



N° d'ordre :

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et
de la Recherche Scientifique

Université de M'sila
Faculté des Sciences
Département de Physique

MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de :

MASTER

Domaine : **Sciences de la matière**

Filière : **Physique**

Option : **Sciences des Matériaux**

Par

MIMOUNE Leila

THEME

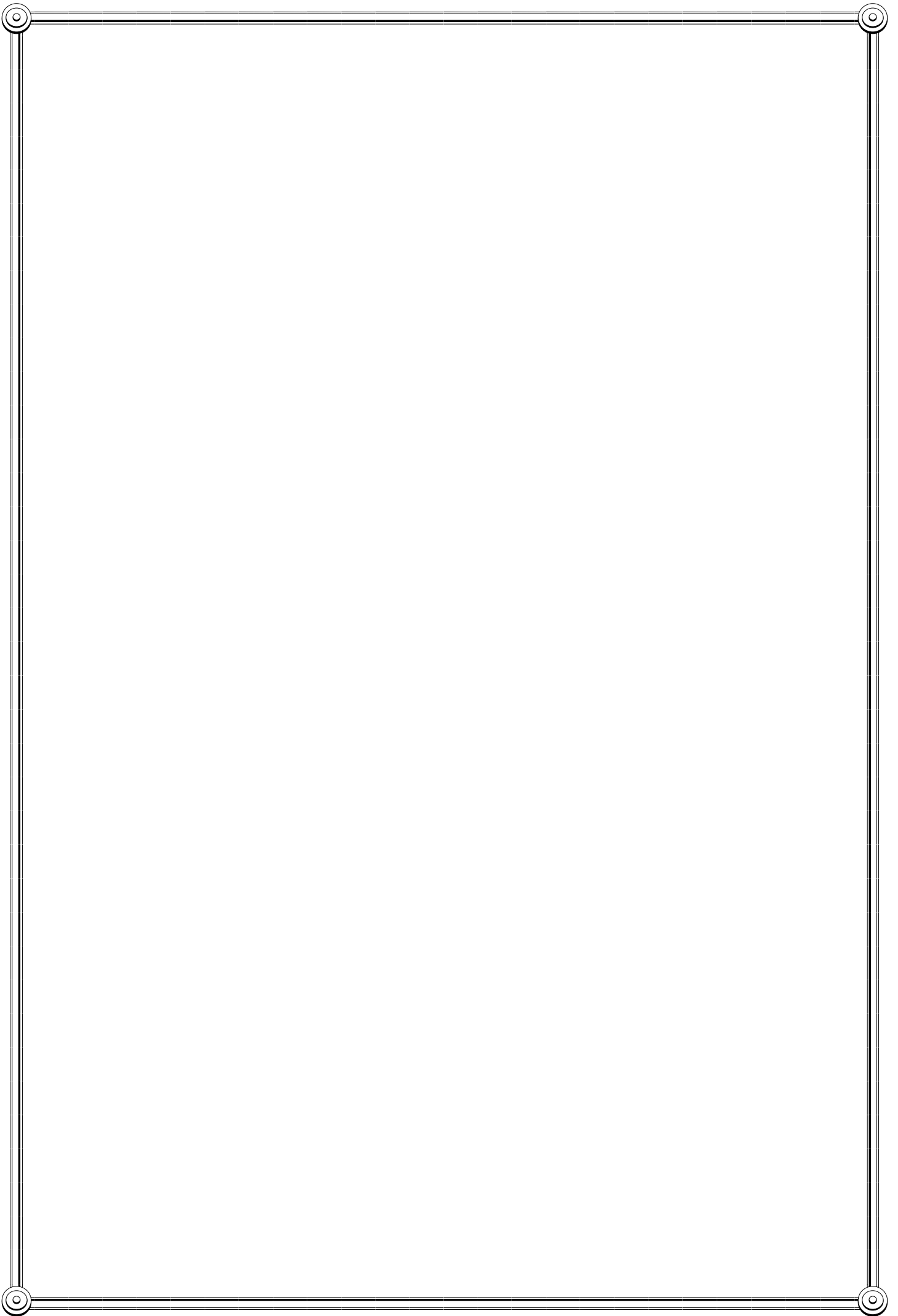
Etude du Mécanisme de Frittage de L'argile locale

Soutenue le : 18/06/2014

Devant le jury composé de :

| | | |
|--------------|---------------------|------------|
| A. OUALI | MCB Univ. de M'sila | Président |
| M. HERAIZ | MCB Univ. de M'sila | Rapporteur |
| F. SAHNOUNE | MCA Univ. de M'sila | Examineur |
| H. BELHOUCHE | MCA Univ. de M'sila | Examineur |

Promotion Juin 2014



REMERCIEMENTS

Je veux exprimer ma sincère gratitude à Monsieur: M. HERAIZ, maître de conférences à l'université de M'sila, qui a dirigé ce travail de recherche et qui m'a permis de mener à bon terme ce mémoire.

Je remercie Monsieur : A.OUALI Maître de conférences de l'université de M'sila qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ce mémoire, qu'il trouve ici l'assurance de ma respectueuse gratitude.

Je veux exprimer ma sincère gratitude à Monsieur : F. SAHNOUNE, maître de conférences de l'université de M'sila pour ses conseils, pour ses orientations et pour son aide dans la rédaction de ce mémoire et l'interprétation des résultats.

Je remercie également, Monsieur : H.BELHOUCHE Maître de conférences de l'université de M'sila d'avoir accepté d'examiner ce travail.

A tous les responsables de l'université de M'sila enseignants et administrateurs, je leur exprime ma profonde gratitude, et leur grande générosité tout au long de ma formation.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire, je remercie aussi mes amies pour leur soutien moral et leur encouragement à suivre mes études, ainsi tous ce qui contribuer à la réalisation de cet mémoire.

DEDICACE

Au nom de dieu le tout -puissant, le tout -compatissant, je dédie ce travail à mon mari, à ma mère, à mes enfants à mes frères, à mes sœurs, à toute ma famille, ainsi que mes amies des études pour leurs encouragements illimités.

Mille Merci à tous.

MIMOUNE LEILA*2014*

Sommaire

| | |
|--|-----------|
| Introduction générale..... | 02 |
| Chapitre I : Etude bibliographique..... | 04 |
| Partie 1 : MINERALOGIE ET PROPRIETES DES ARGILE..... | 05 |
| I.1.1 Généralités et définitions..... | 05 |
| I.1.2 Les argiles | 05 |
| I.1.2.1 Définition | 05 |
| I.1.3 Formation des argiles | 06 |
| I.1.4 Utilisation | 07 |
| I.1.5 Structure des argiles | 08 |
| I.1.5.1 Dispositions des oxygènes | 08 |
| I.1.5.2 Unité structurale tétraédrique | 10 |
| I.1.5.3 Unité structurale octaédrique..... | 10 |
| I.1.6 Classification des constituants argileux..... | 12 |
| I.1.7 Les principales catégories des minéraux argileux..... | 12 |
| I.1.7.1 Les monophyllites..... | 12 |
| I.1.7.2 Les polyphillites (ou argiles inter stratifiées)..... | 14 |
| I.1.8 Propriétés des argiles..... | 14 |
| I.1.8.1 Forme et surface spécifique..... | 14 |
| I.1.8.2 Degré d'hydratation..... | 16 |
| I.1.8.3 Capacité d'échange cationique..... | 18 |
| I.1.8.4 Activité des argiles..... | 19 |
| Partie 2 : Le frittage des céramiques et l'énergie d'activation..... | 20 |
| I.2.1 Introduction sur le frittage | 20 |
| I.2.2 Définition de frittage | 21 |
| I.2.3 Intérêt technologique du frittage..... | 23 |
| I.2.4 Différentes techniques de frittage | 23 |
| I.2.4.1 Frittage naturel | 23 |
| I.2.4.2 Frittage sous charge..... | 24 |

| | |
|---|-----------|
| I.2.4.3 Le frittage en présence des réactions..... | 24 |
| I.2.5 Description générale du phénomène | 24 |
| I.2.5.1 Point de départ | 24 |
| I.2.5.2 Le retrait | 25 |
| I.2.6 Mécanismes de frittage | 26 |
| I.2.6.1 Mécanismes de frittage en phase solide | 27 |
| I.2.6.2 le frittage en présence d'une phase liquide | 28 |
| I.2.7 Activation du frittage | 29 |
| I.2.8 Les différents stades de frittage..... | 29 |
| I.2.8.1 Stade 1 – Stade initial..... | 29 |
| I.2.8.2 Stade 2 - Stade intermédiaire..... | 30 |
| I.2.8.3 Stade 3 – Stade final..... | 30 |
| I.2.9 Approximation théorique pour calculer l'énergie d'activation E_a et le facteur de germination n | 30 |
| I.2.9.1 Mode isotherme (T constante)..... | 31 |
| I.2.9.2 Mode non isotherme (T variable)..... | 32 |
| Chapitre II : <i>Elaboration et techniques d'analyses des matériaux</i> | 35 |
| II.1 les matières utilisées..... | 36 |
| II.2 Les méthodes expérimentales | 36 |
| II.2.1 Traitement thermique | 36 |
| II.2.2 Analyse par DRX..... | 37 |
| II.2.3 Analyse par XRF | 37 |
| II.2.4 Analyse par Spectroscopie IR..... | 37 |
| II.2.5 Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB)..... | 37 |
| II.2.6 Etude dilatométrique | 39 |
| II.3 l'appareillage utilisé | 39 |
| II.3.1 Four de traitement thermique..... | 39 |
| II.3.2 Dilatomètre | 39 |
| II.3.3 Le Diffractomètre | 40 |
| II.3.4 Le spectrométrie IR | 41 |
| II.3.5 La Balance | 41 |

| | |
|--|----|
| Chapitre III : Résultats et discussions | 42 |
| III.1 Etude analytique des matières premières | 43 |
| III.1.1 Analyse chimique | 43 |
| III.1.2 Analyse minéralogique par DRX des argiles en l'état brute..... | 43 |
| III.1.3 Etude analytique par IR | 44 |
| III.1.3.1 Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier..... | 44 |
| III.2 Etude thermique | 45 |
| III.2.1 L'étude dilatométrique | 45 |
| III.2.2 Analyse par DRX des argiles traité..... | 46 |
| III.2.3 Analyse par microscope électronique à balayage des argiles traité..... | 49 |
| III.3 Etude analytique thermique | 53 |
| III.3.3.1 Mode non isotherme | 53 |
| III.3.3.2 Calcul le coefficient d'Avrami n et le paramètre numérique qui définit mécanisme de croissance des grains m en mode non isotherme..... | 55 |
| III.3.3.3 Mode isotherme..... | 56 |
| III.3.3.4 Calcul le coefficient d'Avrami n et le paramètre numérique qui définit le mécanisme de croissance des grains m en mode isotherme..... | 58 |
| Conclusion générale | 62 |
| Références bibliographiques..... | 64 |

Introduction

générale :

Introduction

Introduction générale :

L'argile est une matière première utilisée depuis la haute antiquité. L'abondance naturelle et la disponibilité immédiate des argiles expliquent leurs grandes utilisations à travers les temps.

Au début du 18^{ème} siècle, le concept d'argile a été évalué à partir des premières analyses chimiques réalisées sur le Kaolin ; c'est juste au 20^{ème} siècle et grâce aux travaux effectués en diffraction de rayons X et granulométrie que les chercheurs ont pu donner la définition correcte de l'argile.

De nos jours l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en SiO₂ et Al₂O₃, connaît un nouvel essor dans la construction, dans la céramique industrielle et artisanale, dans l'industrie pharmaceutique et dans la poterie.

Les matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes de minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico chimiques sont très variables. Les critères de choix des utilisateurs sont moins liés à la composition chimique globale des matériaux argileux qu'à leurs comportements pendant les différentes étapes de la fabrication des produits céramiques.

Les minéraux argileux et les argiles sont étudiés dans de nombreux domaines tel que: céramique, agriculture.... Pour les géologues, les argiles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse ...). Les ingénieurs pétroliers, déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation), les ingénieurs civils, s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matière industrielle (réfractaires, matériaux de construction), tandis que les agronomes, analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants.

Quelque soit la discipline, la structure cristalline des argiles est importante, car elle est responsable des propriétés spécifiques du minéral.

On accuse souvent le séchage ou la cuisson d'être à l'origine du déchet observé à la sortie du four et beaucoup plus rarement à la préparation. Les causes d'une production médiocre sont pourtant nombreuses au niveau de la préparation:[1]

- ❖ Un dosage irrégulier du mélange entraîne une dispersion des caractéristiques des produits hétérogènes.
- ❖ Un dosage irrégulier de l'humidité rend impossible l'équilibrage de la filière, favorisant les fentes et déformations au séchage.

Introduction

- ❖ Une mauvaise homogénéisation du mélange provoque des fissures au séchage et donne des produits hétérogènes.

Le travail présenté dans ce mémoire a pour but, l'étude de frittage et leurs mécanismes pour l'argile locale ; l'ensemble de mon travail est présenté de la manière suivante :

Le premier chapitre est un aperçu bibliographique sur la définition des argiles silico-alumineux, la matière première, des rappels sur la structure et certaines de leurs propriétés et un aperçu sur le frittage, ses étapes et enfin les méthodes de calcul de l'énergie d'activation.

Le deuxième chapitre, quant à lui est consacré à l'argile étudiée (argile a la région de Rachna (M'aadid- M'sila) et les méthodes expérimentales utilisées dans notre travail.

Le dernier chapitre, porte sur les étapes expérimentales de notre travail qui consiste en :

- L'étude d'une part de la composition chimique et minéralogique des argiles, au moyen de l'analyse élémentaire par spectrométrie XRF, la diffraction des rayons X (DRX), spectrométrie IR respectivement et l'analyse par le MEB et d'autre part l'étude de comportement dilatométrique d'argile locale.
- Calcul de l'énergie d'activation

Chapitre I :
Etude
bibliographique

Chapitre I :**Partie 1 : MINERALOGIE ET PROPRIETES DES ARGILE****I.1.1 Généralités et définitions**

Le terme argile vient du mot grec « argilos », dont la racine argos signifie blanc, ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets .Il n'existe pas de définition unique du terme «argile». Ce mot en globe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie.

Cette définition dépend de la discipline concernée: Le géologue ou le pédologue Considèrent comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelque soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leurs comportements au chauffage.

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

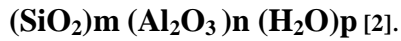
Les matières premières sont rarement pures et à coté des phases principales par exemple la kaolinite dans les argiles et les kaolins, se trouve d'autres composés dans des pourcentages qui Peuvent être élevés, par exemple le quartz et le mica dans les kaolins et les argiles.

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

I.1.2-Les argiles :**I.1.2.1-Définition :**

Les argiles ne constituent pas une matière définie et unique mais sont composées des associations complexes de minéraux ce sont des silicates d'alumine hydratés d'une structure feuillet qui l'on appelés phyllosilicates [2]. Mais la magnésie, le fer peuvent remplacer dans une certaine proportion l'alumine et même certains minéraux sont exclusivement magnésiens et ferragineux ces minéraux ont en outre la propriété de fixer

les base alcalines et alcano- terreuse, cette propriété se fait par absorption et non pas par combinaison chimique car les argiles ne sont pas des acides. [2] Ils sont composés des particules de formes aplaties et de dimensions très petites qu'on ne peut voir qu'au microscope électronique, les cristaux ressemblent à de minces plaques ou plaquettes. Leurs formule chimique est de la forme suivante :



I.1.3-Formation des argiles :

Les argiles ont une origine géologique secondaire [3], elles ont été formées par la dégradation des roches ignées (volcaniques) dues à des phénomènes d'érosion et d'altération chimique sous l'action des agents atmosphériques.

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

Le schéma ci-dessous montre la formation des matières argileuses.

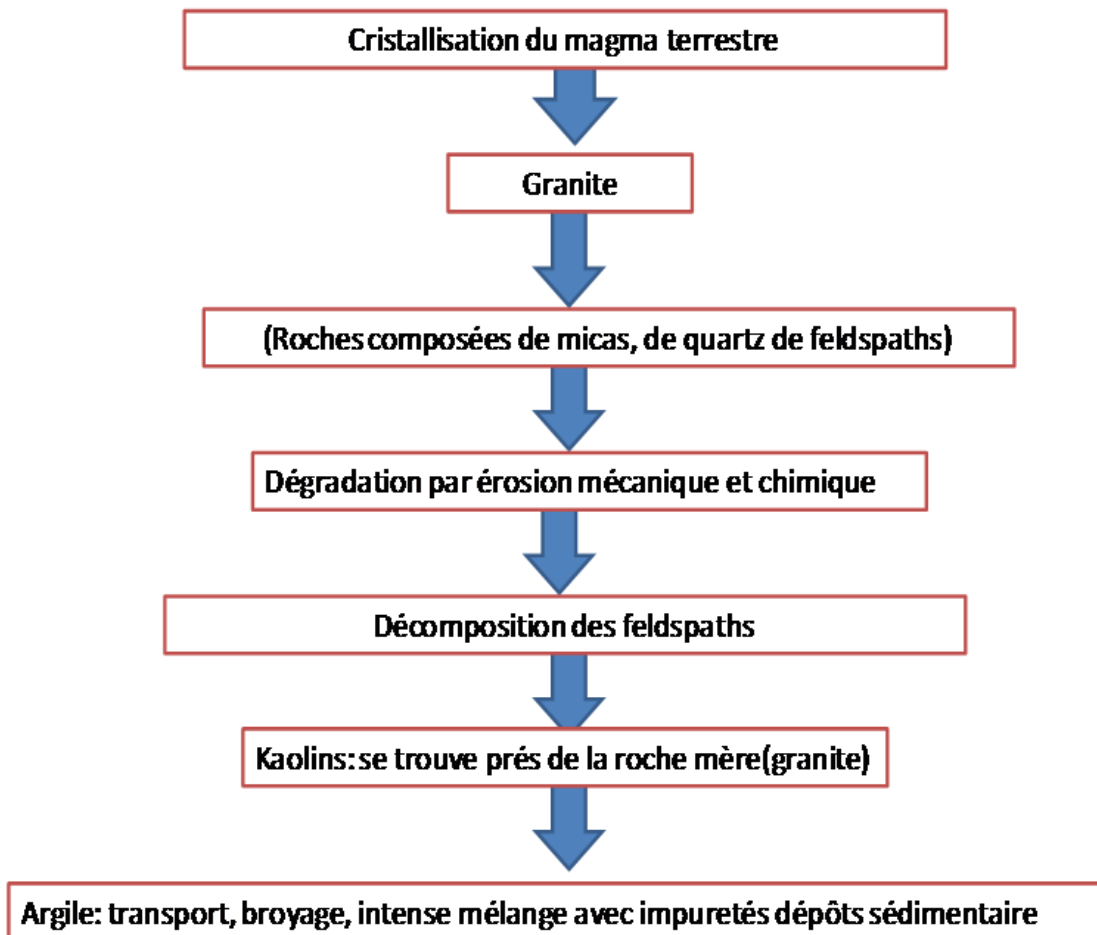


Figure I.1 : La formation des matières argileuses.

I.1.4-Utilisation :**Mur à colombage en torchis :**

L'argile est un des plus anciens matériaux utilisés par l'homme. Pétrie avec de l'eau, elle donne une pâte plastique qui peut être facilement moulée ou mise en forme. Après cuisson, elle donne un objet résistant et imperméable. Il est à noter que l'argile sans cuisson ne permet pas d'effectuer autant de détails puisqu'elle est beaucoup plus molle. Ces propriétés remarquables sont à l'origine de son utilisation très ancienne pour réaliser des objets en céramique, en porcelaine... Briques et tuiles sont également fabriquées à partir d'un mélange d'argile et d'eau moulé sous pression et cuit à température suffisamment élevée (1 000 à 1 200 °C).

Terre cuite :

L'argile hydratée est malléable, elle peut être mise en forme ; après passage au four (« cuite »), elle prend une consistance solide. Ces propriétés en font un matériau de choix pour la fabrication d'objets.

Une terre argileuse destinée à la cuisson est souvent appelée « glaise » ou « terre glaise ». On peut nommer la plus grande partie des argiles par les termes « terres à faïence » ou « argiles communes ». Ces argiles contiennent assez de fer et autres impuretés minérales pour devenir solides, cuites de 950 à 1 100 °C environ. À l'état naturel, elles sont grises, verdâtres, rouges ou brunes à cause des oxydes qu'elles contiennent, oxyde de fer, oxyde de titane et autres.

La couleur de l'argile cuite peut aller du blanc ou du rose au noir en passant par toutes les nuances de jaune, rouge, brun, suivant la qualité particulière de chaque argile et les conditions de cuisson. La majorité des poteries dans le monde est réalisée avec ce genre d'argile, ainsi que les briques, les tuiles, les tuyaux et autres productions similaires. L'argile rouge commune peut être très plastique, et même trop plastique et trop collante pour être employée seule ; d'autre part, il arrive qu'elle ne le soit pratiquement pas à cause de la présence de sable ou d'autres débris rocheux. Le potier et le sculpteur recherchent une terre à faïence douce et plastique, qu'ils peuvent éventuellement modifier en ajoutant un peu de sable d'argile non plastique, de la chamotte, ou des fibres de cellulose. Le briquetier, lui,

recherche une terre moins fine contenant du sable et d'autres débris non plastiques, qu'il pourra presser, sécher et cuire, sans crainte de gauchissement, de fentes ou de retrait excessif.

Enfin on peut pratiquer une « minéralurgie » pour éliminer ou ajouter les éléments indésirables ou nécessaires sur les argiles, afin de leur donner les caractéristiques nécessaires à leur utilisation plus ou moins industrielle.

Terre crue :

La terre-argile est utilisée en particulier pour les vertus thérapeutiques de l'argile.

La terre-papier est une argile contenant des fibres de cellulose, qui présente une grande résistance lorsqu'elle est sèche.

La terre-papier est un matériau de création et de décoration qui adhère sur toute surface poreuse et peut recevoir des peintures, pigments et patin

I.1.5- Structure des argiles :

Les particules d'argile sont formées d'un empilement de feuillets qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base, ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales tétraédriques (silice) et octaédriques (aluminium).

Les couches structurales sont à leur tour formées d'unités structurales de base par empilement d'ions ou d'hydroxydes en disposition hexagonale ou compacte.

I.1.5.1 Dispositions des oxygènes :

Il existe deux arrangements, l'un valable pour les ions oxygènes exclusivement, l'autre pour les ions oxygènes et les hydroxydes. Nous commençons par ce dernier qui, d'ailleurs est le plus simple, il s'agit de l'assemblage compact. On peut en première approximation considérer que les atomes ont la forme d'une sphère et sont en contact dans des plans successifs, ils sont disposés de telle façon que les centres de ces sphères se situent sur des droites parallèles entre elles, les sphères appartenant à deux rangs contigus sont décalées d'un rayon, les centres des deux sphères appartenant à une ligne voisine sont situés au sommet d'un triangle équilatéral (Figure I.2).

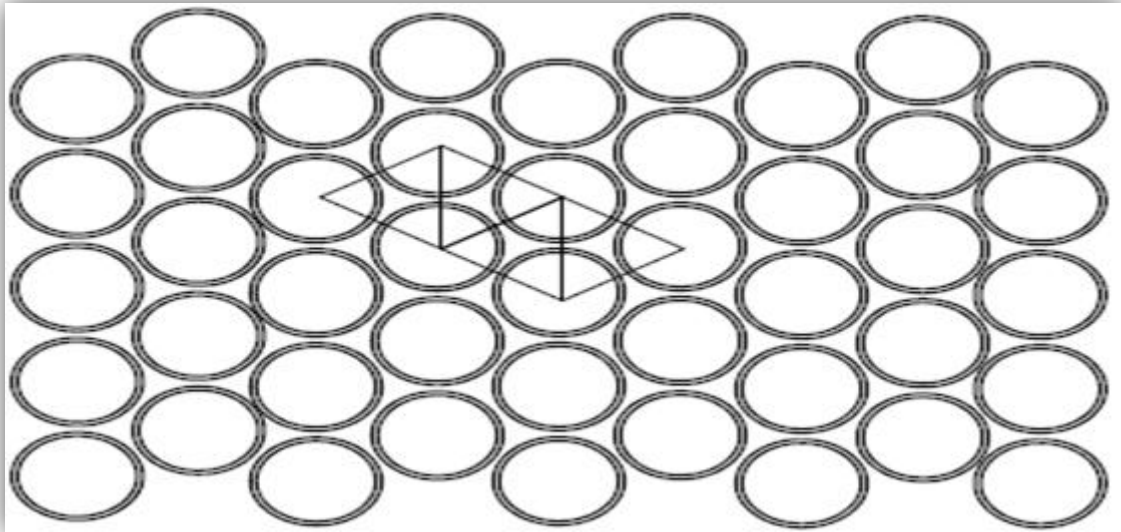


Figure I. 2: Représentation d'un plan compact. [4],[5]

Le 2^{ème} arrangement qui s'applique exclusivement aux ions oxygènes est obtenu à partir du précédent en retirant une sphère sur deux tous les deux rangs, comme on peut le constater, chaque cavité est limitée par 6 sphères, on pourrait y situer un hexagone, on l'appelle parfois un plan hexagonal (Figure I.3). En superposant un plan hexagonal et un plan compact on obtient des tétraèdres et si on dispose de deux plans compacts on forme un octaèdre

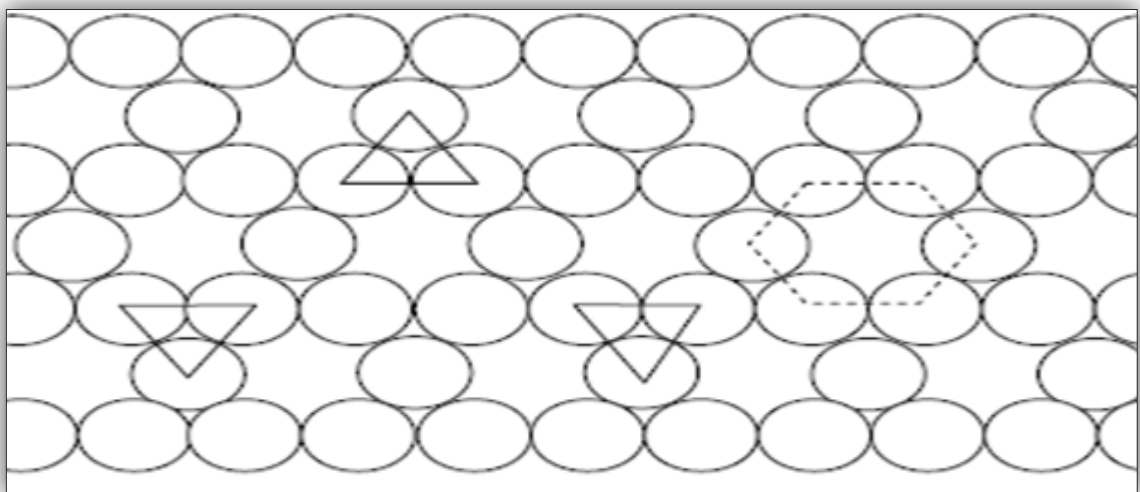


Figure I.3 : Représentation d'un plan hexagonal. [4][5]

L'empilement des plans hexagonaux et des plans compacts, dont le nombre est constant et qui forme le feuillet est la base de la constitution de la structure des minéraux argileux. Il existe plusieurs grands groupes de minéraux argileux, parmi eux, trois sont définis par l'épaisseur de leurs feuillets, chacun correspondant à l'empilement d'un nombre variable de couches d'oxygènes et d'hydroxyles.

Les types à 7Å sont formés de trois plans, un hexagonal et deux compacts, ils appartiennent à la série 1/1.

Les types à 10Å constitués également par deux plans compacts et deux plans hexagonaux, ils appartiennent à la série 2/1.

Enfin, un groupe de minéraux de 14Å est constitué par un ensemble de quatre plans d'hydroxyles compacts (deux couches tétraédriques et deux couches octaédriques). Cette classification est couramment utilisée.

I.1.5.2 Unité structurale tétraédrique

L'unité structurale tétraédrique est formée d'un tétraèdre au sommet duquel quatre ions d'oxygène (O^{2-}) enserrent un ion de silicium (Si^{4+}), équidistant de chacun d'eux. Ce tétraèdre est matérialisé par la présence d'une cavité comprise entre trois sphères en contact, d'une couche hexagonale d'oxygène, et une sphère de la couche contiguë d'oxygène. (Figure I.4.a).

I.1.5.3 Unité structurale octaédrique

L'unité structurale octaédrique est formée d'un octaèdre au centre duquel un ion d'aluminium (Al^{3+}) ou de magnésium (Mg^{2+}) est équidistant aux six hydroxydes (OH^-) aux sommets. Ces octaèdres se combinent pour former des couches planes dites couches octaédriques et la liaison avec la couche tétraédrique se fait au niveau des oxygènes. (Figure I.4 b)

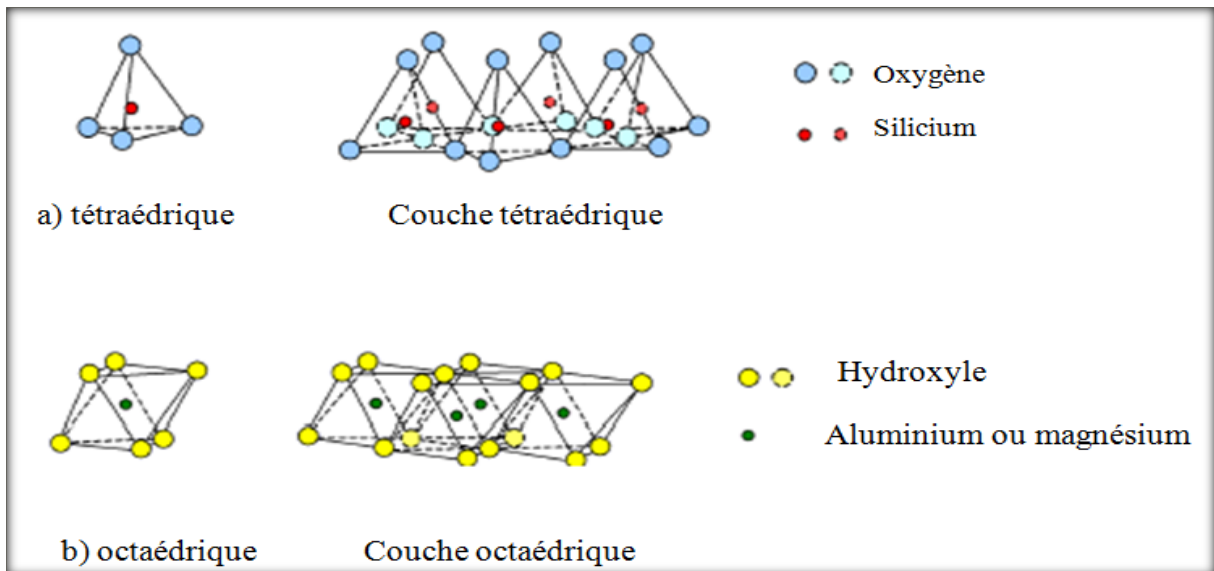


Figure I.4 :Couche tétraédrique et octaédrique. [6]

La représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile est donnée par l'organigramme suivant (figure I.5)

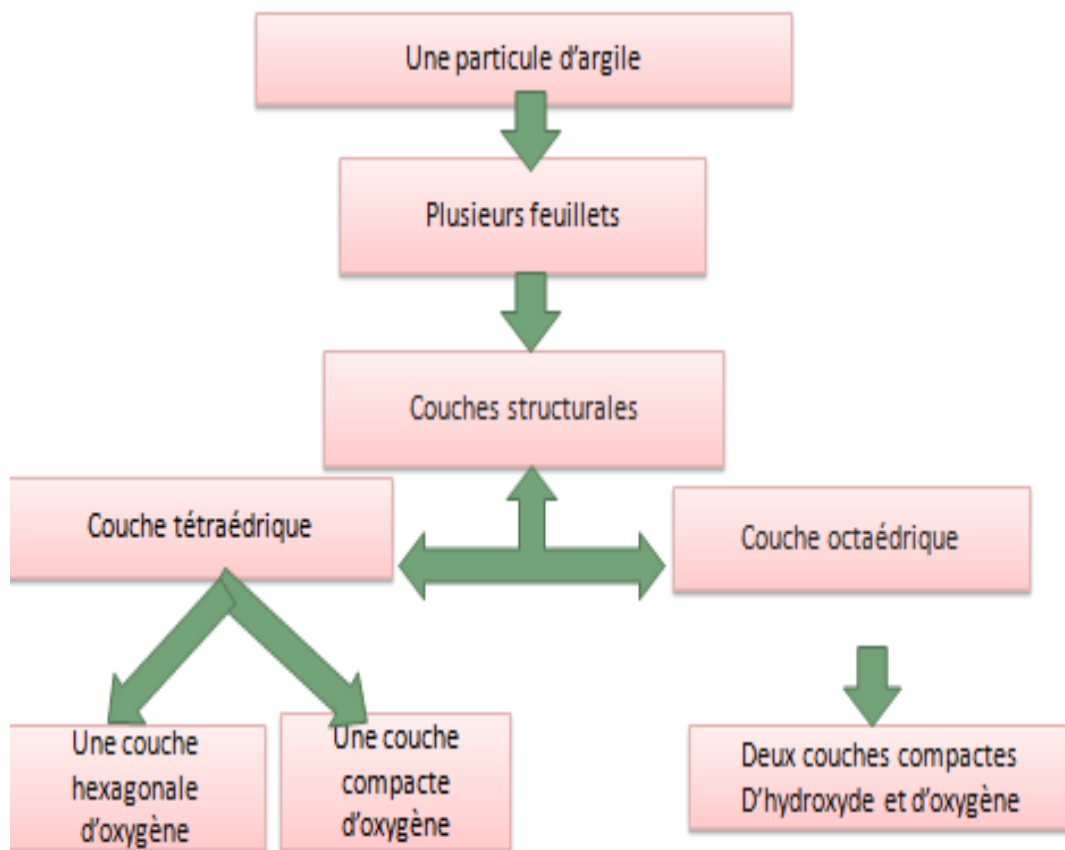


Figure I.5: Représentation de la structure minéralogique d'une particule d'argile. [7]

I.1.6 Classification des constituants argileux

Les minéraux argileux sont des silicates d'alumine hydratés, parfois plus au moins magnésiens ou ferriques et quelque fois calciques et même alcalins. On peut citer quelques constituants des argiles utilisées dans l'industrie Céramique [7] :

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

I.1.7 Les principales catégories des minéraux argileux

Il est possible de distinguer les types de minéraux argileux par :

- Le nombre de couches d'octaèdres et de tétraèdres dans le feuillet élémentaire (une ou deux).
- L'équidistance entre deux feuillets dans les conditions naturelles.
- La variabilité de l'équidistance entre deux feuillets sous l'action de traitements variés.

I.1.7.1 Les monophyllites

Elles sont constituées d'une seule catégorie de feuillets

a) La famille de la kaolinite (T-O ou 1:1)

A une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres, l'épaisseur du feuillet élémentaire, est de 7 Å. Ces feuillets élémentaires adhérents assez fortement entre eux par leurs faces basales, des liaisons hydrogènes existant entre les oxhydroyles de la base d'un feuillet et les oxygènes du haut du feuillet en dessous. Il constitue ainsi une particule primaire (Mering et Oberlin, 1971), qui comprend de 70 à 100 feuillets accolés. L'halloysite résulte de l'adjonction des couches d'eau entre les feuillets, l'équidistance entre les feuillets hydratés est donc variable dans ce cas. La formule générale d'un feuillet de Kaolinite est donnée par la formule suivante : [8] $n[Al_2Si_2O_5(OH)_4]$.

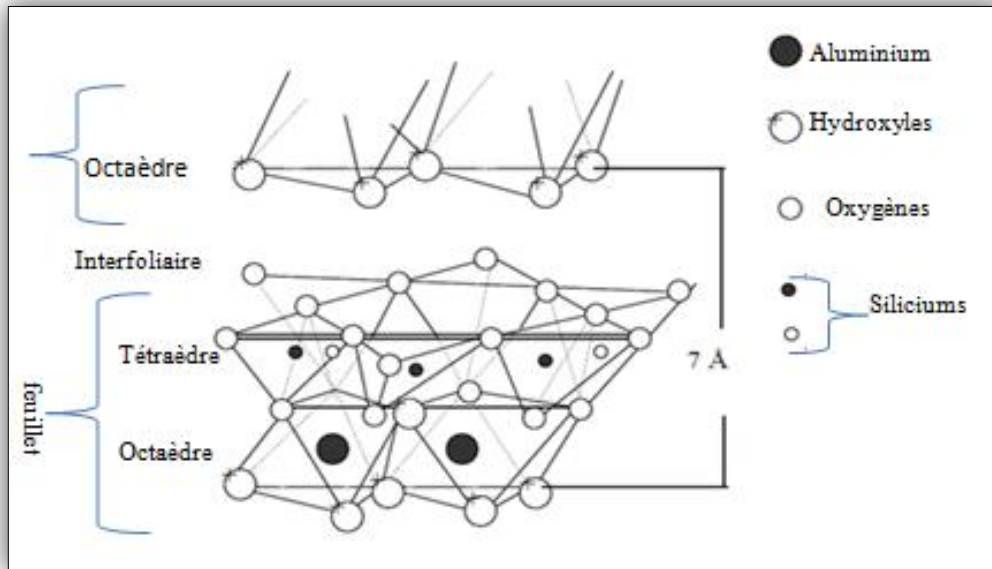


Figure I.6 : vue isométrique de la structure atomique de la kaolinite [9]

b) Famille de l'illite (T-O-T ou 2:1) (argiles micacées, ou hydro micas)

A une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques, les feuillets d'équidistance 10 Å sont assez fortement liés les uns aux autres par des ions potassium (K^+), l'équidistance est donc constante. Les propriétés sont intermédiaires entre celles de la kaolinite et celles de la montmorillonite.

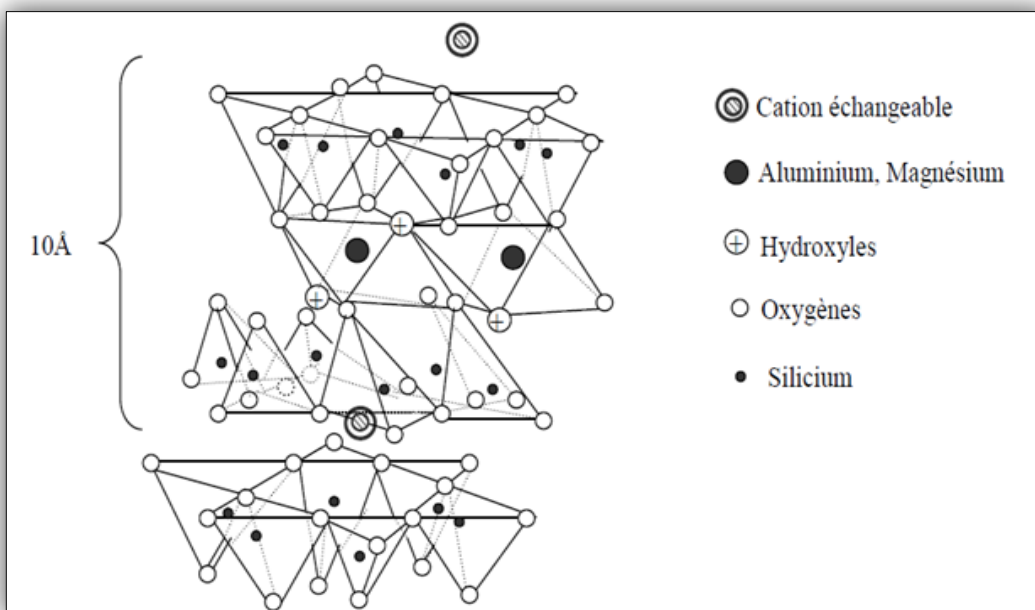
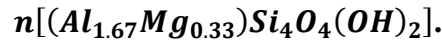


Figure I.7 : Vue isométrique de la structure atomique de l'illite [10].

c) Famille de la montmorillonite (T-O-T ou 2:1)

A une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques, les feuillets, épais de 10 Å, sont très faiblement liés les uns aux autres ; aussi des couches d'eau peuvent se fixer entre les feuillets, l'épaisseur de ces couches pouvant atteindre 9 Å. Ce matériau est donc gonflant. La montmorillonite peut exister sous la forme de cristaux isolés épais de 10 Å. Pour la vermiculite, l'absorption d'eau est limitée à 2 couches de molécules d'eau. La formule générale de la montmorillonite est la suivante : [11]

**d) Famille des chlorites (T-O-T-O ou 2:1:1)**

A une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques et un inter feuillet constitué par une couche d'octaèdre ; les feuilles épaisses de 14 Å sont assez fortement liées entre elles pour les chlorites vraies. Les pseudos chlorites peuvent présenter des phénomènes de gonflement notables.

I.1.7.2 Les polyphillites (ou argiles inter stratifiées)

Elles sont composées de l'empilement de plusieurs catégories de feuillets, en général deux.

I.1.8 Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par quatre propriétés principales :

1. formes et surfaces spécifiques.
2. capacités d'adsorption d'eau et de gonflement.
3. multiples possibilités d'échanges cationiques.
4. activité des argiles

I.1.8.1 Forme et surface spécifique

Les argiles se présentent sous trois formes (Figure I.8) :

- en flocons, caractérisés par une même dimension dans les deux directions et une épaisseur équivalente à 1/20^{ième} de la longueur.
- en latte, avec une dimension plus longue, épaisseur toujours équivalente à 1/20^{ième} de la longueur.
- en aiguilles, deux dimensions identiques et la 3^{ième} beaucoup plus grande (assez rare).

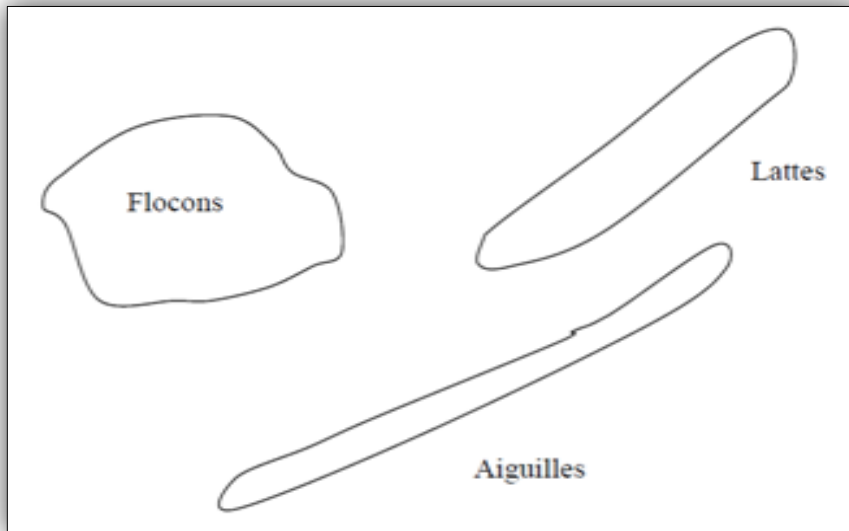


Figure I.8 : forme des particules argileuses. [12]

La fine taille des argiles leur confère une surface spécifique importante par rapport au volume des particules. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des argiles est supérieure à celle des minéraux de même taille mais de formes différentes. Le rapport épaisseur/largeur est de l'ordre de 20 pour les argiles. Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leurs surfaces.

Les particules d'argiles présentent des surfaces spécifiques très importantes et peuvent de ce fait attirer un grand nombre de molécules d'eau et d'ions, et exercer entre elles d'importantes forces d'interactions. Ces forces influent amplement sur le comportement mécanique des argiles.

L'intensité de la charge électrique est liée à la surface spécifique de la particule. Dans le cas des argiles, cette surface varie entre 10 à 20 m²/g et peut atteindre 800 m²/g dans le cas de la montmorillonite sodique. Warkentin et Bozozuk (1961), ont noté que le gonflement est d'autant plus fort que la surface spécifique de l'argile est grande.

Le tableau I.1 indique les valeurs caractéristiques des surfaces des grandes familles argileuses. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace inter foliaire (Figure I.9). Les smectites ont les surfaces totales maximales: surface Smectites > Vermiculites >>> Illites > Kaolinites = Chlorites.

Tableau I.1: Surface spécifique des particules argileuses. [12]

| Surface spécifique (m ² /g) | | | |
|--|---------|---------|--------|
| Argile | Interne | Externe | Totale |
| Smectite | 750 | 50 | 800 |
| Vermiculite | 750 | <1 | 750 |
| Illite | 5 | 25 | 30 |
| Kaolinite | 0 | 15 | 15 |
| Chlorite | 0 | 15 | 15 |

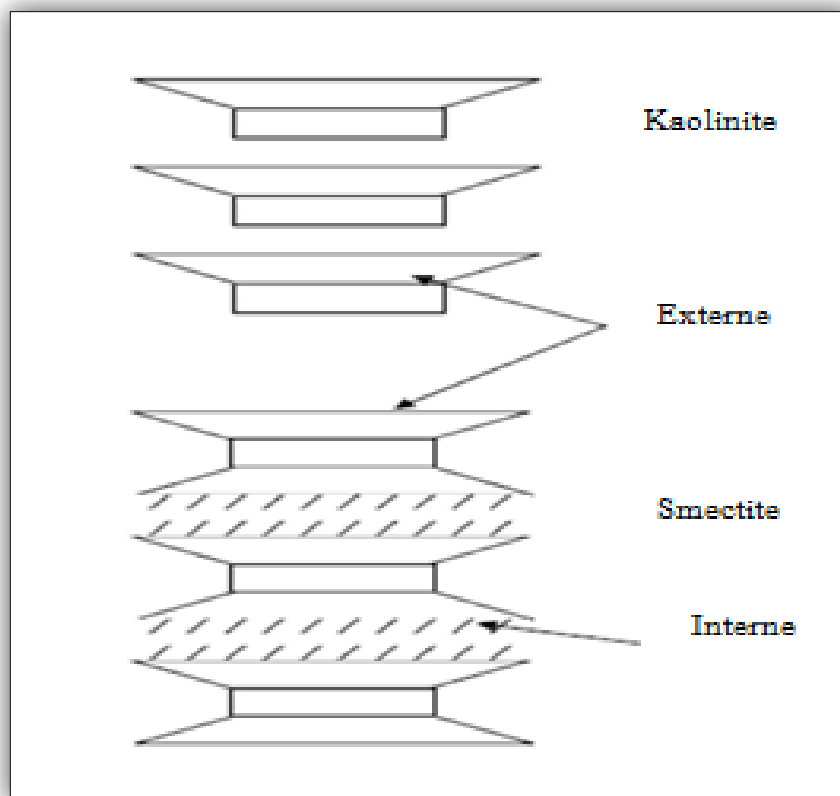


Figure I.9 : Surfaces des particules argileuses : interne et externe, [12]

I.1.8.2 Degré d'hydratation

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau. Cette eau modifie la dimension de la couche en provoquant son gonflement. Ces argiles sont

appelées argiles gonflantes (Tableau I.2). Les smectites, vermiculites et minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que celles des autres espèces argileuses.

L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur. Plus l'air est humide, plus l'argile pourra incorporer de l'eau. [12]

Tableau I.2 : Classification des argiles selon leurs propriétés de gonflement [12].

| TYPES CROISSANTS | Eléments dominant | Espacement (A°) Glycol Sec | |
|--------------------------|---|-------------------------------|-------|
| Smectites | | | |
| Beidellite | Al | 17 | 10 |
| Montmorillonite | Al(Mg, Fe ⁺² minor) | 17 | 10 |
| Nontronite | Fe ³⁺ | 17 | 10 |
| Saponite | Mg, Al | 17 | 10 |
| Vermiculite | Mg, Fe ⁺² , Al(Fe ⁺³ minor) | 15.5 | 10-12 |
| Couche minérale composée | | 10-17 | <10 |
| TYPES NON CROISSANTS | | | |
| Illite | K, Al(Fe, Mg secondaire) | 10 | |
| Glauconite | K, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ | 10 | |
| Celadonite | K, Fe ²⁺ , Mg, Fe ³⁺ , Al ³⁺ | 10 | |
| Chlorite | Mg, Fe, Al | 14 | |
| Berthiérine | Fe ²⁺ , Al ³⁺ (secondaire Mg) | 7 | |
| Kaolinite | Al | 7 | |
| Halloysite | Al | 10.2 | |
| Sepiolite | Mg, Al | 12.4 | |
| Palygorskite | Mg, Al | 10.5 | |
| Talc | Mg, Fe ²⁺ | 9.6 | |

Les minéraux gonflants ont une structure de base à 10Å. Selon l'hydratation, une couche d'eau de 2.5 ou 5.2Å d'épaisseur se développe. Cette hydratation conduit à une augmentation de volume pouvant atteindre 95%. Notons qu'il existe des minéraux comprenant de l'eau adsorbée mais qui n'ont pas pour autant de propriétés de gonflement.

Dans un climat à saisons contrastées la présence de smectites conduit à la déstructuration du sol: en hiver les smectites gonflent; en été les smectites se déshydratent et entraînent la formation de larges fissures (Figure I.10).

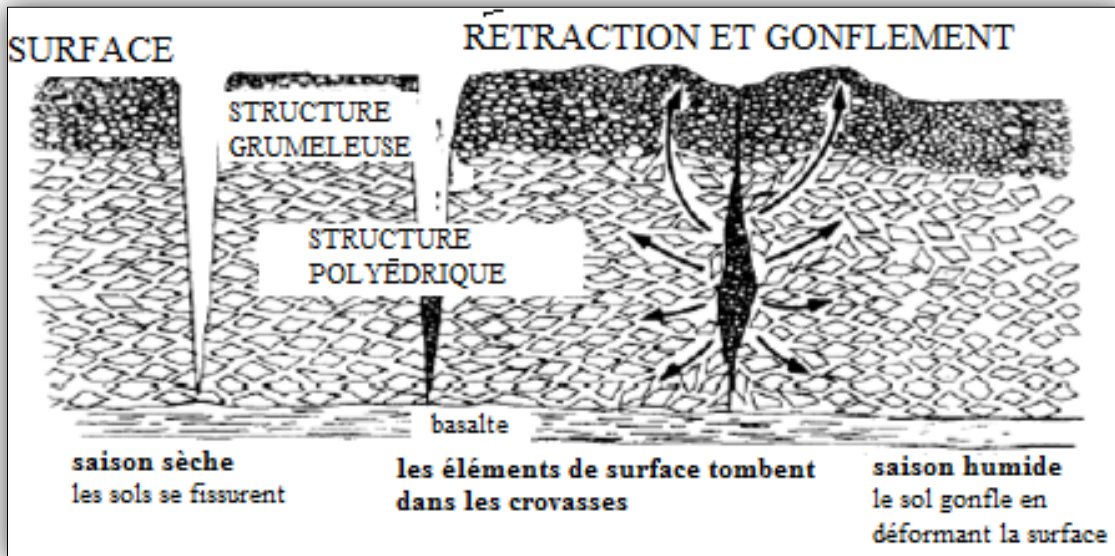


Figure I.10 : Conséquence du gonflement des argiles dans la déstructuration d'un sol. [12]

1.1.8.3 Capacité d'échange cationique

Les liaisons entre les particules des sols formant les minéraux argileux sont influencés par la magnitude de la charge négative résiduelle des minéraux (dus aux substitutions isomorphiques) dans le réseau cristallin, de la concentration et de la distribution des cations disponibles pour équilibrer cette charge.

La capacité d'échange représente donc, la charge (sous forme de cations attirés à la surface de la particule) nécessaire pour l'électro-neutralité. La capacité d'échange cationique est exprimée en milliéquivalents par 100g d'argile.

Les mesures expérimentales de cette capacité d'échange effectuées pour la montmorillonite (Olphen, 1971) et pour la Kaolinite par (Samson, 1954) ont mis en évidence l'influence du PH de l'eau du sol sur cette propriété [2].

Le tableau I.3 regroupe, les valeurs de surface spécifique et de la capacité d'échange des différentes familles d'argile pour une solution neutre (pH=7).

Tableau I.3: Capacité d'échange de cations (C.E.C) et surface spécifique totale (Sst) de quelques argiles.

| Argile | C.E.C (meq/100gr) | Sst (m ² /g) |
|----------------------------------|-------------------|-------------------------|
| Montmorillonite Na ⁺ | 150 | 800 |
| Montmorillonite Ca ⁺⁺ | 80 | 300 |
| Illite | 10-40 | 40-60 |
| Kaolinite | 3-15 | 5-20 |
| Elément non argileux | - | 1-3 |

I.1.8.4 Activité des argiles

Skempton (1953), a considéré que les valeurs des limites d'Atterberg sont liées à la quantité d'eau retenue à la surface des particules et donc à la quantité d'argile présente dans le sol. Cet auteur a défini l'activité d'une argile par le rapport de l'indice de plasticité (Ip) et du pourcentage des éléments inférieurs à deux microns (C₂<2 μm) **A1= Ip/C2**

- Skempton a proposé la nomenclature suivante ([13] C.208) :
 - Argiles inactives : les argiles qui ont une activité inférieure à 0,75. Ces argiles sont à base de Kaolinite, ou des argiles contenant peu de minéraux argileux.
 - Argiles normales : qui ont une activité comprise entre 0,75 et 1,25.
 - Argiles actives : qui ont une activité comprise entre 1,25 et 2.
 - Argiles très actives : qui ont une activité supérieure à 2.
- En ce qui concerne les argiles compactées, Seed et al (1962, [14]), a introduit une modification à la définition de Skempton sous la forme suivante :

$$A2=Ip/ (C2-n)$$

n = 5 cas des sols naturels ;

n =10 cas des sols reconstitués.

Le tableau I.4 présente le minéral prédominant dans la matrice argileuse basant sur l'activité, proposé par Skempton et al (1953).

L'activité d'un sol dépend essentiellement de sa composition minéralogique : le type et la quantité du minéral argileux, de la teneur d'argile et des ions échangeables (El Sohby et al 1986, [15]). Les deux définitions citées ci dessus indiquent que l'activité est proportionnelle à l'indice de plasticité et inversement proportionnelle à la teneur en éléments inférieurs à deux microns.

Tableau I.4 : Activité de différents minéraux (Skempton, (1953) et Mitchell, (1976))

| Minéral | Activité |
|---------------------------------|----------|
| Montmorillonite Na ⁺ | 4-7 |
| Montmorillonite Ca ⁺ | 1,5 |
| Illite | 0,5-1,3 |
| Kaolinite | 0,3-0,5 |
| Calcite | 0,2 |
| Quartz | 0 |

Partie 2 : Le frittage des céramiques et l'énergie d'activation

I.2.1 Introduction sur le frittage :

Le frittage est la dernière étape pour l'élaboration d'un matériau céramique. C'est un phénomène compliqué dont le quel on trouve ces dernières années des nombreux études ont été réalisés sur la cinétique et sur le mécanisme du frittage et malgré cela aucune théorie ne semble capable d'expliquer ce processus, soit du point de vue cinétique soit du point de vue thermodynamique [16].

En conséquence parmi les différentes caractéristiques physico-chimiques, ils ont choisis d'habitude la porosité comme paramètre pour la description du processus de frittage des corps céramiques car les variations géométriques du matériau peuvent être interprétées par les variations de dimensions et de formes des pores qui sont liées aux phénomènes de croissance des phases cristallines. Les variations géométriques du matériau durant le frittage dépendent des facteurs suivants [16] :

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

Mais aussi aux conditions de frittage :

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

Malgré la complexité extrême du processus et la difficulté de l'étudier directement, le mécanisme de frittage oblige à fonder les descriptions du phénomène sur des modèles définis et particulièrement simples [16].

I.2.2 Définition de frittage

Il est assez difficile de donner une définition complète et concise du terme frittage, généralement ce phénomène est accompagné par :

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

Amélioration des propriétés mécaniques et thermiques des pièces produites. Notons que la température de frittage doit être toujours inférieure à celle de fusion du matériau mais suffisamment élevée pour mettre la consolidation de ce dernier. Même s'il y a fusion de l'un des constituants on appelle frittage dans ce cas frittage en phase liquide.

Pour que le frittage ait lieu, certains critères doivent se réaliser, citons [16] :

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

Le mécanisme de diffusion ainsi que le flux visqueux sont les deux plus importants mécanismes pour l'étude du phénomène de transport. On peut considérer aussi que le traitement thermique est la source d'énergie primaire pour le transport de la matière ainsi que la présence d'un gradient due au contact particule-particule et la tension superficielle [16]. Il existe d'autre définition pour le frittage :

❖ Définition du frittage par CIZERON

On appelle frittage, le processus faisant évoluer par traitement thermique au-dessous de son point de fusion, un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon) complète de la porosité initiale. Enfin le processus suppose qu'un moins une phase solide existe constamment pendant tout le

traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimensions au système considéré.

Cette définition tient compte :

- de l'augmentation de la cohésion entre les particules formant le système, du fait de leur soudure les unes aux autres ;
- de la densification qui s'opère par élimination progressive de la porosité ;
- de la nécessité de fournir de l'énergie thermique au système pour qu'il évolue.

Mais la simple définition est :

Le frittage peut être considéré comme une opération qui consiste à transformer un matériau mis en forme en une céramique (dense ou poreuse) présentant une certaine tenue mécanique. Il s'agit d'une consolidation s'effectuant sans fusion totale (**Figure I-11**). La consolidation due au développement de ponts (ou de cous) entre les grains, est souvent accompagnée d'une densification (élimination des pores) et d'un grossissement des grains (diminution du nombre de grains).

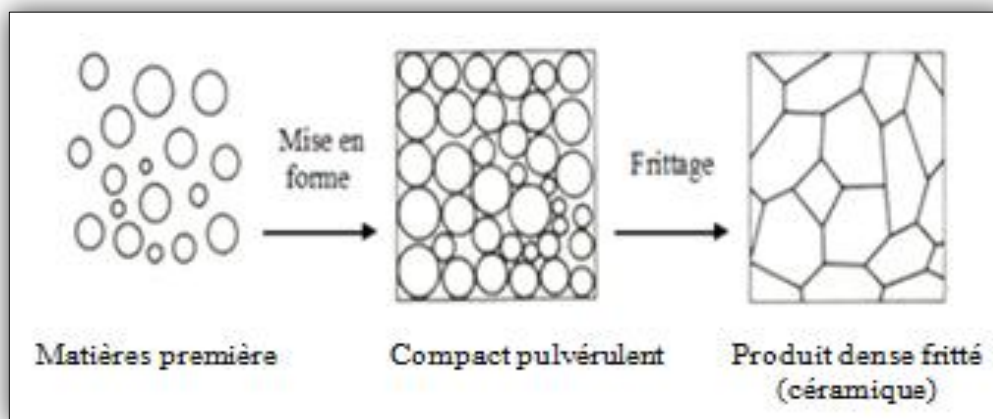


Figure I.11 : Schéma illustrant le frittage densifiant

Le phénomène de frittage induit des modifications physico-chimiques irréversibles du matériau de départ. Dans le cas des céramiques silicatées, les produits obtenus sont constitués de phases inorganiques à liaisons ionocovalentes [17]. La densification se manifeste par un retrait de frittage et correspond à une réduction de la porosité (**Figure I-12**). Ce retrait peut être isotrope ou non.

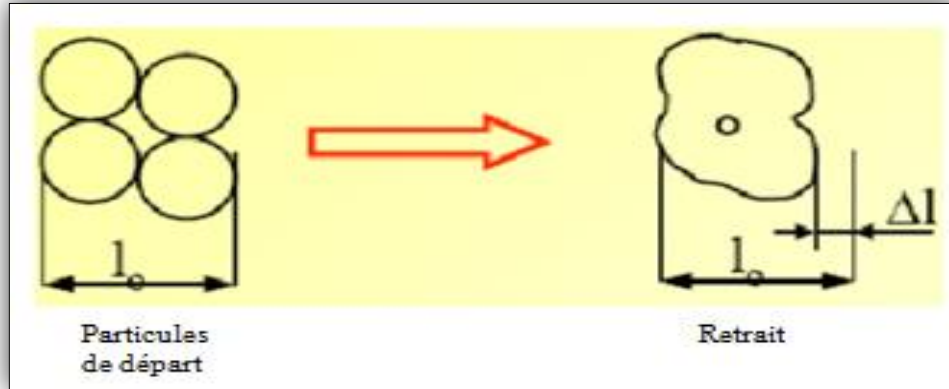


Figure I-12 : Frittage associé à une densification du matériau (l_0 =longueur initiale du compac ; Δl = retrait absolu dans la direction considérée, après chauffage)

I.2.3 Intérêt technologique du frittage

En même temps qu'il permet la consolidation d'un matériau, le frittage favorise l'organisation de la microstructure (taille, forme et distribution des grains, taux, nature, géométrie et distribution de la porosité...). Les performances du produit fritté étant pour une large part conditionnées par la microstructure, le développement de cette dernière nécessite une attention particulière.

À partir d'un empilement granulaire, obtenu en général par application d'un procédé de mise en forme adéquat, le frittage contribue à l'obtention d'objets présentant des propriétés particulières. Il permet ainsi :

- d'obtenir des matériaux durs mais fragiles, à porosité contrôlée, inertes chimiquement (faible réactivité chimique et bonne résistance à la corrosion) et thermiquement ;
- de contrôler les dimensions des pièces produites ;
- de maîtriser la densité du matériau et la taille des grains; ces paramètres peuvent être contrôlés à partir de la morphologie des grains de poudre, de la température, de la compacité initiale, de l'utilisation de dopants et/ou de liants...

I.2.4 Différentes techniques de frittage

I.2.4.1 Frittage naturel

C'est un traitement thermique simple d'une pièce préalablement moulée, ce procédé est économique mais conduit le plus souvent à une porosité résiduelle importante, les conditions pour diminuer au maximum cette porosité et éviter la croissance exagérée sont

en général assez délicates à obtenir on doit avoir recours à des ajouts et parfaitement contrôler l'atmosphère de frittage [18].

I.2.4.2 Frittage sous charge

Lors de frittage sous charge le matériau est comprimé d'une façon uni axial à haute température dans un moule généralement de forme assez simple, c'est le procédé classiquement utilise en métallurgie des poudres que l'ait densification en phase solide ou en présence d'une phase liquide si la pièce finie des formes complexes on doit avoir recours à l'usinage par outils diamantes ce qui est coûteux [18]. Cette technique est utilisée dans la préparation des matériaux de la technologie avancée.

I.2.4.3 Le frittage en présence des réactions

C'est le produit d'une réaction de deux matériaux différents dans une température bien déterminée, Ce mécanisme de frittage peut être en état solide ou en présence d'une phase liquide [18].

I.2.5 Description générale du phénomène

I.2.5.1 Point de départ

Le point de départ est l'existence d'un compacte granulaire caractérisé, en ce sens que chaque grains est en contact mécanique avec au moins un autre grain de même nature ou de nature différente. Les zones de contact grain à grain sont au départ de l'action de la chaleur.

La consolidation primaire est favorisée par l'addition de liants plastiques ou liquides plus au moins visqueux. Dès le début de l'action de la chaleur, les produits liquides s'évaporent, les liants organiques se carbonisent ce qui entraîne une variation des dimensions du compact [19].

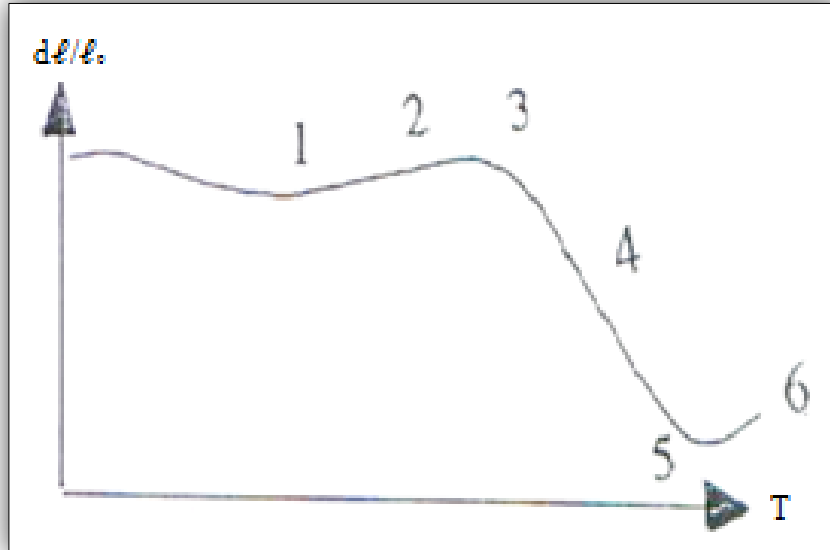


Figure I.13 : Courbe dilatométrique d'une poudre comprimée [19]

I.2.5.2 Le retrait

La réorganisation cristalline, l'augmentation des aires de contact entre grains et la réduction des dimensions des pores puis leur disparition, entraînent une variation du volume apparent, sous forme de retrait [19]. L'ensemble de ces phénomènes sont résumés sur la figure (I.8) et dans les points suivants:

Zone 1

La courbe de dilatation après la période du retrait dû au séchage, correspondant à la somme des dilatations de chaque grain. Pendant les premières centaines de degrés, les liants organiques et l'humidité absorbée disparaissent en effet vers 400 à 600 °C, il n'existe plus alors que des grains minéraux [19].

Zone 2

Dès que la température est suffisamment élevée, on assiste à une réorganisation interne du désordre de chaque grain. Les zones amorphes se cristallisent, ce stade est appelé recristallisation primaire [19].

Zone 3

Dans cette zone, l'aire de contact entre les grains s'agrandit, c'est le début de frittage. Cet agrandissement s'accompagne d'un rapprochement de leurs centres qui annihile la dilatation puis l'emporte sur la dilatation. C'est le début de retrait et de la disparition de la porosité ouverte [19].

Zone 4

Le contact entre les grains continué à croître, les pores de forme étoile deviennent sphériques. De petits pores disparaissent par suite de l'échappement des bulles de gaz occlus (fermés). Les gros pores absorbent les petits et disparaissent parfois par migration jusqu'à la surface en suivant les joints de grains [19].

Zone 5

Dans cette zone, la densité du produit est maximale [19].

Zone 6

Un phénomène nouveau apparaît (la recristallisation). Entre grains voisins de cristallisation différemment orientée, s'opère un phénomène de réarrangement tel que les gros grains croissent aux dépens de leurs voisins plus petits par progression puis disparition du joint des grains. Macroscopiquement, la lutte entre gros grains arrivant finalement à un contact se traduit par l'apparition d'une porosité généralement néfaste aux propriétés du produit. Pratiquement donc, cette zone est à éviter et l'on doit arrêter le frittage à la zone 5 [19].

I.2.6 Mécanismes de frittage

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

Au début les points de contact entre les sphères adjacents peuvent être assimilés à des liaisons simples entre grains dont l'origine est la diffusion atomique mutuelle entre particules adjacentes. La compréhension de la première étape (début de frittage) nécessite l'étude du mécanisme de la formation et développement des zones de raccordement donc l'étude de l'évolution du rayon de courbure en fonction du temps. Cependant le stade final est lié à l'étude de la distribution et le grossissement des grains. Puisque les matériaux céramiques sont des composés comprenant plusieurs phases (solide –liquide- vapeur), les mécanismes varient suivant la nature des phases présentes. On peut distinguer deux groupes des mécanismes [20], [21] :

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

I.2.6.1 Mécanismes de frittage en phase solide

Ces mécanismes ont été proposés sur la base des modèles relativement simples que l'on peut diviser en deux groupes principaux [20] :

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

I.2.6.1.a - Modèle des sphères tangentes

I.2.6.1.a.1 Mécanisme vaporisation – condensation :

Prenons deux grains ayant le même rayon assimilés à deux sphères tangentes. La surface extérieure près de la zone de raccordement est concave tandis qu'elle est convexe dans le reste de la zone. Comme il a été cité auparavant, la pression dans les régions convexes est supérieure à celle dans les régions concaves ce qui entraîne une évaporation de la matière (transfert d'atomes par la phase gazeuse) dès la surface de la sphère vers la surface latérale du pont ou elle subit une condensation [20].

I.2.6.1.a.2 Mécanisme de diffusion superficielle :

Au voisinage de la surface du pont, il existe un excès des lacunes, par contre à proximité de la surface des sphères, loin du pont, il existe un défaut des lacunes. Ce gradient de concentration provoque la diffusion des lacunes depuis le pont vers la surface voisine des sphères avec un coefficient de diffusion D , il existe en sens inverse un flux équivalant d'atomes qui contribuera à remplir le pont, toute fois cet échange des lacunes et d'atomes sera limité à une couche superficielle d'épaisseur d_s (de l'ordre du diamètre atomique des atomes constituant les sphères) [20].

I.2.6.1.a.3 Mécanisme de diffusion en volume

Ce mécanisme est basé également sur l'existence d'un excès de lacunes au voisinage de la surface du pont et d'un défaut de lacune à proximité de la surface des sphères loin du pont. Ce gradient provoque avec l'élévation de la température un flux de lacunes dès le pont vers les surfaces libres des sphères tangentes [22].

I.2.6.1.b – Modèle des sphères sécantes

I.2.6.1.b.1 Mécanisme de diffusion en volume

Dans ce mécanisme de frittage, il existe une interpénétration des grains, donc un rapprochement des centres des sphères d'une distance Y qui peut être exprimé par la formule suivante [22]:

$$Y = x^2 / 2 r$$

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

$$\Delta V / V = 3x^2 / 2r$$

Avec :

r : Rayon de courbure.

x : La variation du rayon de courbure

I.2.6.1.b.2 Mécanisme d'écoulement visqueux

Pour comprendre ce phénomène, considérons un bloc de matériau pressé entre deux pistons, son diamètre s'élargit et la surface convexe qui en résulte est sous tension mécanique, alors que le cœur est sous compression. De ce fait, il existe un fort supplément de densité de lacunes au voisinage de la surface convexe, celle-ci diffusent vers le centre, avec une diffusion atomique dans le sens contraire. Comprimons maintenant deux grains, l'un contre l'autre, la zone de contact centrale est sous compression, mais cette zone se trouve entourée d'une zone circulaire sous tension, riche en lacunes. Il y aura donc une diffusion des lacunes vers le centre et enrichissement d'un véritable (col) en atomes [19].

Ce mécanisme peut intervenir dans deux cas :

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

I.2.6.2 le frittage en présence d'une phase liquide

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

I.2.6.2.a- La phase liquide n'a qu'une fonction de liant

Supposons des particules solides en présence d'une quantité de phase fondue insuffisante pour remplir les cavités qui les séparent [20]. Si le liquide est suffisamment

mouillant chaque sphère est recouverte par une pellicule de ce liquide et les phénomènes qui on a précédemment vus se reproduiront. Si le liquide garde l'état vitreux après le refroidissement, la consolidation est assuré par l'adhérence des deux phases, Le liquide a joué le rôle de liant en fonctionnant comme une colle, il est donc important que le liquide mouille le solide a forte tension superficielle et une viscosité faible même la forme et les dimensions des grains de la phase solides sont très importantes [20].

I.2.6.2.b-La phase liquide réagit avec la phase solide

Dans le premier type déjà vu, la densification est due surtout au rapprochement purement mécanique à chaud des grains sous l'action des forces capillaires du flux vitreux, au cas où les deux phases solide et liquide réagissent entre elles, les phénomènes déjà examinés se compliquent de néo cristallisations ou de grossissement des grains par dissolution ou précipitation avec ou sans apparition de nouvelles phases solides [20].

I.2.7 Activation du frittage

L'activation du frittage consiste à accélérer le frittage par la diminution de la température et le temps de cuisson par des procédés usuels qui vont être brièvement cités dans ce qui suit [22], [23], [24] :

- Finesse des grains par broyage ou par préparation chimique ;
- Répartition granulométrie ;
- Homogénéité des mélanges ;
- Fortes pressions et usage de pression isostatique ;
- Emploi de phases vitreuses (fondants).

Utilisation des poudres possédant une distribution granulométrie ou les petits grains remplissent les vides (pores) entre les gros grains ce qui augmente la surface de contact.

I.2.8 Les différents stades de frittage :

On peut distinguer 3 stades pendant la densification.

I.2.8.1 Stade 1 – Stade initial : $0,5 < \rho < 0,65$

Au début de cette étape, le compact possède déjà une certaine cohésion mécanique due à la formation des ponts pendant la consolidation. La construction des ponts continue jusqu'à une densité voisine de 0,65, mais contrairement au phénomène de consolidation

pure, elle s'accompagne d'une densification. Le compact peut être vu comme un réseau de pores tubulaires ouvert sur l'extérieur [25].

I.2.8.2 Stade 2 - Stade intermédiaire : $0,65 < \rho < 0,9$

Cette étape, caractérisée par l'élimination de la porosité ouverte, s'accompagne d'une densification très importante : les pores cylindriques ouverts sur l'extérieur, diminuent progressivement de volume et, pour des raisons d'instabilité morphologique locale, se scindent en de nombreux pores sphériques fermés [25].

I.2.8.3 Stade 3 – Stade final: $\rho > 0,9$

Cette dernière étape doit conduire l'élimination de la porosité fermée. Si toute la porosité disparaît, on atteint la densité théorique du matériau. Nous verrons par la suite que cette densité est parfois difficile à atteindre [25].

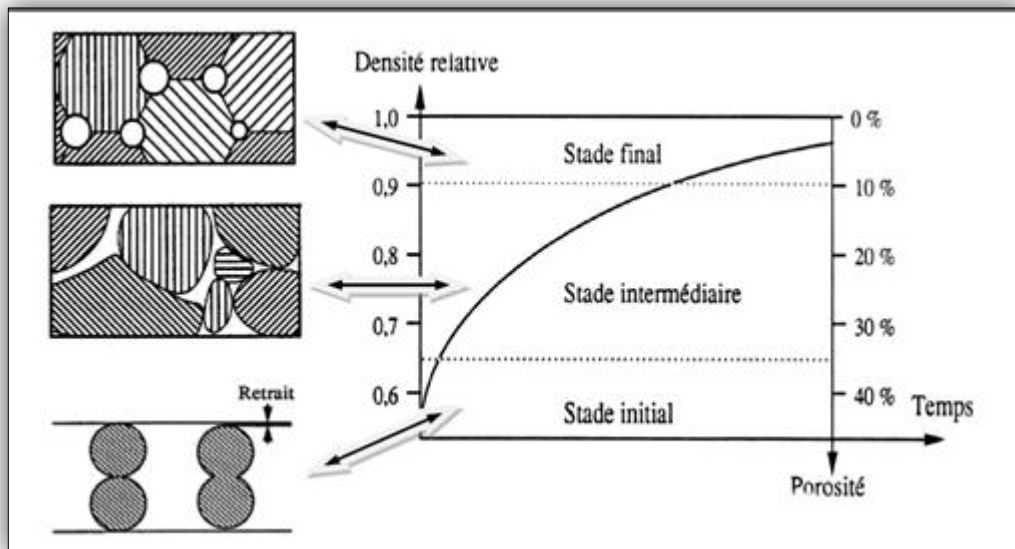


Figure I.14 : Evolution de la porosité et la densité au cours du frittage [25].

I.2.9 Approximation théorique pour calculer l'énergie d'activation E_a et le facteur de germination n

Il existe plusieurs méthodes de rapprochement proposées par les chercheurs sur la façon de calculer l'énergie d'activation E_a (énergie nécessaire pour la formation de n'importe quelle phase), ainsi que le coefficient de germination, qui signifie la morphologie que détermine le mécanisme de cristallisation. Ces méthodes varient en fonction de la nature et des conditions de chaque expérience ; parmi les conditions les plus

importantes ; la température de traitement thermique, qui peut être fixe ou variable, ainsi que les différents techniques ATD.TG...etc [26],[27].

I.2.9.1 Mode isotherme (T constante) :

La température ne varie pas au cours du traitement thermique. Cette méthode est basée sur les résultats d'analyse thermique, la théorie de Johnson - Mihle - Avrami (JMA) et aussi sur les changements de la taille relative d'une phase néoformée en fonction de temps avec une température constant [26],[27].

$$X = 1 - e^{-(kt)^n} \dots \dots \dots (1)$$

Où

x : taux de cristallisation

n : coefficient d'avrami

. k : constante de vitesse de réaction est donnée par la relation de Aranyane

$$k = k_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \dots \dots \dots (2)$$

Où :

R: Constant des gaz parfaits

T : Température de transition

Ea : Energie d'activation

K0 : Coefficient d'oscillateur atomique respectivement.

En prenant le double logarithme de l'équation 1 on trouve

$$\ln(-\ln(1 - X)) = n \ln(k) + n \ln(t) \dots \dots \dots (3)$$

A une certaine température peut être définie la valeur de n et k à partir de la courbe de l'état de variation $\ln(-\ln(1 - x))$ en fonction $\ln(t)$. Connaissant k on peut calculer l'énergie d'activation Ea, ainsi que le coefficient de germination n a partir de la courbe $\ln(k)$ en fonction $1/T$. Le logarithme de (2) donne :

$$\ln k = \ln k_0 - E_a/RT \dots \dots \dots (4)$$

L'équation de la vitesse de cristallisation est déduite de (1) et(2) :

$$\frac{dx}{dt} kF(X) = k_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} F(X) \dots \dots \dots (5)$$

Après avoir l'introduction de la fonction logarithmique sur l'équation (5), on trouve :

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln(k_0 f(x)) - E_a/RT \dots \dots \dots (6)$$

Léguero et son groupe ont proposé une méthode mathématique basée sur les résultats d'expériences non adiabatique, si nous choisissons un ensemble des valeurs de x dans chaque expérience selon les vitesses de chauffage on dessine pour des valeurs spécifiques de x dans chaque expérience la fonction linéaire $\ln\left(\frac{dx}{dt}\right)$ en fonction de 1/T. Alors on peut calculer l'énergie d'activation E à partir la pente de la fonction linéaire (6).

Connaissant les valeurs de l'énergie d'activation pour diverses valeurs de x, on peut calculer la valeur de $\ln(k_0 f(x))$ pour différentes vitesses des chauffages à partir de l'équation (6), alors on peut calculer le coefficient d'Avrami n qui détermine le mécanisme de la cristallisation, en prenant des paires de taux de cristallisation x1 et x2 afin de vérifier nous exige [26], [27].

$$\ln(k_0 f(x_1)) = \ln(k_0 f(x_2)) \dots \dots \dots (7)$$

Alors nous trouvons :

$$\ln(1 - x_1) + \frac{n - 1}{n} \ln(-\ln(1 - x_1)) = \ln(1 - x_2) + \frac{n - 1}{n} \ln(-\ln(1 - x_2)) \dots \dots \dots (8)$$

Alors on peut calculer n sur la base de la relation suivante [26], [27] :

$$n = \frac{\ln(\ln(1-x_2))/\ln(1-x_1)}{\ln[(1-x_2)\ln(1-x_2)/(1-x_1)\ln(1-x_1)]} \dots \dots \dots (9)$$

Après la détermination de facteur de cristallisation n le coefficient d'oscillateur atomique k0 peut déterminer à partir de l'équation :

$$\ln(k_0 f(x)) = \ln(k_0 n) + \ln(1 - X) + \frac{n - 1}{n} \ln[-\ln(1 - x)] \dots \dots \dots (10)$$

I.2.9.2 Mode non isotherme (T variable)

On Peut calculer l'énergie d'activation sur la base des résultats de dilatomètre, où la température est variable en fonction du temps de traitement [26], [27] :

$$T = T_0 + \int \phi dt \dots \dots \dots (11)$$

Où

T : La température à l'instant t ; T₀ : température initiale

\emptyset : vitesse de chauffage ($\emptyset = dT/dt$)

Puisque k varie avec le temps, donc l'équation (1) devient :

$$x = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{k(T - T_0)}{\emptyset} \right] \right\} \dots \dots \dots (12)$$

Dans le mode non isotherme (la température varie en fonction du temps), la vitesse de cristallisation dx/dt devient [26], [27] :

$$\frac{dx}{dt} = \left(\frac{\partial x}{\partial t} \right)_T + \left(\frac{\partial x}{\partial T} \right)_t \left(\frac{dT}{dt} \right) \dots \dots \dots (13)$$

Le taux de variation de x en fonction la de température avec une stabilisation du temps $(\partial x / \partial T)_t$ est nul, parce que la stabilisation du temps signifie la stabilisation de nombre et les positions des particules dans le système, alors la vitesse de cristallisation devient comme suit:

$$\frac{dx}{dt} = k_0(1 - x)e^{-\frac{E_a}{RT}} \dots \dots \dots (14)$$

La vitesse de cristallisation est au maximum dans la température d'impulsion où

($T = T_0$), ainsi que la dérivée par rapport le temps est nul $\frac{d^2x}{dt^2} = 0$

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx}{dt} \right) = \frac{dx}{dt} \left[\frac{E_a}{RT^2} \frac{dT}{dt} - k_0 e^{\frac{E_a}{RT}} \right] = 0 \dots \dots \dots (15)$$

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = k_0 e^{\frac{E_a}{RT_p}} \dots \dots \dots (16)$$

Après la simplification de l'équation (16), le chercheur Kissinger atteindre pour calculer l'énergie d'activation à partir de la relation [26], [27], [28], [29]:

$$\ln \left(\frac{\emptyset}{T_p^2} \right) = - \frac{E_a}{RT_p} + C \dots \dots \dots (17)$$

Il y a d'autre méthodes pour calculer l'énergie d'activation sont :

Méthode Ozawa [30], [29] :

$$\ln(\emptyset) = -1.0518 \frac{E_a}{RT_p} + C \dots \dots \dots (18)$$

Méthode Boswell [31], [29] :

$$\ln \left(\frac{\emptyset}{T_p} \right) = - \frac{E_a}{T_p} + C \dots \dots \dots (19)$$

L'énergie d'activation E_a représente la pente de la fonction linéaire $\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right)$ en fonction de $1/T_p$.

Matesita et Quarchris [26], [27] faisaient un changement dans l'équation de Kissinger comme suit :

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right) = \frac{mE_a}{RT_p} + \text{con} \dots \dots \dots (20)$$

Où

n : Coefficient d'Avrami

m : Paramètre numérique qui définit le mécanisme de croissance des grains.

A partir La représentation de $\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right)$ en fonction de $1/T_p$, on obtenir une ligne droite et à partir de la pente on peut calculer m [26], [27].

Chapitre II :
Elaboration et
techniques d'analyses
des matériaux

Chapitre II:

II.1 les matières utilisées

La matière première utilisée dans notre étude est : argile jaune qui se trouve dans la région de Rachana (Wilaya de M'sila)



Figure II.1 : argile locale de région de rachana (wilaya de m'sila)

II.2 Les méthodes expérimentales

II.2.1 Traitement thermique

On prend l'argile à l'état crue de l'argile et puis on le broyiez jusqu'à l'obtention d'une poudre fine puis en va traiter suivant le tableau II.1.

Tableau II.1 : traitement thermique

| N° de traitement | T° de traitement (°C) | Le maintien (min) |
|------------------|-----------------------|-------------------|
| 01 | Ambiante | – |
| 02 | 200 | 60 |
| 03 | 600 | 60 |
| 04 | 950 | 60 |
| 05 | 1050 | 60 |

II.2.2 Analyse par DRX

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

II.2.3 Analyse par XRF

L'analyse chimique est réalisé dans l'usine de l'ACC (Hammam Dalaa-M'sila) pour déterminé la composition chimique ainsi que la perte au feu des argiles.

II.2.4Analyse par Spectroscopie IR

La spectrométrie IR est une méthode physique appliquée pour étudier la minéralogie et l'échange minéralogique pendant cuisson.

L'avantage de la spectrométrie IR c'est la grande sensibilité qui nous permet de déterminer plusieurs composantes aussi avec des petites quantités Cette technique fréquentée utilisée pour identifier la nature de l'argile minérale [6—11]. La spectroscopie de l'infrarouge sert à maitre en évidence l'effet des vibrations des niveaux d'énergies. Cette technique permet l'analyse et l'identification des molécules, complexes par leur signature d'absorption dans l'infrarouge. Dans cette technique, l'énergie incidente dans l'infrarouge fait vibrer les liaisons covalentes entre les atomes et les molécules. Puisque les liaisons entre les atomes de différentes masses ont des différentes forces de liaison [6].

La spectroscopie infrarouge s'appuie sur la modification du moment dipolaire électrique.

II.2.5 Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB).

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus). Ces images frappent en premier par le rendu très parlant du relief et la grande profondeur de champ.

Le MEB conventionnel fonctionne dans un vide ordinaire (10^{-5} à 10^{-6} mbar); les échantillons peuvent être massifs, de dimension allant de quelques 1mm (particules) à une

dizaine de cm de diamètre, Ils doivent supporter le vide sans le polluer et être conducteurs. La préparation est en général simple.

Equipé de détecteurs appropriés, le MEB permet de faire entre autres de la microanalyse X, analyse élémentaire locale.

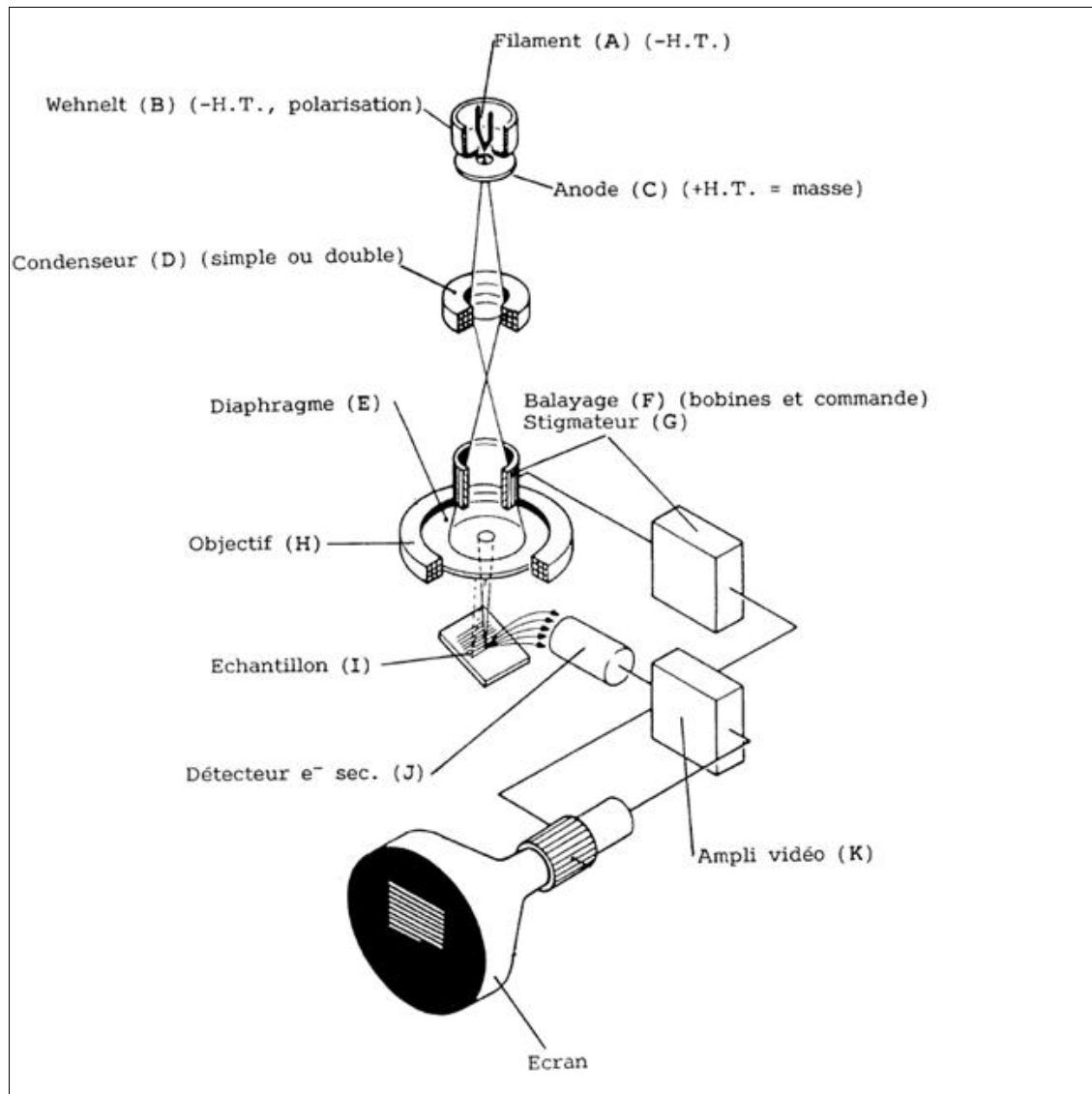


Figure II.2 : schémas de principe du microscope électronique à balayage (Doc Jeol)

II.2.6 Etude dilatométrique

L'étude dilatométrique des échantillons concerne le domaine de température entre 20°C et 1200 °C. Cet appareil a permis de travailler avec des vitesses de chauffage constantes comprises entre 4 et 16°C/ min.

II.3 l'appareillage utilisé

II.3.1 Four de traitement thermique

Nous avons utilisé pour les traitements thermiques des échantillons, un four de type "Nabertherm", sa température maximale atteint environ 1200°C.



Figure II.3 : un four de type « Naberthem ».

II.3.2 Dilatomètre

Le retrait linéaire de matériau a été suivi à l'aide d'un dilatomètre de type « DiL 402C ». Il s'agit d'un dilatomètre à contact constitué d'un four horizontal, sa température maximale est 1200°C et d'une canne support en alumine et d'un poussoir, également en alumine, relié à un capteur de déplacement et un logiciel permet d'enregistrer la variation de longueur totale (alumine + échantillon). Ce qui nécessite une correction afin d'extraire la variation de longueur de l'échantillon.



Figure II.4 : un dilatomètre de type « DiL 402C ».

II.3.3 Le Diffractomètre

L'analyse par diffraction des RX est réalisée à l'aide d'un diffractomètre à focalisation Bragg-Brentano, muni d'une anticathode de Cu ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) avec un filtre de nickel.



Figure II.5: Diffractomètre à rayons X de type Bruker D8 ADVANCE.

II.3.4 Le spectrométrie IR :

Diffraction à rayons X de type (FTIR-8300 Fourier TRANSFORM INFRED SPECTROPHOTOMETER SHIMADZU) de laboratoire du chimie faculté de science (M'sila), il est nécessaire de distinguer deux types de sources en fonction de la région spectrale étudiée : pour l'infrarouge proche, un filament céramique dopé avec des oxydes de lanthanide (filament de Nernst) dont le comportement se rapproche de celui du corps noir est utilisé, ou, plus fréquemment, d'un GLOBAR (carbure de silicium).

La détection du signal est assurée par un composant assurant la conversion de la radiation incidente en un signal électrique, de préférence modulé pour une amplification et un traitement plus facile. En infrarouge, le détecteur utilisé dans est de type thermique. Classiquement, un thermocouple dont la jonction a été noircie était utilisé, mais aujourd'hui, le détecteur le plus utilisé est un composé d'un cristal de phosphate de triglycine, dopé à la L-alanine dont la polarisation varie en fonction de la température



Figure II.6 : Les appareils de spectroscopie Infrarouge (I.R).

II.3.5 La Balance

Nous avons utilisés pour peser les échantillons, une balance de type KERN, sa capacité maximale 250 g



Figure II.7 : Une balance de type KERN.

Chapitre III :
Résultats et discussion

Chapitre III :

III.1 Etude analytique des matières premières

III.1.1 Analyse chimique

Le tableau (III.1) ci-dessous représente l'analyse élémentaire par spectrométrie XRF qui a été effectuée sur l'argile, pour déterminer la composition chimique ainsi que la perte au feu.

Tableau III.1 : résultats de l'analyse chimique d'argile locale.

| Composantes de l'argile | Si_2O_2 | Al_2O_3 | Fe_2O_3 | Ca O | MgO | SO_3 | K_2O | Na_2 | P.F |
|-------------------------|-----------|-----------|-----------|---------|------|--------|--------|--------|-------|
| Pourcentage (wt%) | 56.96 | 12.76 | 5.73 | 2.25 | 2.76 | 1.02 | 1.48 | 0.58 | 12.44 |

III.1.2 Analyse minéralogique par DRX des argiles en l'état brute

On va analyser la poudre de produit à l'état crue (bien broyer), par l'usage des conditions suivante ($2\theta: 6 \rightarrow 90^\circ, \lambda_{k\alpha_{cu}}=1.54$)

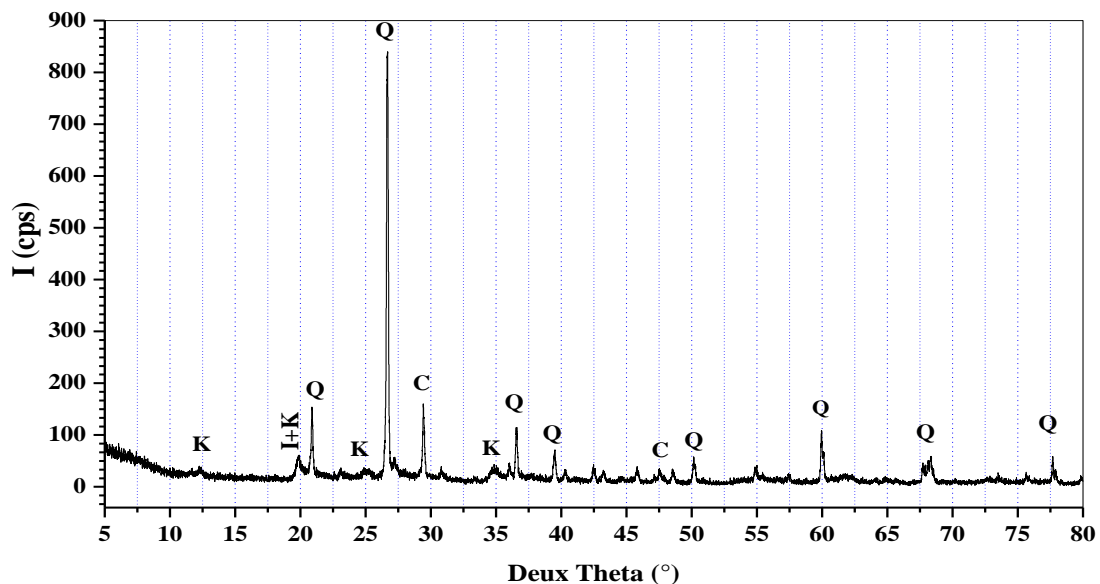


Figure III.1: Analyse minéralogique par DRX de l'argile en l'état brute

K: (Kaolinite : $Al_2Si_2O_5(OH)_4$); I: (Illite : $2K_2O.3MgO. Al_2O_3.24SiO_2.12H_2O$);

Q : (Quartz : SiO_2); C : (Calcite: $CaCO_3$:)

LA courbe (III.1) obtenue par DRX qui montre la prédominance de : l'illite, Kaolinite, calcite et le Quartz qui sont les porteurs des propriétés céramiques, en ce qui concerne la teneur en quartz, elle est très tolérable, et par conséquent les analyses minéralogiques sont conformes aux analyses chimiques.

III.1.3 Etude analytique par IR :

III.1.3.1 Spectrométrie Infrarouge par Transformée de Fourier

Le spectre infrarouge par transformée de Fourier (Figure III.2) de la fraction argileuse présente quatre domaines d'absorption.

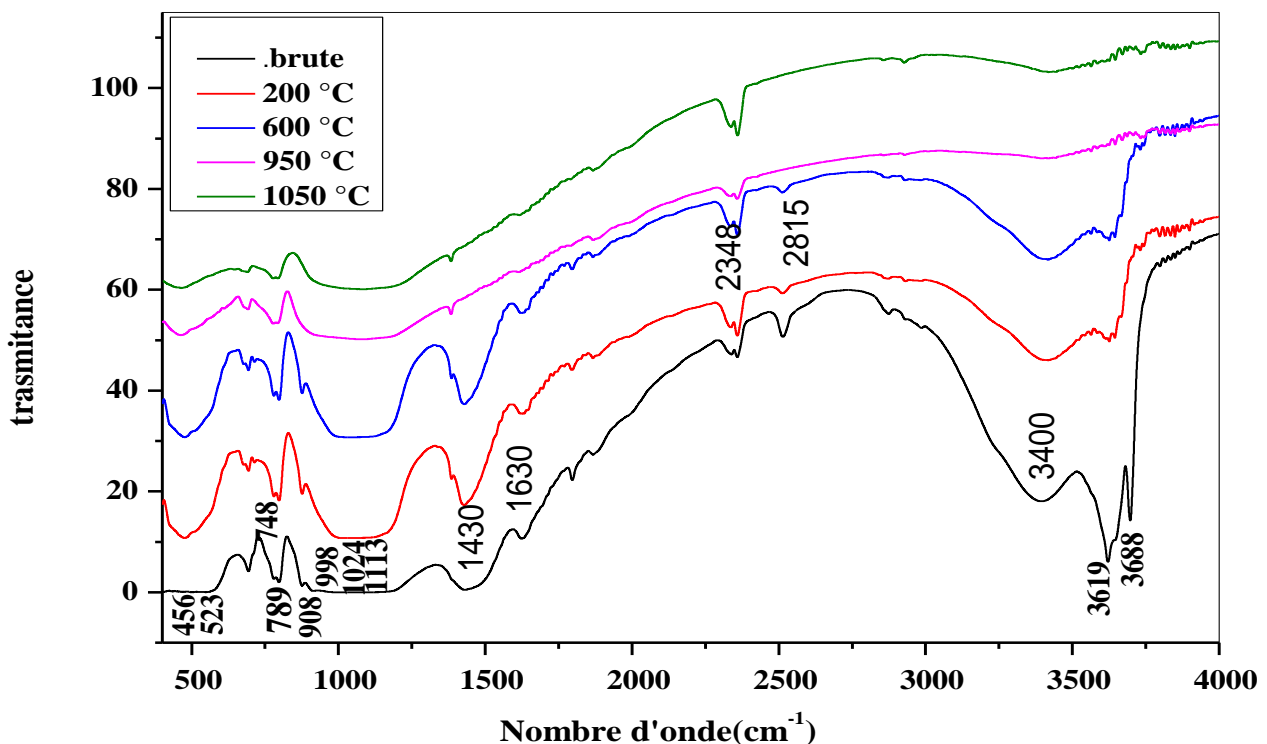


Figure III.2 : Spectres infrarouges de l'argile traités à différentes températures pendant 60 minutes

Dans le premier domaine, les bandes à 3688 et 3619 cm⁻¹ sont attribuables à la vibration de la liaison O-H des groupements hydroxyyles de la kaolinite et l'argile.

Le second domaine comprend quatre bandes d'absorption. La bande à 1113 cm^{-1} correspond à la vibration de la liaison Si-O de la kaolinite. Les bandes à 998 et 1024 cm^{-1} sont respectivement attribuables aux vibrations d'élongations symétriques et asymétriques de la liaison Si-O-Si dans la kaolinite. La vibration à 908 cm^{-1} est attribuable à la déformation de la liaison Al-OH dans la kaolinite.

Dans le troisième domaine, les bandes à 789 et 748 cm^{-1} correspondent aux différents modes de vibration de la liaison Si-O-Al (où Al est tétracoordonné) dans la kaolinite. La bande à 640 cm^{-1} est attribuable à la vibration de la liaison Si-O-Si dans la kaolinite.

Le quatrième domaine comprend deux bandes d'absorption. Les vibrations à 523 et à 456 cm^{-1} attribuables respectivement aux déformations des liaisons Si-O-Al (où Al est hexacoordonné) et Si-O-Si dans la kaolinite.

III.2 Etude thermique

III.2.1 L'étude dilatométrique

Le comportement dilatométrique de produit cru au cours du chauffage, pendant le maintien à température constante et le refroidissement avec une vitesse de chauffage $V=16^\circ\text{C}/\text{min}$, sont présentées sur la figure III.3.

D'après la courbe dilatométrique obtenues pour la vitesse $V=16^\circ\text{C}/\text{min}$ de chauffage, il apparaît successivement :

- Un retrait jusqu'à 200°C environ, il correspond au dégagement de l'eau résiduelle de séchage, par ce que un produit sec contient encore de 2 à 3% de cette eau [1],[21],[32],[18].
- Un deuxième point d'inflexion est apparue vers 578°C traduit par une transformation allotropique de quartz ($\alpha \rightarrow \beta$) compris dans le mélange, cette transformation est très rapide et provoque brusquement une augmentation de volume correspondant à un allongement linéaire (0.45%) [1],[21],[19],[18].
- De 450 à 650°C , la destruction des minéraux argileux avec le départ de l'eau combinée qui est intimement associée aux molécules de silice et d'alumine dans le silicate d'alumine.

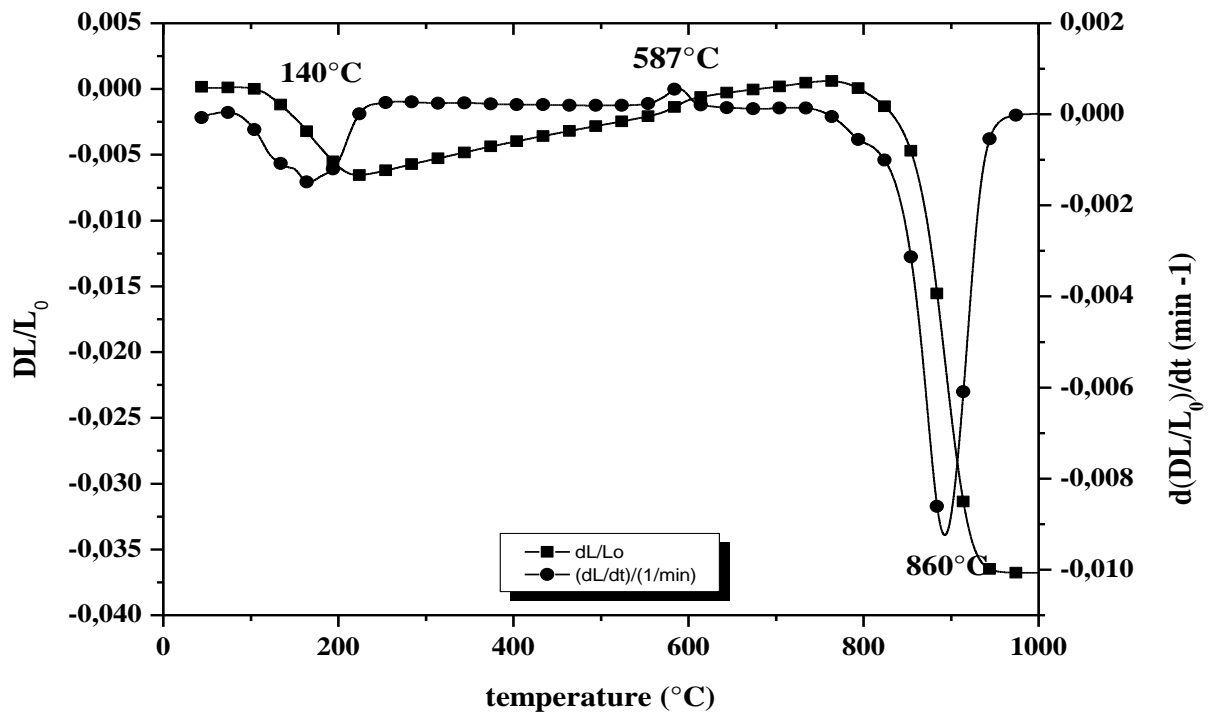


Figure III.3: Courbe dilatométrique de l'argile ($v=16^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

- De 650 à 750°C, le carbonate de chaux se décompose [1], l'importance de cette dégradation est variable suivant la nature des terres.
- Un retrait principal entre 860°C et 940°C, correspond au frittage avec tous ses étapes.

Au refroidissement, la transformation réversible ($\beta \rightarrow \alpha$) du quartz (contraction brutale), est observée vers 573 °C [1], [6], [19], [18].

III.2.2 Analyse par DRX des argiles traité

On va analyser par diffraction des rayons X quelques quantités des poudres des produits à l'état crue (bien broyer) traitées thermiquement dans un four pendant une heure pour différentes températures qui présente dans les figures (III.4).

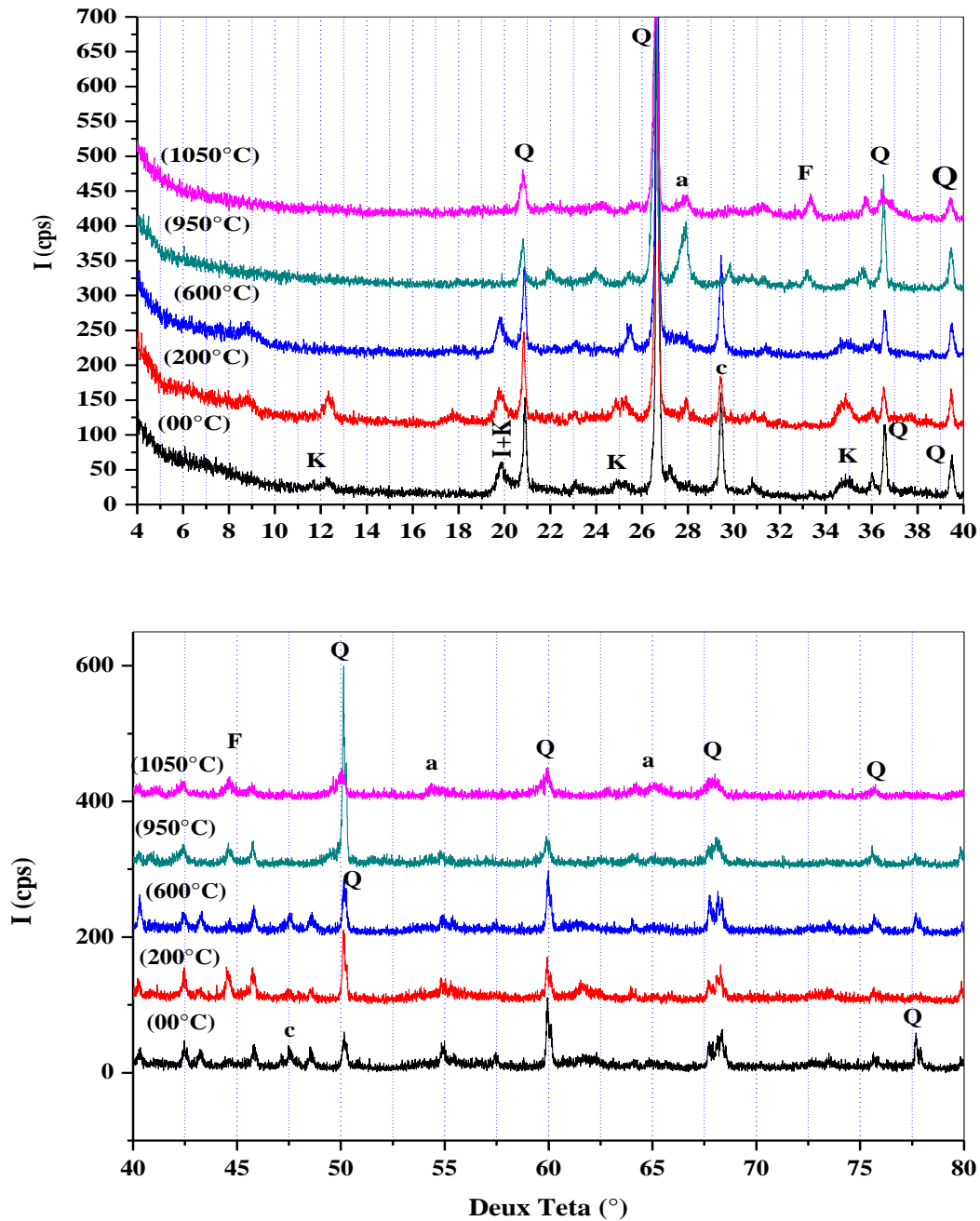


Figure III.4: Diagrammes de DRX de l'argile traité pendant 60 min à différentes températures

K : (Kaolinite); I : (Illite); Q : (Quartz); C : (Calcite); a : (Anorthite);
F : (oxyde de Fer)

Le diagramme de diffraction des rayons X des échantillons traités sont représentés sur les figures (III.4). Les phases responsables des pics présentes sur ces diagrammes ont été identifiées en utilisant la base des données fichiers ASTM. Comme nous montre le fichier sous dessous par exemple : (la présence de quartz en fonction de l'intensité et l'angle).

| 46-1045 | | Wavelength= 1.5405981 * | | | | | | | | |
|--|------------|-------------------------|---|---|---|------------|-----|---|---|---|
| SiO ₂ | 2 θ | Int | h | k | l | 2 θ | Int | h | k | l |
| Silicon Oxide | 20.860 | 16 | 1 | 0 | 0 | 94.651 | 1 | 1 | 0 | 5 |
| | 28.640 | 100 | 1 | 0 | 1 | 95.119 | <1 | 4 | 0 | 1 |
| | 36.544 | 9 | 1 | 1 | 0 | 96.238 | 1 | 2 | 1 | 4 |
| Quartz, syn | 39.465 | 8 | 1 | 0 | 2 | 98.751 | 1 | 2 | 2 | 3 |
| | 40.300 | 4 | 1 | 1 | 1 | 102.231 | <1 | 1 | 1 | 5 |
| Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Ge Mono d-sp: Diff. | 42.450 | 6 | 2 | 0 | 0 | 102.567 | <1 | 3 | 1 | 3 |
| Cut off: Int.: Diffract. l/lor.: 3.41 | 45.793 | 4 | 2 | 0 | 1 | 103.877 | <1 | 3 | 0 | 4 |
| Ref: Kern, A., Eysel, W., Mineralogisch-Petrograph. Inst., Univ. Heidelberg, Germany. ICDD Grant-in-Aid, (1993) | 50.139 | 13 | 1 | 1 | 2 | 104.203 | <1 | 3 | 2 | 0 |
| | 50.622 | <1 | 0 | 0 | 3 | 106.593 | <1 | 3 | 2 | 1 |
| | 54.875 | 4 | 2 | 0 | 2 | 112.114 | <1 | 4 | 1 | 0 |
| | 55.325 | 2 | 1 | 0 | 3 | 114.061 | <1 | 3 | 2 | 2 |
| Sys: Hexagonal S.G.: P3 ₂ 21 (154) | 57.235 | <1 | 2 | 1 | 0 | 114.467 | 2 | 4 | 0 | 3 |
| a: 4.91344(4) b: c: 5.40524(8) A: C: 1.1001 | 59.960 | 9 | 2 | 1 | 1 | 114.639 | 2 | 4 | 1 | 1 |
| α : β : γ : Z: 3 mp: | 64.036 | 2 | 1 | 1 | 3 | 115.885 | <1 | 2 | 2 | 4 |
| Ref: Ibid. | 65.786 | <1 | 3 | 0 | 0 | 117.537 | <1 | 0 | 0 | 6 |
| | 67.744 | 6 | 2 | 1 | 2 | 118.313 | <1 | 2 | 1 | 5 |
| | 68.144 | 7 | 2 | 0 | 3 | 120.124 | 1 | 3 | 1 | 4 |
| | 68.318 | 5 | 3 | 0 | 1 | 121.853 | <1 | 1 | 0 | 6 |
| Dx: 2.649 Dm: 2.660 SS/FOM: F ₃₀ = 53%(.0018 , 31) | 73.468 | 2 | 1 | 0 | 4 | 122.605 | <1 | 4 | 1 | 2 |
| | 75.660 | 3 | 3 | 0 | 2 | 127.251 | <1 | 3 | 0 | 5 |
| | 77.675 | 1 | 2 | 2 | 0 | 131.203 | <1 | 1 | 1 | 6 |
| ω : $\eta\omega\beta$: 1.544 $\epsilon\gamma$: 1.553 Sign: +2V: | 79.884 | 2 | 2 | 1 | 3 | 132.756 | <1 | 5 | 0 | 1 |
| Ref: Swanson, Fuyat, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 3, 24 (1954) | 80.047 | <1 | 2 | 2 | 1 | 134.293 | <1 | 4 | 0 | 4 |
| | 81.173 | 2 | 1 | 1 | 4 | 136.424 | 1 | 2 | 0 | 6 |
| | 81.491 | 2 | 3 | 1 | 0 | 137.895 | 2 | 4 | 1 | 3 |
| Color: White | 83.840 | 1 | 3 | 1 | 1 | 140.318 | <1 | 3 | 3 | 0 |
| Integrated intensities. Pattern taken at 23(1) C. Low temperature quartz. 2 θ determination based on profile fit method. 02 Si type. Quartz group. Silicon used as an internal stand. | 84.957 | <1 | 2 | 0 | 4 | 143.251 | 3 | 5 | 0 | 2 |
| PSC: hP9. To replace 33-1161. Mwt: 60.08. Volume[CD]: 113.01. | 87.439 | <1 | 3 | 0 | 3 | 144.119 | <1 | 3 | 3 | 1 |
| | 90.831 | 2 | 3 | 1 | 2 | | | | | |
| | 92.788 | <1 | 4 | 0 | 0 | | | | | |



© 1997 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 1.30

D'après les diagrammes de DRX on constate :

- La disparition des pics de la kaolinite, l'illite et la calcite au dessus de 600°C, cette disparition est due à la déshydratation de ses minéraux au cours de l'augmentation de la température de traitement.
- L'apparition d'autres pics à cause de la formation de : l'anorthite et l'oxyde de fer au dessus de 950°C, avec tous les pics de quartz restes existes au cours dtraitement et cela due par les transformations successives de quartz.

Donc ces résultats confirment les résultats obtenus par l'étude dilatométrique précédente.

III.2.3 Analyse par microscope électronique à balayage des argiles traité

L'observation d'échantillons non-conducteurs dans un microscope électronique à balayage est rendue difficile par l'accumulation des charges à la surface de l'échantillon. Ces charges génèrent de nombreux défauts à la fois en imagerie mais également en microanalyse. Pour traiter ces effets des charges, il est parfois possible de travailler à très basse tension ou dans un MEB de chambre à pression contrôlée. Cependant, ces solutions ne sont pas toujours compatibles avec les observations à réaliser et il est alors nécessaire de métalliser la surface des échantillons pour l'observation ou l'analyse. ; Le but de la métallisation est rendre une surface isolante conductrice. Comme on a fait avec notre échantillon (argile traité à 900 °C) après le coupage on a fait la métallisation en or.

Après l'analyse par le MEB on a obtenu les résultats qui présentées dans les figures (III.5) et Figure (III.6)

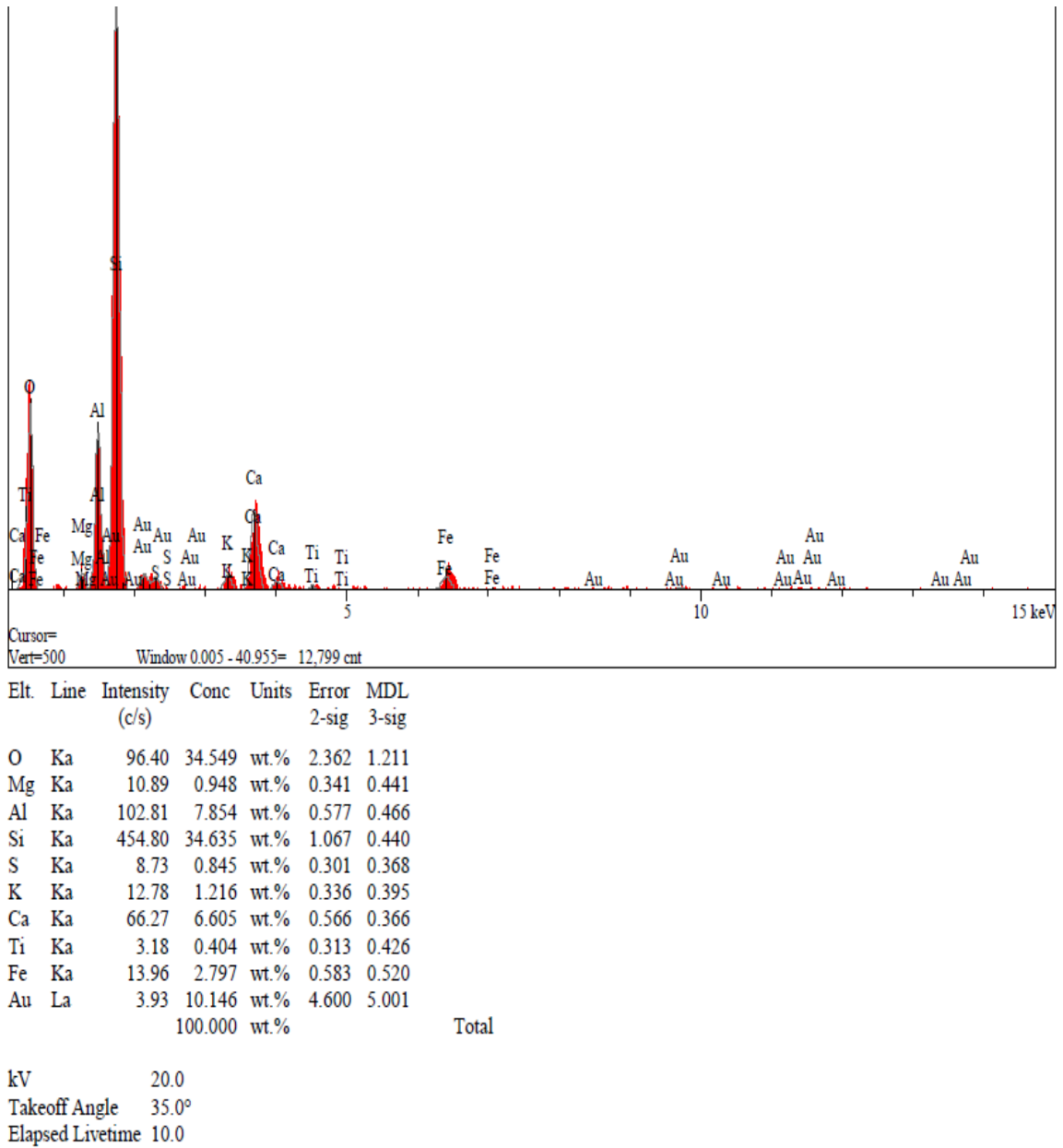


Figure (III.5) : spectre MEB/EDX de l'argile traité à 900°C (zone 1).

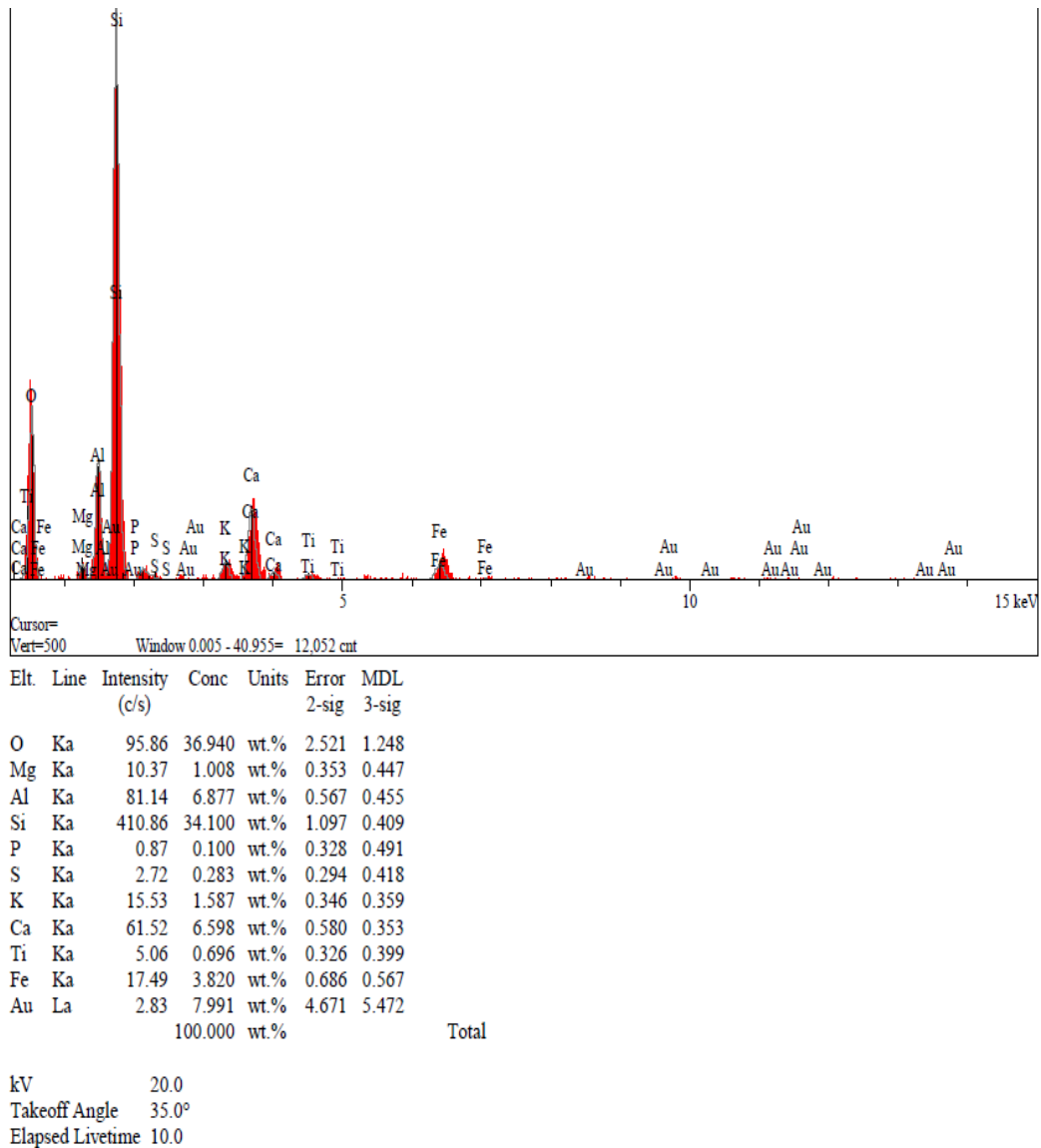


Figure (III.6) : spectre MEB/EDX de l'argile traité à 900°C (zone 2).

D'après les diagrammes de MEB dans les figures (III.5) et (III.6) on constate :
 D'après la figure III.6 on distingue la prédominance de Silicium et l'oxygène qui occupent des grandes quantités ; comme on a obtenu des petites quantités d'aluminium, calcium et en plus des plus petites quantités de fer, potassiums et de Titane.

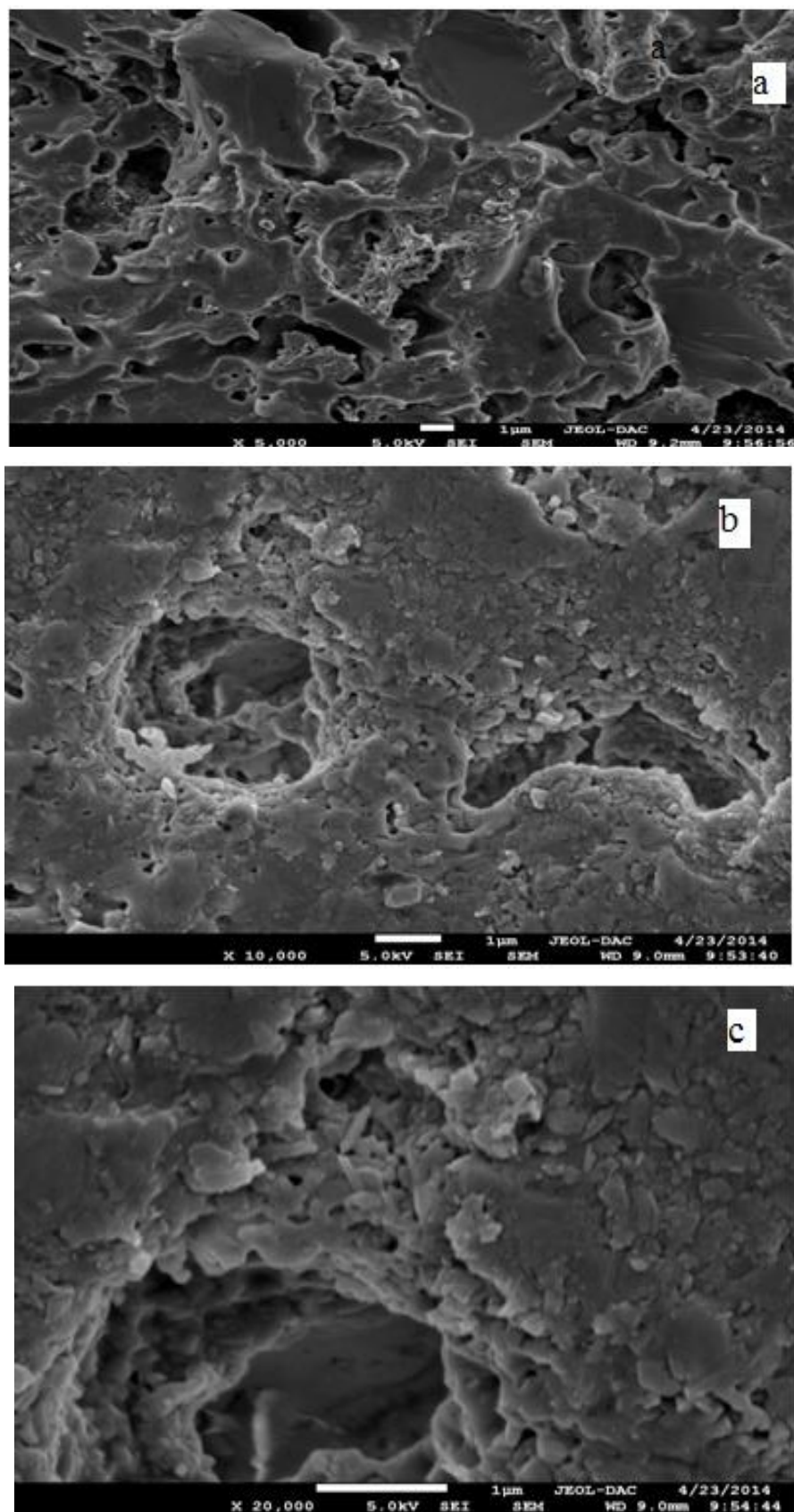


Figure III.7 : Texture d'argile frittée à 900°C
(a : x =5000) ; (b : x =10.000) ;(c = 20.000).

L'observation au MEB d'argile fritté à 900°C (Fig III.7) révèle une structure hétérogène, avec des pores dont la taille peut atteindre 2 à 3 µm. L'assemblage de quartz avec la structure mène d'espaces vides. A cette échelle d'observation, il ne semble pas y avoir d'autres minéraux présents dans la matrice. On observe aussi des grains distincts de tailles variables correspondant probablement à du quartz et à une masse vraisemblablement amorphe. L'image MEB révèle un nombre plus important de grains distincts tandis que la densité des pores à diamètres considérablement petits (étape de frittage). La matrice renferme toujours du quartz et les pores sphériques semblent gros avec la température de cuisson. L'échelle d'observation précédente ne permet pas de voir les réactions situées au cœur des assemblages particulières. [20]

III.3.3 Etude analytique thermique

III.3.3.1 Mode non isotherme

On peut calculer l'énergie d'activation pour la zone de frittage par les méthodes Kissinger, Ozawa, Boswell, et J.M.A des d'échantillons d'argile, à la base des équations (17, 18, 19, i) suivantes successivement :

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + C \dots \dots \dots (17)$$

$$\ln(\phi) = -1.0518 \frac{E_a}{RT_p} \dots \dots \dots (18)$$

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p}\right) = -\frac{E_a}{T_p} + C \dots \dots \dots (19)$$

$$\ln(\phi) = -1.0518 \frac{E_a}{RT_p} \dots \dots \dots (i)$$

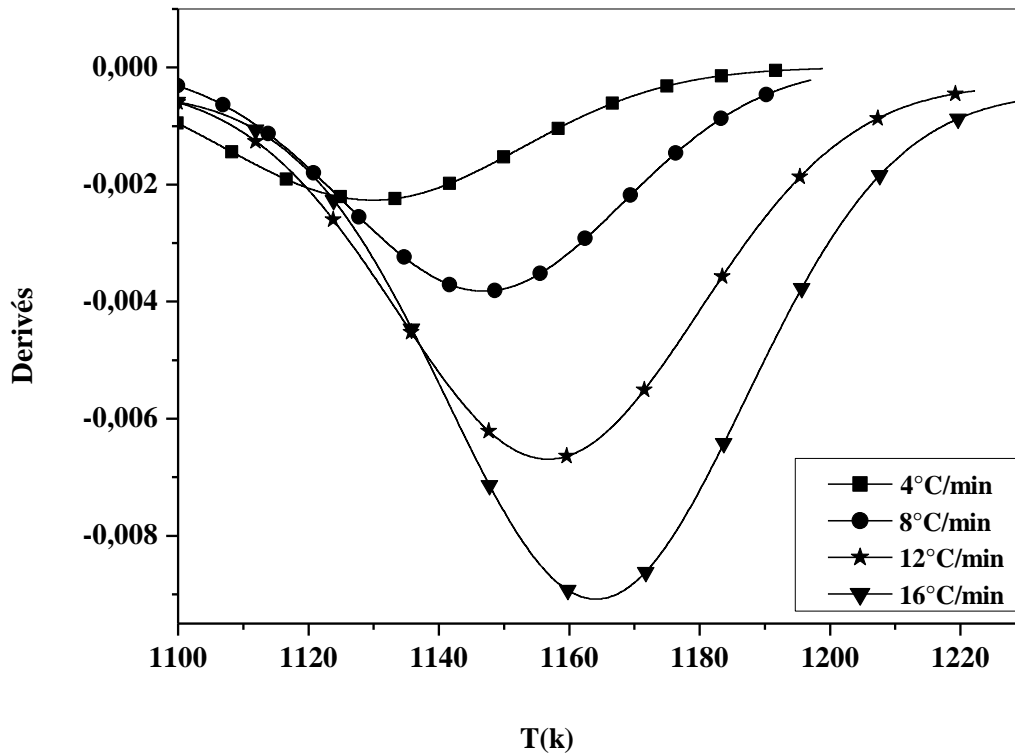


Figure III.8: Première dérivée des courbes de retrait du frittage

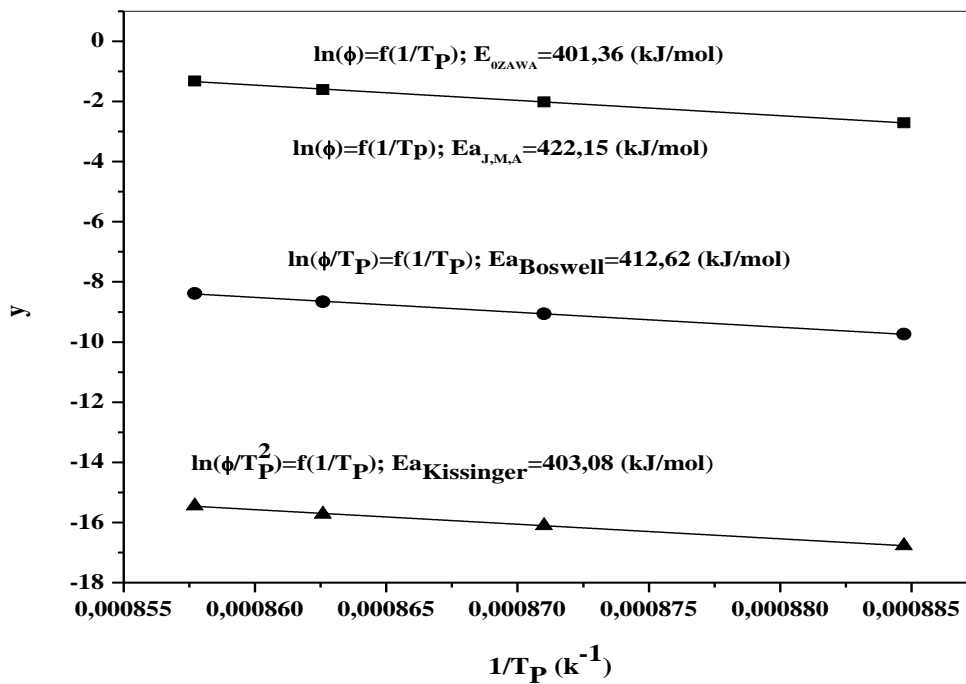


Figure III.9: courbes de $\ln(V)$, $\ln(V/T_p)$ et $\ln(V/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ de l'argile.

Tableau III.2: valeurs de l'énergie d'activation des échantillons d'argile en mode non isotherme

| Méthode | Kissinger | Boswell | Ozawa | J.M.A |
|---------------------------------|-----------|---------|---------|--------|
| L'énergie d'activation (KJ/mol) | 403.08 | 412.62 | 401.366 | 422.15 |

III.3.3.2 Calcul le coefficient d'Avrami n et le paramètre numérique qui définit le mécanisme de croissance des grains m en mode non isotherme.

On peut déterminer le coefficient n d'Avrami d'après la relation suivante :

$$n = \frac{2.5 T_p^2}{\Delta T E/R}$$

Tell que :

ΔT : le demi largeur de maximum pic de cristallisation

D'après l'équation de Kissinger (17) on a déterminé la valeur d'énergie d'activation de cristallisation E.

Tableau III.3: valeurs de coefficient d'Avrami en mode non isotherme

| V (°C/min) | 4 | 8 | 12 | 16 |
|------------|------|------|------|------|
| n | 1.21 | 1.35 | 1.25 | 1.29 |

n moyen =1.27

Matusita et Coworkers ont proposé et modifier la forme d'équation de Kissinger tell que :

$$\ln\left(\frac{v^n}{T_p}\right) = -\frac{mE}{RT_p} + C$$

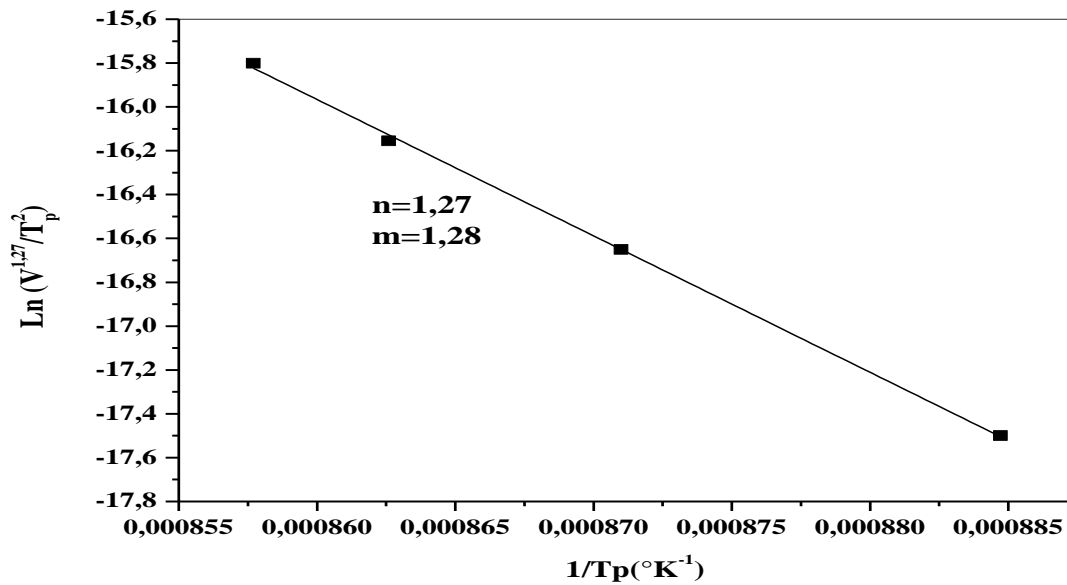


Figure III.10: variation de Ln (V^{1.27} /T_p²) en fonction de 1/T_p

III.3.3.3 Mode isotherme

A partir l'équation (6), on peut trouver la valeur de l'énergie en mode isotherme

$$\ln\left(\frac{dx}{dt}\right) = \ln(k_0 f(x)) - E_a/RT \dots \dots \dots (6)$$

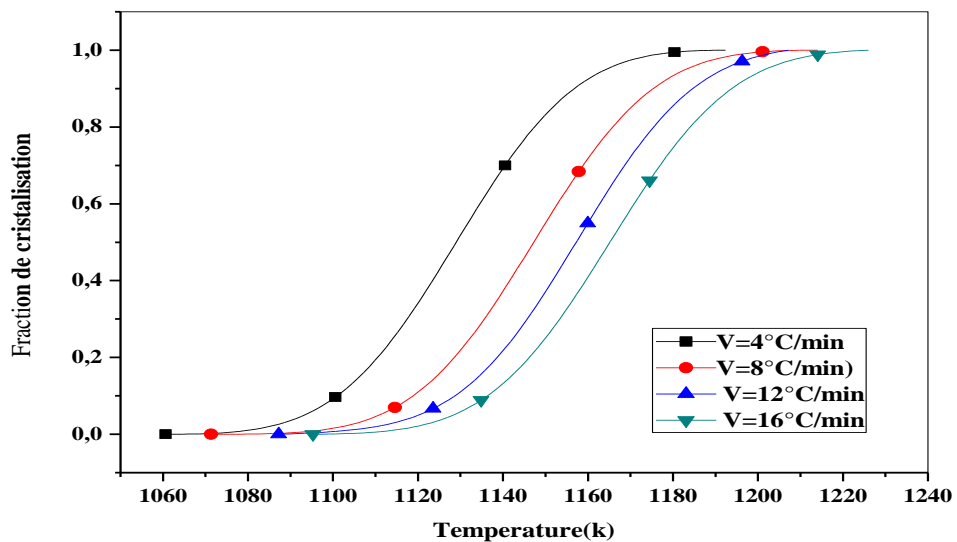


Figure III.11: variation des valeurs de fraction de cristallisation de la zone de frittage en fonction de température avec différentes vitesses de chauffage

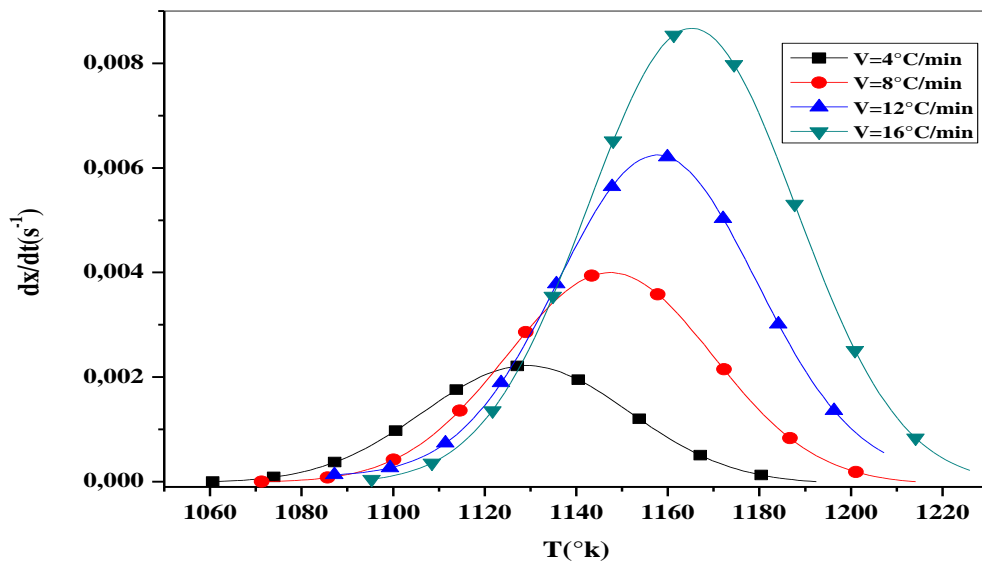


Figure III.12 : Taux de croissance de l'argile avec la température à différentes vitesses de chauffage.

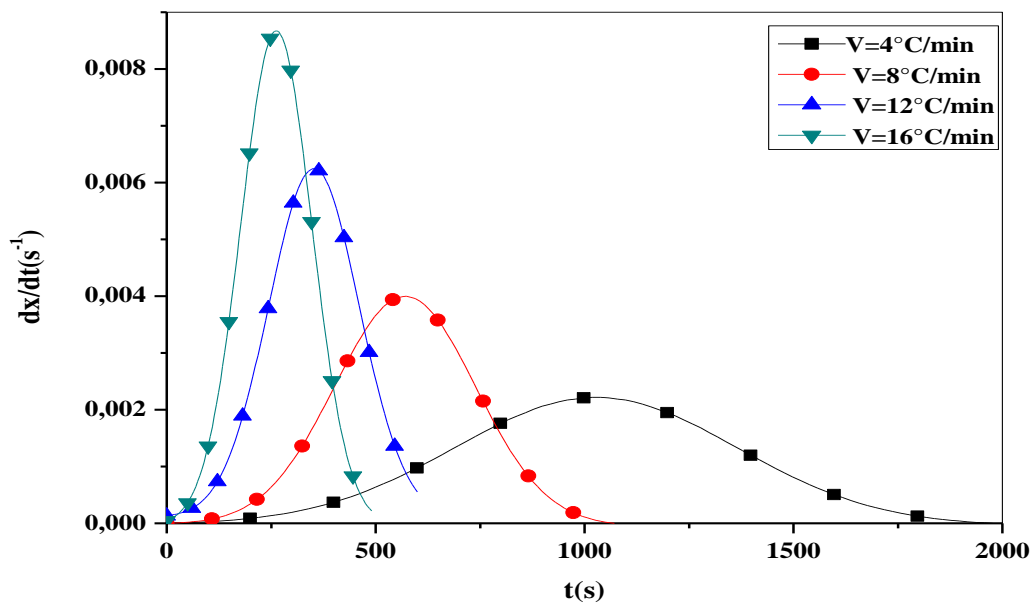


Figure III.13 : Taux de croissance de l'argile avec le temps à différentes vitesses de chauffage.

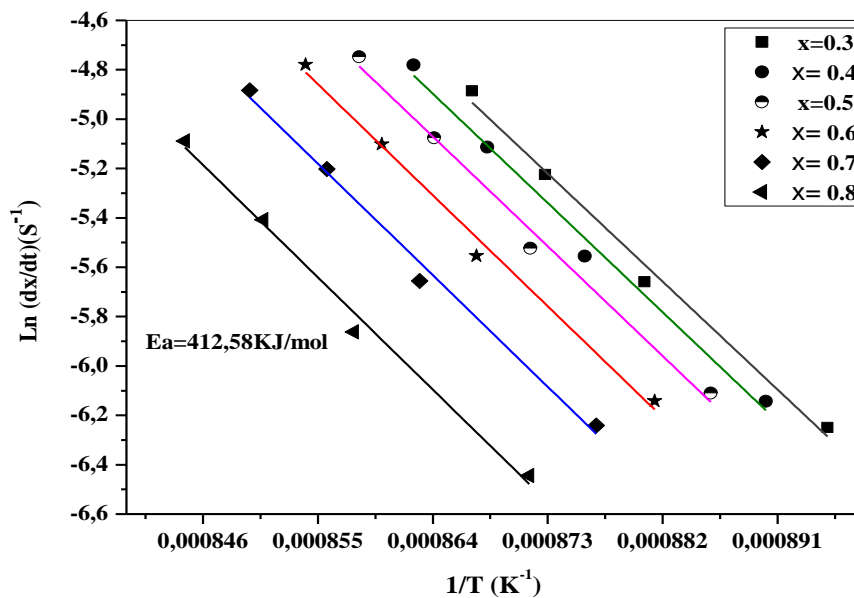


Figure III.14: Plot de $\ln(dx/dt)$ en fonction de $1/T$ avec différentes vitesses de chauffage pour des valeurs de fraction cristallisée x .

III.3.3.4 Calcul le coefficient d'Avrami n et le paramètre numérique qui définit le mécanisme de croissance des grains m en mode isotherme

A partir de l'équation (6), on trouve la variation de $\ln(k_0f(x))$ en fonction de la fraction de cristallisation avec différentes vitesses et la vitesse $16^\circ\text{C}/\text{min}$, comme un exemple et sur la base de la relation (9) et (20) on trouve les courbes et le tableau suivant :

Tableau III.4: valeurs de coefficient d'Avrami en mode isotherme

| V ($^\circ\text{C}/\text{min}$) | 4 | 8 | 12 | 16 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|
| n | 1.30 | 1.33 | 1.37 | 1.34 |

n moyen = 1.33

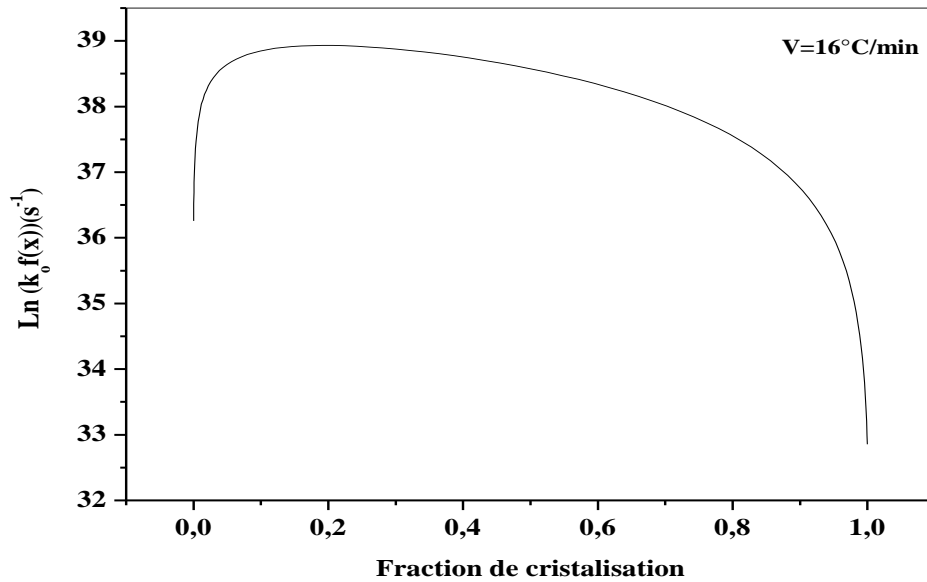


Figure III.15: variation de $\text{Ln}(k_0 f(x))$ en fonction de la fraction de cristallisation de l'argile ($V=16^\circ\text{C}/\text{min}$).

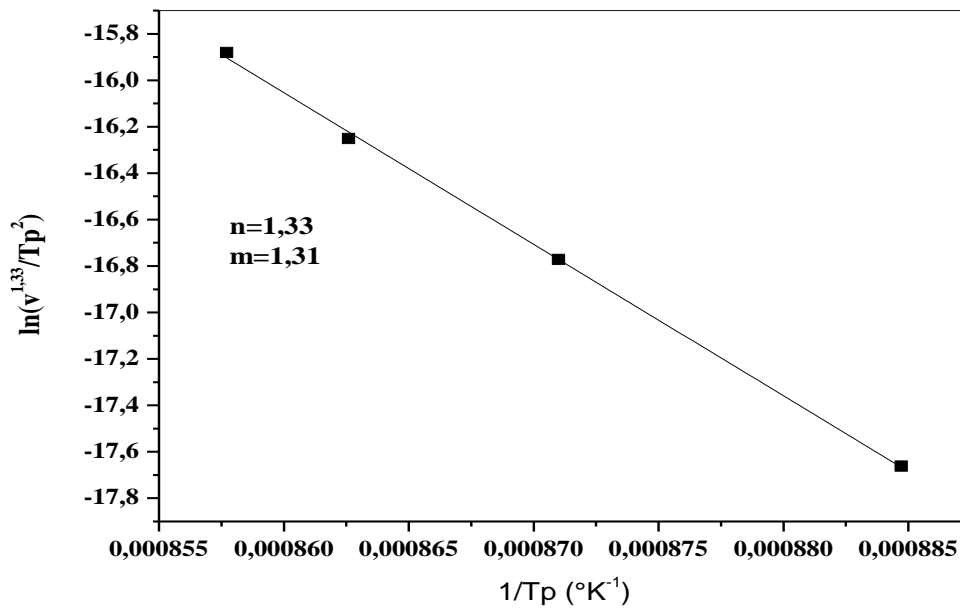


Figure III.16: variation de $\text{Ln}(V^{1,33}/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$

Tableau III.5: valeurs de n et m en mode non isotherme et mode isotherme

| | coefficient d'Avrami | p.m.c |
|--------------------|----------------------|-------|
| | n | m |
| Mode non isotherme | 1.27 | 1.28 |
| Mode isotherme | 1.33 | 1.31 |

A partir du coefficient d'Avrami n et le paramètre numérique qui définit le mécanisme de croissance des grains m , qu'on a trouvé ; alors selon M. Romero, J. Martín-Márquez et J.Ma.Rincón (référence N° 23), le mécanisme de frittage est diffusion volumique.

*Conclusion
générale :*

Conclusion générale :

Le but de ce travail consiste à étudier le frittage et leurs mécanismes pour l'argile locale, ainsi que les propriétés chimiques obtenues par l'analyse chimique élémentaire (XRF), la diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par Spectroscopie IR et l'Analyse par Microscope électronique à balayage (MEB). Et Ces analyses permettent de donner les composés silico-alumineux et les minéraux argileux pour l'argile étudiée. Ce travail consiste aussi à étudier le comportement thermique pour mesurer la valeur d'énergie d'activation de la zone de frittage.

A l'issue de cette étude, plusieurs conclusions ont été tirées de ce travail :

- ✓ L'analyse minéralogique révèle que l'argile locale (de M'sila) est composée majoritairement de : Kaolinite et quartz. Ces types de minerai est le plus utilisé dans l'industrie de céramique.
- ✓ La chimie d'argile indique que à la base des constituant est alumino-silicates.
- ✓ la résistance mécanique due à la porosité d'argile.
- ✓ Evaluation de la valeur de l'énergie d'activation du frittage.
- ✓ Evaluation le coefficient d'Avrami n et le paramètre numérique qui définit le mécanisme de croissance des grains m .

*Références
bibliographiques*

Références bibliographique

- [1] H. Mohamed, Contribution à l'amélioration du procédé de fabrication de la céramique, Etude sur site : unité Maghreb céramique de Touggourt. Thèse Magister , université Kasdi Merbah Ouargla, Algérie, p : 1-41 (2007). Et Bourezg Yousf Islem. Memoire Présenté pour l'obtention du diplôme de : Master ; Thème : << Etude des Transformations des Phases et leurs Mécanismes pour l'argile utilisé dans la fabrication de la brique locale >> .Soutenu le : 23/06/2013
- [2] M. Hilmi, Métallurgie, Ed .Angelot, Egypte ,P :100- 300 (1977) .
- [3] A. Vatan , Manuel de Sédimentologie, Ed. Thecni. , p: (1967)
- [4] Chaillers, S. Hennin, S. Rautuream, M. (1982). " Minéralogie des argiles: structure et propriétés Physico-chimique, P :184. Edition Masson et INRA, Paris.
- [5] Ould Hamadouche, N. (2002). Etude de la montmorillonite avec la matière organique par la C.P.G et le modèle HSAB . Mémoire de Magister centre Universitaire de Tiaret, soutenue le 15.01.2002.p :100.
- [6] Cuisinier, O. (2002). " Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés ".Thèse de Docteur de l'I.N.P.L, France, soutenue le 31.10.2002. P :172.
- [7] Holtz, W. G et Gibbs, H.J. (1991). Introduction à la géotechnique".Traduit par Lafleur, J, édition de l'école de polytechnique de Montréal, Canada, p :794.
- [8] Hafsi, A. (1993). " Théorie de la double couche et gonflement des argiles non saturées .Euromech colloquium N°209 : Mechanics of swelling, Rhodos , Greece, August 23-27.1993.
- [9] Gueddouda, M. K. (2004). " Stabilisation des argiles gonflants par ajout du sable de d une, cas : région de Laghouat . Mémoire de magistère .U.S.T. Oran. Soutenu Juin 2004.p :136.
- [10] Bengraa, L. (2004). " Contribution à l'étude de la stabilisation du gonflement par ajout de sable, application aux sols d'Oran " . Mémoire de magistère .U.S.T.Oran, soutenue le 21.06.2004, p :102.
- [11] Lamara, M. Gueddouda, M. K. Goual, T. (2005). " Stabilisation des argiles gonflants par ajout du sable de dune ". 2ème journée d'études sur les sols gonflant, Tlemcen le 13.11.2005, p :129-139.
- [12] Fagel, N. (2005). " Cours Géologie des argiles ", Département Géologie, Université de Liège. Belgique.
- [13] Technique de l'ingénieur (1996). Construction C2. [C301 (1-20), C 208 (1-15)].
- [14] Gueddouda, M. K. (2004). " Stabilisation des argiles gonflants par ajout du sable de

Références bibliographique

- dune, cas : région de Laghouat ". Mémoire de magistère .U.S.T. Oran, soutenue Juin 2004,p :136.
- [15] Gras, R. (1988). " Physique des sols pour l'aménagement ". Edition Masson. Paris. 1988.
- [16] G. Aliprandi. Matériaux réfractaires et céramiques techniques , Ed. Septima, P : 85-94.
- [17] Traore. k., Kabre t. S., Blanchart p., Sintering of a clay from Burkina Faso by dilatometry. Influence of the applied load and the pre-sintering heating rate. Ceramics International, 2001, vol. 27, p : 875-882.(d'après la mémoire de Pierre PIALY Le 13 mars 2009 Étude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameroun) : minéralogie, comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité.)
- [18] J . L. Charmant, Les Céramiques Thermomécanique , presses du CNRS, p : 18-22 France (1989).
- [19] L. Gion, Aspect Théorique et Pratique Du Frittage Des Oxydes Purs , « Extrait de l'industrie céramique », France, p : 159-163 (1969)
- [20] caractérisation physicochimique et mécanique de matériaux céramiques obtenus à partir des argiles tunisiennes H. Baccour Zghal a, Medhioub b & T. Mhiri
- [21] C. A. Jouenne, " Traité de Céramique et De Matériaux Minéraux ", Ed .Septima Paris.
- [22] J. Peyssou, "Procédés d'Activation et De Régulation Durant Le Frittage ", «Extrait de l'industrie céramique », France, p : 18-23 (1968)
- [23] R . Lakhdar, " Etude thermodynamique de matériaux frittés à base de kaolin de tamazert",Thèse de Magister : université Mentouri – Constantine, Algérie p :113 . (2006).
- [24] Y. Jorand, Thèse d'Etat, Institut National des Science Appliquées de Lyon, France (1990).
- [25] N. Louet, "Influence du dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra pure", Thèse de doctorat : Ecole Doctorale Matériaux de Lyon, France, p : 34-39 (2003).
- [26] B.Khamel. Billal, "Etude propriétés des matériaux céramiques à base de kaolin-biohimite", Thèse de Magister : université Djuel, Algérie, p : 23-34.

Références bibliographique

- [27] M. Romero, J. Martin-Marquez, J. Ma. Rincon, "Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production", J. Eur. Ceram. Soc., Vol. 26, p: 1647–1652, (2006).
- [28] Kissinger HE. Anal Chem 1957; 29:1702.
- [29] Z. Boumerzoug et M. Fatmi, Effect of heat treatments on discontinuous precipitation kinetics in Al-30 wt.% Zn alloy", Materials Characterization 60 (2009) 768 – 774.
- [30] Ozawa T. Therm Anal 1992;203:159.
- [31] Boswell PG. J. Chem Phys 1966;18:353.
- [32] A. Jourdain et F. Benot- Cation, " La Technologie des Produits Céramiques Réfractaires ", Paris, p : 20-40 (1993).

Résumé

Ce travail a pour but d'étudier le mécanisme de frittage pour l'argile locale. Cet argile appartient à la région de Rachna (M'aadid- M'sila), ainsi que le calcul de l'énergie d'activation pour la zone de frittage ; dans ce travail nous avons traité les échantillons par le dilatomètre jusqu'à 1050°C avec différentes vitesses de chauffage afin de calculer l'énergie d'activation par les méthodes : Kissinger, Ozawa, Boswell et G.M.A nous avons également connus la composition élémentaire de l'argile par différentes méthodes d'analyses.

Mots clés : Argile, Frittage, énergie d'activation, Propriété thermique.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة التلييد للصلصال المحلي و المتواجد بمنطقة رشانة (المعاضيد-المسيلة) وكذا حساب طاقة التنشيط اللازمة لعملية التلييد، حيث قمنا بمعالجة العينات بواسطة جهاز التمدد الطولي إلى غاية 1050°C وبسرع تسخين مختلفة معتمدين على طرق كيسنجر،ازاوا،بوسوال وجونسون ميل افرامي. كما أننا بالتوازي تعرفنا على المكونات العنصرية للصلصال باستعمال عدة طرق تحليلية.

الكلمات المفتاحية : صلصال، التلييد، طاقة التنشيط، الخواص الحرارية.

Abstract

The object of this study is study the sintering for Algerian clay from M'aadid area M'sila. The chemical composition of the clay was determined using dilatometer, specimens were heated up to 1050 °C at different heating rates, and the activation energy and the mechanism of sintering were evaluated through dilatometer. Accredited at Kissinger, Ozawa, Boswell and G.M.A methods.

As we recognize parallel at the elementary component with different analytical methods.

Keywords: Clay, Sintering, Activation energy, Thermal Properties.