [4, 44]. Le suivi de la variation de ces bandes permet d'étudier la cinétique de la déshydratation après une chauffe prolongée à température constante. Ce sont d'abord les  $\text{OH}^-$  du feuillet octaédrique extérieur moins solidement liés qui deviennent instables réagissant entre eux avec dégagement des trois quarts de l'eau de constitution. Leur élimination correspond à la disparition des bandes de fréquence les plus élevées, la bande  $3695 \text{ cm}^{-1}$  étant celle des  $\text{OH}^-$  les moins liés. Ces bandes disparaissent pratiquement avec une même vitesse à basse température. La bande  $3620 \text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de l'absorption des groupements  $\text{OH}^-$  se trouvant entre les feuillets tétraédriques  $\text{Si}_2\text{O}_5$  et les feuilles octaédriques  $\text{Al}(\text{OH})_6$  qui sont mieux protégés et ne disparaissent qu'à des températures élevées vers  $600^\circ\text{C}$  [15, 41, 45, 46]. La bande  $3484 \text{ cm}^{-1}$  correspondant en partie à la vibration de valence  $\text{OH}^-$  située dans les défauts de la structure cristalline, mais certaines de ces  $\text{OH}^-$  subissent une forte interaction puisqu'il faut chauffer à des hautes températures pour les faire disparaître complètement [4].



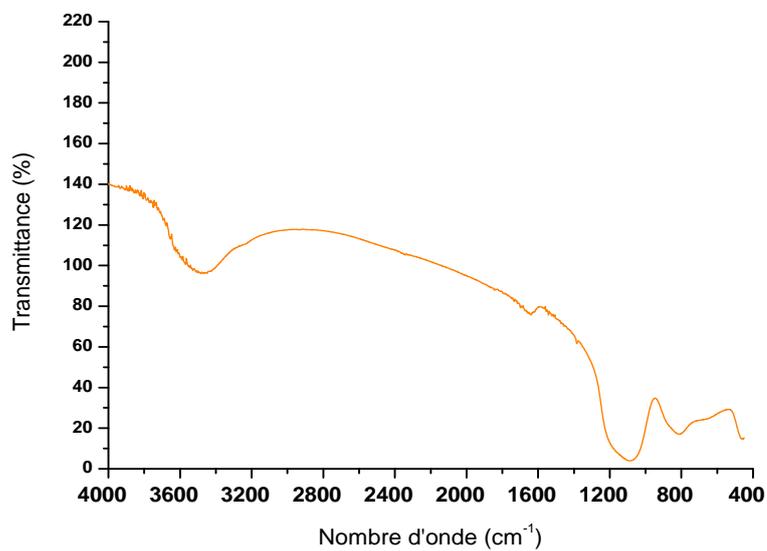
*Figure IV.9: Spectre FT-IR de l'échantillon E1 à 200°C*



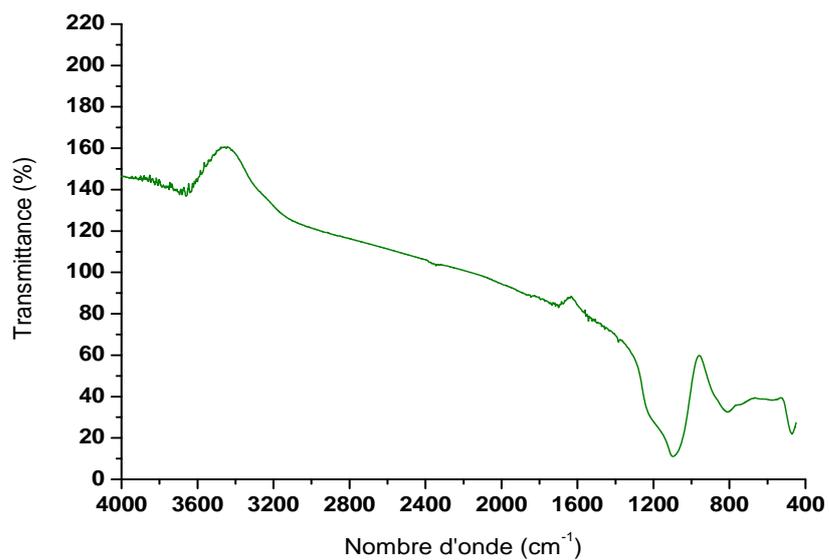
*Figure IV.10: Spectre FT-IR de l'échantillon E1 à 400°C*



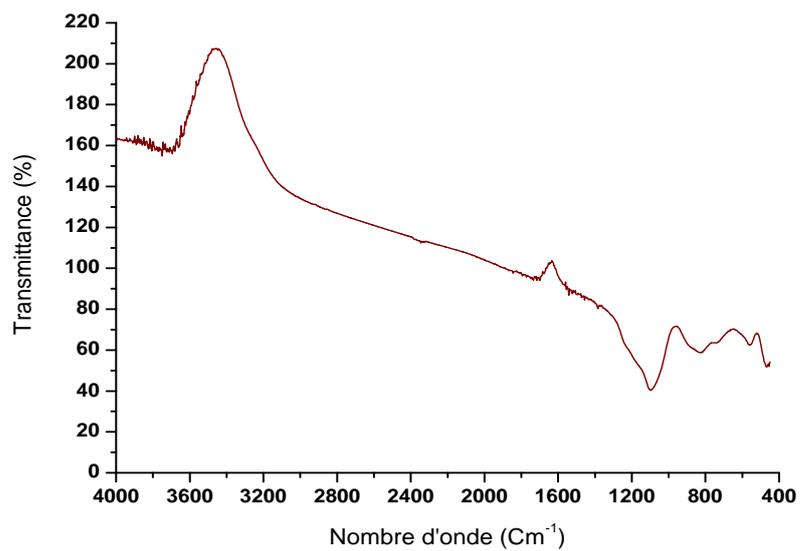
**Figure IV.11:** Spectre FT-IR de l'échantillon E1 à 600°C



**Figure IV.12:** Spectre FT-IR de l'échantillon E1 à 800°C



*Figure IV.13: Spectre FT-IR de l'échantillon E1 à 1000°C*



*Figure IV.14: Spectre FT-IR de l'échantillon E1 à 1200°C*

## IV.4. Résultats d'analyse par diffraction des rayons X :

L'analyse par diffraction des rayons X de nos échantillons a été réalisée au Laboratoire de physique Université de Jijel. Les échantillons sont réduits en poudre fine afin d'éviter les effets de texture. Le diffractomètre utilisé est de type PHILIPS avec anticathode en cuivre et de longueur d'onde caractéristique égale à 1.5405 Å (raie  $K\alpha$  du cuivre). Le signal enregistré est proportionnel aux impulsions électriques obtenues après le passage du photon X par une chaîne de comptage. Les conditions expérimentales selon lesquelles nos expériences ont été effectuées sont les suivantes :

- 1- Un rayonnement monochromatique (raie  $K\alpha$  du cuivre), obtenu pour une tension de 35 kV et un courant d'intensité 10 mA.
- 2- Un domaine angulaire exploré entre 15 et 85° en  $2\theta$ .
- 3- Une vitesse de rotation du détecteur égale à 2°/min.

### IV.4.1- Spectres DRX obtenus :

Les spectres de diffraction des rayons X obtenus pour les échantillons traités à 1200°C sont montrés aux figures VI.15, .16, .17, .18, .19.

### IV.4.2- Interprétation des spectres et identification des phases :

Pour tous les échantillons élaborés, l'analyse aux rayons X a conduit à des spectres témoignant d'un important volume de la phase cristalline vis-à-vis de celui de la phase amorphe. La discussion des spectres sera portée sur les cinq échantillons (différent pourcentage de  $Na_2CO_3$  et  $CaCO_3$  avec l'Halloysite) traité à 1200°C.

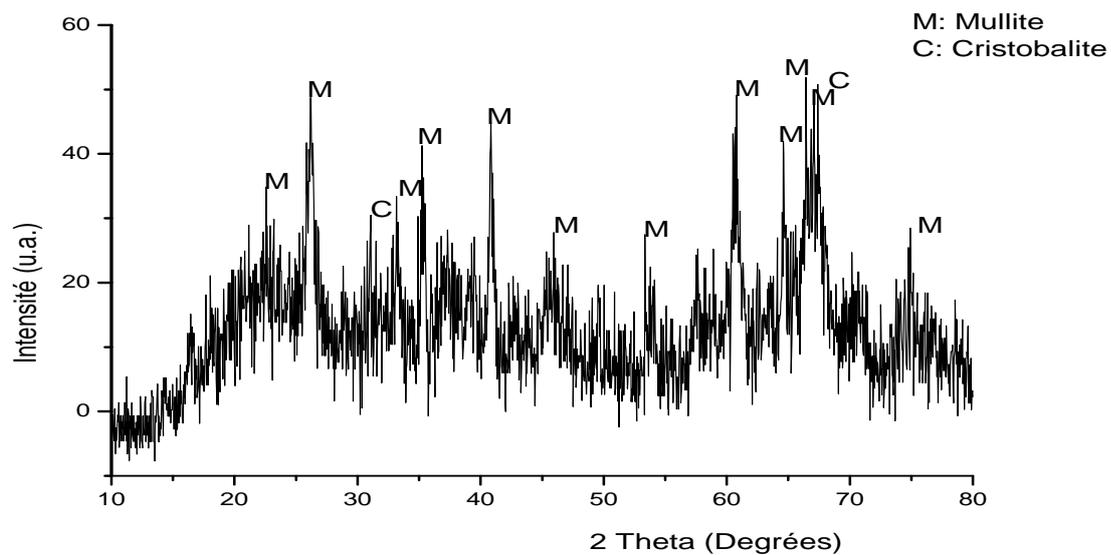


Figure IV.15: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E1

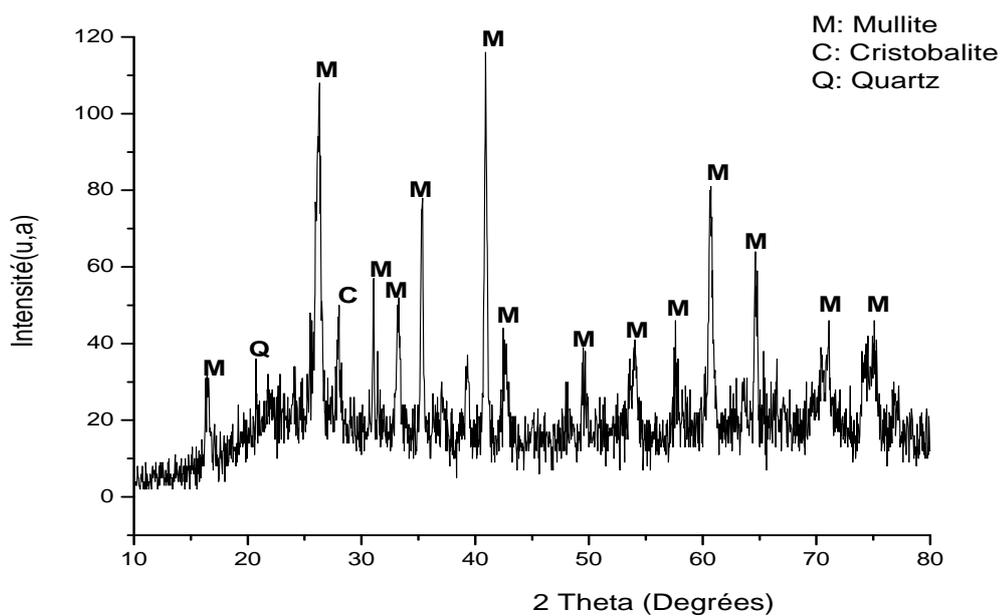


Figure IV.16: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E2

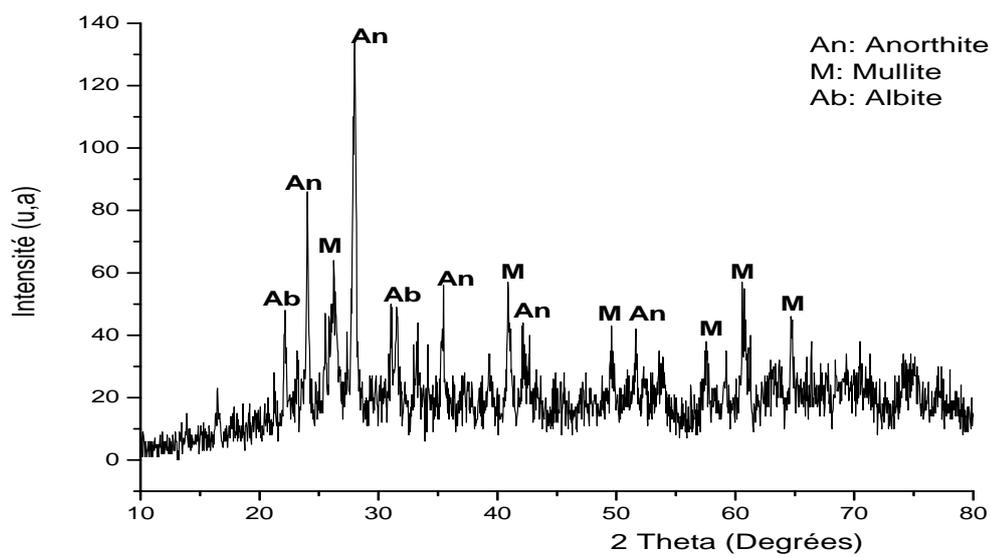


Figure IV.17: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E3

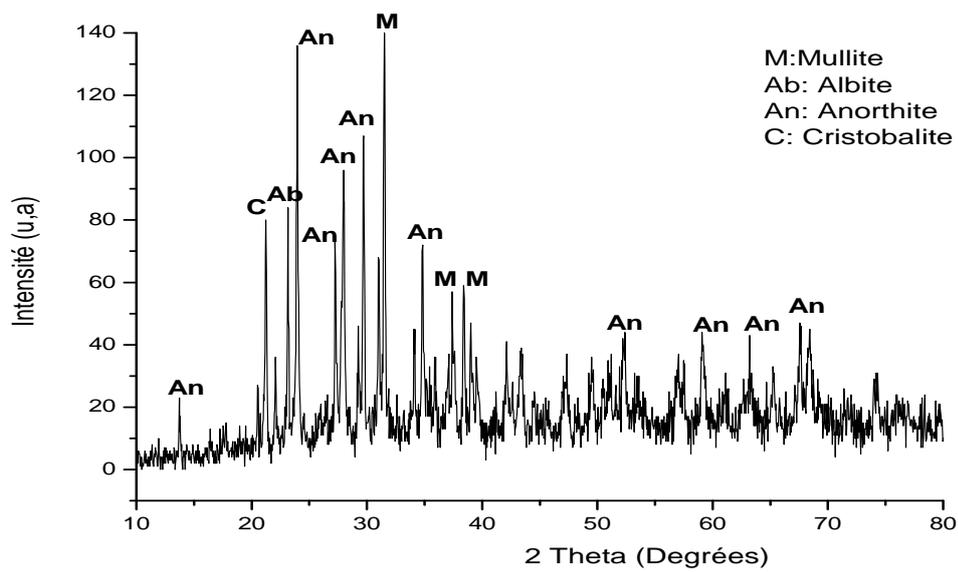
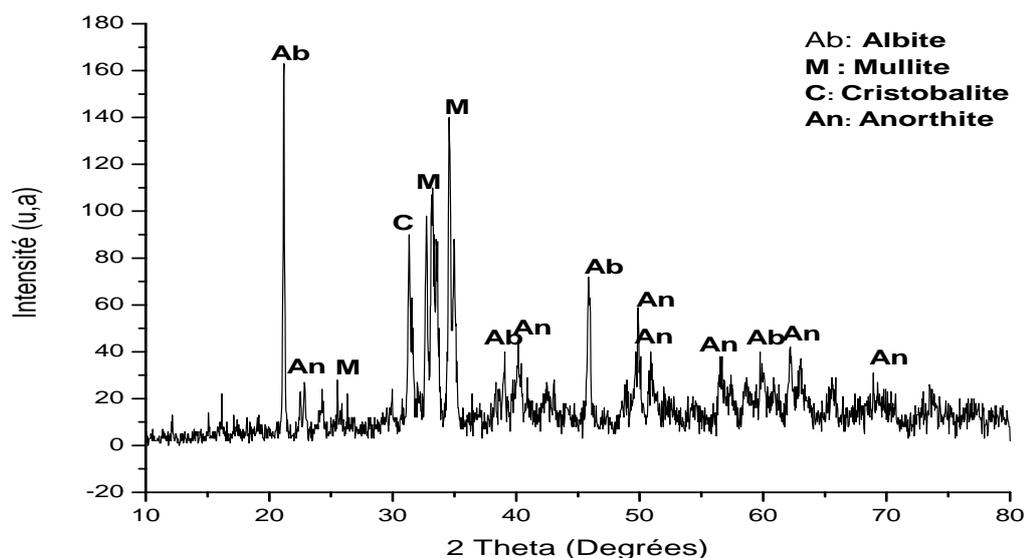


Figure IV.18: Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E4



**Figure IV.19:** Spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E5

Pour identifier les différentes phases qui constituent nos échantillons, nous devons comparer les raies de diffraction figurant sur nos spectres avec celles des fichiers A.S.T.M des substances pouvant exister dans nos échantillons. Le principe consiste à relever, dans un premier temps, la position (angle) de Bragg de chaque raie, ensuite par application de la loi de Bragg ( $2d \sin \theta = n\lambda$ ), on calcule la distance interréticulaire  $d_m$ , ce qui permet, après l'utilisation du fichier A.S.T.M, d'indexer les plans (h k l) correspondant à la raie de diffraction.

Les fichiers A.S.T.M (American Society for Testing Materials) contiennent toutes les informations concernant la structure d'une substance: le réseau cristallin (paramètres de périodicité et angulaires), les indices de Miller et la distance interréticulaire d'une famille de plans. A nos jours, on compte par milliers les substances minérales et organiques classées dans les fichiers A.S.T.M. Pour attribuer un ensemble de pics de diffraction à une substance quelconque, il suffit de prélever, sur le spectre de diffraction, les positions des trois pics les plus intenses et de calculer les distances correspondantes en appliquant la loi de Bragg. Ensuite, on vérifie sur les fichiers

A.S.T.M si les trois distances calculées existent et en déduit par la suite la nature de la substance.

Les dépouillements des spectres des différents échantillons nous a conduit à dresser des tableaux dans lesquels figurent les positions des pics, les distances interréticulaires et les intensités relatives. Les résultats de cette analyse sont regroupés aux tableaux IV.1, .2, .3, .4, .5.

Les spectres de diffraction des rayons X identifient une formation des nouveaux silicates avec la Mullite. Ce qui indique que les transformations sont réalisées pas seulement dans le système binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$  mais aussi une formation d'une phase dans les systèmes ternaire  $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

L'analyse du spectre de échantillon E1 a permis d'identifier cinq raies (les plus intenses) provenant de la Mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), le pic le plus intense est ce lui de la cristobalite. Le pourcentage de la Mullite et plus important que celui de la Cristobalite.

De même pour l'échantillon E2, la phase dominante est toujours la Mullite mais elle apparaît avec des raies moins intenses. Des raies provenant des autres phases telles que le Quartz ( $\text{SiO}_2$ ) et la Cristobalite ( $\text{SiO}_2$ ) ont été observées.

Pour l'échantillon E3, les raies les plus intenses qui apparaissent sur le spectre DRX appartiennent à l'Anorthite (pic  $n^\circ = 02, 03, 04, 06$ ), avec la présence des raies moins intenses correspondantes au réseau de l'Albite ( $6\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{Na}_2\text{O}$ ).

Le spectre de diffraction des rayons X de l'échantillon E4 présente 3 raies correspondant à la Mullite et les plus intenses correspondent à la phase cristalline Anorthite ( $2\text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3\text{CaO}$ ) (01, 03, 05, 07, 09, 12).

Pour le spectre d'échantillon E5, on note deux pics de la Mullite, des pics appartenant à l'Albite et des pics correspondant à l'Anorthite.

**Tableau IV.1:** Analyse du spectre de diffraction des R.X de l'échantillon E1

<b>Pic</b>	<b>2 <math>\theta</math> (°)</b>	<b>dm</b>	<b>ds</b>	<b>I/I<sub>0</sub></b>	<b>intensité</b>	<b>h k l</b>	<b>substance</b>
01	26.12	3.40	3.39	97.11	100	2 1 0	Mullite
02	31.14	2.86	2.85	60.57	80	1 1 2	Cristobalite
03	33.14	2.70	2.6940	67.37	40	2 2 0	Mullite
04	35.28	2.54	2.5420	81.39	50	1 1 1	Mullite
05	40.68	2.21	2.2060	89.39	60	1 2 1	Mullite
06	53.34	1.71	1.712	56.80	6	2 4 0	Mullite
07	60.76	1.52	1.5242	99.07	35	3 3 1	Mullite
08	64.77	1.43	1.4240	82.69	4	2 5 0	Mullite
09	66.40	1.40	1.40	99.80	8	5 2 0	Mullite
10	67.41	1.38	1.37	100	1	3 2 0	Cristobalite
11	74.81	1.26	1.26	54.80	12	5 2 1	Mullite

**Tableau IV.2:** Analyse du spectre de diffraction des R.X de l'échantillon E2

pic	2 $\theta$ (°)	dm	ds	I/I <sub>0</sub>	intensité	h k l	substance
01	16.34	5.42	5.39	27.32	50	1 1 0	Mullite
02	20.75	4.27	4.26	31.56	80		Quartz
03	26.32	3.38	3.39	92.92	100	2 1 0	Mullite
04	27.97	3.18	3.138	43.72	12	1 1 1	Cristobalite
05	31.02	2.88	2.88	48.72	20	0 0 1	Mullite
06	33.20	2.70	2.6940	45.41	40	2 2 0	Mullite
07	35.34	2.53	2.54	67.28	50	1 1 1	Mullite
08	39.35	2.28	2.29	31.56	20	2 0 1	Mullite
09	40.87	2.20	2.20	100	60	1 2 1	Mullite
10	42.40	2.12	2.12	37.87	25	2 3 0	Mullite
11	47.96	1.89	1.885	26.09	8	4 0 0	Mullite
12	49.33	1.84	1.8410	33.63	10	3 1 1	Mullite
13	54.06	1.69	1.692	35.33	10	4 2 0	Mullite
14	57.51	1.60	1.5999	39.48	20	0 4 1	Mullite
15	60.56	1.52	1.522	69.36	35	3 3 1	Mullite
16	64.45	1.44	1.44	55.03	18	0 0 2	Mullite
17	71.10	1.32	1.324	39.48	50	1 2 2	Mullite
18	75.14	1.26	1.262	39.48	12	5 2 1	Mullite

**Tableau IV.3:** Analyse du spectre de diffraction des R.X de l'échantillon E3

pic	2 $\theta$ (°)	dm	ds	I/I <sub>o</sub>	intensité	h k l	substance
01	22,31	3,98	3,97	35,75	50	1 0 1	Albite
02	23,96	3,71	3,75	64,23	10	1 1 2	Anorthite
03	23,17	3,40	3,39	47,78	100	2 2 3	Mullite
04	27,97	3,18	3,1805	100	100	0 0 4	Anorthite
05	31,30	2,85	2,843	37,22	2	1 3 2	Albite
06	35,46	2,52	2,5238	41,24	10	2 4 2	Anorthite
07	40,87	2,20	2,20	43,03	75	2 4 2	Mullite
08	42,12	2,14	2,1401	32,48	14	2 4 2	Anorthite
09	42,68	2,11	2,10	29,94	8	3 2 0	Mullite
10	49,49	1,84	1,8370	32,15	10	3 1 1	Mullite
11	51,70	1,76	1,76	31,41	4	2 4 4	Anorthite
12	57,67	1,59	1,5970	28,47	20	0 4 1	Mullite
13	60,56	1,52	1,5220	42,30	35	3 3 1	Mullite
14	64,73	1,43	1,4220	34,49	4	2 5 0	Mullite
15	66,41	1,40	1,4030	28,47	8	5 2 0	Mullite
16	70,42	1,33	1,3340	28,47	12	1 5 1	Mullite

**Tableau IV.4:** Analyse du spectre de diffraction des R.X de l'échantillon E4

pic	2 $\theta$ (°)	dm	ds	I/I <sub>o</sub>	intensité	h k l	substance
01	13.85	6.38	6.39	15.95	40	0 0 2	Anorthite
02	21.19	4.18	4.18	56.61	100	1 1 1	Cristobalite
03	22.15	4.01	4.04	25.69	22	2 0 2	Anorthite
04	22.96	3.86	3.871	59.72	10	1 1 1	Albite
05	23.96	3.71	3.70	96.17	40	2 0 3	Anorthite
06	27.29	3.26	3.25	53.10	20	2 2 0	Anorthite
07	28.12	3.17	3.19	68.06	100	0 0 4	Anorthite
08	31.45	2.84	2.88	100	20	0 0 1	Mullite
09	34.10	2.62	2.65	31.61	4	1 3 4	Anorthite
10	34.78	2.57	2.54	51.08	50	1 1 1	Mullite
11	37.55	2.39	2.39	40.64	22	3 1 0	Mullite
12	38.23	2.25	2.2365	42.04	2	1 5 2	Anorthite
13	67.49	1.38	1.38	33.01	4	1 9 0	Anorthite

**Tableau IV.5:** Analyse du spectre de diffraction des R.X de l'échantillon E5

pic	2 $\theta$ (°)	dm	ds	I/I <sub>0</sub>	intensité	h k l	substance
01	21.10	4.20	4.20	100	60	0 3 0	Albite
02	22.73	3.90	3.91	16.45	11	1 1 2	Anorthite
03	24.24	3.66	3.65	14.36	50	0 3 1	Albite
04	25.62	3.47	3.42	57.34	95	1 2 0	Mullite
05	31.26	2.85	2.8450	55.10	14	1 0 2	Cristobalite
06	32.90	2.72	2.70	59.87	20	3 0 1	Albite
07	33.40	2.68	2.69	67.37	51	0 2 2	Mullite
08	34.53	2.59	2.54	85.92	60	0 6 0	Mullite
09	39.04	2.30	2.28	24.23	10	2 2 3	Albite
10	40.30	2.23	2.2365	27.53	2	1 5 2	Anorthite
11	45.82	1.97	1.95	44.65	20	2 5 2	Albite
12	49.70	1.83	1.8363	36.22	5	0 6 4	Anorthite
13	50.97	1.79	1.79	24.56	9	1 1 6	Anorthite
14	56.86	1.61	1.62	23.33	40	2 6 6	Anorthite
15	59.87	1.54	1.54	24.56	20	3 5 2	Albite
16	62.13	1.49	1.4988	20.02	3	1 2 9	Anorthite
17	63.13	1.47	1.4762	21.86	2	5 3 6	Anorthite
18	68.91	1.36	1.3621	19.46	2	5 4 0	Anorthite

Les pourcentages des différentes phases cristallines présentés dans le tableau IV.6 montrent que la Mullite est la phase cristalline majoritaire (50 - 88.88%) pour les trois premiers échantillons (E1, E2, E3) où les pourcentages des  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$  sont faibles. Il est clair que l'anorthite et l'albite sont les deux phases avec pourcentage élevé pour les deux derniers échantillons (E4, E5) où les pourcentages des ajouts sont élevés (60 – 80 mol. %).

**Tableau IV.6:** Pourcentage des différentes phases cristallines formées dans chaque échantillon

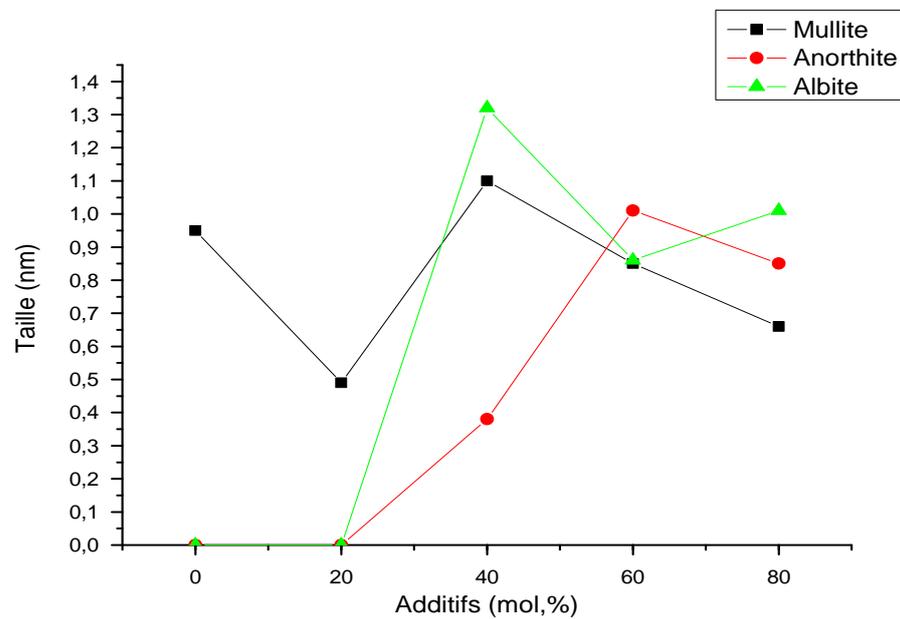
Numéro de spectre	Nombre de pics	Phases cristallines				
		Mullite	Cristobalite	Quartz	Albite	Anorthite
01	11	81.81	18.18	00	00	00
02	18	88.88	5.55	5.55	00	00
03	16	50.00	00	00	12.5	37.5
04	13	23.07	7.69	00	7.69	69.23
05	18	16.66	5.55	00	33.33	44.44

La diminution de l'intensité des pics correspondant au réseau de la Mullite (Figures IV.15, .16, .17, .18, .19) montre que les cristaux de la Mullite formés ont une taille nanométrique et leurs taille décroît, cours du traitement thermique (1200°C), de 1.10 nm à 0.49 nm avec l'augmentation du pourcentage des additifs de 20 à 80 mol.% (Tableau IV.7).

Pour les deux autres phases anorthite et albite c'est le contraire. Au cours de l'augmentation continue du pourcentage des additifs de 20 à 80 mol. % le processus de cristallisation favorise la croissance de la taille des cristaux de l'albite de 0.86 nm à 1.32 nm et l'anorthite de 0.38 à 1.01 nm. Cette croissance est accompagnée par la décroissance de la taille des cristaux de la Mullite (Figure IV.20).

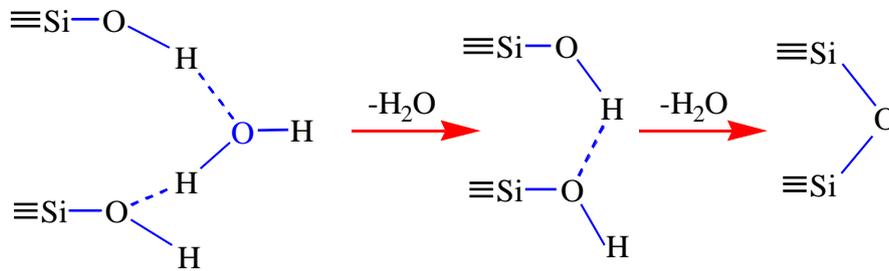
**Tableau IV.7 : Taille des cristaux nanométriques des phases cristallines**  
 (M : Mullite, An : Anorthite, Ab : Albite)

Echantillon (mol. %)	E1			E2			E3			E4			E5		
Phase cristalline	M	An	Ab	M	An	Ab	M	An	Ab	M	An	Ab	M	An	Ab
Taille des nanocristaux (nm)	0.97	0	0	0.49	0	0	1.10	0.38	1.32	0.85	1.01	0.86	0.66	0.85	1.01



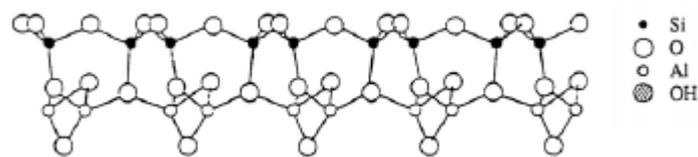
**Figure IV.20: Variation de la taille des cristaux en fonction des additifs**

La réaction de formation de la Mullite est précédée d'un effondrement du réseau instable du métakaolin entre 800 et 900°C. On assisterait à une suite de transformation allant du métakaolin à la Mullite par passage en un état amorphe ou fort mal cristallisé à partir duquel une phase spinelle se développe avant la Mullite. Ces phénomènes seraient le résultat de la réaction de déshydratation et déshydroxylation [4].



**Figure IV.21:** Réaction de déshydratation et déshydroxylation

La métakaolinite subit un réarrangement structural. Elle se transforme en Mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2$ ) [15]. Les métakaolins obtenus après conversion du kaolin vers 580°C présentent une structure cristalline différente de celui-ci. Murat et al. suggèrent que la métakaolinite est la phase la plus réactive de la série des transformations thermiques de la kaolinite [47]. Certains auteurs, Brindley et al., sont attachés à décrire la structure cristallographique et chimique de la métakaolinite et ont proposé des modèles de structure (Figure IV.22) à partir de leur observations par diffraction des rayons X. Ils ont démontré la subsistance d'un certain ordre structural dans la métakaolinite [48].



**Figure IV.22:** Structure de Brindley et al. [48]

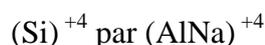
Plusieurs travaux effectués par Mackense et al. [49], Rocha et al. [50] et Deepack et al. [51] ont prouvé, que l'atome d'aluminium est présent dans la métakaolinite sous forme d'un mélange d'atome de coordinations 4, 5 et 6 et que l'atome de silicium se trouve soit sous forme de silice amorphe (site Q4) soit constituant une structure mixte  $\text{SiO}_4$  reliant les tétraèdres à 1 ou 2 atomes d'aluminium (site Q4 (1Al)). Quelques atomes de silicium possédaient encore une liaison hydroxyle (site Q3).

Sanchez et al. Précisent que la déshydroxylation d'une kaolinite entre 500 et 700°C entraîne le changement de coordination des atomes d'aluminium de la couche octaédrique. Les atomes d'aluminium se classent en trois structures différentes 4, 5, 6 coordonnés. Ce changement structural est accompagné par la destruction du réseau de la kaolinite lors de la déshydroxylation [52].

Plus récemment Deepack et al. ont démontré grâce à l'utilisation de la RMN avec rotation à l'angle magique. Appliquée au noyau  $Al^{+}$  que l'atome d'aluminium est présent dans la métakaolinite sous forme d'un mélange d'atomes de coordination 4, 5 ou 6 [51].

La mullitisation est précédée d'un effondrement du réseau instable du métakaolin entre 800 et 950°C. La stœchiométrie de la Mullite est obtenue par la substitution de certains ions  $Si^{+4}$  par des ions  $Al^{+3}$  [53]. C'est un phénomène isomorphe dont le mécanisme est le suivant :

Substitution à un certain nombre d'ion  $Si^{+4}$ , placés aux centres des tétraèdres d'oxygène, des ions  $Al^{+3}$  qui ont sensiblement les mêmes dimensions. La régularité géométrique de l'édifice est respectée mais la neutralité électrique est détruite, pour rétablir cette neutralité, il faut apporter une charge positive supplémentaire, par exemple sous forme d'un ion monovalent positif qui augmente de façon globale le caractère ionique de la liaison Si-O-Si ou Si-O-Al et diminue l'énergie moyenne de liaison. L'oxygène pontant crée une liaison ionique avec l'alcalin et il devient alors non pontant (Il joue le rôle d'un modificateur de réseau) [4, 54, 55], chaque fois que nous substituons un ion  $Al^{+3}$  à un ion  $Si^{+4}$  [5]. On peut remplacer.



Il en résulte une formation de deux feldspaths dont la maille de l'Anorthite  $Si_2Al_2O_8Ca$  devient double de celle de l'Albite  $Si_3AlO_8Na$ .

## IV.5. Propriétés physiques :

### IV.5.1 -Variation des dimensions linéaires (Retrait):

Les résultats obtenus pour les échantillons préparés sont regroupés aux tableaux IV.8, .9 et illustrés aux figures IV.23, .24, .25, .26. On constate que :

- La variation du retrait est proportionnelle à la variation de la température en fonction de la quantité de l'eau évacuée.

- Le retrait à basses températures est supérieur à celui aux hautes températures, à cause du départ d'une grande quantité de l'eau libre. Cela conduit à une déshydratation qui dépend de la nature de l'état de la surface et la tension de la vapeur du milieu.

- Le retrait aux hautes températures est faible, il est dû au départ de l'eau zéolitique, et de l'eau de construction par l'élimination des hydroxydes intégrés dans la structure cristalline donnant lieu à la formation d'une molécule d'eau et à la libération d'un atome d'oxygène qui reste lié à l'ensemble de la molécule.

*Tableau IV.8: Retrait à basses températures*

<b>Echantillon Température</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>
<b>40 °C</b>	<b>15.17</b>	<b>10.33</b>	<b>7.33</b>	<b>5.13</b>	<b>3.1</b>
<b>50 °C</b>	<b>19.33</b>	<b>13.33</b>	<b>10.40</b>	<b>9.20</b>	<b>7.1</b>
<b>60 °C</b>	<b>21.50</b>	<b>15.33</b>	<b>13.33</b>	<b>11.33</b>	<b>9.1</b>

*Tableau IV.9: Retrait aux hautes températures*

<b>Echantillon température</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>
<b>200°C</b>	<b>2.17</b>	<b>2.33</b>	<b>0.103</b>	<b>2.17</b>	<b>3.33</b>
<b>400°C</b>	<b>0.203</b>	<b>4.17</b>	<b>6.17</b>	<b>4.17</b>	<b>5.17</b>
<b>600°C</b>	<b>6.33</b>	<b>12.05</b>	<b>4.33</b>	<b>2.17</b>	<b>3.33</b>
<b>800°C</b>	<b>7.5</b>	<b>7.17</b>	<b>12.5</b>	<b>13.83</b>	<b>7.17</b>
<b>1000°C</b>	<b>14.33</b>	<b>15.83</b>	<b>16.5</b>	<b>16.83</b>	<b>13.33</b>
<b>1200°C</b>	<b>16.20</b>	<b>28.29</b>	<b>20.01</b>	<b>18.39</b>	<b>15.60</b>

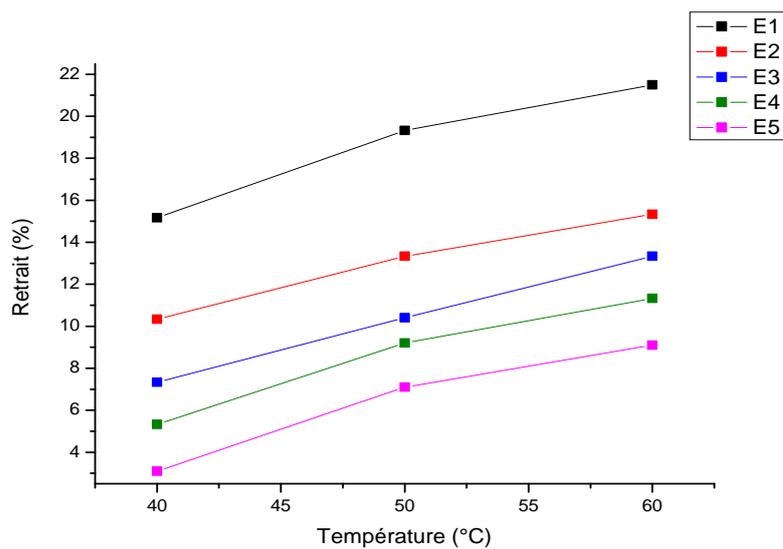


Figure IV.23: Variation du retrait en fonction des basses températures

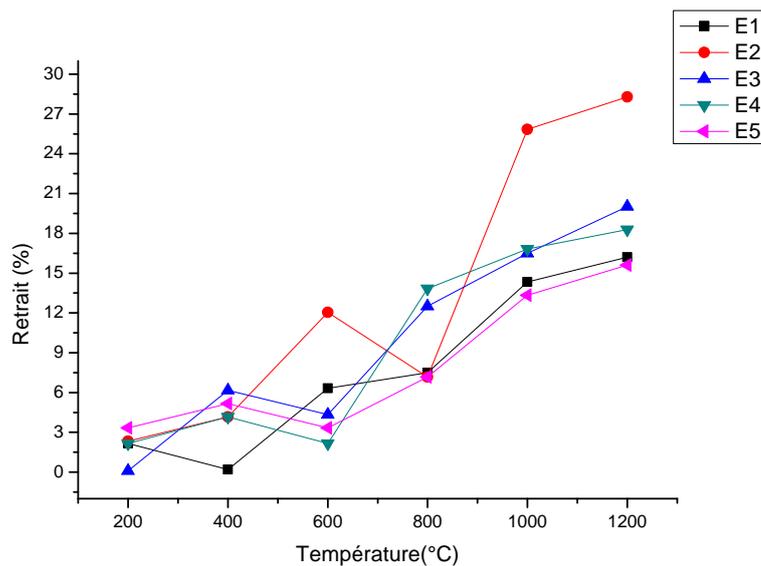
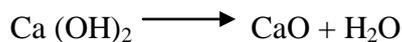


Figure IV.24: Variation du retrait en fonction des hautes températures

Ces phénomènes entraînent la formation d'un nouveau corps. Cette destruction de la molécule primitive peut conduire à des équilibres tels que :



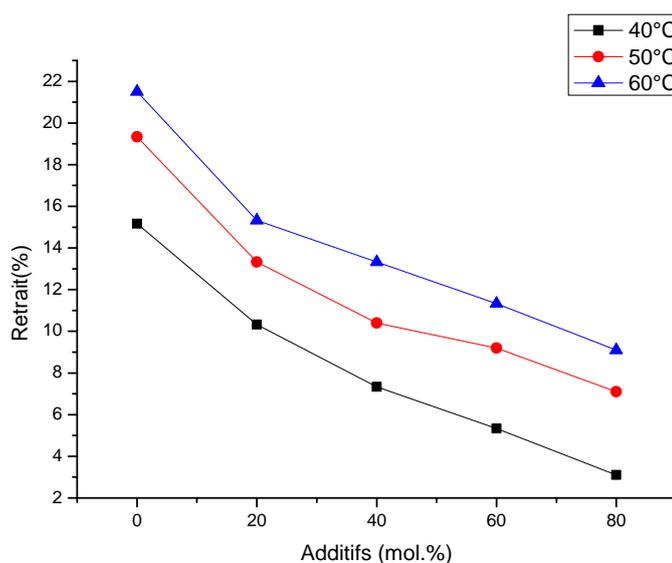
Ou à une réaction irréversible, cas de la kaolinite :



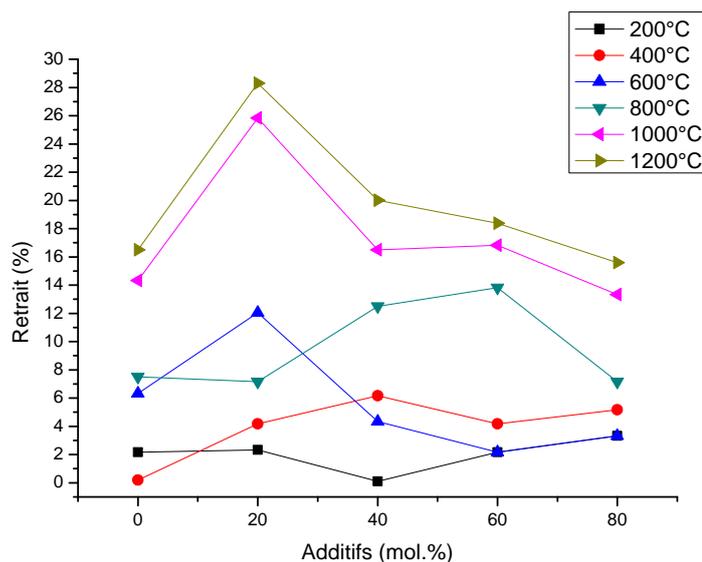
D'autres phénomènes influent sur le retrait à haute température comme le départ des gaz issus des réactions suivantes :



Selon ces constatations, le retrait diminue avec l'augmentation du pourcentage des additifs. Car ces derniers jouent le rôle de matières qui empêchent la diminution de la taille des échantillons à des faibles températures (Figure IV.25).



**Figure IV.25 :** Variation du retrait en fonction des additifs à basses températures



*Figure IV.26: Variation de retrait en fonction des additifs aux hautes températures*

#### IV.5.2- Densité absolue :

Cette propriété est liée à la variation de la température et de la composition. Pour la composition qui contient seulement de l'Halloysite et la composition contenant l'Halloysite et des faibles pourcentages des additifs ont presque la même allure de variation de la densité en fonction de la température.

Selon les courbes, présentées à la figure IV.27, la densité absolue diminue ensuite elle augmente progressivement. Ce phénomène est expliqué par la décomposition de la kaolinite au  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  ce qui diminue la densité. Au fur et à mesure que la température augmente, on a la formation des nouveaux minéraux comme le métakaolin et la cristobalite ce qui entraîne l'augmentation de la densité du produit obtenu. En plus la présence des additifs favorise le frittage préliminaire et provoque la densification du produit.

Pour les compositions à pourcentage élevés des additifs, on observe une apparition des fissures dans nos échantillons à cause de dégagement des gaz  $\text{CO}_2$  des fondants ce qui confère aux produits des densités absolues variables.

Tableau IV.10: Densité absolue

Composition température	E1	E2	E3	E4	E5
200 °C	1.22	1.37	1.31	1.83	1.09
400 °C	1.28	1.54	1.37	0.84	1.67
600 °C	1.65	1.30	1.20	0.77	1.15
800 °C	1.01	0.97	1.37	1.08	1.32
1000 °C	2.09	1.27	1.45	1.13	1.29
1200 °C	1.34	1.00	1.20	1.23	1.52

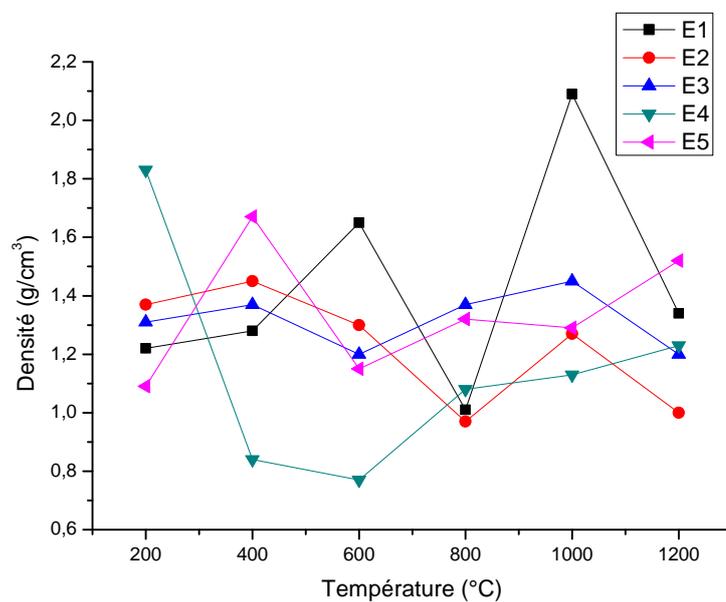
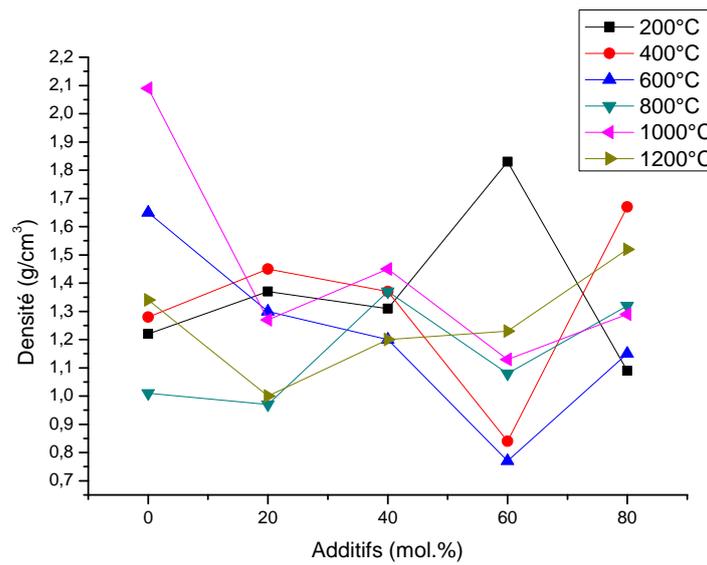


Figure IV.27: La densité absolue en fonction de la température



*Figure IV.28: La densité absolue en fonction des additifs*

### IV.5.3- Porosité apparente :

Les valeurs de la porosité apparente des échantillons étudiés sont regroupées au tableau IV.11 et schématisées dans les figures IV.29, .30. On remarque que la porosité est inversement proportionnelle à l'augmentation de la température de traitement thermique c-à-d qu'elle est plus faible à 1200°C et elle augmente avec l'augmentation du pourcentage des additifs d'un échantillon à un autre. Ce phénomène est du justement au gonflement provoqué par le dégagement gaz.

**Tableau IV.11: Porosité apparente**

<b>Echantillon température</b>	<b>E1</b>	<b>E2</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>
<b>200°C</b>	36.95	34.22	23.52	40.30	30.26
<b>400°C</b>	44.06	38.09	40.42	47.71	35.00
<b>600°C</b>	45.28	41.42	44.68	61.29	69.76
<b>800°C</b>	45.83	45.83	26.31	53.48	90.90
<b>1000°C</b>	32.50	14.54	25.00	28.57	100
<b>1200°C</b>	20.83	5.88	8.10	23.52	70.73

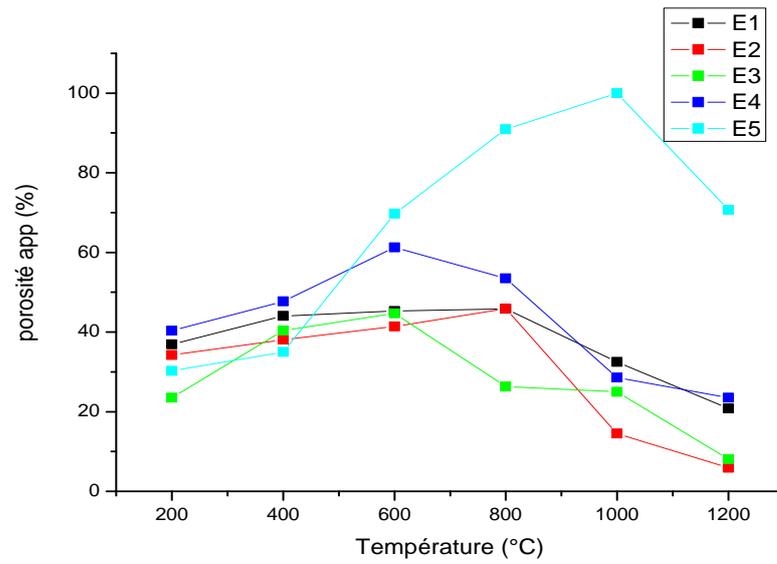


Figure IV.29: La porosité apparente en fonction de la température

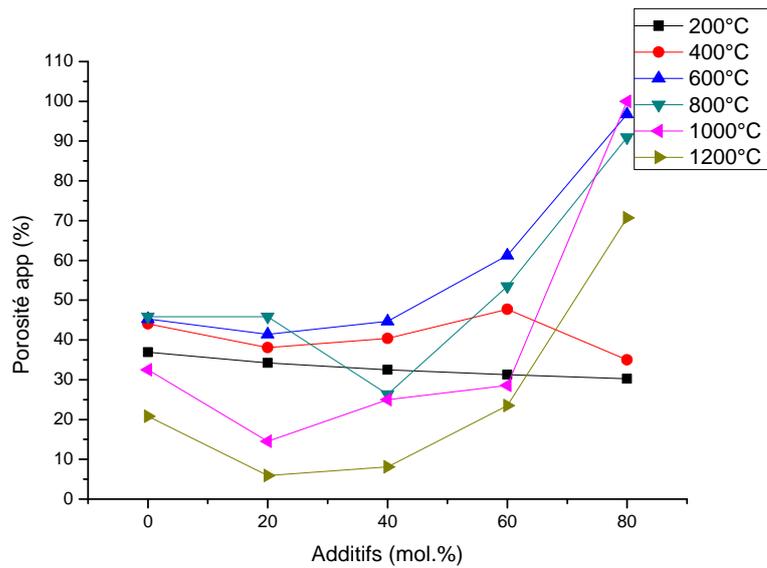


Figure IV.30: La porosité apparente en fonction des additifs

---

# *Conclusion Générale*

---

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail est l'étude de l'évolution des propriétés structurales à l'échelle nanométrique des matériaux céramiques préparés à base d'une substance silico-alumineuse et en présence des différents additifs. Cette étude est réalisée en deux volets essentiels :

- 1) Etude de l'effet de la température sur les changements des structures cristallines.
- 2) Etude de l'effet des additifs sur la formation des nouveaux minéraux nanostructurés.

Pour cela, nous avons procédé à l'élaboration des échantillons avec des compositions chimiques permettant de donner des propriétés physico-chimiques intéressantes. En vue d'améliorer ces propriétés, des quantités différentes des additifs ( $\text{NaCO}_3$  et  $\text{CaCO}_3$ ) ont été ajoutées à la matière première principale (kaolinite - Halloysite).

Les résultats expérimentaux montrent que :

- L'analyse thermique ATD-ATG couplées met en évidence les pics endothermiques de la déshydratation et la déshydroxylation de la kaolinite en présence des différents additifs.
- L'analyse par spectroscopie infrarouge confirme les changements microstructuraux et les liaisons mises en jeu lors l'augmentation de la température, ce qui provoque l'élimination des hydroxyles liés aux tétraèdres et aux octaèdres, ainsi ceux intercalés entre les feuillets de la kaolinite. Ce qui entraîne la destruction de l'édifice cristallin et la formation d'une nouvelle structure chimique.

- L'étude microstructurale nous a permis l'identification des phases cristallines formées et l'évolution de leurs tailles. En effet, les résultats de la diffraction des rayons X mettent en évidence la formation de la Mullite et des nouvelles phases cristallines identifiées comme l'Anorthite et l'Albite.
  
- Le retrait linéaire augmente avec les hautes températures mais avec des faibles quantités et diminue avec le pourcentage des additifs aux faibles températures. La densité absolue augmente avec la température du traitement. La porosité apparente des échantillons est inversement proportionnelle à la température du traitement thermique due aux phénomènes de frittage.

En fin, il serait très intéressant de compléter cette étude par des observations de la surface à l'aide de la microscopie électronique et d'élargir l'intervalle de température de ATD-ATG à des températures élevées pour mieux comprendre les réactions chimiques à l'état solide.

---

# *Références Bibliographiques*

---

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]- G. ALIPRANDI, matériaux réfractaires et céramiques techniques, septima, Paris.
- [2]- (W.D.) KINGERY, H.K.BOWEN, introduction to ceramic, USA Interscience publication.
- [3]- A. JOUDAIN, la technologie des produits céramiques réfractaires, Gauthier-Villars, Paris, 1966.
- [4]- C.A JOUENNE, traité de céramiques et des matériaux, édition Septima, Paris, 1990.
- [5]- H. LAFUMA, chimie appliqué aux matériaux de construction chaux et ciments, céramique et verrerie, Masson et Cie, 1962.
- [6]- J. RIGAUD, la céramique de A à Z, matière intéressant les céramiques et les matériaux minéraux, Septima, Paris.
- [7]- ZARZYCKI, les verres et l'état vitreux, Masson, 1982.
- [8]- P.W. McMillan, glass ceramics, LONDON, academic press inc, 1979.
- [9]- J.P.EBERHART, méthodes physiques d'études des matériaux solides, Doin, Paris, 1976.
- [10]- H.SCHOLZE, le verre : nature, structure et propriétés, D.R.P VASOVIE, Science. Polonaise, 1965.
- [11]- B. JGERARD-HIRNE, produits céramique fins, technique de l'ingénieur, A-2120, Paris.
- [12]- R.PERRIN, J-P.SCHAFF, chimie industrielle, Masson sciences.
- [13]- K. Léon KONAN, interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium, thèse de doctorat N°32 – 2006, université de Limoges.
- [14]- N. S. SORO, influence des ions Fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, thèse de doctorat 2003, université de Limoges.
- [15]- B. CHRISTELLE, contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin, thèse de doctorat 2005, institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [16]- M. PERRONNET, réactivité des matériaux argileux dans un contexte de corrosion métallique, thèse doctorat 2004, institut national polytechnique de Lorraine.
- [17]- G. W. BIRINDLEY, J. LAMMATIZE, chemistry of clay and clay minerals. Newmen. England: Longman scientific and technical, 1987, P 319.
- [18]- P. PIALY, étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité, thèse de doctorat N°07-2009, université de Limoges.
- [19]- H.F.W. TAYLOR, homogenous and inhomogenous mechanisms the déshydroxylation of minerals, Clay Minerals Bulletin, 1962, V 5, 44-55.
- [20]- K. SRIKRISHNA, G. THOMAS, R. MARTINEZ, M. P. CORRAL, S. DE AZA , J. S. MOYA, Kaolinite-mullite reaction series: a TEM study, Materials Science, 1990, V 25, 607-612.
- [21]- M. HAMIDOUCHE, N. BOUAOUADJA, C. OLAGNON, G. FANTOZZI,

- thermal shock behaviour of Mullite ceramic, *Ceramics International*, 2003, V 29, 599-609.
- [22]- M. GONON, G. FANTOZZI, H. OSMANI, M. HAMIDOUICHE, M.A. MADJOUBI, K. LOUCIF, N. BOUAOUADJA, etude de la transformation de trois nuances de kaolin en fonction de la température, *Silic. Ind*, 2001, V 65 (11-12), 119-124.
- [23]- J.A. PASK, A.P.TOMSIA, formation of Mullite from sol-gel mixture and kaolinite, *American Ceramic Society*, 1991, V 74, 2367-2373.
- [24]- S.ACHAI, L.N.SATAPATHY, Mullite-based refractories for molten-metal Applications, *American Ceramic Society Bull*, 2003, V 82, (3).
- [25]- M.F. ZAWRAH, N.M. KHALIL, effect of Mullite formation on properties of refractory castables, *Ceramics. International*, 2001, V 27, 689-694.
- [26]- MENDHAN, DENNEY, BARNES, analyse chimique quantitative de Vogel.
- [27]- R. BOUAZIZ, A.P. ROLLET, l'analyse thermique tome 1 : les changement de phase, GAUTHIER-VILLARS, 1972.
- [28]- BOUAZIZ. R. ROLLET A.P, l'analyse thermique tome 2 : l'examen des processus chimiques, GAUTHIER-VILLARS, 1972.
- [29]- A.BOUKHARI, spectroscopie rappels de cours, exercices et problèmes corrigés, publications de l'université BADJI MOKHTAR, Annaba.
- [30]- J.L.KOENIG, spectroscopy of polymers, ACS professional reference book, Washington DC, 1992.
- [31]- B.MALINGREY, spectrométrie d'absorption dans l'infrarouge P 2845-3, *Techniques de l'ingénieur*, 7-1977.
- [32]- J.VERDU, spectrométries infrarouge et Raman A 3272-1, *Techniques de l'ingénieur*, 8-1982.
- [33]- J.P.BAYLE, J.M.PECHINE, chimie organique, Ellipses, Marketing S.A, Paris,1995.
- [34]- R.M. SILVERSTEIN, G.C.BASLER, T.C. MORILL, identification spectrométrique des composés organique.
- [35]- T. NYCHYPORUK, nouvelles morphologie du silicium nanostructuré issues de l'anodisation électrochimique, thèse de doctorat, 2006, institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [36]- M. HAMON, F. PELLUIN, M. GUERNET, G. MAHUZIER, chimie analytique : méthodes spectrales et analyse organique, 2<sup>e</sup> édition Masson.
- [37]- M. JORAND, les rayons X et leurs applications, Dunod, Paris, 1961.
- [38]- L. SMART, E. MOORE, Introduction à la chimie du solide, cours et exercices corrigés, Masson.
- [39]- A. SACHAN , D. PENUMADU, Identification of Microfabric of Kaolinite Clay Mineral Using X-ray Diffraction Technique, *Geotech Geol Eng*, 2007, V 25, 603–616.
- [40]- J. ZHOU, X. Zhang, Y. WANG, elaboration and characterization of tubular macroporous ceramic support for membranes from kaolin and dolomite, *Porous Mater*, 2008.
- [41]- H.ELFIL, E.SRASRA, M.DOGGUY, caractérisation physico-chimique de

- certaines argiles utilisées dans l'industrie céramique, *Thermal Analysis*, 1995, V 44, 663-683.
- [42]- C.HUANG, E.C.BEHRMAN, structure and properties of calcium Aluminosilicate, *Non-Crystalline Solids*, 1991, V 128, 310-321.
- [43]- I. KASHIF, H. FAROUK, A.M. SANAD, Infrared spectra and x-ray investigation of lithium borosilicate glasses containing vanadium and iron, *Physics and Chemistry of glasses*, 1991, V 32, 87-90.
- [44]- M. KOLLI, M. HAMIDOUCHE, G. FANTOZZI, J. CHEVALIER, elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin, *Ceramics International*, 2007, V 33, 1435-1443.
- [45]- P.Quant, A.J Herbillon, C.Janot et G.Sieffe, l'Halloysite blanche riche en fer de vate (vannatu), *Clay minerals*, 1984, V 19, 629-643.
- [46]- Y. ENRÍQUEZ MÉNDEZ, M. VĽASOVA, I. LEON, M. G. Kakazey M. Dominguez-Patiño, L. Isaeva, T. Tomila, low temperature synthesis of porous silicate ceramics, *Science of Sintering*, 2007, V 39, 39-49.
- [47]- M. MURAT, A. BACHIORRINI. Corrélation entre l'état d'amorphisation et l'hydroulicité du métakaolin. *Bulletin de minéralogie*, 1982, V 105, 543-555.
- [48]- G. W BIRINDLEY, M. NAKAHIRA, the kaolinite-mullite reaction series: I survey of outstanding problems. II metakaolin. III the high temperature phase, *American Ceramic Society*, 1959, V 42, 311-324.
- [49]- K. J. D. MACKENZIE, BROWN I.W.M, R. H. MEINHOLD, M. E. BOWDEN, outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by  $^{29}\text{Si}$  et  $^{27}\text{Al}$ , *American Ceramic Society*, 1985, V 68, 298-301.
- [50]- J. ROCHA, J. KLINOWSKI,  $^{27}\text{Si}$  and  $^{29}\text{Al}$  magic angle spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite, *Physics of Chemistry of Minerals*. 1990, V 17, 179-186.
- [51]- A. DEEPAK, A. CHAFFEE, F. HOWER, the transformation of kaolin to low silica-X zeolite. *Zeolites*, 1997, V 19, 359-365.
- [52]- R.M .SANCHEZ, E.I. BASALDELLA, J.F MARCO, the effect of thermal and mechanical treatments on kaolinite: characterisation dy XPS and IEP measurements, *Colloid and Interface Science*, 1999, V 215, 339-344.
- [53]- F.GRIDI-BENNADJI, matériaux de Mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite, thèse de doctorat, N°67-2007, université de Limoges
- [54]- J. BAILON, J. DORLOT, *Matériaux*, troisième édition, 2001.
- [55]- J. BARTON, C. GUILLEMET, *le verre : science technologie*, EDP sciences, 2005.

---

# *Annexes*

---

## Annexe 1: Les Fichiers ASTM.

15-0776	Quality: I	Al6 Si2 O13
CAS Number:		Aluminum Silicate
Molecular Weight: 426.05		Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 3, 3(1964)
Volume[CD]: 167.35		
Dx: 3.171 Dm: 3.000		
S.G.: Pbam (55)		
Cell Parameters:		
a 7.545 b 7.689 c 2.884		
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$		
SS/FOM: F30=60(.0135, 37)		
I/cor:		
Rad: CuK $\alpha$ 1		
Lambda: 1.54056		
Filter: Ni		
d-sp:		
Mineral Name:		
Mullite, syn		

d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l
5.3900	50	1	1	0	1.7001	14	3	2	1	1.3120	3	3	5	0
3.7740	8	2	0	0	1.6940	10	4	2	0	1.3004	4	5	3	0
3.4280	95	1	2	0	1.5999	20	0	4	1	1.2814	7	0	6	0
3.3900	100	2	1	0	1.5786	12	4	0	1	1.2771	13	2	5	1
2.8860	20	0	0	1	1.5644	2	1	4	1	1.2714	6	2	2	2
2.6940	40	2	2	0	1.5461	2	4	1	1	1.2630	12	5	2	1
2.5420	50	1	1	1	1.5242	35	3	3	1	1.2574	<2	6	0	0
2.4280	14	1	3	0	1.5067	<2	1	5	0	1.2396	6	1	3	2
2.3930	<2	3	1	0	1.4811	<2	5	1	0	1.2349	2	3	1	2
2.3080	4	0	2	1	1.4731	<2	2	4	1	1.2199	2	4	4	1
2.2920	20	2	0	1	1.4605	8	4	2	1	1.2131	<2	2	6	0
2.2060	60	1	2	1	1.4421	18	0	0	2	1.1924	4	2	3	2
2.1210	25	2	3	0	1.4240	4	2	5	0	1.1855	3	5	3	1
2.1060	8	3	2	0	1.4046	8	5	2	0	1.1457	<2	4	0	2
1.9690	2	2	2	1	1.3932	<2	1	1	2	1.1190	1	2	6	1
1.9230	2	0	4	0	1.3494	6u	2	0	2	1.1032	4	2	4	2
1.8870	8	4	0	0	1.3462	u	4	4	0	1.0981	5	4	2	2
1.8630	<2	1	4	0	1.3356	12	1	5	1	1.0548	<2	2	7	0
1.8410	10	3	1	1	1.3290	5u	1	2	2	1.0172	4	1	7	1
1.7954	<2	3	3	0	1.3266	u	2	1	2	1.0133	4	2	5	2
1.7125	6	2	4	0	1.3172	4	5	1	1	1.0065	8	3	7	0

41-1486	Quality: *	Ca Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
CAS Number: 1302-54-1		Calcium Aluminum Silicate
Molecular Weight: 278.21		Ref: Sanc, I., Polytechna, Foreign Trade Corporation, Panska, Czechoslovakia, ICDD
Volume[CD]: 1338.75		Grant-in-Aid, (1990)
Dx: 2.761 Dm: 2.760		
S.G.: P $\bar{1}$ (2)		
Cell Parameters:		
a 8.175 b 12.87 c 14.18		
$\alpha$ 93.172 $\beta$ 115.91 $\gamma$ 91.199		
SS/FOM: F30=9(.0157,212)		
I/cor: 0.41		
Rad: CuK $\alpha$ 1		
Lambda: 1.54051		
Filter: Ni		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Anorthite, ordered		

d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l
6.5292	4	$\bar{1}$	1	0	2.6557	7	$\bar{1}$	3	4	1.8468	4	$\bar{4}$	0	6
5.9129	1	0	$\bar{2}$	1	2.5565	1	2	$\bar{2}$	2	1.8363	5	0	$\bar{6}$	4
4.6888	9	0	$\bar{2}$	2	2.5438	3	2	2	5	1.7957	9	1	1	6
4.6115	2	1	2	$\bar{2}$	2.5238	10	$\bar{2}$	4	2	1.7694	8	$\bar{2}$	0	8
4.0404	22	$\bar{2}$	0	2	2.5053	9	$\bar{3}$	1	4	1.7618	4	2	$\bar{4}$	4
3.9104	5	1	$\bar{1}$	2	2.4357	2	$\bar{2}$	4	3	1.7564	2	$\bar{2}$	6	4
3.7792	14	$\bar{1}$	3	0	2.4049	1	1	5	$\bar{2}$	1.7314	2	2	2	$\bar{8}$
3.7524	10	1	1	2	2.3840	2	1	5	1	1.7181	3	0	6	4
3.6229	15	1	3	0	2.3593	2	2	4	0	1.7130	3	0	4	6
3.4660	4	$\bar{1}$	$\bar{1}$	4	2.3229	2	$\bar{3}$	3	2	1.6811	1	4	4	$\bar{2}$
3.3631	10	$\bar{1}$	1	4	2.2645	3	$\bar{1}$	1	6	1.6049	2	0	8	0
3.2580	20	$\bar{2}$	2	0	2.2365	2	1	5	2	1.6008	1	5	1	5
3.2086	88	0	4	0	2.1851	1	$\bar{1}$	4	5	1.5872	1	5	1	2
3.1962	69	$\bar{2}$	0	4	2.1740	1	3	3	0	1.5707	1	0	$\bar{2}$	8
3.1805	100	0	0	4	2.1401	14	2	4	2	1.5409	1	4	2	8
3.1248	15	2	2	0	2.1190	7	2	4	5	1.5356	2	3	1	9
3.0384	9	2	1	1	2.0960	6	1	5	2	1.5187	2	1	1	9
2.9520	17	0	4	2	2.0238	2	4	1	3	1.4988	3	1	2	9
2.9340	11	0	$\bar{2}$	4	1.9860	3	0	6	2	1.4894	2	2	7	3
2.8886	3	1	4	0	1.9316	4	4	2	4	1.4762	2	5	3	6
2.8289	12	$\bar{2}$	2	4	1.9235	2	4	2	4	1.4541	2	1	8	2
2.8072	3	1	3	4	1.8772	3	$\bar{1}$	6	4	1.4095	1	1	1	8

09-0466	Quality: *	Na Al Si3 O8
CAS Number:		Sodium Aluminum Silicate
Molecular Weight: 262.22		Ref: Smith, Mineral. Mag., 31, 47 (1956)
Volume[CD]: 664.84		
Dx: 2.620 Dm: 2.605		
S.G.: C1		
Cell Parameters:		
a 8.144 b 12.78 c 7.160		
$\alpha$ 94.26 $\beta$ 116.6 $\gamma$ 87.67		
SS/FDM: F30=36(,0138, 60)		
I/Icor: 2.1		
Rad: CuK $\alpha$ 1		
Lambda: 1.5405		
Filter: Ni		
d-sp:		
Mineral Name:		
Albite, ordered		

d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l	d(Å)	int-f	h	k	l
6.3900	20	0	0	1	2.8660	8	1	3	1	2.1890	4	0	4	2
5.9400	2	1	1	1	2.8430	2	1	3	2	2.1250	8	0	6	0
5.5900	2	1	1	1	2.7870	2	0	2	2	2.1190	6	1	3	3
4.0300	16	2	0	1	2.6390	6	1	3	2	2.0760	2	2	4	1
3.8570	8	1	1	1	2.5630	8	2	4	1	2.0350	2	2	4	1
3.7800	25	1	1	1	2.5380	2	3	1	2	2.0000	2	2	0	2
3.6840	20	1	3	0	2.5110	2	1	1	2	1.9800	4	0	6	1
3.6630	16	1	3	1	2.4960	6	2	2	1	1.9270	2	2	2	2
3.5090	10	1	1	2	2.4600	6	2	2	1	1.8890	8	2	2	2
3.4840	2	2	2	1	2.4430	4	2	4	1	1.8510	2	4	0	3
3.3750	8	1	1	2	2.4310	2	1	5	1	1.8440	3	2	6	1
3.1960	100	0	0	2	2.4050	2	2	4	0	1.8290	4	2	6	0
3.1510	10	2	2	0	2.3880	4	3	1	0	1.8240	18	0	4	3
2.9640	10	1	3	1	2.3200	4	3	3	1	1.8040	6	1	1	3
2.9330	16	0	2	2	2.2780	2	1	1	3	1.7850	8	2	0	4

## Annexe 2 : L'ANORTHITE

### ● *Historique*

- Auteurs (inventeurs) : ROSE.
- Date de découverte : 1823.
- Etymologie : Du grec "ANORTHOS" = oblique, en allusion à son système cristallin.
- Localité-type : MONTE SOMMA, MT. VESUVE (VOLCAN), NAPLES, CAMPANIE.
- Pays : Italie.

### ● *Propriétés chimiques*

- Classe chimique : TECTOSILICATES.
- Sous-classe chimique : Tectosilicates -
- Groupe d'appartenance : FELDSPATHS; (PLAGIOCLASES).
- Formule chimique :  $\text{Ca Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_8$ .
- Impuretés, traces : Ti;Fe;Na;K.

### ● *Propriétés cristallographiques*

- Système cristallin : TRICLINIQUE
- Classe de symétrie : -1 Holoédrie triclinique.
- Réseau de Bravais : Primitif P.
- **a** : 8,17.
- **b** : 12,87.
- **c** : 14,16.
- **Alpha** : 93,17.
- **Beta** : 115,85.
- **Gamma** : 92,22.
- **Z** : /Nombre de formules chimiques par unité de cellule : 8.

### ● *Propriétés optiques*

- Propriétés optiques et autres : Fragile, cassant - Macles possibles - Transparent - Translucide - Présent dans les roches lunaires - Présent dans météorite.
- Indice de réfraction : de 1,57 à 1,59.
- Angle axial 2 V: 78-83°.

### ● *Propriétés physiques et apparence*

- Morphologie : PRISMATIQUE; MASSIF; LAMELLAIRE; GRENU; GROSSIER; LAMINAIRE.
- Dureté : de 6,00 à 6,50.
- Densité : de 2,74 à 2,76.
- Couleur : incolore; blanc; grisâtre; rougeâtre; gris rougeâtre.
- Eclat du minéral : vitreux.
- Trace : blanc.
- Cassure : irrégulière; conchoïdale.

## Annexe 3 : L'ALBITE

### ● *Historique*

- Auteurs (inventeurs) : GAHN & BERZELIUS.
- Date de découverte : 1815.
- Etymologie : Du latin "ALBUS" = blanc, en allusion à sa couleur caractéristique.

### ● *Propriétés chimiques*

- Classe chimique : TECTOSILICATES.
- Sous-classe chimique : Tectosilicates.
- Groupe d'appartenance : FELDSPATHS; (PLAGIOCLASES).
- Formule chimique :  $\text{Na Al Si}_3 \text{O}_8$
- Impuretés, traces : Ca;K;Mg.

### ● *Propriétés cristallographiques*

- Système cristallin : TRICLINIQUE.
- Classe de symétrie : -1 Holoédrie triclinique.
- Réseau de Bravais : Centré C.
- **a** : 8,16.
- **b** : 12,87.
- **c** : 7,11.
- **Alpha** : 93,45.
- **Beta** : 116,40.
- **Gamma** : 90,28.
- **Z** : Nombre de formules chimiques par unité de cellule : 4.

### ● *Propriétés optiques*

- Propriétés optiques et autres : Gemme, pierre fine - Macles possibles - Strié - Fragile, cassant - Transparent - Translucide - Opaque - Luminescent, fluorescent - Présent dans météorite.
- Indice de réfraction : de 1,52 à 1,54.
- Angle axial 2 V : 52-90°.

### ● *Propriétés physiques et apparence*

- Morphologie : TABULAIRE; MASSIF; LAMELLAIRE; GRENU; COURBE; AGREGAT; DIVERGENT; LAMINAIRE.
- Dureté : de 6,00 à 6,50.
- Densité : de 2,60 à 2,65.
- Couleur : incolore; blanc; bleuâtre; gris; rougeâtre; verdâtre; rose.
- Eclat du minéral : vitreux; nacré.
- Trace : blanc.
- Cassure : irrégulière; conchoïdale.

## Annexe 4 : Tableau de la combinaison oxydes /non oxydes

	Oxydes purs	Combinaisons d'oxydes		
<b>Oxydes</b>	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , MgO, CaO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>	<b>silicates</b>		<b>autres</b>
		<b>binaire</b>	<b>complexe</b>	Aluminates... Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO Phosphates... P <sub>4</sub> O <sub>10</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Titanates... TiO <sub>2</sub> , BaO Ferrites... 2Fe <sub>2</sub> O, BaO Chromites... Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO Zirconates... ZrO <sub>2</sub> , CaO
		2SiO <sub>2</sub> 3Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mullite) SiO <sub>2</sub> 2 MgO (forstérite) SiO <sub>2</sub> ZrO <sub>2</sub> (Zircon) SiO <sub>2</sub> CaO (wallastonite)	6SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> O (albite) 4SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , K <sub>2</sub> O (leucite) 2SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO (anorthite) 5SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , MgO (cordierite)	
<b>Non oxydes</b>	<b>Non métaux</b>	<b>Combinaisons de non métaux</b>		<b>Combinaisons non metal/métal</b>
	C, B, Si	BN, B <sub>4</sub> C, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC,		Carbures... TiC Nitrures... AlN Siliciures... MoSi <sub>2</sub> Borures... TiB <sub>2</sub> Fluorures... CaF <sub>2</sub>

## ملخص

الكولنيت هلويزيت هي مادة طينية مستخدمة على نطاق واسع في تصنيع المواد ذات البنية النانومترية السيليكاتية. في هذا العمل، قمنا بدراسة مختلف المواد البلورية المشكلة وبنيتها النانومترية. مختلف تحولات هذه الكولنيت، تحت تأثير ارتفاع درجة الحرارة في وجود مركبات كيميائية (كربونات الصوديوم و كربونات الكالسيوم)، تمت دراستها باستعمال التحليل الحراري التفاضلي (ATD)، التحليل التارموقرافيمتري (ATG)، الطيفي بالأشعة ما تحت الحمراء (IR-FT)، انكسار الأشعة السينية (DRX). وتم أيضا دراسة الخصائص الفيزيائية للعينات التي تم الحصول عليها.

النتائج المحصل عليها عن طريق ATD، ATG و IR-FT تؤكد هيدروكسيلسيون الكولنيت وتسلسل الضوء على آلية تحولات الكولنيت بدلالة درجة الحرارة ونسبة المواد المضافة. نتائج DRX تظهر تشكيل ثلاثة مواد بلورية مسماة: موليت، أنورتيت، ألبيت. الحجم النانومتري لبلورات هذه المواد تعتمد بشكل وثيق على درجة حرارة المعالجة الحرارية ونسبة المواد المضافة.

**الكلمات المفتاحية:** مواد السيراميك، السيليكات، الكولنيت، DRX، IR-FT، ATG-ATD.

## RESUME

La kaolinite (Halloysite) est une matière argileuse largement utilisée dans la fabrication des matériaux silicatés nanostructurés. Dans ce travail, nous avons déterminé les différentes phases cristallines formées et leurs structures nanométriques. Les différentes transformations de cette kaolinite, sous l'effet de l'augmentation de la température en présence des additifs chimiques (Carbonate de sodium et du carbonate de calcium), ont été étudiées en utilisant l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG), la spectroscopie infrarouge (IR-FT), la diffraction des rayons X (DRX). Les propriétés physiques des échantillons obtenus ont été aussi déterminées.

Les résultats obtenus par ATD, ATG et IR-FT confirment la déshydroxylation la kaolinite et mettent en évidence le mécanisme de transformation de la kaolinite en fonction de la température et du taux des additifs. Les résultats de DRX montrent la formation de trois phases cristallines nommées Mullite, Anorthite et Albite. La taille nanométrique des cristaux de ces phases dépend étroitement de la température de traitement thermique et le taux des additifs.

**Mots clés :** Matériaux céramiques, silicates, kaolinite, DRX, IR-FT, ATD-TG.

## Abstract

Clay raw materials (Halloysite, Kaolinite) are widely used in the manufacture of ceramic nanostructured materials. In this work, nanometric crystalline phases and their nanostructures were investigated. Thermal transformations of kaolinite, as a function of the thermal treatment temperature and the presence of chemical additives (sodium carbonate and calcium carbonate), were studied using differential thermal analysis (DTA), thermogravimetry analysis (TGA), infrared spectroscopy FTIR and X-ray diffraction (XRD). The physical characteristics of samples are also analysed.

The DTA, TGA and FTIR results confirm the deshydroxylation of Kaolinite with increasing thermal treatment temperature and chemical additives. The XRD analyses prove the formation of three crystalline phases identified as Mullite, Anorthite and Albite. The nanometric crystal size of the obtained phases depends strongly of the temperature and chemical additives.

**Key words:** Ceramic materials, silicates, kaolinite, DTA, TGA, XRD, FTIR