

N° Ordre ...../FSI/UMBB/2015

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**

**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES**



**Faculté des Sciences de l'ingénieur  
Thèse de Doctorat**

Présentée par :

**Mme ALLAM née BOUSSAK Hassina**

En vue de l'obtention du diplôme de **DOCTORAT** en :

**Filière : Génie des Procédés**

**Option : Polymères et composites**

**TITRE Effet de la température sur les performances  
des céramiques contenant la bentonite de Maghnia**

**Devant le jury composé de :**

Mr CHAID Rabah	Professeur	UMBB	Président
Mr BOUAFI Youcef	Professeur	UMMTO	Examineur
Mr BENZAOUI Ahmed	Professeur	USTHB	Examineur
Mme CHEMANI Halima	Maitre de conférence (A)	UMBB	Directrice de thèse

Année Universitaire 2014/2015

## Dédicaces

Grâce à dieu le tout puissant, qui m'a donné la volonté, et qui m'a éclairé vers le bon chemin, que nul ne peut se faire sans son désir.

Je dédie ce travail :

A mes chers parents qui ont tout sacrifié pour moi, c'est grâce à vous que je suis là, et grâce à vous que je serais loin. Vous resterez toujours dans mon cœur.

A mon mari, qui m'a bien beaucoup aidé mais surtout qui m'a supporté et soutenu dans les moments difficiles. Qu'il trouve ici ma reconnaissance de ne pas m'avoir tenu rigueur de passer plus de temps avec mon manuscrit qu'avec lui et mes enfants Yacine et Ayoub. Mes pensées vont également à mes parents pour leur soutien et leur encouragement permanent. A ma famille et belle famille, mes frères Kamel et Amine, mes sœurs Lynda, Fouzia, Hassiba, Hanane, Yasmina, Asma, mes belles sœurs Siham et Imane, mes nièces et neveux Salah Eddine, Rayane, Ishak, Wael, Imane, Racha et Farah, ma belle mère Fatma et belles sœurs Widad et Fatiha, qui m'ont toujours soutenu durant mes études.

## Remerciements

Je voudrais avant tout remercier Madame CHEMANI HALIMA ma directrice de thèse, de l'Université M'HAMED BOUGARA- BOUMERDES qui m'a fait confiance en acceptant de m'encadrer sur ce sujet. Je lui suis très reconnaissante de l'opportunité qu'elle m'a donnée. Ses remarques pertinentes et son esprit de synthèse m'ont permis d'avoir une autre vision sur la problématique. Je la remercie pour l'intérêt et le suivi qu'elle a porté à ma thèse en tout lieu et à tout moment ainsi que pour sa disponibilité. J'estime avoir énormément appris à son contact. Son dévouement et sa rigueur scientifique resteront pour moi des modèles. Je voudrais également saluer ses qualités "humaines" de directeur de thèse, son humour mais aussi sa compréhension et son soutien dans les moments difficiles. Je la remercie tout spécialement pour m'avoir encouragé à participer à des conférences nationales et internationales.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance envers ceux qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail, à savoir tous les membres de jury qui ont accepté aussi d'examiner ce travail.

Mes plus sincères remerciements vont aussi à Madame SERIER AICHA, directrice du LRME, qui m'a favorablement accueilli au sein de son unité de recherche. Je remercie aussi vivement l'équipe de Laboratoire des Revêtements des Matériaux et Environnement à l'université M'Hamed Boguera Boumerdes, je citerai mademoiselle Adim et monsieur Kourougli qui m'ont aidé dans le côté administratifs. Avant de finir, Je remercie également mes amies et collègues: N. Belloul, L. Timhadjelt, K. Boumerdassi, B. Kouini, N. Grouni et S.Benlamri pour leur soutien et leurs conseils.

# Sommaire

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
<b>I.1. Introduction</b> .....	5
<b>I.2. Présentation des grandes classes de la céramique</b> .....	7
I.2.1. Les céramiques traditionnelles (silico-alumineux).....	8
I.2.2. Les céramiques techniques.....	10
<b>I.3. Matières premières pour la fabrication des céramiques</b> .....	12
I.3.1. Matières premières plastiques.....	15
a- La kaolinite (Argile kaolin).....	16
b- Montmorillonite (Argile bentonite).....	21
c- Illite.....	24
d-chlorites.....	25
<b>I.3.2. Matières premières non plastiques</b> .....	25
a- Les matières dégraissantes.....	25
a-1-Sable.....	26
a-2- chamotte.....	27
b- Les matières fondantes.....	28
b-1- La craie.....	28
b-2-Les feldspaths.....	28
b-3-Micas.....	29
b-4-Le talc.....	29
<b>I.4. Fabrication et élaboration des céramiques</b> .....	30
<b>I.5. Propriétés générales des céramiques</b> .....	31
I.5.1-Propriétés mécaniques.....	31
I.5.2-Propriétés thermiques.....	32
I.5.3. Propriétés électriques.....	33
I.5.4. Propriétés chimiques et environnementales.....	33
<b>I.6. Utilisations des céramiques dans le domaine industriel</b> .....	33
I.6.1.Bâtiment.....	33
I.6.2. Produits blanc.....	34

I.6.3.Abrasifs.....	34
I.6.4.Construction électrique et électronique.....	34
I.6.5.Médecine.....	34
I.6.6.Génie thermique.....	35
<b>I.7. Etude des matériaux céramiques réfractaires.....</b>	<b>36</b>
<b>I.8. Etapes de réalisation des pièces en céramiques.....</b>	<b>37</b>
a) Mise en forme de la pâte.....	38
a-1) Pâte crue.....	38
a-2) Mise en forme par voie humide.....	38
b) Séchage et déshydratation.....	38
d) Frittage.....	39
<b>I.8.1. Procédés de fabrication des pièces céramiques.....</b>	<b>43</b>
a- Pressage.....	43
b- Extrusion.....	44
c- Coulage en barbotine.....	45
<b>I.9. Les porcelaines.....</b>	<b>46</b>
I.9.1.Transformation thermique de la porcelaine.....	48
a- Le séchage.....	48
b-la cuisson.....	49
I.9.2.Comportement de vitrification de la porcelaine.....	53
I.9.3.Mélange kaolin –bentonite pour la fabrication de porcelaine.....	54
I.9.4.Kaolin local.....	56
I.9.5. L'effet de l'ajout de bentonite sur les céramiques (porcelaine).....	56
<b>I.10. Conclusion.....</b>	<b>58</b>
<b>I.11.Références bibliographiques.....</b>	<b>59</b>

## **Chapitre II : Techniques expérimentales et caractérisation des matériaux étudiés.**

<b>II.1. Introduction.....</b>	<b>64</b>
<b>II.2. Analyse chimique élémentaire par ICP (Induced Coupled Plasma).....</b>	<b>64</b>
<b>II.3. Analyse minéralogique (DRX).....</b>	<b>65</b>
<b>II.4. Caractérisation physico-chimique des barbotines.....</b>	<b>66</b>
<b>II.4.1. Détermination de la densité d'une barbotine.....</b>	<b>66</b>
<b>II.4.2. Détermination de la viscosité et du pH d'une barbotine.....</b>	<b>68</b>

<b>II.5. Analyses thermiques</b> .....	70
II.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	70
II.5.2. Analyse thermique différentielle (ATD).....	71
II.5.3. Analyse dilatométrique (ADD).....	71
<b>II.6. Analyse par Infrarouge à transformé de Fourier(IRTf)</b> .....	72
<b>II.7. Analyse granulométrique</b> .....	74
<b>II.8. Caractérisations mécaniques et frittage</b> .....	75
II.8.1. Procèdes de détermination des propriétés physiques pendant le frittage.....	77
<b>II.9. Observation par MEB</b> .....	79
<b>II.10. Conclusion</b> .....	80
<b>II.11. Références bibliographiques</b> .....	81

### **Chapitre III : Identification et caractérisations de matières premières**

<b>III.1. Introduction</b> .....	83
<b>III.2. Composition chimique et minéralogique du Kaolin de Djebel Debbagh</b> .....	84
<b>III.3. Feldspath de Bouira</b> .....	90
<b>III.4. Sable de Boussaâda</b> .....	92
<b>III.5. Bentonite de Maghnia</b> .....	95
<b>III.6. Discussion</b> .....	99
<b>III.7. Conclusion</b> .....	99
<b>III.9. Références bibliographiques</b> .....	100

### **Chapitre IV : Les effets de la bentonite sur les procédés d'élaboration d'une porcelaine.**

<b>IV.1. Introduction</b> .....	102
<b>IV.2. Procèdes de synthèse de la porcelaine</b> .....	102
IV.2.1. Généralités.....	102
<b>IV.3. Préparation de la barbotine</b> .....	105
IV.3.1. Broyage en milieu humide.....	105
IV.3.2. Mise en forme de la barbotine.....	107
<b>IV.4. La préparation et formulation d'une barbotine porcelaine</b> .....	108
<b>IV.5. Caractérisations rhéologiques de la barbotine de porcelaine traditionnelle</b> .....	109

<b>IV.6.Méthode de préparation et paramètres technologiques</b> .....	110
<b>IV.7.Analyse granulométrique</b> .....	120
<b>IV.8.Analyse thermogravimétrique ATG et différentielle ATD</b> .....	125
<b>IV.9.Analyse dilatométrique ADD</b> .....	128
<b>IV.10.Séchage des échantillons</b> .....	131
<b>IV.11.Cuisson des éprouvettes</b> .....	132
IV.11.1.Caractérisations des échantillons après cuisson.....	132
<b>IV.12. Etude spectroscopique par infrarouge</b> .....	137
<b>IV.13. Etudes morphologiques</b> .....	141
IV.13.1. Résultats d'analyse par MEB .....	141
<b>IV.14. Conclusion</b> .....	144
<b>IV.15. Références bibliographiques</b> .....	145
<b>Conclusion générale</b> .....	150
<b>Annexes</b> .....	153

## Liste des tableaux

- Tableau.1** Les modes de façonnages d'après Schaller, & al. (1981)
- Tableau.2** Types de céramiques traditionnelles et leurs modes d'emplois
- Tableau.3** Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces
- Tableau.4** Caractéristiques générales et utilisation des céramiques traditionnelles
- Tableau.5** Avantages et inconvénients généraux des matériaux céramiques
- Tableau.6** Grandes classes de produits céramiques
- Tableau.7** caractéristiques physicochimiques de quelques bentonites traitées
- Tableau.8** Composition chimique des différents kaolins
- Tableau.9** Composition minéralogique des kaolins DD<sub>1</sub>, DD<sub>2</sub> et DD<sub>3</sub>
- Tableau.10** Composition chimique du feldspath
- Tableau.11** Composition chimique du sable de Boussaâda
- Tableau.12** Compositions chimiques des deux types de bentonite
- Tableau.13** Caractéristiques des deux types de bentonite
- Tableau.14** Compositions massiques pour la préparation des barbotines de coulage
- Tableau.15** Paramètres rhéologiques théoriques de la barbotine de porcelaine traditionnelle (0% bentonite)
- Tableau.16** Propriétés rhéologiques pour le mélange à 0% bentonite
- Tableau.17** Propriétés rhéologiques pour le mélange à 5% bentonite
- Tableau.18** Propriétés rhéologiques pour le mélange à 10% bentonite
- Tableau.19** Propriétés rhéologiques pour le mélange à 15% bentonite
- Tableau.20** Propriétés rhéologiques pour le mélange à 20% bentonite
- Tableau.21** Séchage des éprouvettes de porcelaine à (0, 5, 10 et 15%) de bentonite
- Tableau.22** Caractérisations physico-mécanique des différents mélanges de porcelaine
- Tableau.23** Groupements fonctionnels observés pour les différentes fractions en bentonite du matériau porcelaine avec les types de vibrations (sans attaques chimique)

## Liste des figures

**Figure 1.** Exemple de céramiques traditionnelles : (a)-Les porcelaines, (b)-Les poteries, (c)-Les faïences, (d)-Le grés

**Figure 2.** Grande variété des applications des céramiques techniques et des matériaux qui les constituent

**Figure 3.** Quelques exemples de céramiques technique

**Figure 4.** Structure des matériaux argileux

**Figure 5.** Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaire dans une argile (cas d'une smectite).

**Figure 6.** Mécanisme de fixation de l'eau sur les micelles argileuse

**Figure 7.** Secteurs d'application du kaolin

**Figure 8** Schéma des structures de la kaolinite et de l'halloysite

**Figure 9.** Influence de la nature de la roche-mère sur la composition des minéraux secondaires

**Figure 10.** Schéma de formation d'une kaolinite

**Figure 11.** Structure cristallographique de la kaolinite

**Figure 12.** Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite

**Figure 13.** Représentation géographique de Djebel Debbagh

**Figure 14.** Structure cristallographique d'une montmorillonite

**Figure 15.** Domaines industrielles d'utilisation de bentonite

**Figure 16.** Structure cristallographique d'une illite

**Figure 17.** Structure cristallographique des chlorites

**Figure 18.** Transformation allotropique du quartz

**Figure 19.** Diagramme de phase de la silice  $\text{SiO}_2$

**Figure 20.** Microstructures schématisées au niveaux des différentes étapes du frittage. (a) : étape zéro, formation de cous aux points de contact des grains de poudre ; (b) stade initial, croissance des ponts entre les particules ; (c) stade intermédiaire, grains de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) stade finale, fermeture de la porosité et grossissement des grains.

**Figure 21.** Frittage associé à une densification du matériau ( $l_0$ =longueur initiale du compact ;  $l$ =retrait absolu dans la direction considérée, après chauffage)

**Figure 22.** Schéma illustrant le frittage densifiant

**Figure 23:** Soudage des particules les unes aux autres par effet de frittage

**Figure 24.** Le stade initial du frittage en phase solide (évolution au cours du temps)

**Figure 25.** Frittage en phase liquide dans un système à point eutectique.

**Figure 26.** Pressage isotactique de coulage sous pression de tasses (Photo Imeceram\_Oradour sur Vayres).

**Figure 27.** Schéma de principe de l'extrusion

**Figure 28.** Moulage à partir de barbotine

**Figure 29.** Microstructure d'une porcelaine

**Figure 30.** Cristaux aciculaires de mullite primaire formés à partir du métakaolin

**Figure 31.** Modèles méta-kaolin de : (a) Bndley et Nakahira<sup>96, 97</sup> (b) et Mackenzie et al.

**Figure 32.** Aiguilles de mullite secondaire (image MEB)

**Figure 33.** (a): Coulage, (b) : Pressage, (c) : Finition, (d) : Cuisson dégoré à 980°C, (e) : Emailage, (f) : Cuisson grand feu à 1380°C.

**Figure 34.** Exemple d'un four électrique à grand feu de la porcelaine

**Figure 35.** L'illustration schématique de la couche structure de kaolinite, mica et montmorillonite, en montrant les espacements relatifs entre les couches.

**Figure 36.** Taille des particules de bentonite de Maghnia vue par MEB [27] : (a) +300µm, (b) -200 µm

**Figure 37.** Structure cristallographique de la montmorillonite

**Figure 38.** Appareil de mesure Philips PW 1710

**Figure 39.** Appareil de mesure viscosimètre « Brookfield »

**Figure 40.** Exemple des éprouvettes de porcelaine pour les essais de flexion.

**Figure 41.** Appareil de mesure mécanique (essai de flexion).

**Figure 42.** Schéma du dispositif de la flexion trois points.

**Figure 43.** Le schéma de principe et l'appareil d'une microélectronique à balayage (MEB) (Tizi-Ouzou-Université MOULOUD MAAMRI)

**Figure 44.** Matière première DD (DD<sub>1</sub>, DD<sub>2</sub>, DD<sub>3</sub>).

**Figure 45.** Diffractogramme des RX du DD<sub>1</sub>

**Figure 46.** Diffractogramme des RX du DD<sub>2</sub>

**Figure 47.** Diffractogramme des RX du DD<sub>3</sub>

**Figure 48:** Diffractogramme récapitulatif des RX du kaolin DD<sub>1</sub>, DD<sub>2</sub> et DD<sub>3</sub>

**Figure 49.** Matière première feldspath.

**Figure 50.** Diffractogramme des RX du feldspath

**Figure 51.** Sachet de sable normalisé

- Figure 52.** Diffractogramme des RX : du sable (quartz) de Boussaâda
- Figure 53.** Matière première quartz (sable) : (a) Avant broyage, (b) Après broyage.
- Figure 54.** DRX de la bentonite de Maghnia
- Figure 55.** Bentonite de Maghnia en poudre
- Figure 56.** Schéma classique de fabrication des produits de porcelaine
- Figure 57.** Schéma d'un système de broyage en jarres
- Figure 58.** Formation d'une pâte à partir d'une barbotine.
- Figure 59.** Coulage de barbotine dans le moule en plâtre et le revidage de la barbotine.
- Figure 60.** Schéma du pressage axial
- Figure 61.** Variation de la viscosité des différents mélanges en fonction de la teneur en défloculant.
- Figure 62** Variation de la densité des différents mélanges en fonction de la teneur en défloculant.
- Figure 63.** Variation du pH des différents mélanges en fonction de la teneur en défloculant.
- Figure 64.** Variation de refus sur tamis des différents mélanges en fonction de la teneur en défloculant.
- Figure 65.** Variation de la thixotropie des différents mélanges pour une composition optimale de (0.3%) de défloculant.
- Figure 66.** Variation de la densité des différents mélanges en fonction de l'ajout de bentonite
- Figure 67.** Variation de refus sur tamis des différents mélanges en fonction de l'ajout en bentonite
- Figure 68.** Variation de la viscosité des différents mélanges en fonction de l'ajout en bentonite
- Figure 69.** Variation du pH des différents mélanges en fonction de l'ajout en bentonite
- Figure 70.** Courbes de distribution des grains du kaolin DD<sub>1</sub>
- Figure 71.** Courbes de distribution des grains du feldspath
- Figure 72.** Courbes de distribution des grains du quartz
- Figure 73.** Courbes de distribution des grains de la bentonite
- Figure 74.** Courbes de distribution des grains du kaolin DD<sub>2</sub>
- Figure 75.** Courbes de distribution des grains du kaolinDD<sub>3</sub>
- Figure 76.** Analyse TGA/ATD du mélange 0% bentonite
- Figure 77.** Analyse TGA/ATD du mélange 5% en bentonite

- Figure 78.** Analyse TGA/ATD du mélange 10% en bentonite
- Figure 79.** Analyse TGA/ATD du mélange 15% en bentonite
- Figure 80.** Analyse ADD du mélange à 0% en bentonite
- Figure 81.** Analyse ADD du mélange à 5% en bentonite
- Figure 82.** Analyse ADD du mélange à 10% en bentonite
- Figure 83.** Analyse ADD du mélange à 15% en bentonite
- Figure 84.** Comportement de retrait des mélanges (0, 5, 10 et 15%) en bentonite
- Figure 85.** Variation de retrait au séchage en fonction des teneurs de bentonite
- Figure 86.** Influence de la température de cuisson et du taux d'ajout en bentonite sur les propriétés physico-mécaniques des différents mélanges
- Figure 87.** Spectres IR des mélanges porcelaine à (0, 5, 10, et 15%) en bentonite
- Figure 88.** Microstructure du mélange à 0% en bentonite et cuit à 1250°C.
- Figure 89.** Microstructure du mélange à 5% en bentonite et cuit à 1300°C.
- Figure 90.** Microstructure du mélange à 10% en bentonite et cuit à 1380°C.
- Figure 91.** Microstructure du mélange à 15% en bentonite et cuit à 1400°C.

## Liste des abréviations

- d: Densité
- ATD : Analyse thermique différentielle
- ATG : Analyse thermogravimétrique
- ADD : Analyse différentielle de dilatométrie
- MEB : Microscope à balayage électronique
- IR : infrarouge
- R<sub>C</sub> : Retrait à la cuisson
- R<sub>s</sub> : Retrait au séchage
- R<sub>t</sub> : Retrait total
- P<sub>t</sub> : Porosité totale
- P<sub>o</sub> : Porosité ouverte
- P<sub>f</sub> : Porosité fermée
- R<sub>flex</sub> : Résistance à la flexion
- M<sub>v</sub> : Masse volumique
- M<sub>SP</sub> : Masse spécifique
- ABS : Absorption d'eau
- H% : Taux d'humidité
- IG : Indice de gonflement
- C : Colloïdalité
- W<sub>eau</sub> : Quantité d'eau ajoutée
- DD<sub>1</sub> : Kaolin de Djebel Debbagh première nuance
- DD<sub>2</sub> : Kaolin de Djebel Debbagh deuxième nuance
- DD<sub>3</sub> : Kaolin de Djebel Debbagh troisième nuance
- P<sub>0</sub> : Matériau porcelaine à 0% en bentonite
- P<sub>1</sub> : Matériau porcelaine à 5% en bentonite
- P<sub>2</sub> : Matériau porcelaine à 10% en bentonite
- P<sub>3</sub> : Matériau porcelaine à 15% en bentonite

## ملخص

يتم تصنيع مواد الألومينوسيكات عن طريق مادة الكاولين والروابط الكيميائية لهذا الاخير داخل الخليط موجهة لزيادة المقاومة الحرارية للمنتوج . خلائط الكاولين لا تعالج بفعل الحرارة يعني تحقيق وجود طرق لزيادة كثافة الكاولين تمكن كثافة هذا الاخير أن ترتفع بزيادة درجة الانتشار. المادة المضافة التي تحسن المفعول الحراري يكون بشكل خاص فعال. البنتونيت مع مرونته الكبيرة والسطح النشط يجب على هذه النظريات السابقة في إطار نسب محدودة. أربع خلائط لأواني الخزف حضرت بنسب مختلفة من 0 إلى 15% من بنتونيت الكلسيوم. الضياع في الكتلة والتغير في الطول لمختلف الخلائط تم تعيينها بواسطة التحاليل الحرارية التالية : التحليل الحراري المتنوع والتحليل الحراري الوزني و التحليل التمددي. الكثافة إمتصاص الماء المسامات الكلية ومقاومة الانتشاء قد تم حسابها في مجال حراري بين 1250 و 1400° م. وجدنا ان البنتونيت المضافة داخل الخلائط تزيد من مقاومة المنتج وتخفيض المسامات الكلية الى 3.35% وبذلك ترتفع درجة الانتشار أثناء طحن المواد الأولية وهذا ما يحسن مفعول التسخين الحراري للخليط. من جهة, الضياع في الكتلة, التمدد وزمن التسخين انخفضوا. ومن جهة أخرى المقاومة الحرارية ومقاومة الانتشاء ارتفعوا عند درجة الحرارة 1380° م عند 10% من محتوى البنتونيت. التحاليل عن طريق الأشعة تحت السينية . زيادة حجم قيمة الروابط Al-OH و Si-OH في الأشعة الحمراء على توافق مع تحاليل الأشعة تحت الحمراء الخاصة بالخليط 10% من محتوى البنتونيت متعلقة بالشريط الخاص بمرحلة mullite وهي تقنيا ظهرت واضحة في صورة المادة المتعلقة ب 10% من محتوى البنتونيت.

كلمات البحث: أواني الخزف، البنتونيت، اضافة، تشكيل، وصف، الخصائص الفيزيائية، الميكانيكية والحرارية

## Résumé

Les aluminosilicates réfractaires sont souvent obtenus à partir de kaolin avec des liaisons kaoliniques dont la formulation est destinée à augmenter la résistance thermique du produit. Les formulations à base de kaolin ne se frittent pas convenablement, il est plus que pertinent de rechercher des méthodes visant à augmenter la densité de ce dernier. A cet effet, un additif de frittage est nécessaire à ajouter afin d'améliorer les propriétés du produit lors de son frittage. La plasticité, et la surface réactive élevée de la bentonite répond plus ou moins à ces exigences. Quatre formulations de vaisselle en porcelaine ont été préparées, avec différentes teneur de bentonite calcique allant de 0 à 15 % du poids total. La perte de masse et le retrait des différentes formulations ont été mesurés à l'aide de diverses techniques d'analyses thermiques telles que: l'analyse thermique différentielle (ATD), analyse gravimétrique thermique (TGA) et l'analyse dilatométrique. La densité, l'absorption d'eau, la porosité totale et la résistance à la flexion ont été également mesurés à différentes températures comprises entre 1250 et 1400°C. Il en résulte que l'ajout de bentonite augmente la résistance du produit et réduit la porosité totale de 3,35% en augmentant le degré de dispersion lors du broyage des composants, améliorant ainsi le processus de frittage. Il a été constaté que les valeurs de perte en masse, le retrait et le temps de frittage sont réduits quant aux valeurs de la résistance thermique et de la résistance à la flexion pour une température de cuisson de 1380°C et un taux de 10% en bentonite ces derniers connaissent une nette croissance. Les analyses de l'infrarouge (IR) s'accordent avec les résultats de diffraction des rayons X (DRX). L'intensité des pics de liaisons d'Al – OH et de Si – O, dans l'IR qui caractérise le mélange 10% en bentonite, correspond à des bandes qui indiquent que la phase mullitique est plus importante et mieux observable dans l'image microscopique du matériau contenant 10% de bentonite.

*Mots-clés : Porcelaine, Bentonite, Ajout, Elaboration, Caractérisation, Propriétés physico-mécaniques-thermiques.*

## Abstract

Aluminosilicates refractories are often made from kaolin with a kaolin bond whose formulation is intended to increase the thermal resistance of the product. Kaolin formulations do not sinter suitably; it is more relevant to seek methods to increase the density of the latter. For this purpose, a sintering additive is necessary added order to improve the properties of the product during sintering. Plasticity and high reactive surface of the bentonite responds more or less with these requirements. Four porcelain tableware formulations were prepared with different calcium bentonite content ranging from 0 to 15wt. % of the total weight. The mass loss and shrinkage of different formulations were measured by using the following thermal analysis such as: Differential thermal analysis (DTA), thermal gravimetric analysis (TGA) and dilatometric analysis. Density, water absorption, total porosity and the flexural strength were also measured at different temperatures between 1250 and 1400°C. As a result the addition of bentonite increases the strength of the product and reduces the total porosity of 3.35% by increasing the degree of dispersion of the components during grinding, thereby improving the sintering process. It was found that the values of the weight loss, the shrinkage and the sintering time are reduced, as the values of the thermal resistance and the flexural strength for a firing temperature of 1380°C and a rate of 10% by bentonite latter experiencing a net growth. Analysis of infrared (IR) are in agreement with the diffraction results of X-ray (XRD). The intensity of the bonds peaks Al - OH and Si - O, in the IR which characterizes mixing 10% of bentonite, corresponds to bands which indicate that the mullite phase is most important and better observable in microscopic image of the material containing 10% of bentonite.

*Key words: Porcelain, Bentonite, Adding, Elaboration, characterization, Physico-mechanical - thermal properties.*

## **Introduction générale**

L'argile est une matière première utilisée depuis l'antiquité. Elle est nécessaire pour la fabrication des objets utilisés dans la vie quotidienne. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [1].

Ces matériaux argileux constituent souvent des mélanges naturels complexes des minéraux dont la granulométrie et les propriétés physico-chimiques sont très variables. De nos jours, l'utilisation des argiles, notamment celles qui sont riches en  $\text{SiO}_2$  et en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , connaissent un nouvel essor dans la céramique industrielle, artisanale, la poterie, l'industrie pharmaceutique...etc. Elles sont utilisées pour l'élaboration des matériaux céramiques plus durs que la porcelaine et la faïence traditionnelle, ainsi que des couronnes dentaires à base de quartz-alumine. Les argiles occupent une grande surface dans le monde minéral. Aussi elles occupent une grande place dans la recherche scientifique.

La tendance actuelle de l'industrie céramique est de réduire au minimum la durée et la température du frittage des produits. Par exemple, des cycles thermiques de 40 min sont aujourd'hui utilisés pour préparer des carreaux sol à  $1200^\circ\text{C}$ . Il s'agit d'une performance technologique remarquable dans le cas des grandes pièces dont la porosité et la géométrie après cuisson doivent être bien contrôlées. L'optimisation des compositions et du procédé nécessaire à la fabrication des produits aux caractéristiques d'usage satisfaisantes, a été réalisée par une approche essentiellement empirique guidée par l'expérience.

De nombreux travaux réalisés ou en cours, sont relatifs à l'utilisation des minéraux argileux comme la montmorillonite ou les inter-stratifiés riches en smectites, pour la fonderie. De même, les argiles comme la kaolinite et certains mélanges de minéraux argileux, ayant une activité catalytique, favorisent la polymérisation du styrène (Meunier, 2003) et (Castelein, 2000). 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 [2].

Dans un cadre de développement, et compte tenu des potentialités existantes en matière de réserves de gisement de kaolin de Djebel Debbagh (Guelma), Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouvent des sources thermales réputées [3].

Cette étude s'intéresse à l'étape relative à la mise en forme, et plus précisément, celle correspondant à la stabilisation des barbotines. Il s'agit d'une étape déterminante dans le procédé de fabrication par voie humide. Elle consiste à réaliser un mélange homogène de matières premières en grande quantité (argiles, sable, feldspath,..) et de défloculants en suspension dans l'eau.

Nous nous sommes intéressés dans notre étude aux matières premières locales actuellement exploitées par l'industrie céramique de l'Est Algérien, il s'agit principalement du kaolin de Djebbel Debbagh DD<sub>1</sub>, le feldspath de Bouira, le sable de Boussaâda et la bentonite de Maghnia avec l'ajout de dispersant de type S.T.P.P. (tripoliphosphate de sodium).

Notre étude relève d'une démarche mixte de chimie minérale et de génie des matériaux. En effet, les travaux réalisés s'inscrivent dans une logique de compréhension des phénomènes physico-chimiques et cristallographiques ayant lieu durant les transformations du matériau porcelaine contenant la bentonite de Maghnia. Cette approche peut aider à prévoir les changements qui peuvent intervenir en élaborant les produits céramiques, en tenant compte que l'argile bentonite qui est considérée comme l'une des matières premières entrant dans la formulation de la porcelaine. Pour nous permettre d'expliquer les comportements physico-chimiques, thermiques et mécaniques de la porcelaine locale, le kaolin de Djebel Debbagh (DD<sub>1</sub>) est l'un des kaolins modèles puisque il contient plus d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et moins d'oxydes métalliques donc il est moins pollué.

Le but de notre travail de recherche a été d'une part, de contrôler le procédé d'élaboration, par voie humide, des pourcentages ajoutés de bentonite dans la formulation des pâtes de porcelaine et d'autre part améliorer les caractéristiques physiques, thermiques et mécaniques du matériau final sous différentes conditions expérimentales.

Ce manuscrit se divise en quatre (04) chapitres :

***Le chapitre I*** comprend les résultats d'une recherche bibliographique exclusivement dirigée vers l'étude des céramiques et de leurs propriétés physiques et chimiques, une courte synthèse sur les transformations thermiques de la kaolinite et une brève description de la structuration des argiles et autres minéraux.

***Le chapitre II*** présentera les matériels qui existent au laboratoire et méthodes, en plus, des caractéristiques des appareillages et produits utilisés, des méthodes de caractérisation rhéologiques, chimiques et thermomécaniques de matériau crus et secs après frittage. Ainsi que les méthodes de caractérisation de ces matières premières notamment la diffraction des rayons X, la spectroscopie, la microscopie par balayage électronique, l'Infrarouge, l'ATD, l'ATG, l'ADD etc....

***Le chapitre III*** décrit les caractéristiques chimiques et minéralogiques de matières premières locales dérivées de kaolin de Guelma DD<sub>1</sub>, le feldspath de Bouira, le sable de Boussaâda et la bentonite de Maghnia.

Pour pouvoir atteindre ces objectifs, il est primordial de comprendre les mécanismes de la défloculation responsables de l'état de la dispersion des particules solides en suspension dans une solution.

***Le chapitre IV*** quant à lui est consacré à la présentation des résultats expérimentaux et discussions de l'effet de l'argile bentonite sur l'élaboration du matériau porcelaine.

Les principaux résultats obtenus sont résumés dans la conclusion générale.

Notre souhait à terme est que cette démarche expérimentale et scientifique, appliquée à des matières premières locales d'utilisation courante, contribuant au développement durable de notre pays. Cette préoccupation est toujours restée au cœur de notre activité de recherche sur la valorisation des matériaux locaux.

## **Chapitre I: Synthèse bibliographique**

### **I.1.Introduction**

Le principe de fabrication de la céramique est fondé sur la propriété que possède l'argile de former avec l'eau, dans des proportions convenables, une pâte liante et ductile que l'on peut modeler et cuire afin d'obtenir sans déformation des produits finaux durs et sonores.

La porcelaine est un matériau céramique blanc, non poreux et partiellement transparent, dont la production a commencé en Chine il y a plusieurs siècles. Aujourd'hui, la porcelaine est produite dans de nombreux pays et sa technologie est bien connue et décrite dans les manuels et documents divers [5-9]. Un matériau bien fritté, produit par un cycle de cuisson court et connu sous le nom grès cérames [10]. Cependant, l'optimisation de la vaisselle en porcelaine et en grès cérames productions, toujours en cours et de nombreuses œuvres nouvelles, discutées de la structure céramique [10-12] ou l'amélioration de ses propriétés, sont publiés chaque année.

Les matériaux céramiques se composent principalement de matières plastiques : d'argile et de matières non plastiques : de feldspath et de quartz. Les minéraux argileux sont les composants principaux (40-55% en poids d'argiles plastiques) des matériaux céramiques [13]. Ils ont une fonction importante pour conférer la plasticité et la malléabilité pendant la cuisson.

Les matières premières utilisées pour la fabrication des porcelaines sont relativement disponibles et peu onéreuses, elles sont peu denses et résistent à des températures très élevées, là où la plupart des métaux perdent leur résistance, enfin elles ont des propriétés optiques, électriques, chimiques, magnétiques, thermiques, etc. qui les rendent irremplaçables dans de nombreuses industries, en particulier pour la fabrication de matériel électronique et informatique. Ces matériaux se distinguent par leur caractère réfractaire, c'est-à-dire qu'ils ont des résistances mécaniques et thermiques élevées, et peuvent donc être largement utilisés comme matériaux réfractaires [14].

Les qualités développées par la cuisson pouvaient être très profondément changées.

Parmi ces qualités on peut citer :

- La vitrification,
- La résistance mécanique,
- Le coefficient de dilatation,
- La conductibilité calorifique.

Leur aptitude à supporter de haute température et à résister à des agressions chimiques leur confère un avantage appréciable vis-à-vis des métaux et alliages dans de nombreux domaines d'applications industrielles exigeant des performances à haute température et une stabilité chimique optimale. [15].

Les argiles sont formées d'un mélange de silicates, dits minéraux des argileux (kaolinite, montmorillonite), contenant, en outre des constituants fins tels que : (silice, minéraux micacés, calcaires, matières organique...) [16].

Notre étude à comme but de retrouver la composition optimale d'une pâte de porcelaine qui est un matériau réfractaire de produits vitrifiés de bonne qualité et qui renferme les matières premières suivantes : le kaolin (DD<sub>1</sub>), quartz et le feldspath, et de vérifier l'effet de l'argile de bentonite de Maghnia sur le comportement et la durabilité de céramique soumis à de forte température. Nous avons choisi cette étude pour aboutir à des matériaux réfractaires qui supportent de fortes températures dépassant les 1300°C et améliorer la qualité du produit obtenu.

Au vu de cette brève revue bibliographique, il apparait que l'effet de la température sur les performances et la rigidité des céramiques contenant l'argile bentonite sur le comportement des céramiques a été peu envisagé et nécessite d'être bien entrepris. C'est pourquoi, le présent travail s'inscrit dans cette optique, il s'agira d'ajouter la bentonite de Maghnia dans la formulation des céramiques utilisées dans la fabrication de porcelaine. Il sera question de traiter l'effet de l'argile bentonite sur les caractéristiques rhéologiques, thermiques et mécaniques afin d'élaborer un matériau de porcelaine à haute rigidité et performance.

## I.2. Présentation des grandes classes de la céramique

A l'origine, les propriétés des pâtes céramiques étaient essentiellement mises au profit de la fabrication de céramiques : les sanitaires, les carreaux de sols et de murs, la vaisselle et les matériaux de construction. Depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle, grâce aux travaux de recherches menés dans le domaine des matériaux, il a été possible de développer des innovations tant dans les procédés que dans les compositions et les textures pour mettre au point des céramiques aux propriétés physiques très spécifiques (électriques, thermomécaniques, optiques). Ces nouveaux matériaux sont regroupés sous le terme générique de céramiques techniques. Des entreprises innovants à haut potentiel sont nées à partir des transferts de technologies des laboratoires de recherches, pour la mise au point des nouvelles applications.

La production de céramique à partir de la matière première argileuse se distingue des autres matériaux par leur méthode de préparation qui passe par les quatre étapes [17-20] suivantes :

1. Broyage
2. Homogénéisation des matières premières.
3. Façonnage des matières premières.
4. Densification par traitement thermique.

Tableau 1: Les modes de façonnages d'après Schaller, & al. (1981)

<b><i>Coulage :</i></b>	<b><i>Façonnage en pâte plastique :</i></b>	<b><i>Pressage en poudre :</i></b>
La matière première est dosée, pulvérisée, puis mélangée avec de l'eau et le défloculant afin d'obtenir de la barbotine. Qui sera versé dans des moules en plâtre.	La matière première est préparée sous arrosage avec un taux d'humidité de 15 à 20%.	La matière première est souvent préparée sous arrosage mais son taux d'humidité est ramené de 5 à 7% dans des tours de pulvérisation. Dans l'industrie des réfractaires, la matière première est mélangée à sec est souvent pressé avec un taux d'humidité inférieur à 2%.
-Porcelaine -Sanitaire -Porcelaine électrotechniques -Produits réfractaires	-Briques - Tuiles -Porcelaine électrotechnique -Objets en grés -Grés émaillés	-Produits réfractaires -Revêtements de sol et de mur -Objets en grés -Carreaux de grés-cérame -Céramiques techniques

Les matières premières d'origine argileuses utilisées dans l'industrie céramique se classent en deux catégories : les argiles proprement dites et les produits dérivés des argiles. Les argiles traditionnelles se trouvent dans la nature en grande quantité et sont facilement exploitables. Elles sont généralement constituées de silicate ou d'alumino-silicates et d'impuretés. Ce genre de produit est utilisé pour la fabrication de certains produits de construction (briques, tuiles..), de poteries, de verres et de ciments [20]. Les produits dérivés des argiles sont constitués des composants silicatés d'une grande pureté. Ils sont obtenus par des traitements chimiques et/ou thermiques des argiles. La majorité de ces produits est constituée de composant binaire ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) ou bien binaires-ternaires comme ( $3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ), ( $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ ), ( $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ).

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

Elles sont issues de matières premières naturelles (argile, feldspath, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine). Les céramiques "traditionnelles" sont présentes dans de nombreux secteurs d'activités tels que les matériaux de construction (briques, tuiles, ...), les sanitaires, le culinaire, le revêtement (carrelages, faïences), les réfractaires (fours,...). Leur fabrication s'effectue à partir de matières premières minérales silicatées naturelles [21].

Les minéraux argileux constituent la matière fondamentale de la quasi-totalité des matériaux céramiques. Leurs propriétés spécifiques, dues à leur nature colloïdale en présence d'eau permet le façonnage des produits céramiques dont elles assurent la cohésion des pièces en cru (d'après Anonyme et Galtier et al.).

Avant de procéder à la cuisson des céramiques, il est nécessaire d'éliminer l'eau qui a servi au façonnage, surtout quand cette quantité est importante (cas des barbotines). Cette étape du séchage entraîne un retrait plus ou moins grand selon la nature du mélange. La cuisson est la phase finale et décisive de la fabrication et l'opération clé de la céramisation. Les températures de cuisson sont très variables suivant les produits. De 800 à 1000°C pour les terres cuites et poteries communes, de 1100 à 1350°C pour les grès et porcelaines, 1500 à 2000°C et plus, pour les réfractaires et céramiques techniques. Les temps de cuisson sont également très variables, selon les types de produits et de fours (d'une demi-heure à plusieurs jours) (d'après Anonyme).

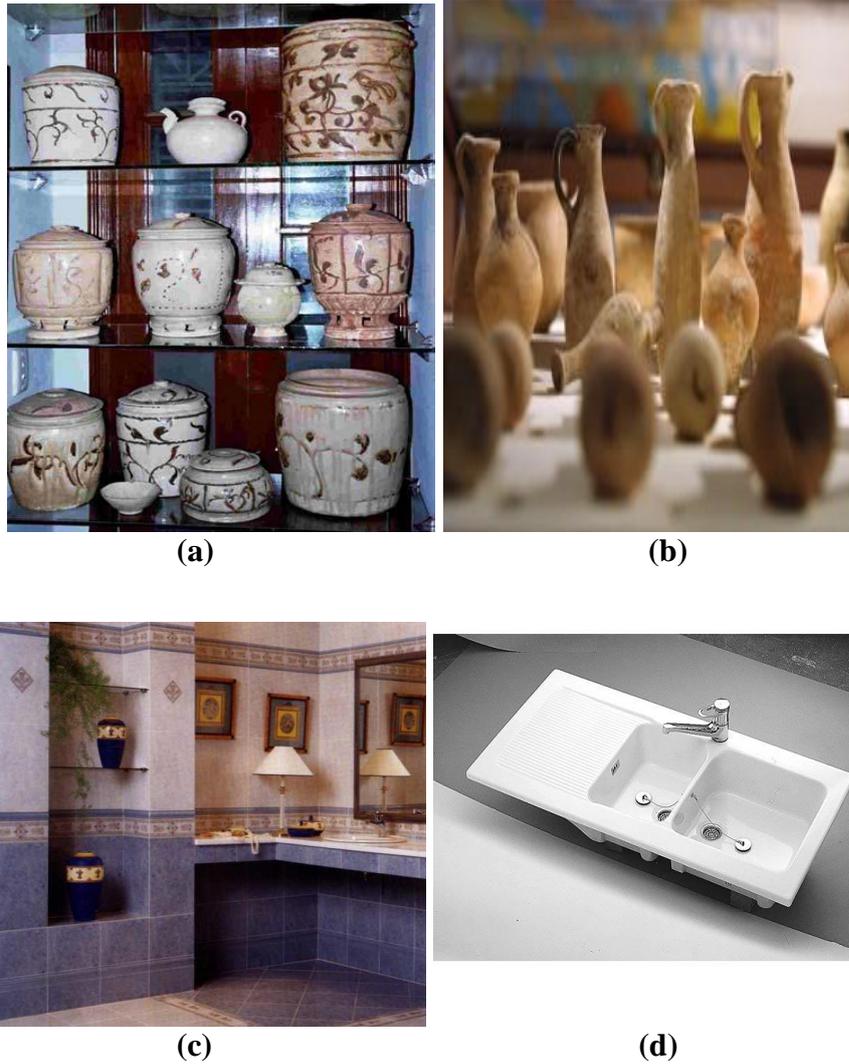


Figure 1: Exemple de céramiques traditionnelles : (a)-Les porcelaines, (b)-Les poteries, (c)-Les faïences, (d)-Le grès

Tableau 2: Types de céramiques traditionnelles et leurs modes d'emplois [22]

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

Les céramiques sont classées en fonction de la température de frittage (encore improprement appelée température de « fusion » ou de “cuisson”): [9]

\* **Haute fusion** : 1289 à 1390°C (dents artificielles des prothèses amovibles)

\* **Moyenne fusion** : 1090 à 1260°C

\* **Basse fusion** : 870 à 1065°C

\* **Très basse fusion** 660 à 780°C

### **I.2.2. Les céramiques techniques**

Elles sont obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique qui, dans un premier temps, provoque la cohésion de granulés de poudre avec un « aggloméré » préparé par compression à froid, cette ébauche étant ensuite chauffée dans des fours spéciaux) ou électrofusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

Les céramiques techniques sont présentes dans des secteurs nouveaux et en pleine expansion comme l'électronique, l'aérospatiale, l'automobile, le biomédical. Leurs composés sont essentiellement non silicatés et les matières premières employées sont synthétiques (oxydes, carbures, nitrures, ...) [3], [21], [22].

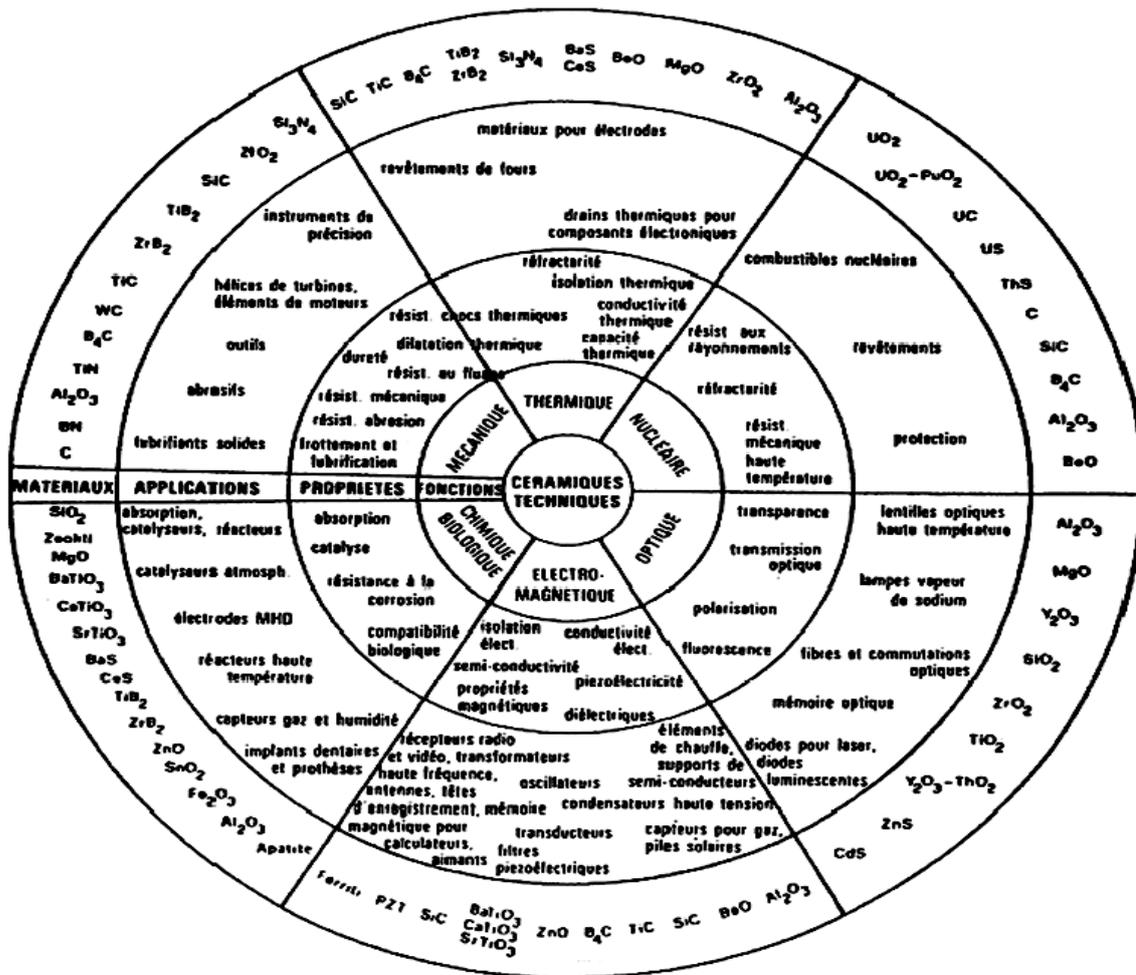


Figure 2: Grande variété des applications des céramiques techniques et des matériaux qui les constituent [23]

Quelques exemples de matériaux céramiques techniques: [24]

L'alumine	$\text{Al}_2\text{O}_3$
Le nitrure de silicium	$\text{Si}_3\text{N}_4$
La zircone	$\text{ZrO}_2$
Le nitrure d'aluminium	$\text{AlN}$
L'oxyde de magnésium	$\text{MgO}$
Le nitrure de bore	$\text{BN}$
Le carbure de silicium	$\text{SiC}$
Les peroxydes	



Figure 3: Quelques exemples de céramiques techniques

Citons quelques exemples des domaines de céramiques techniques :

- + Electrique et électronique ;
- + Chimique et biologique ;
- + Optique ;
- + Nucléaire ;
- + Mécanique et thermomécanique.

### I.3. Matières premières pour la fabrication des céramiques

Le principe de fabrication de la céramique est fondé sur la propriété que possède l'argile avec l'eau, dans des proportions convenables, une pâte liante et ductile que l'on peut modeler et cuire afin d'obtenir sans déformation des produits finaux durs et sonores.

Les matières premières se subdivisent en deux groupes :

- \* Matières premières plastiques.
- \* Matières premières non plastiques.

Les matières premières sont rarement pures et à côté des phases principales, par exemple la kaolinite dans les argiles et les kaolins, se trouvent d'autres éléments

secondaires avec des pourcentages qui peuvent être assez importants, par exemple: les micas 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 thermodynamiques et microstructurales des matériaux élaborés, et cela d'autant plus que leur élimination sélective ou totale est le plus souvent difficile et onéreuse. [3].

Les argiles ont une origine géologique secondaire, 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 de la nature de la roche mère et des conditions climatiques et du drainage. [24]

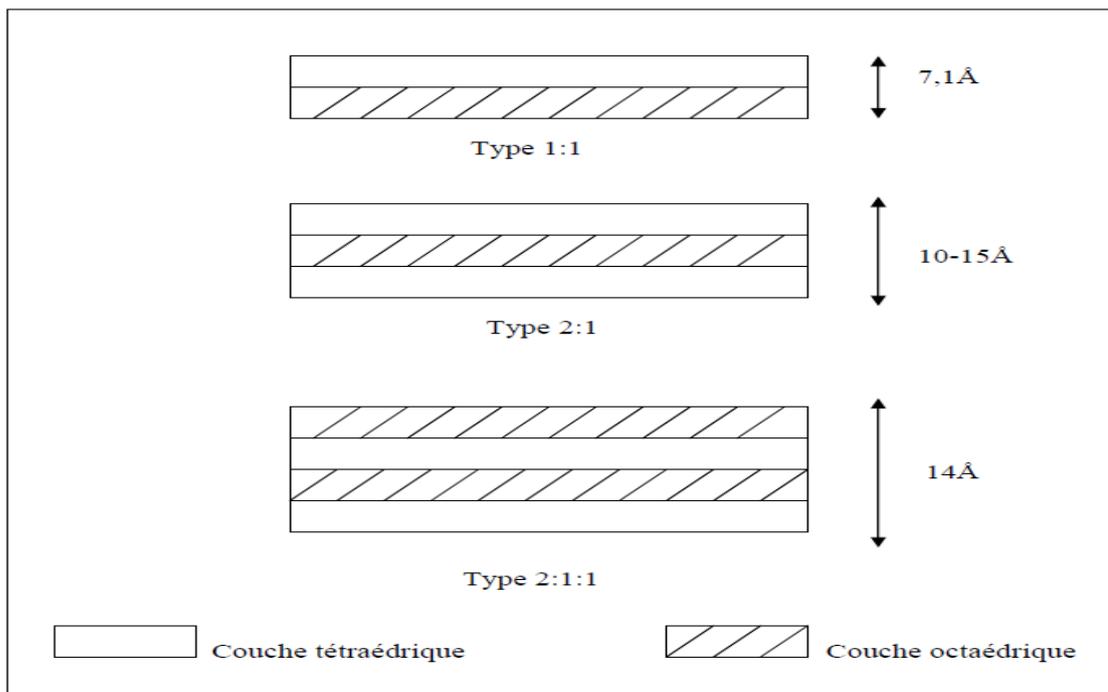


Figure 4 : Structure des minéraux argileux [25]

Les argiles seront d'autant plus réfractaires, qu'elles seront plus pures. De plus, les impuretés rendent les matériaux cuits moins résistants à la corrosion chimique et aux brusques variations de températures. Parmi les impuretés présent dans les argiles on trouve le fer, qui se rencontre sous forme de silicates de fer, d'hydrates de fer (limonite  $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), d'oxydes de fer (hématites  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). On trouve aussi les sels de

magnésie, les alcalis (soude Na<sub>2</sub>O et potasse K<sub>2</sub>O), le titane TiO<sub>2</sub>, les matières organiques....etc. Ces sels contenus dans les argiles donneront en grande partie la coloration des argiles après cuisson.

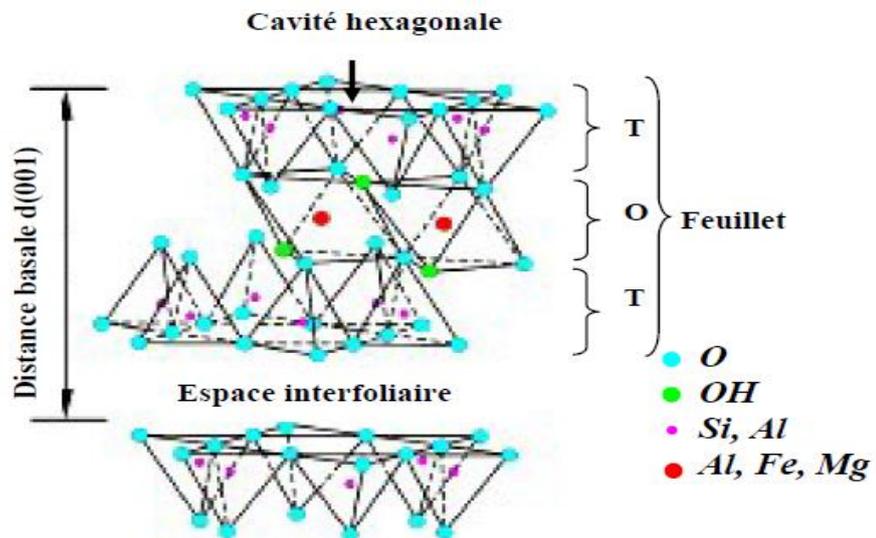
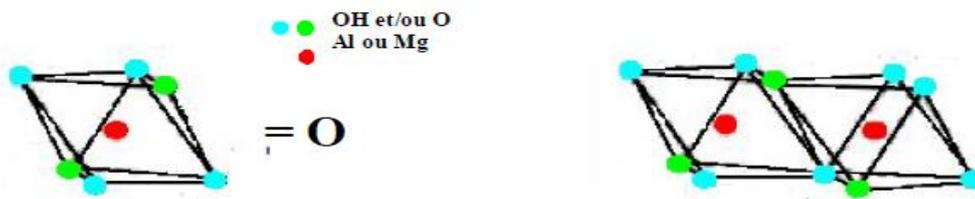
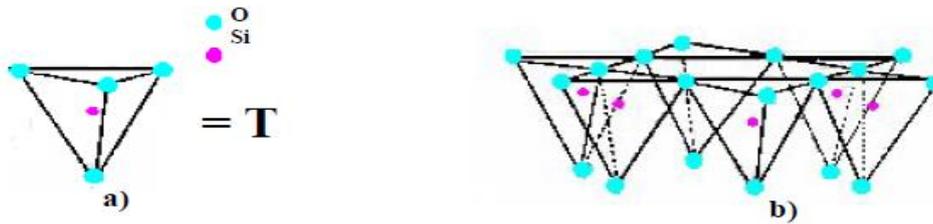


Figure.5 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une argile (cas d'une smectite). [26]

### I.3.1. Matières premières plastiques

Ce sont les matières premières les plus importantes pour la fabrication des produits céramiques. On peut citer les argiles [27]. Les argiles ne constituent pas une matière définie et unique mais elles sont composées d'associations complexes des minéraux, ce sont des silicates d'alumines hydratés d'une structure feuilletée que l'on appelle phyllosilicates. Ils sont organisés en couches planes infinies constituées d'unités structurales tétraédriques (T) et octaédriques (O) reliées par leurs sommets. Ce type de structure à très grande surface spécifique associée à des caractéristiques physico-chimiques très particulières, explique la capacité des argiles à admettre de nombreux échanges de cations et d'anions dans le réseau ou adsorbés en surface [25].

Les matières premières plastiques que l'on trouve à l'état naturel sont des silicates d'alumines, dont la structure bidimensionnelle justifie l'appellation des minéraux phylliteux. Cette morphologie particulière confère à la pâte argileuse des propriétés caractéristiques de plasticité, gonflement à l'eau, formation de colloïdes,...etc. Le mécanisme de fixation de l'eau sur les particules élémentaires, appelées micelles, permet d'expliquer le phénomène de gonflement des argiles imbibées d'eau, ainsi que le phénomène inverse appelé retrait lorsque les matières perdent l'eau au cours du séchage figure 6.

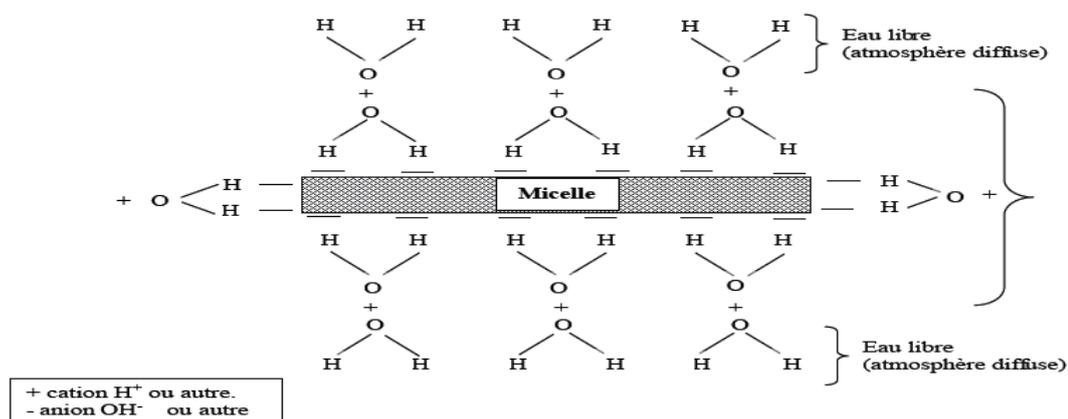


Figure 6 : Mécanisme de fixation de l'eau sur les micelles argileuses (Kerboul & Bossler, 1990).

Dans une pâte plastique, chaque micelle argileuse doit être considérée avec son auréole d'eau liée, en baignant dans l'eau interparticulaire en quantité variable. Cette disposition explique la facile mobilité des particules dans le glissement de l'une par rapport à l'autre, à l'origine de la plasticité.

Les matières premières peuvent varier considérablement en ce qui concerne leur composition chimique, minéralogique, leur pureté, leurs propriétés physiques et chimiques, Les différentes catégories de matières premières comprennent [15]:

- \*Des matières premières d'origine naturelle de composition souvent hétérogène,
- \*Des matières premières purifiées, dont la composition chimique et les propriétés physiques sont régularisées,
- \*Des matières premières industrielles, synthétiques, ont subi un processus physico-chimique de préparation de façon à atteindre un haut niveau de qualité.

#### **a- La kaolinite (Argile kaolin)**

Le terme **ARGILE** trouve son origine dans le mot grec **ARGILOS** dérivé de **ARGOS** qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : **ARGILLA**. Cette nomination par les anciens semble t-il due à la couleur du matériau utilisé en céramique. Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme '**argile**'. Le mot '**argile**' englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains ( $< 2\mu\text{m}$ ) [1] et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Pour les céramistes "***l'argile est un constituant des terres grasses et molles en présence d'eau et qui contiennent des particules fines dont la taille est inférieure à  $2\mu\text{m}$*** ". La taille des particules d'argile résulte des mécanismes de désintégration physique ou mécanique des roches, et des transformations chimiques [26].

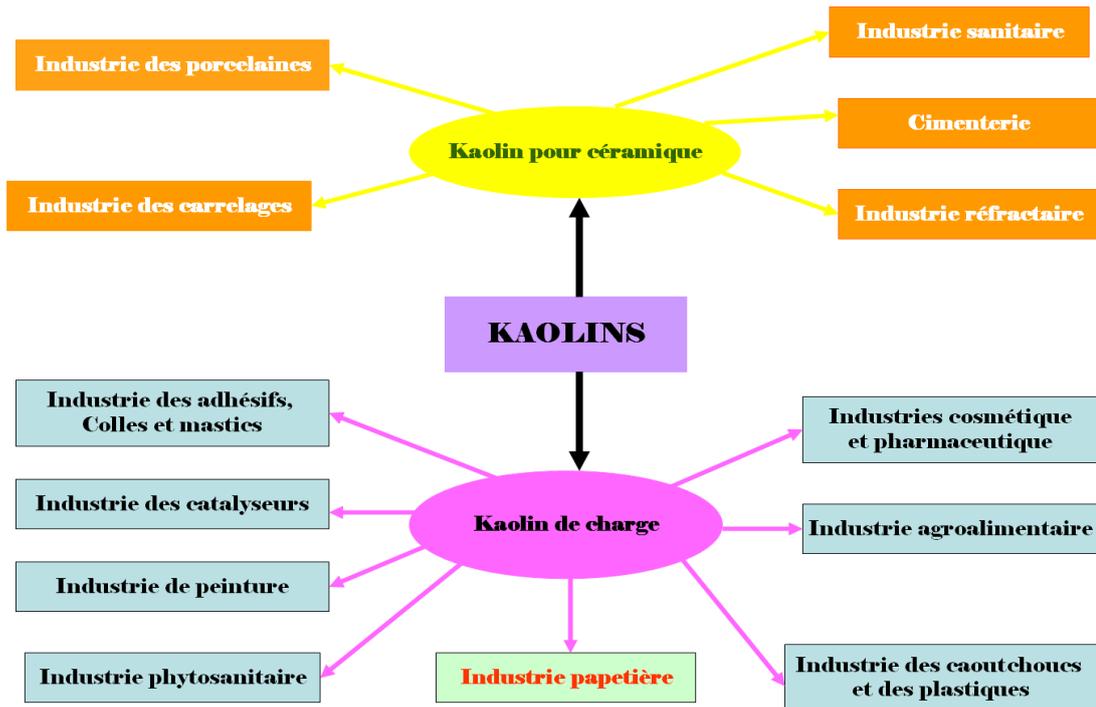


Figure 7: Secteurs d'application du kaolin

La kaolinite, de formule structurale  $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ , se présente sous forme de particules lamellaires hexagonales constituées par l'empilement de feuillets. Le feuillet élémentaire est formé par une couche de tétraèdres de silice reposant sur une couche d'octaèdres d'aluminium liés par des arrêtes communes figures 8 et 9. Ces polyèdres sont constitués par la superposition de trois couches d'atomes d'oxygènes et d'hydroxydes. [4].

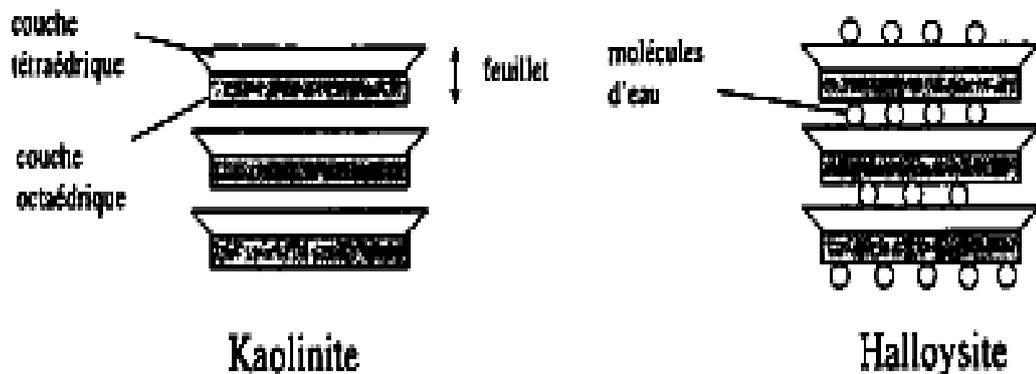


Figure 8: Schéma des structures de la kaolinite et de l'halloysite [28].

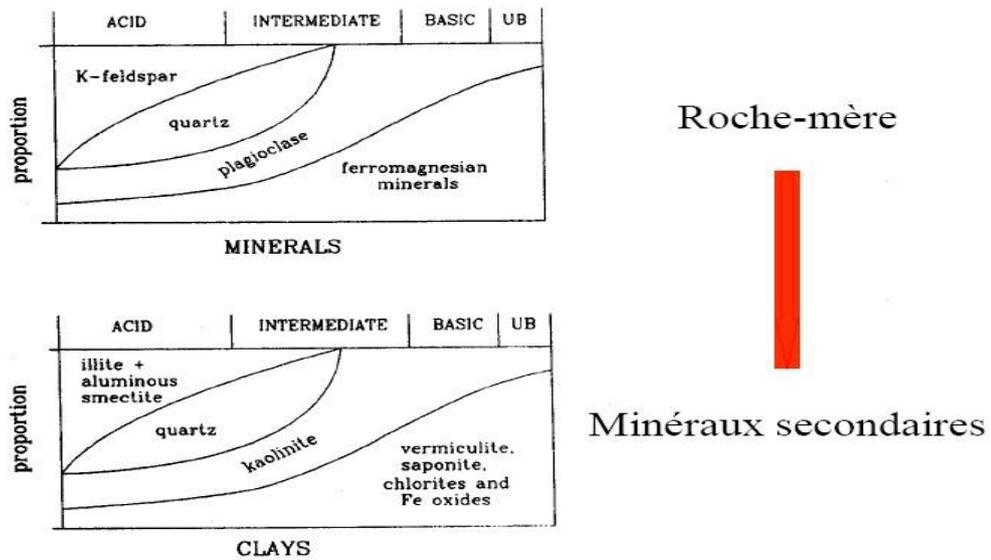


Figure 9: Influence de la nature de la roche-mère sur la composition des minéraux secondaires (Velde, 1992) -

Les feuillets sont à peu près fixes les uns par rapport aux autres et ne peuvent fixer ni eau ni cation dans leurs intervalles; les possibilités de gonflement, le pouvoir absorbant des bases sont donc réduits. Les kaolinites sont donc très résistantes à la chaleur. Pas de substitution dans les couches, le feuillet est neutre. La kaolinite se forme dans les sols bien drainés, par pH acide. Ces cristaux sont souvent grands (jusqu'à 15  $\mu\text{m}$ ). La kaolinite de couleur blanche neigée grasse au toucher, savonneuse, plastique. [16]

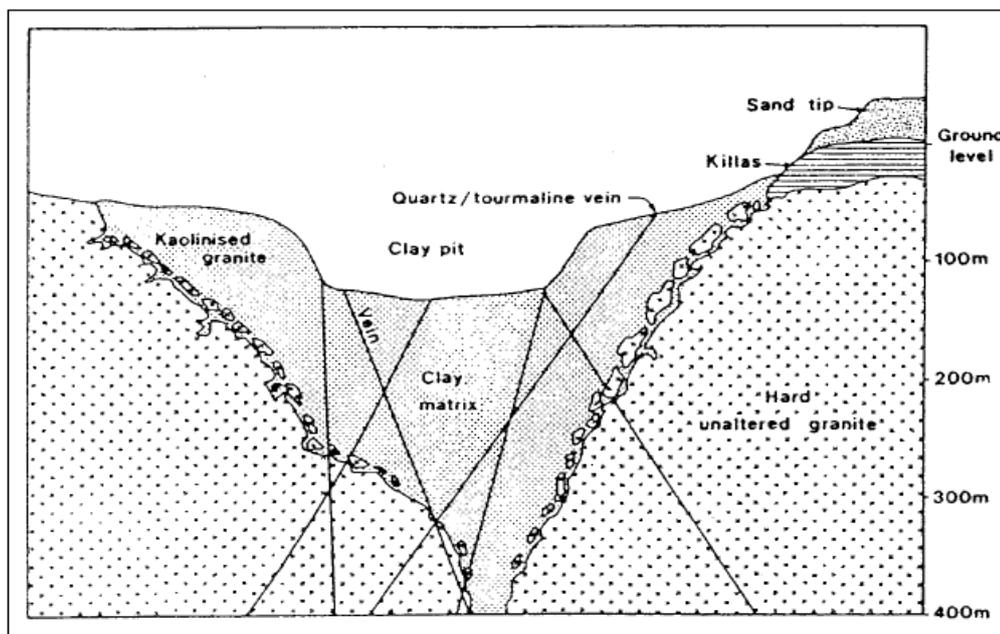


Figure 10: Schéma de formation d'une kaolinite [25]

Parmi tous les minéraux des matières premières argileuses, la kaolinite reste l'un des plus fréquemment utilisé et souhaité pour la fabrication des céramiques de grande diffusion, c'est pour cette raison que les argiles constituées en majorité de kaolinite sont appelées argiles kaolinitiques. Dans l'industrie, le terme "kaolin" étant réservé au produit issu de la purification de ces argiles, et dans lesquels la proportion de kaolinite dépasse 80% en masse [29].

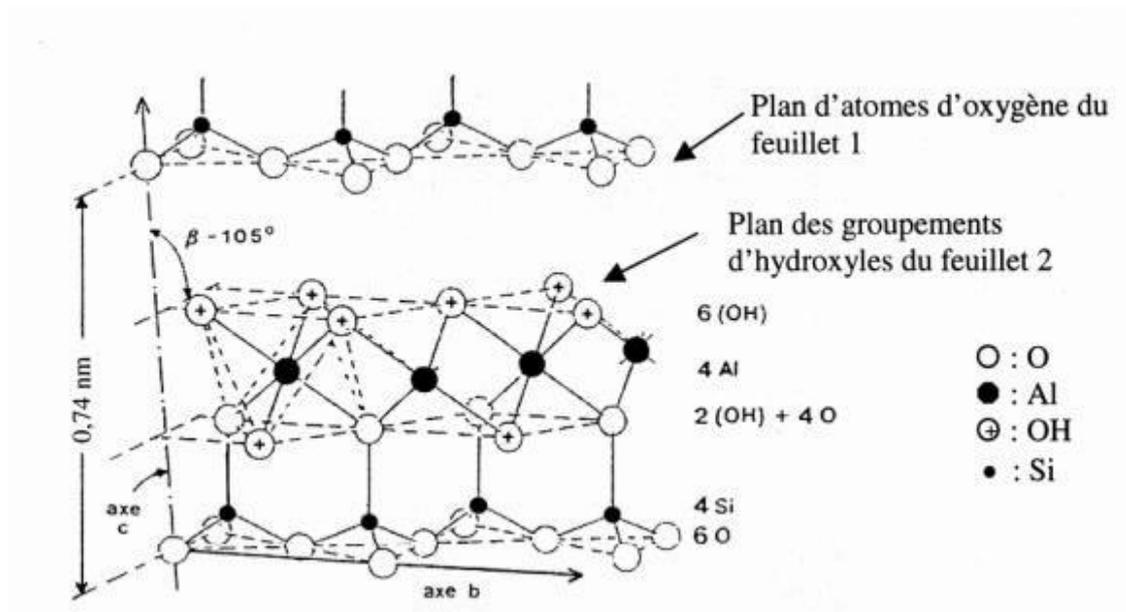


Figure 11: Structure cristallographique de la kaolinite [25]

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

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

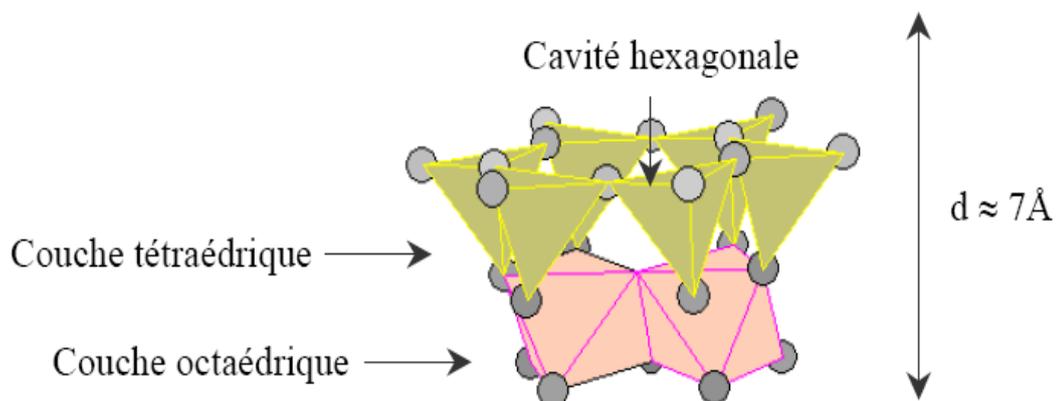


Figure 12 : Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite [21]

Au niveau microscopique, le kaolin est composé de cristaux qui ont une forme feuilletée, ce type de structure cristalline est à l'origine des propriétés (comme la viscosité) du kaolin, qui en font un minéral utile à usages multiples : [25]

\*Le kaolin fond à des températures élevées; par conséquent, on l'utilise comme isolant thermique.

\*La structure particulière du kaolin permet de l'utiliser comme pigment de couche dans le papier, ce qui augmente la brillance, le lissé et la blancheur du papier tout en prévenant le dégorgeement de l'encre. Le kaolin est également utilisé comme matière de charge et revêtement pour les articles en carton et les encres.

\*En raison de sa plasticité, de sa couleur pâle et de sa résistance, le kaolin est utilisé dans la fabrication de porcelaine.

Le kaolin utilisé dans le cadre de cette étude est une matière argileuse locale de type kaolinitique, référencé DD<sub>1</sub>. Cette argile est extraite des carrières du Djebel Debbagh à l'ouest de Guelma. Le choix de ce matériau a été fait sur la base de l'importance de ce gisement, de sa facilité d'exploitation et de l'importance de ces matières premières dans l'industrie céramique et réfractaire.

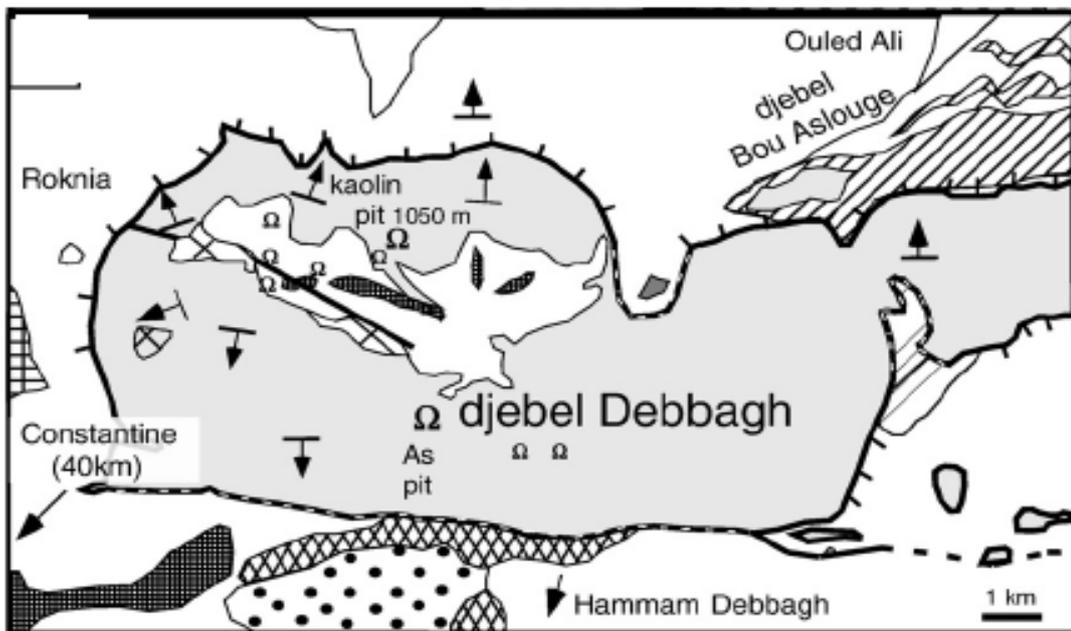


Figure 13 : Représentation géographique de Djebel Debbagh

### **b- Montmorillonite (Argile bentonite)**

Ce sont des phyllosilicates de formule de base :  $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , plus riches en silice que la kaolinite; l'adsorption d'eau et la fixation de cations sont donc très marquées. La montmorillonite fait partie des smectites, correspondant à un feuillet à 3 couches: couche tétraèdre, couche octaèdre et couche tétraèdre (2:1) d'épaisseur  $10\text{Å}$  avec des substitutions au sein de la couche octaédrique où  $\text{Al}^{3+}$  est remplacé par  $\text{Mg}^{2+}$ . La capacité d'échange cationique (CEC) élevée varie de 100 à 130 meq/100g d'argile calcinée à  $900^\circ\text{C}$  [16].

La bentonite est une argile colloïdale naturelle découverte aux Etats Unis en 1888 à Fort Benton dans le Wyoming. Par rapport aux autres argiles, la bentonite a la propriété de gonfler au contact de l'eau en donnant un gel plus ou moins épais. De très nombreux gisements ont été découverts dans le monde. Selon leur origine les bentonites présentent des propriétés différentes. Sur le plan minéralogique, la bentonite est un silicate d'alumine hydraté du groupe des montmorillonites qui contient principalement les cations échangeables suivants : calcium, sodium, magnésium, potassium [31].

Selon le nombre de couches octaédrique (O) et tétraédrique (T), on distingue trois principaux types de minéraux:

- **les minéraux de type 1:1** (ou T-O) ont une couche d'octaèdres et une couche de tétraèdres. L'équidistance caractéristique est d'environ  $7,1\text{Å}$ . A ce type correspond le groupe de la kaolinite; **les minéraux de type 2:1** (ou T-O-T) ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques. L'équidistance caractéristique varie de  $9,4$  à  $14\text{Å}$  selon le contenu de l'interfeuillet. A ce type correspondent les groupes du talc, des smectites, des vermiculites et celui des micas,
- **les minéraux de type 2:1:1**(ou T-O-T-O) ont une couche d'octaèdres encadrée par deux couches tétraédriques, et un interfeuillet constitué par une couche d'octaèdres ; l'équidistance caractéristique est alors d'environ  $15\text{Å}$ ; à ce type correspond le groupe du chlorite [32].

Tableau 3: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [21]

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H <sub>2</sub> O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulгите	Minéraux en lattes 

Ses propriétés physico-chimiques se résument en :

- Densité 2g/cm<sup>3</sup>
- Humidité relative 20%
- Viscosité 10cpo
- Eau libre 15cm<sup>3</sup>
- pH 9.1 à 9.3

L'aspect structural de la maille généralement retenu est : (Si<sub>4</sub> Al<sub>2</sub> O<sub>10</sub> (OH)<sub>2</sub>)<sub>2</sub>

Un feuillet élémentaire d'argile immergée dans de l'eau pure. Les cations échangeables entourant le feuillet est attiré par lui à cause de sa charge négative se trouvent en quantité suffisante pour que l'ensemble forme un système électrique neutre.

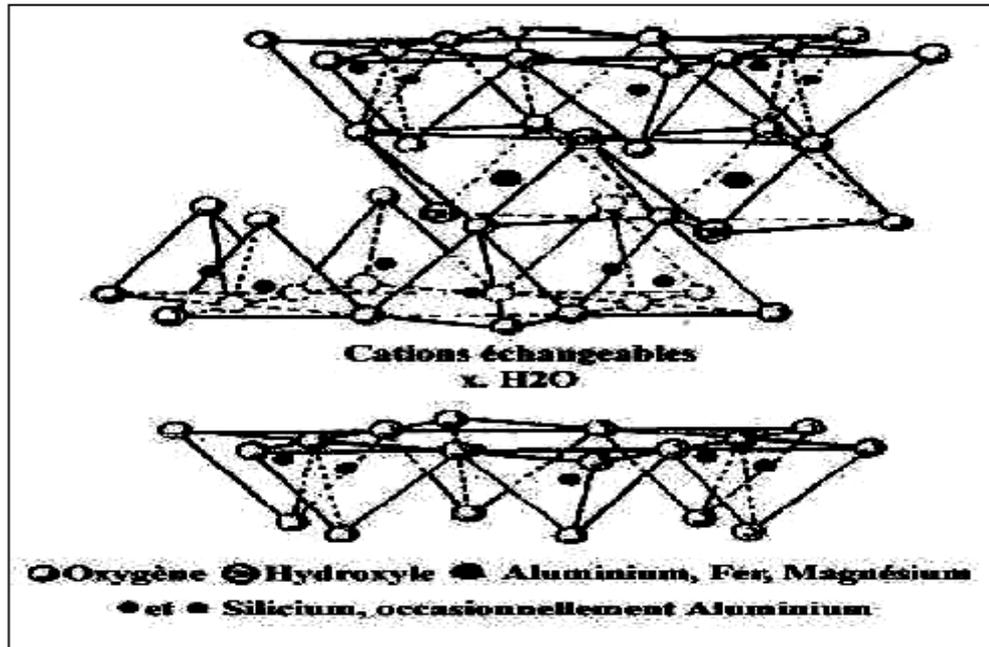


Figure 14: Structure cristallographique d'une montmorillonite [33]

Les bentonites sont utilisées sous de nombreuses formes depuis le simple concassage du matériau jusqu'à son extraction et son traitement approfondi. En particulier, les smectites contenues dans les bentonites confèrent des propriétés absorbantes, d'étanchéité, de transport ou de liant largement utilisées dans la construction, l'industrie chimique et l'ingénierie environnementale, la figure 14 montre les domaines industriels d'utilisation des bentonites [34], [35].

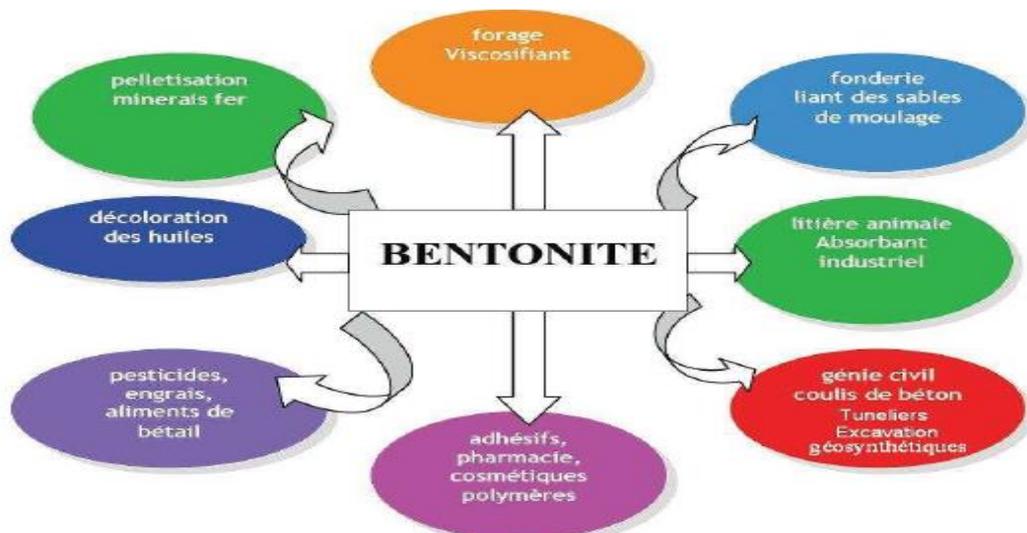


Figure 15: Domaines industriels d'utilisation de bentonite

### c- Illite

L'illite est un hydro mica, il s'agit donc d'un minérale à trois couches. La structure des illites est semblable a celle de la montmorillonite, il y a remplacement de la silice par l'alumine, le sodium,.....dans les couches tétraédriques qui donne une très grande variété, Les argiles de la famille de l'illite sont parmi les minéraux les plus réponsus à la surface de la terre [27].

Les illites sont des minéraux argileux abondants dans les régions nord du globe Leur structure est proche de celle des montmorillonites. Les cristaux peuvent être de grande taille et le motif d'une maille élémentaire est formé d'un feuillet de 10 Å. Les feuillets sont de type T/O/T et la composition chimique approchée d'une illite est:  $[Si_{3,4}Al_{0,6}][Al_2]O_{10}(OH)_2K_{0,6}$  [36].

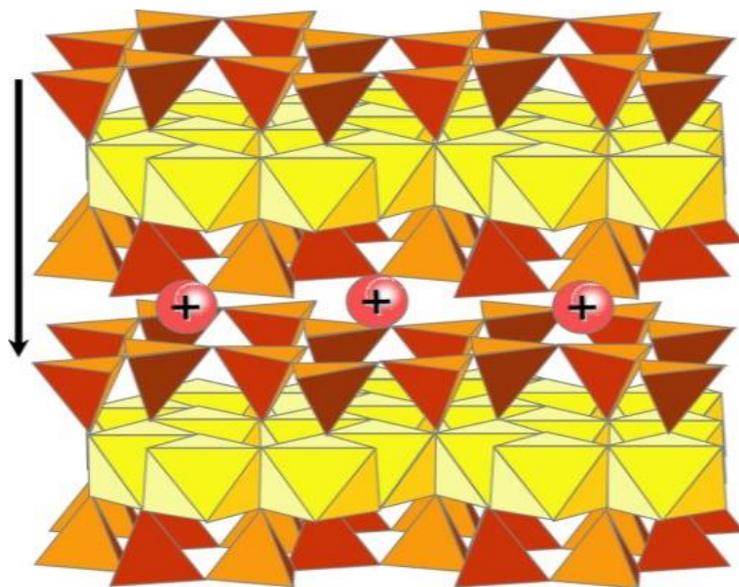


Figure 16: Structure cristallographique d'une illite [36]

Caractéristiques des illites :

- Densité : 2.66 à 2.72 (g/cm<sup>2</sup>)
- Fusibilité : 1350°C
- Dureté : 2 (Mohs)
- Solidité : les illites est attaqué par les acides.

### d-chlorites

En minéralogie, le groupe des chlorites désigne un groupe de phyllosilicates de formule générale  $(\text{Fe,Mg,Al})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Les chlorites sont des aluminosilicates de fer ou de magnésium, généralement de couleur verdâtre, et voisins du mica par leurs structure et propriétés physico-chimiques. Les chlorites proviennent de la décomposition du mica noir. Elle se distingue de celle des minéraux argileux puisque elle consiste en l'association de feuillets de micas [27]. On distingue deux types de chlorite :

\*chlorites vrais

\*les pseudo-plastiques

Les chlorites apparaissent dans les roches éruptives par action des solutions post-magmatiques, hydrothermales ou météoriques sur les ferromagnésiens de haute température: pyroxènes, amphiboles et surtout biotites. La transformation est une forte hydratation, accompagnée de l'expulsion de cations, surtout Na, K et Ca (les cordiérites et les grenats s'altèrent aussi partiellement en chlorites).

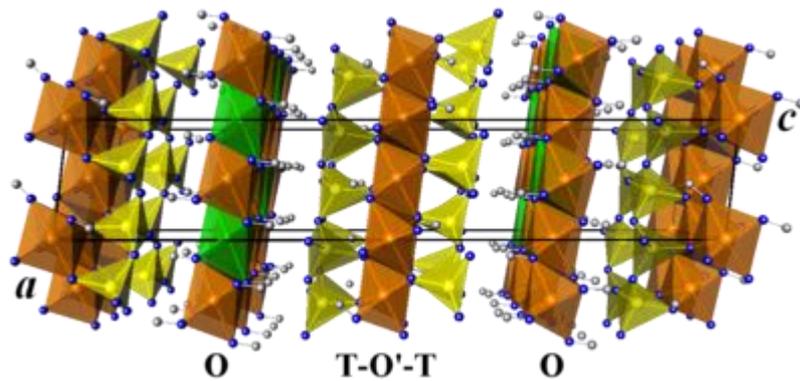


Figure 17: Structure cristallographique des chlorites [36]

### **I.3.2. Matières premières non plastiques**

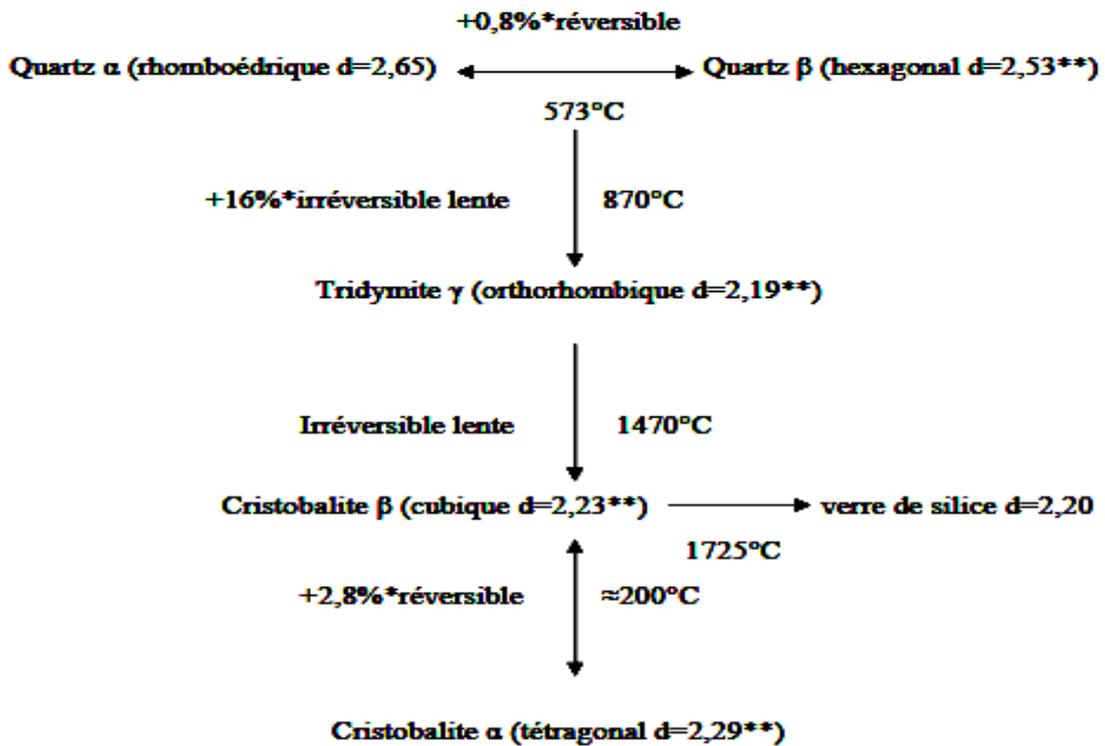
#### **a- Les matières dégraissantes**

Ces matières ont pour rôle de réduire le retrait dû à la plasticité de l'argile. On les distingue aussi par le terme dégraissant. Elles ont en outre pour but d'améliorer certaines propriétés lors de la cuisson. Les ajouts de dégraissant aux argiles ont en général pour effet d'augmenter la propriété de la pâte crue, de faciliter le séchage

des produits en facilitant la diffusion de l'eau au cours de séchage et de donner un squelette à la pâte en crue et en cuit. [27]

On cite parmi les dégraissants : Le sable et la chamotte

### a-1-Sable



\* = Expansion en volume.

\*\*= Les densités sont données au voisinage du point de transformation.

Figure 18: Transformation allotropique du quartz [21]

La silice est le composé le plus abondant de l'écorce terrestre à l'état libre elle se trouve surtout sous la forme cristallisée quartz  $\alpha$  (dans les quartzites), mais elle se trouve également dans la composition d'un nombre élevé de composés naturels ou artificiels. Ainsi elle est un composé essentiel des kaolins, des micas, des feldspaths à l'état naturels et elle est aussi un constituant de base des matériaux naturels transformés par cuisson pour donner les matériaux réfractaires. La silice cristallisée possède de nombreuses variétés allotropiques la plus fréquente et la plus stable est le quartz  $\alpha$  ou quartz de basse température (quartz low) qui se transforme en fonction de la température en plusieurs variétés allotropiques, d'abord en quartz  $\beta$  ou quartz de haute

température, puis en d'autres variétés cristallographiques telles la trydimite  $\alpha$  et  $\beta$  et surtout la cristobalite  $\alpha$  et  $\beta$ .

La silice à l'état cristallisée, elle représente environ 12% de la masse de la croûte terrestre, elle se trouve sous la variété allotropique, quartz  $\alpha$  dite de basse température. S'il n'était pas cristallisé on pourrait dire qu'il est une sorte de « verre naturel » cependant les conditions de sa formation (refroidissement lent) en on fait un cristal [21].

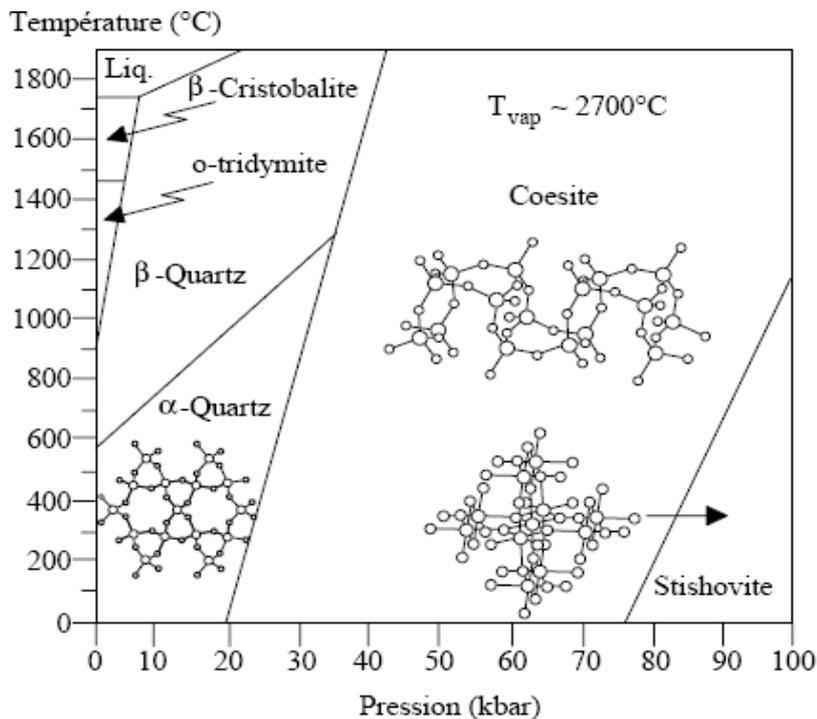


Figure 19: Diagramme de phase de la silice  $\text{SiO}_2$  [32]

### a-2- chamotte

La chamotte est une argile cuite à des hautes températures (1000-1400°C) en dépendance du type d'argile. La chamotte est un ajout interne ne possèdent pas d'inconvénient tel que le sable quartzueux qui présente une forte dilatation. Elle est issue d'un traitement thermique à haute température de certains types d'argiles. Elle est un grès déjà cuit, provenant généralement de résidus de production recyclés. La chamotte est moulue et tamisée en fonction des différentes tailles granulaires de ses composants. Elle est ajoutée à l'argile avec un pourcentage bien défini pour conférer les caractéristiques suivantes aux produits cuits [27] :

- Depuis l'extrusion jusqu'à la cuisson : stabilité formelle, limitation du retrait, amélioration du séchage
- Au cours du processus de cuisson : stabilité.

### **b- Les matières fondantes**

Ces matières en général assurent l'augmentation de l'intervalle de frittage et la diminution de la température de cuisson. La fonction principale du fondant c'est de former une phase vitreuse. De cette façon, la cohésion en cuit, la densification sont facilitées et la température de cuisson réduite. Les meilleurs fondants sont ceux qui permettent d'abaisser le point de vitrification sans abaisser le point de fusion. Parmi les fondants, on peut citer: [15]

#### **b-1- La craie**

Le minéral de cette roche est le carbonate de calcium ou calcite. Les roches affleurent sur des surfaces considérables et les principales exploitations se trouvent sur les gisements du Bassin Parisien et d'Aquitaine, de formule  $\text{CaCO}_3$  [15].

#### **b-2- Les feldspaths [23]**

Ce sont des minéraux constitués par des silico-aluminates de sodium de potassium et de calcium, leur action vitrifiante varie suivant la nature de l'élément fondant. Les feldspaths les plus purs cuisent blanc et fondent à des températures diverses, généralement supérieures à  $1200^\circ\text{C}$  en un verre incolore extrêmement visqueux [15].

Feldspath potassique (orthose) :  $6 \text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{K}_2\text{O}$

Feldspath sodique (Albite) :  $6 \text{SiO}_2\text{Al}_2\text{O}_3 \text{Na}_2\text{O}$

Couleur : variable, incolore, blanc, rose, vert, bleu, marron

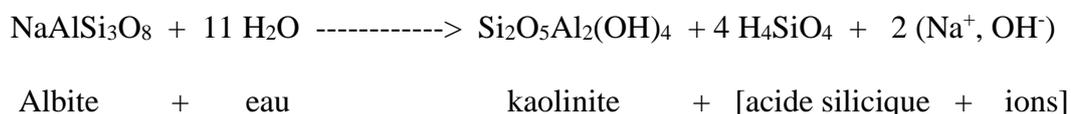
Système cristallin : triclinique ou monoclinique

Indice de réfraction : 1,518 - 1,588

Densité : 2.5-2.8

Les feldspaths sont des ensembles de deux, quatre ou six molécules de silice liées à une molécule d'alumine et un oxyde de métal alcalin (potassium, sodium, calcium ou lithium). Ils sont peu colorés, mises à part les impuretés. Comme toutes les roches siliceuses, dans certains cas, les feldspaths peuvent, à la suite d'un échauffement, devenir cristallins. Les feldspaths sont considérés comme des roches mères de l'argile puisque suivant un cycle géologique naturel, les feldspaths sont destinés à se transformer en argile en libérant leurs métaux alcalins. Par exemple, le feldspath réagit avec de l'eau pour donner de la kaolinite selon la réaction suivante :

- Cas d'un feldspath sodique, l'albite :



Il est également utilisé pour produire les glaçures, les émaux et la porcelaine. Le feldspath est utilisé pour traiter les eaux métallifères en particulier le plomb et autres métaux lourds [33]. Les feldspaths contiennent du calcium, du potassium et du sodium. Ces trois ions sont appelés les ions "échangeables". Lorsqu'une eau entre en contact avec le Feldspath, le plomb qu'elle contient va remplacer ces ions au sein du feldspath. C'est la même chose pour les autres métaux lourds. Les feldspaths diffèrent par leur capacité à fixer plus facilement tel ou tel métaux lourds. Cela est dû aux différentes quantités relatives de ces trois ions échangeables.

### **b-3-Micas [15]**

Les micas se présentent en lamelles ou en paillettes brillantes. Ce sont des fondants alcalins comme les feldspaths.

Formule développée en oxydes (muscovite) :  $6 \text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$ .

### **b-4-Le talc [15]**

Il donne avec les argiles des cristallisations qui confèrent au tesson une bonne résistance au choc thermique et une dilatation peu élevée.

Formule développée en oxydes :  $4 \text{SiO}_2, 3\text{MgO}, \text{H}_2\text{O}$ .

#### **I.4. Fabrication et élaboration des céramiques**

Les céramiques sont obtenues souvent par frittage, généralement entre 1000 et 1400°C selon la composition du mélange utilisé et les propriétés physico-chimiques de ses composés. Cette étape, essentielle au procédé de fabrication des céramiques s'accompagne d'une transformation des minéraux. Il s'agit de processus difficiles à appréhender en raison du caractère progressif et /ou transitoire de certaines transformations. Ces phénomènes, contrôlés par la cinétique de transfert de matière, sont bien sûr dépendants des conditions du traitement thermique réalisé [24].

Les céramiques selon l'Académie des sciences des Etats-Unis sont donc des matériaux non métallique et non organique obtenue par cuisson, frittage ou calcination des composés au moins de deux éléments et souvent d'avantage [5]. Pour la British Ceramic Society (1979), les céramiques sont des matériaux ni métalliques ni organiques et qui font appel à des traitements thermiques pour l'élaborer [5].

On peut classer dans une première approche, les céramiques d'après un caractère de noblesse croissante ou les moins nobles sont les moins élaborées donc les moins chères.

- ❖ Les produits de terre cuite : briques, tuiles, diverses variétés de poterie, céramiques pour sanitaire.
- ❖ Les porcelaines et émaux
- ❖ Les réfractaires
- ❖ Les abrasifs
- ❖ Les ciments
- ❖ Les verres
- ❖ Les céramiques pour l'électrotechnique : porcelaines isolantes, ferrites, matériaux piézoélectriques.
- ❖ Les céramiques spéciales : vitrocéramiques à coefficient de dilatation thermique nul.

Tableau 4: Caractéristiques générales et utilisation des céramiques traditionnelles [38], [39]

Type	Température de cuisson (°C)	Caractéristiques générales	Exemples d'utilisation
Terres cuites	950-1050	Porosité : 15-30 % ; émaillées ou non	Briques, tuiles, conduits de fumée, tuyaux de drainage, revêtements de sols et de murs et poteries
Faïences	950-1200	Porosité : 10-15 % ; surface émaillée ; opaques	Equipements sanitaires, vaisselle et carreaux
Grès	1100-1300	Porosité : 0,5-3 % ; surface vitrifiée	Carreaux de sols, tuyaux, appareils de chimie et équipements sanitaires
Porcelaines	1100-1400	Porosité : 0-2 % ; surface vitrifiée ou non ; translucides	Vaisselle, appareils de chimie et isolateurs électriques

Les céramiques industrielles sont présentes dans les aspects les plus modernes du monde d'aujourd'hui : les télécommunications, environnement, aérospatiale et aéronautique, énergie, transport, médecine, design et habitat, etc. [40], [41].

Tableau 5: Avantages et inconvénients généraux des matériaux céramiques [42]

Avantages	Inconvénients
Résistance à la corrosion Résistance à l'usure Résistance à l'endommagement Résistance à la dégradation thermique Résistance à la chimique Résistance en compression Isolation thermique et électrique	Ténacité << Métaux

Les céramiques techniques regroupent les matériaux développés récemment dans les laboratoires de recherches en raison de leurs propriétés physiques ou chimiques exceptionnelles. Elles sont obtenues plus souvent par frittage (traitement thermomécanique dans des fours spéciaux, qui provoquent la cohésion des granules de poudre avec un aggloméré préparé à froid) ou par électrofusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule°).

## I.5. Propriétés générales des céramiques

### I.5.1-Propriétés mécaniques

Les propriétés des matériaux de construction déterminent le domaine de leur application, ce n'est qu'en évaluant exactement les qualités des matériaux, c'est-à-dire leurs propriétés les plus importantes, que l'on peut construire des édifices et ouvrages

solides, durable et de haute efficacité économique et technique, toutes les propriétés des matériaux de construction, d'après, l'ensemble de leurs indices, sont divisées en propriétés physiques, chimiques et mécaniques. Le poids, la densité, perméabilité aux liquides, aux gaz à la chaleur et à l'émanation radioactives, ainsi que la résistance à l'action agressive de l'ambiance sont des **propriétés physiques** [43]. La dernière propriété caractérise l'inaltérabilité d'un matériau, qui en somme, détermine la longévité des éléments de construction. Les **propriétés chimiques** sont évaluées d'après le pouvoir d'un matériau de résister aux acides, aux bases et aux solutions des sels, qui provoquent des réactions d'échanges et entraînent la destruction de la matière. Le pouvoir des matériaux de résister à la compression, à la traction, aux chocs, à l'enfoncement des corps étrangers, ainsi qu'à tout résultant de l'application d'une force, caractérise les **propriétés mécaniques**. [13]

Elles présentent un **module d'élasticité** très élevé et des déformations élastiques extrêmement restreintes. On peut supposer, avec une très bonne approximation, que leur comportement est élastique jusqu'à la rupture. Comme les masses volumiques  $\rho$  des céramiques sont faibles, leurs modules spécifiques  $E$  (raideurs spécifiques) très élevés les rendent très attractives. [34]

De plus les liaisons ioniques et les liaisons covalentes sont très cohésives : [44]

$$E_{\text{céramiques}} > E_{\text{métaux}} > E_{\text{polymères}}$$

En outre, les céramiques sont constituées d'atomes légers (C, O, Si, Al) et présente une structure cristalline souvent non compacte :

$$\rho_{\text{métaux}} < \rho_{\text{céramiques}} < \rho_{\text{polymères}}$$

### **I.5.2-Propriétés thermiques**

Lorsque les céramiques sont traitées thermiquement, l'argile se transforme, et, après refroidissement, elle est alors constituée uniquement d'une phase amorphe ou d'un mélange d'une phase amorphe et de phases cristallisées. Le choix, souvent empirique, des matières premières et du cycle de cuisson dépend des propriétés d'usage recherchées pour les produits finaux : par exemple, une faible conductivité thermique,

une forte résistance mécanique ou même certains aspects esthétiques (couleur). La cuisson des produits céramiques dans un four industriel est longue et nécessite plusieurs étapes. Cependant, depuis les années 70, il est question de réduction du temps de cuisson, non seulement pour des raisons de rentabilité (diminution du stockage, économie de personnel...), mais aussi pour diminuer la quantité d'énergie utilisée. Pour cela il est important de connaître les transformations structurales et microstructurales des matières premières lors d'un traitement thermique, car elles induisent une évolution de leurs propriétés thermophysiques. Or, la capacité calorifique détermine le besoin énergétique d'un procédé de cuisson. En outre, la distribution de température dans une pièce en régime permanent est contrôlée par la conductivité thermique et, en régime transitoire, par la diffusivité thermique. [45]

### **I.5.3. Propriétés électriques**

Les céramiques sont d'excellents isolants électriques et peuvent servir de support à des éléments de circuits électriques. Ce sont elles, en particulier, qui constituent les isolateurs des lignes à hautes tension. Dans certaines conditions, comme des températures extrêmement basses, certaines céramiques deviennent des supraconducteurs [3], [46].

### **I.5.4. Propriétés chimiques et environnementales**

Les céramiques présentent généralement une très grande inertie chimique et résistent bien aux attaques de substances agressives, à l'oxydation et aux agressions climatiques. Ce caractère de matériaux neutres et inertes fait qu'elles ne présentent pas de danger pour l'homme et pour la nature. On les utilise d'ailleurs largement pour les équipements sanitaires, médicaux ou alimentaires. On appelle **inertie chimique** la capacité à résister aux attaques chimiques. Les céramiques oxydes étant déjà oxydées, elles résistent beaucoup mieux aux effets corrosifs que certains métaux. [46]

## **I.6. Utilisations des céramiques dans le domaine industriel**

### **I.6.1. Bâtiments**

Les céramiques à base d'argile sont largement utilisées pour fabriquer des briques, des tuiles, des canalisations, des carrelages, etc. [46]

### **I.6.2. Produits blanc**

On désigne sous ce nom essentiellement des faïences et des porcelaines. Ces produits constituent les assiettes, tasses et autres éléments des services de table, mais aussi les sanitaires, les porcelaines servant d'isolants électriques ou les céramiques murales décoratives [46].

### **I.6.3.Abrasifs**

Les céramiques sont utilisées pour fabriquer des meules, des papiers abrasifs ou des poudres à projeter. On fait intervenir des produits naturels comme la silice, le diamant, ou des produits synthétiques comme le carbure de silicium ou l'alumine. Les abrasifs sont utilisés pour les opérations de meulage, de rectification, de coupe, de polissage ou de super finition [41].

### **I.6.4.Construction électrique et électronique**

Les céramiques sont largement utilisées pour la fabrication de condensateurs, d'isolateurs, de supports d'appareillages et de circuits, de matériaux piézoélectriques et magnétiques et dans le domaine des supraconducteurs [47].

#### **\*Alumine**

De nombreux composants électroniques comportent des parties en céramiques, principalement à base alumine (de 80 à 95 %). On réalise ainsi des supports pour circuits intégrés, qui peuvent être découpés au laser et munis d'ouvertures ou de trous réalisés à la demande. Des boîtiers hermétiques possèdent à la fois une bonne résistance mécanique, une conductivité thermique élevée et une étanchéité quasi parfaite. Certains substrats en alumine peuvent être traités pour adhérer aux métaux, en vue d'applications comportant des soudures ou des brasures. Des tubes et des bâtonnets servent de support à des résistances à couches de carbone, à couche métallique ou bobinées.

### **I.6.5.Médecine**

Leur inertie chimique et leur biocompatibilité en font des candidats valables pour les prothèses chirurgicales et dentaires.

### **I.6.6.Génie thermique**

L'action de la chaleur sur les pâtes plastiques obtenues par mélange de plusieurs constituants, conduit à une série de transformations physico-chimiques réversibles ou irréversibles, ces transformations modifient la texture et la structure du matériau pour obtenir un produit qui possède un certain nombre de qualités propres à l'usage demandé. L'opération consiste à faire subir au matériau un cycle thermique comprenant:

-Une montée en température selon un programme donné, l'atmosphère du four est bien définie;

-L'obtention de la température maximale avec maintien d'un palier pendant un temps plus au moins long ;

-Un refroidissement naturel ou programmé jusqu'à l'état final.

Leur usage est courant dans la sidérurgie, l'industrie des métaux non ferreux, les systèmes de conversion d'énergie, les pétroles, les industries chimiques, la construction aéronautique et spatiale. Dans les années 1980, la société Toyota a mis au point un moteur en céramique pouvant supporter une température supérieure à 300°C. Ce type de moteur n'a pas besoin d'être refroidi, il permet un gain de rendement et de poids très important par rapport aux moteurs à explosion classiques. Cependant, il n'a pas eu d'applications commerciales du fait des nombreuses difficultés industrielles rencontrées lors de sa fabrication, en particulier pour l'obtention de matières premières d'un degré de pureté suffisant [47].

Plusieurs phénomènes physiques et chimiques peuvent se produire lors de la cuisson dont les résultats se complètent et permettent de donner une interprétation générale des transformations qui ont lieu.

Parmi les phénomènes physiques qui se produisent au cours de la cuisson des pâtes céramiques, on cite :

\*La variation du volume du matériau en fonction de la température de cuisson. Ce phénomène est mis en évidence par une analyse dilatométrique ;

\*La densification du produit final qui se produit selon deux mécanismes (Bernache-Assollant, 1993) :

-Frittage en absence de la phase liquide : lorsqu'on a plusieurs constituants qui ne donnent pas de phase liquide à une température considérée. Ce sont les phénomènes de

diffusion qui conduisent à la formation de composées définis : Cas des argiles réfractaires.

-Frittage en présence de la phase liquide : Parmi les constituants dans ce cas, les fondants (alcalins et alcalino-terreux) et les éléments fusibles ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}$ . etc.) qui peuvent se fondre et former une phase liquide qui mouille et entre en réaction avec les autres phases solides. On dit qu'il y a vitrification de matériel. Au refroidissement on obtient une texture liée par une phase vitreuse plus au moins importante selon le cas : Cas des argiles grésantes.

Les phénomènes chimiques concernent les constituants initiaux qui se transforment pour prendre une forme plus stable. On peut différencier deux types (Bernache-Assollant, 1993) :

-Ceux concernant les minéraux fondamentaux de la matière première naturelle (les silicates et les silico-aluminates). Ces phénomènes chimiques sont le départ d'eau et les transformations à température élevée. Par exemple, au-dessus de  $630^\circ\text{C}$ , la kaolinite perd pratiquement toute son eau de constitution provenant de la transformation des groupements oxhydyles en liaisons oxygène.

### **I.7. Etude des matériaux céramiques réfractaires**

*Réfractaire* est un terme français recensé en 1539 par Robert Estienne, dans son dictionarium latino-gallicum. Il provient du latin d'église *refractarius*, querelleur et signifie indocile. La racine latine est portée par le verbe *refringere* dont le premier sens est briser, abattre une cloison, le second sens est déjà relatif à la déviation des rayons lumineux entrant dans l'eau ou dans une substance vitreuse.

Les premières études des matériaux réfractaires doivent beaucoup aux fondeurs et aux spécialistes des arts céramiques, en particulier les faïenciers et fabricants de porcelaine en 1880, la définition de la haute température définit le matériau réfractaire, qui résiste à 1000 C. Elle est plutôt de l'ordre de  $1200^\circ\text{C}$  pour les céramistes en 1900 et les moyens de mesure et la puissance des fours ne cessent de progresser. En 1897, le four à arc d'Henri Moissan atteint 2000 C. Herman Nernst, en plaçant en 1903 un élément chauffant en matière réfractaire dans un four électrique. En 1905, Moissan

volatilise du graphite à 3000°C. En conséquence, la limite dépasse 1400°C en 1920. Vers 1950, la haute température débute vers 1500°C. En 1980, le monde de la physico-chimie des hautes températures s'accorde a minima à 1800°C, voire aujourd'hui plus de 2000°C, température au-delà de laquelle les échanges par rayonnement deviennent prépondérants. [48]

La norme **B-40-001** de l'AFNOR définit ainsi les réfractaires :

« Un produit artificiel ou naturel considéré comme réfractaire lorsque sa résistance pyroscopique, définie et déterminée suivant la norme correspondante est supérieure à la température de 1500°C représenté par le cône pyroscopique équivalent ».

Les briques réfractaires silico-alumineuses sont caractérisées par la concentration relative (taux) en alumine, oxyde amphotère ayant une réactivité chimique basique à haute température dans ce type de brique. Ce taux varie en proportion inverse avec le taux de la silice dont la réactivité chimique est acide à haute température. Lorsque leur taux en alumine est faible, inférieur à 10%, les briques silico-alumineuses sont dites siliceuses. Lorsque ce taux est compris entre 15% et 35% environ, elles sont dites acides et entre 35% et 55% environ, elles sont dites basiques. Les briques de mullite ont un taux d'alumine variant autour de 71,83%, correspondant à la stoechiométrie de la mullite. Enfin les briques de corindon ont le taux d'alumine le plus élevé (> 85%).

Les matières premières à l'origine de l'élaboration des matériaux réfractaires du système silice-alumine sont très fréquentes dans la nature, ce qui explique en partie l'importance de leurs utilisations: parmi elles, se trouvent les argiles et les kaolins, les quartzites (source de silice) et des matières premières riches en alumine telle les sillimanites, andalousites et bauxites [3].

### **I.8. Etapes de réalisation des pièces en céramiques**

La nécessité d'obtenir un produit ayant une structure homogène implique l'obtention de matières premières de faible granulométrie. Ainsi, les opérations de broyages et de malaxages sont incontournables dans un procédé de fabrication de pièces en céramique et en terre cuite. [49]

Les diverses étapes de l'élaboration sont :

**a) Mise en forme de la pâte**

**a-1) Pâte crue :** La poudre est mélangée à un liquide à modeler pour former une pâte plastique qui est déposée sur le support métallique ou le die en revêtement, à la spatule ou au pinceau [50].

**a-2) Mise en forme par voie humide :** Une barbotine de coulage permet de réaliser des pièces de formes complexes à partir de moules en plâtre ou en résine poreuse en plusieurs parties, ouverts ou fermés. La prise de la barbotine sur les parois du moule nécessite que celui-ci absorbe l'eau contenue par cette pâte liquide. Un moule sera d'autant plus apte à assurer des coulées successives que la quantité d'eau absorbée sera moindre. L'épaisseur de la prise se fera en fonction du temps selon l'humidité du moule, la densité de la barbotine, les capacités filtrantes de la pâte déposée et ses propriétés rhéologiques. La liquéfaction de la barbotine avec très peu d'eau s'obtient en utilisant des électrolytes (des défloculants) tels que ceux qui seront décrits dans cette page : le carbonate de sodium, le silicate de sodium et le S.T.P.P. Ces produits doivent être utilisés en très petite quantité car ils contribuent à dégrader le plâtre des moules. L'augmentation de leur quantité agit également sur l'allongement du temps de prise. [51], [52].

**b) Séchage et déshydratation** à température modérée (porte du four ouverte) puis à plus haute température (600-660°) pour la calcination des additifs ou colorants organiques utilisés pour le montage. [50]

La préparation des mélanges céramiques en voie humide permet d'obtenir un développement optimal et une bonne homogénéisation des matières premières. Autre argument en faveur de ce type de préparation, le broyage consomme moins d'énergie en voie humide qu'en voie sèche. Néanmoins, pour que le séchage ultérieur par atomisation soit le moins coûteux possible, les teneurs en matières solides doivent être élevées. [50], [53].

**d) Frittage** sous vide afin d'éviter les inclusions d'air (porosités), une montée en température 940°-980° en 6mn entraîne l'abaissement de la viscosité de la phase vitreuse. Les grains prennent une forme sphérique (diminution de la tension superficielle) puis s'unissent pour former une phase liquide qui mouille les particules cristallines. La tension superficielle de la phase vitreuse permet un rapprochement et un réarrangement. La céramique est alors plastique. Cette étape se caractérise par l'élimination des interfaces liquide-vapeur et leur remplacement par des interfaces liquide-solide. [50], [24].

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. Par ailleurs, il est considéré comme un traitement thermique avec ou sans application de pression extérieure au moyen duquel un système de particules individuelles ou un corps poreux modifie quelque unes de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état de compacité maximale c'est à dire vers un état de porosité nulle. [24]

Les variations géométriques du matériau durant le frittage dépendent des facteurs suivants : [24]

- 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.

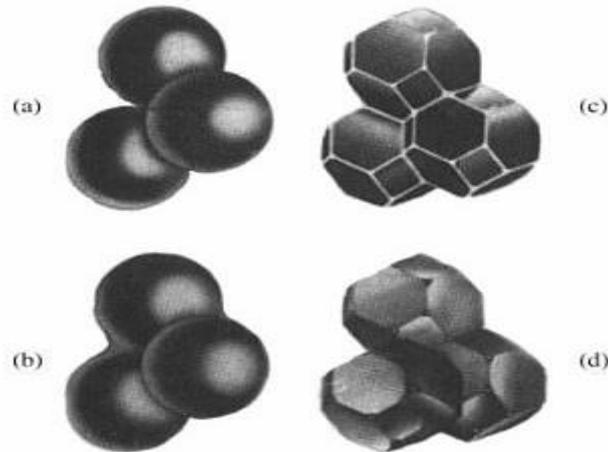


Figure 20: Microstructures schématisées au niveaux des différentes étapes du frittage. (a): étape zéro, formation de cous aux points de contact des grains de poudre ; (b) stade initial, croissance des ponts entre les particules ; (c) stade intermédiaire, grains de forme polyédrique et porosité ouverte ; (d) stade finale, fermeture de la porosité et grossissement des grains [21].

Ce phénomène est généralement accompagné par :

- Diminution des dimensions initiales (retrait) de la pièce traitée et augmentation de sa masse volumique.

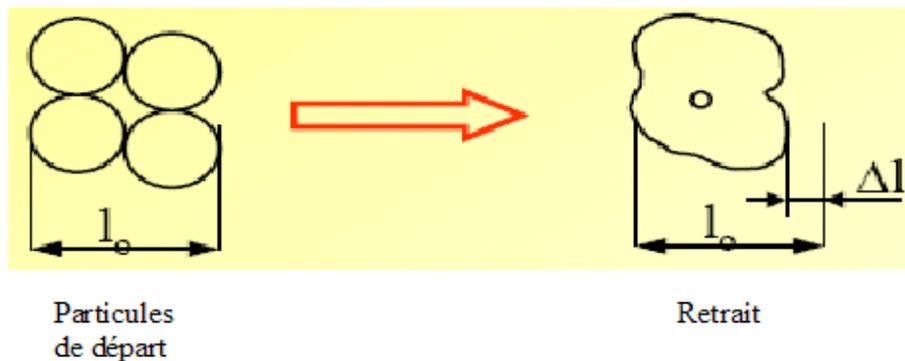


Figure 21: Frittage associé à une densification du matériau ( $l_0$ =longueur initiale du compact ;  $l$ =retrait absolu dans la direction considérée, après chauffage) [16]

- 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.

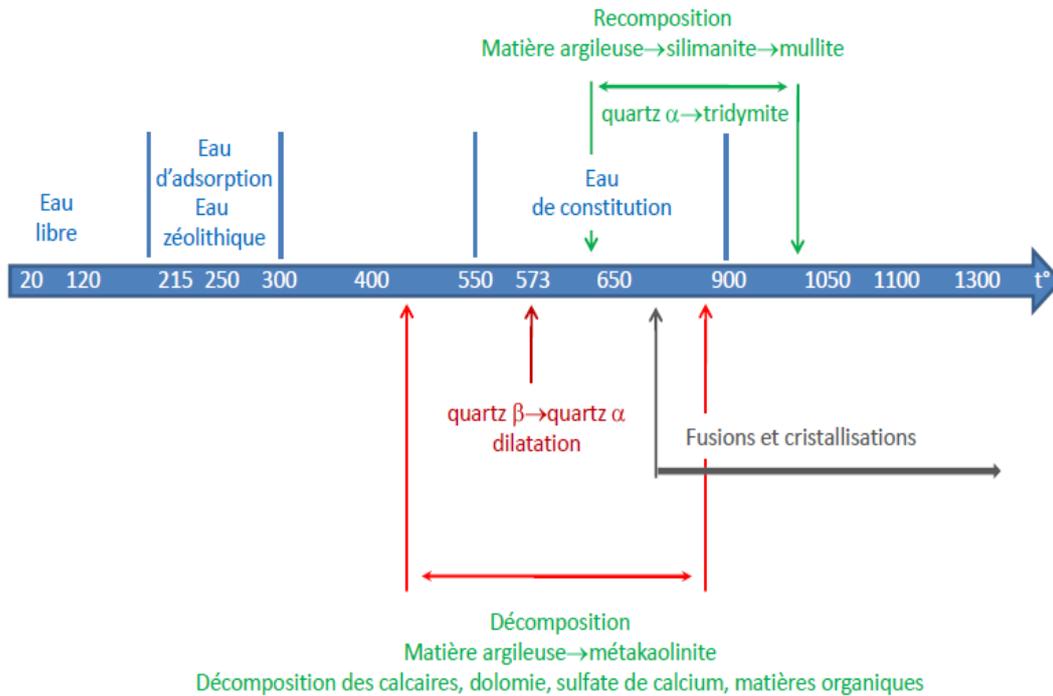


Figure 22: Départ de l'eau et transformations physicochimiques [21]

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 comme est indiqué dans la figure 23. 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) [39].

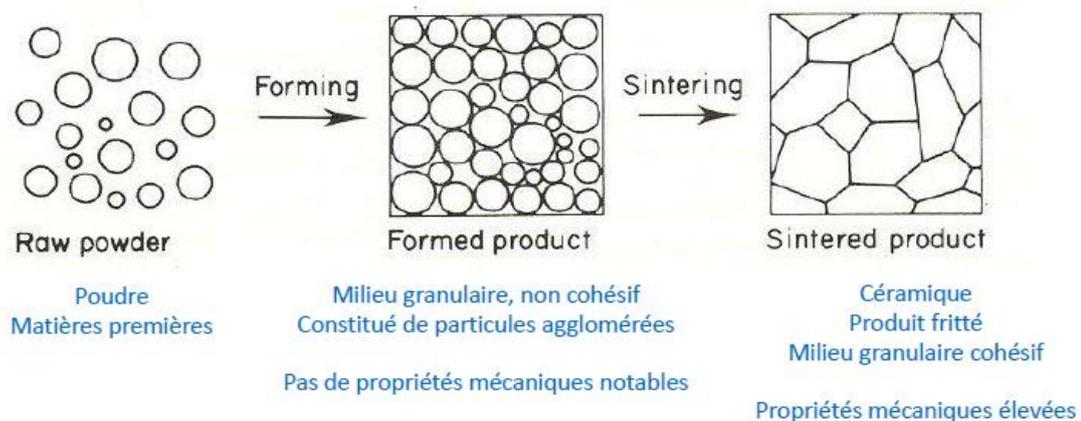


Figure 23: Schéma illustrant le frittage densifiant [21]

D'un point de vue physico-chimique, on distingue trois types de frittage suivant les réactions qui se produisent à l'intérieur du comprimé : [40]

- ✚ **le frittage en phase solide**, au cours duquel tous les constituants restent solides. La densification est produite par la soudure et le changement de forme des grains. Ce frittage peut donc être monophasé à un constituant ou polyphasé. On peut, de façon ponctuelle, ajouter des additifs qui permettent, sans créer de phase liquide, d'accélérer la densification.

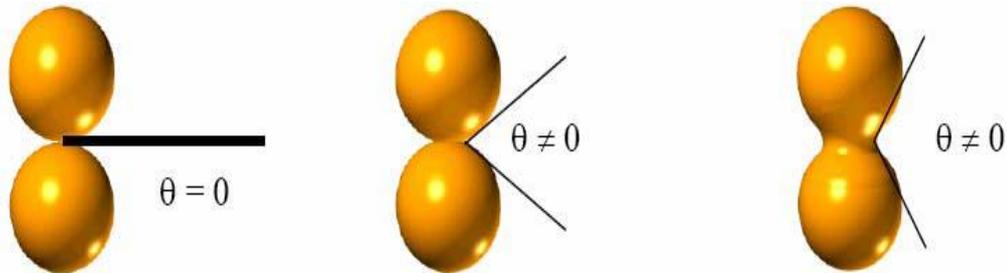


Figure 24: Le stade initial du frittage en phase solide (évolution au cours du temps) [2]

- ✚ **la vitrification** qui correspond à l'apparition d'une phase vitreuse importante lors du chauffage, la quantité est alors suffisante pour combler la porosité. Ce procédé est largement utilisé pour densifier les céramiques dites traditionnelles telles que les porcelaines...
- ✚ **le frittage en phase liquide** pour lequel la quantité de liquide qui apparaît est juste suffisante pour permettre le réarrangement des particules, former des ponts liquides entre les grains et les amener ainsi au contact les uns des autres. **Ce type de frittage est lui aussi polyphasé** ; il fait appel à la réaction entre plusieurs constituants chimiques. Les propriétés des céramiques obtenues par ces deux derniers procédés de frittage sont conditionnées par la nature de la phase liquide qui forme les joints de grains au refroidissement. La densification, si elle se produit, nécessite d'autres mécanismes qui seront détaillés par la suite.

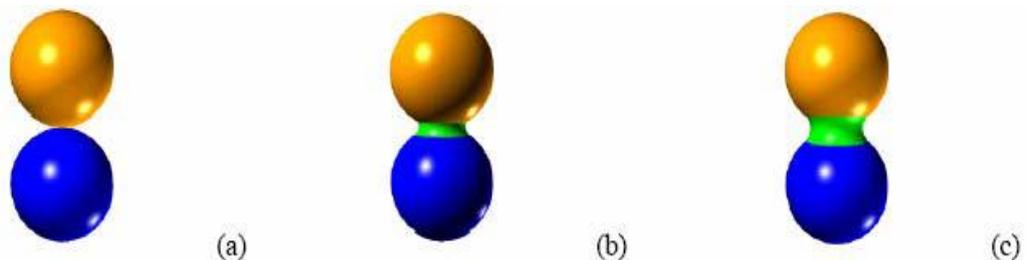


Figure 25: Frittage en phase liquide dans un système à point eutectique. [2]

L'analyse thermique différentielle et la diffractométrie par les rayons X permettent de suivre l'évolution de ces phénomènes dans les argiles.

-Ceux concernant les composés annexes pouvant se trouver dans la matière première comme impureté, ou introduits sous forme d'ajout pour former une composition bien définie. On cite comme exemple le quartz introduit dans la pâte, il ne commence à réagir qu'au-dessus de 1000°C lorsqu'il y a apparition d'une phase liquide apportée par les feldspaths, il y a dissolution du quartz dans le flux. Lorsqu'il n'y a pas formation de phase liquide, cas des réfractaires, le quartz très fin peut en présence de minéralisateurs donner de la cristobalite à partir de 950°C (Castelein, 2000).

### **I.8.1. Procédés de fabrication des pièces céramiques [3]**

Les produits céramiques traditionnels ont toujours été façonnés à partir de matières premières à l'état plastique et cette opération, pendant des millénaires, a été manuelle. A l'heure actuelle, il existe une demande pour des spécifications techniques de plus en plus strictes englobant des propriétés telles que la tolérance dimensionnelle, la densité, la résistance, la durabilité et la réfractarité. Par ailleurs et dans de nombreux cas, les qualités esthétiques sont de première importance. La méthode utilisée pour façonner les produits peut influencer de manière considérable sur les propriétés définitives de ceux-ci, et la gamme des techniques de façonnage s'est considérablement développée entre les différents secteurs de l'industrie céramique.

#### **a- Pressage**

Le pressage mécanique s'emploie encore dans la briqueterie (par ex. pressage par voie semi-sèche) et la fabrication des produits réfractaires. On charge les moules avec un volume prédéfini de granulés d'argile et l'on applique une pression généralement par le haut et par le bas, les pistons étant entraînés par l'action des cames et aidés par de lourds volant.

Les presses hydrauliques actuelles disposent d'une force de compactage élevée, d'une forte productivité, de cohérence et sont faciles à régler. Aujourd'hui, de nombreuses presses sont équipées de systèmes de commandes électroniques qui sont capables de vérifier la hauteur des produits et de régler automatiquement le cycle pour assurer l'uniformité des dimensions. Ces presses sont facilement réglables pour

satisfaire les différents critères, notamment aux programmes de pressage complexes tels que ceux qui sont utilisés dans le façonnage de formes réfractaires complexes.

Le pressage isotactique inclut certains produits haut de gamme nécessitent une densification uniforme qui peut s'obtenir en appliquant la même pression sur toutes les surfaces. Dans une presse isostatique, on remplit des moules en caoutchouc ou en polyuréthane de poudre céramique et on les place dans une cuve remplie de liquide. On applique ensuite une pression hydrostatique élevée, puis on démoule les produits. Cette méthode est employée dans les secteurs des réfractaires et des céramiques techniques ainsi que dans la fabrication des carreaux et de la vaisselle de table.



Figure 26: Pressage isotactique de coulage sous pression de tasses (Photo Elmeceram\_Oradour sur Vayres).

### **b- Extrusion**

L'extrusion s'utilise couramment pour la fabrication des briques et blocs d'argile, des tuyaux en grès et des carreaux céramiques pour sols et murs. Ce procédé sert également à fabriquer des « dalles » semi-finies qui seront ensuite pressées pour former des tuiles, des réfractaires etc. L'extrusion exige une matière première plastique, donc une teneur en argile généralement importante. On malaxe la pâte plastique avec de l'eau jusqu'à obtenir la consistance souhaitée, puis on la force à travers la filière de l'extrudeuse - généralement au moyen d'une puissante étireuse. Une phase de désaéragé sous vide est généralement prévue avant l'étireuse, pour améliorer la consolidation du boudin d'argile. On découpe enfin ce dernier en unités d'une longueur requise, en poussant des sections du boudin à travers plusieurs fils verticaux fortement tendus.

L'extrusion convient parfaitement à la fabrication continue et à grande échelle de briques, tuyaux etc., et elle est idéalement adaptée à la fabrication de produits perforés, notamment des blocs de maçonnerie légers.

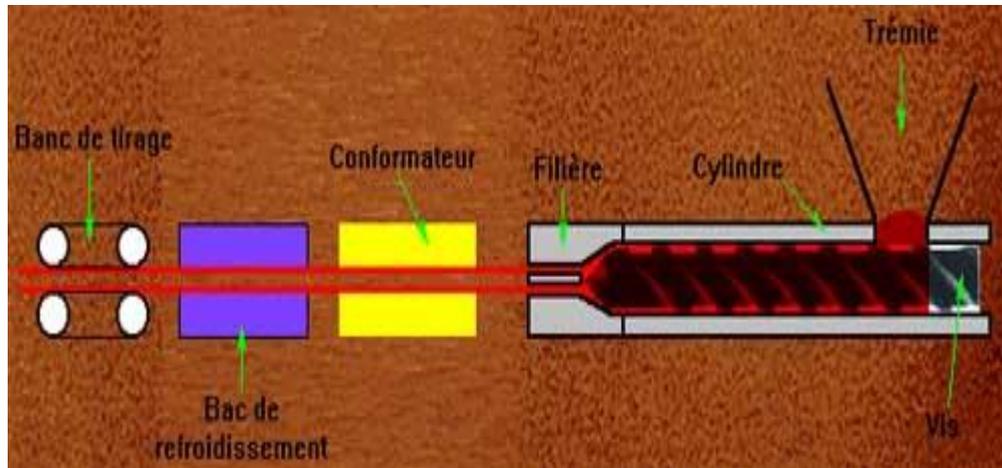


Figure 27: Schéma de principe de l'extrusion [54]

### c- Coulage en barbotine

Ce procédé est très largement utilisé dans la fabrication des appareils sanitaires, de la vaisselle et des objets décoratifs ainsi que pour la fabrication des céramiques techniques et des produits réfractaires spéciaux et complexes. On mélange la matière minérale finement broyée avec de l'eau pour produire une barbotine d'argile (suspension aqueuse stable) que l'on verse dans un moule poreux traditionnellement en plâtre à gypse durci. La capillarité du moule extrait le liquide de la suspension pour former une coulée extrêmement solide sur la surface interne du moule. L'épaisseur de la paroi augmente progressivement et, au fil du temps, on obtient (le cas échéant) un corps complètement solide avant démoulage. Les appareils sanitaires sont de relativement grande taille et sont formés par un coulage classique en barbotine ou (plus directement) dans des machines de coulage sous pression.

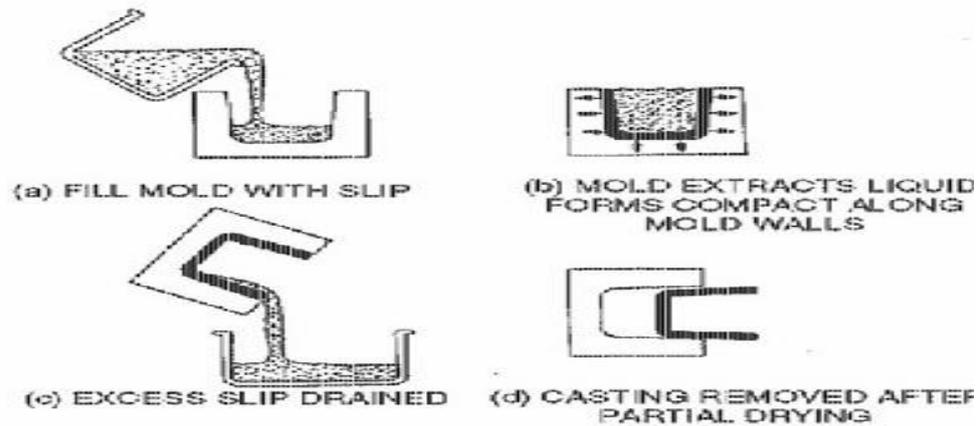


Figure 28: Moulage à partir de barbotine [55]

### I.9. Les porcelaines

Les porcelaines sont des céramiques à pâte dure. Elles sont obtenue à partir d'un mélange de kaolin (55 %), de feldspath (25 %) et de quartz (20 %), cuit à 950° une première fois et entre 300 et 1400°C une seconde fois (cuisson pâte et émail). La porcelaine grâce au kaolin a la particularité de rester blanche après la cuisson (cuisson réalisée en atmosphère réductrice). A 1400°C, la porcelaine aboutir à l'étape de la vitrification [56], [57], [13].

La porcelaine est non poreuse (0% de porosité), translucide sous faible épaisseur, résistante aux chocs thermiques et mécaniques. La cuisson à haute température (1400°C) procure à la porcelaine une très grande résistance mécanique et thermiques. La dureté de la porcelaine apporte une sécurité alimentaire supérieure du fait de sa résistance à l'ébréchure. Elle est lisse et facile à nettoyer et insensible aux basses températures et aux températures élevée. Résistance (-25 à +300C°). Elle passe d'ailleurs sans problème de l'un à l'autre [58], [3], On différencie deux sortes principales de porcelaine, la porcelaine tendre et dure. La porcelaine dure est fabriquée principalement de préférence sur le continent européen, la porcelaine tendre en Chine, au Japon et en Angleterre.

Le feldspath commerciale et de la silice pour la porcelaine contiennent un pourcentage d'oxyde de fer de 0.3% en poids maximum en tant qu'impureté majeure. La mullite ( $3Al_2O_3, 2SiO_2$ ) est considérée comme la principale phase cristalline dans les porcelaines et responsables de leur microstructure et propriétés mécaniques. La

formation de mullite dépend principalement de la nature et de la proportion de kaolin utilisé, dans le cas pur il donne de bons résultats de mullitisation [59], [60]. Par ailleurs, la proportion et la nature du quartz utilisé dans la composition de porcelaine influe sur la qualité du produit finie.

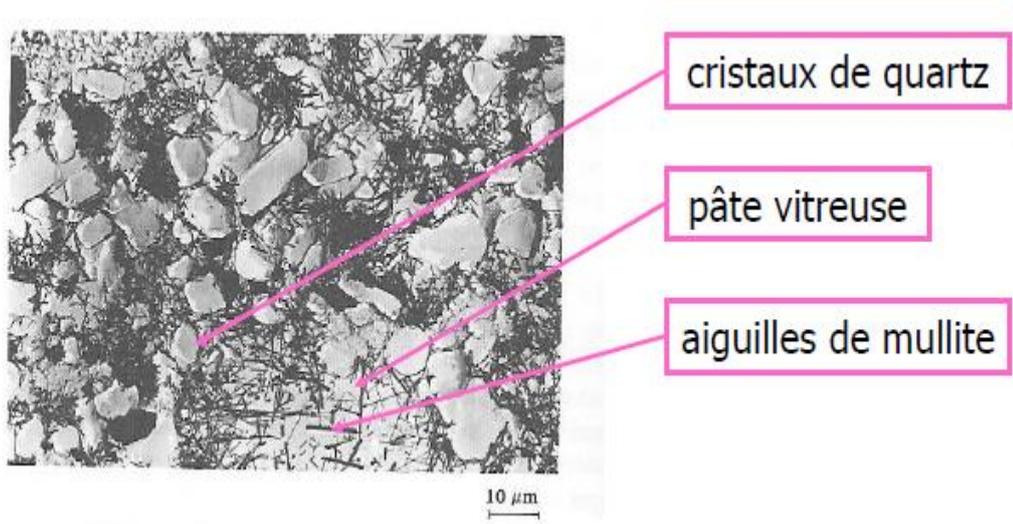


Figure 29: Microstructure d'une porcelaine

Tableau 6: Grandes classes de produits céramiques (Anonyme 1992) [14]

	Caractéristiques	Types de produits	Utilisations
<b>Produits de terre cuite</b>	<p>Matières premières : marnes et argiles.</p> <p>Cuisson : 900 / 1 000 °C</p> <p>Produits poreux naturellement colorés.</p>	Bruts, émaillés ou vernissés	<p>Tuiles et accessoires (vernisés ou non)</p> <p>Briques pleines, creuses, et de parement, Hourdis</p> <p>Conduits de fumées, boisseaux de cheminées</p> <p>Tuyaux de drainage</p> <p>Cajoux de dallage</p> <p>Poterie horticoles, culinaires et ornementales</p>
<b>Faïences</b>	<p>Matières premières : argiles, kaolins, quartz et matières d'addition.</p> <p>Cuisson : 950 à 1 250 °C</p> <p>Produits à tesson poreux recouvert par un émail transparent ou opaque</p>	<p>à pâte siliceuse</p> <p>à pâte argileuse (colorée ou blanche)</p>	<p>Vaisselle de table</p> <p>Pièces décoratives</p> <p>Carréaux de revêtement mural</p>
<b>Grès</b>	<p>Matières premières : argiles grésantes, kaolins, feldspaths, quartz, etc.</p> <p>Cuisson : 1 200 / 1 250 °C</p> <p>Tesson vitré recouvert ou non d'un émail. Résistance à l'usure, au poinçonnement, aux agents chimiques</p>	Grès cérame fin vitré, Grès émaillé, Grès émaillé	Carréaux de sol et mur
		Gros grès, Grès fin	Pièces sanitaires
		Grès anti-acide	Grès de chimie
		Poterie de grès	Vaisselle utilitaire, Pièces décoratives et de construction
<b>Porcelaines</b>	<p>Matières premières : kaolins, argiles cuivrent blanc, feldspaths, quartz, fritte, talc, etc... avec ou sans additifs.</p> <p>Cuisson : 1 100 - 1 300 °C</p> <p>Tesson vitré recouvert ou non d'un émail transparent</p> <p>Pâte fine et blanche translucide sous faible épaisseur (2mm).</p>	Durs (feldspathiques, cordiéritiques, stéatites, ...)	Vaisselle de table, pièces décoratives, porcelaine dentaire, pièces d'électrotechnique, bougies de moteur
		Vitreous China	Appareils sanitaires, vaisselle hôtelière et collectivité
		Tobres (à fritte, phosphatiques : bone china, ...)	Vaisselle de table, pièces décoratives
<b>Produits réfractaires</b>	<p>Matières premières réfractaires à base d'alumine, silice, dolomite, magnésite, zircon, carbone, etc...</p> <p>Cuisson 1 250 / 2 000 °C</p> <p>Résistance aux températures élevées et à l'action physique ou chimique chaude ou froide</p>	<p>Façonnés (dentants ou isolants) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- briques</li> <li>- pièces de formes</li> </ul> <p>Non façonnés (denses ou isolants) :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- pisés</li> <li>- mélanges plastiques</li> <li>- bétons</li> <li>- mélanges projetables</li> <li>- enduits et revêtements de surface</li> <li>- matériaux de jointement (coulis et ciments réfractaires)</li> </ul> <p>Fibres et matériaux à base de fibres céramiques</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- nappes, feuilles, modules, pièces pré-formées, papiers, cordons, tresses</li> <li>- bouillottes</li> <li>- bétons fibreux, etc...</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Applications dans toutes industries à équipements thermiques : <ul style="list-style-type: none"> <li>- sidérurgie</li> <li>- métaux non ferreux</li> <li>- verre, céramique</li> <li>- ciment, chaux</li> <li>- chimie, pétrochimie</li> <li>- production d'énergie</li> <li>- installations d'incinération</li> <li>- chauffage</li> </ul> </li> </ul>
<b>Céramiques techniques avancées</b>	<p>Matières premières synthétiques de haute pureté : oxyde, carbures, nitrures, borures, siliciures, tellurures, sulfures, fluorures, etc...</p> <p>Frittage jusqu'à 2 600 °C</p> <p>Produits à hautes performances : électriques, magnétiques, optiques, chimiques, mécaniques, thermo-mécaniques, biologiques, etc</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Poudres</li> <li>- Fibres</li> <li>- Préformés</li> <li>- Composants</li> <li>- Pièces</li> <li>- Ensembles</li> <li>- Composites</li> <li>- Revêtements</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Electronique &amp; électrique : composants diélectriques, magnétiques ou semi-conducteurs</li> <li>- Aéronautique &amp; spatial : freins, tuyères, boucliers thermiques</li> <li>- Automobiles : pots catalytiques, pièces chaudes de moteurs</li> <li>- Mécanique : outils de coupe, textile, abrasifs</li> <li>- Biomédical : implants et prothèses</li> <li>- Chimie, métallurgie : filtres, échangeurs</li> <li>- Optique, Nucléaire, etc...</li> </ul>

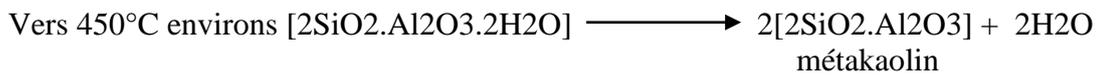
### I.9.1. Transformation thermique de la porcelaine

#### a- Le séchage

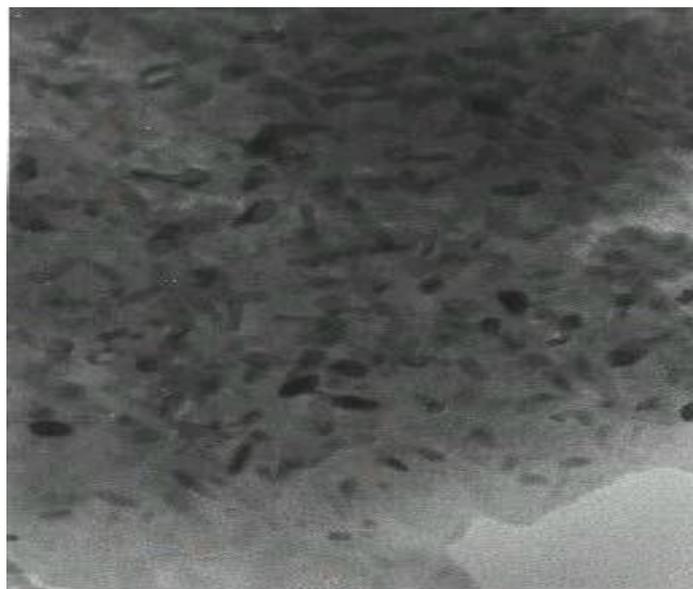
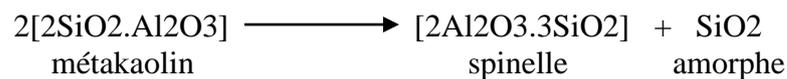
Le séchage est une étape de transition très délicate consistant à extraire l'eau des produits. La difficulté majeure rencontrée lors du séchage est la contraction que subissent les produits, qui peut entraîner des déformations voire des fissurations. Pour ne pas déformer le produit, il est indispensable d'opérer lentement et progressivement. Ainsi, le début du séchage est réalisé à l'aide d'air humide et basse température; la fin du séchage présentant moins de risques est réalisée à l'aide d'air sec et chaud.

**b-la cuisson**

Prenons le système ternaire SiO<sub>2</sub>(Quartz)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Kaolin)/Feldspath potassique (orthose), qui concerne les produits de grés, de porcelaine dures [61].



Vers 950°C la destruction du métakaolin en phase spinelle et silice, se manifeste par un pic exothermique net :



— 100 nm

Figure 30 : Cristaux aciculaires de mullite primaire formés à partir du métakaolin [21]

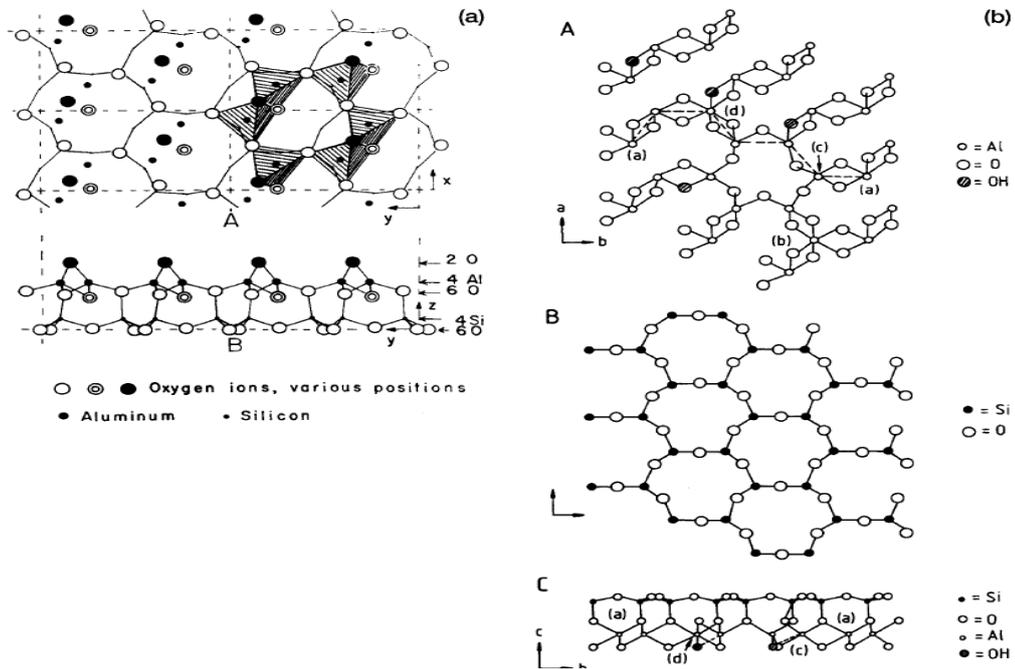


Figure 31: Modèles méta-kaolin de : (a) Bndley et Nakahira96, 97 (b) et Mackenzie et al.

Vers 1050°C la transformation de la phase spinelle en mullite et de la silice amorphe en cristobalite donne lieu encore à un pic exothermique:

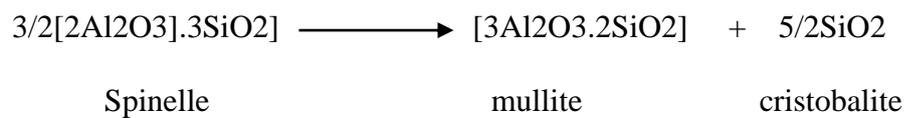
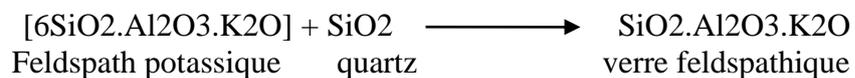




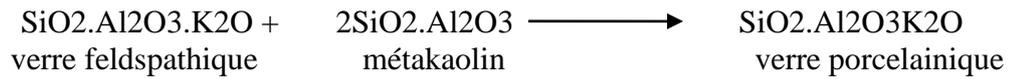
Figure 32: Aiguilles de mullite secondaire (image MEB) [21]

Vers 1000°C, le feldspath potassique dissout par voie de réaction en phases solides la silice amorphe provenant de la mullitisation du kaolin, ce qui conduit à la formation du liquide eutectique de formule voisine de  $13\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O}$ , c'est le début de l'apparition d'une phase vitreuse. Le feldspath potassique fondu peut dissoudre de la silice, à condition que cette dernière soit suffisamment fine et sous forme de silice quartzeuse. Vers 1170°C le feldspath libre restant entre en fusion et augmente l'importance de la phase liquide. Les cristallisations mullitiques se développent tout en restant encore indiscernables au microscope optique.

Vers 1200°C la phase vitreuse commence à attaquer le quartz de grosseurs inférieure à 15micron.



Vers 1250/1280°C le verre feldspathique devenu très acide est maintenant capable de dissoudre le métakaolin.



Entre 1300 et 1400°C environ le quartz continue à se dissoudre et tend à disparaître. La phase vitreuse augmente et devient plus fluide favorisant la croissance plus rapide des cristaux de mullite. Elle assure la tenue du produit malgré la chute de la viscosité du verre porcelainique.

Exemple sur les étapes de fabrication des pièces de porcelaine : [61], [13]

**La pâte à porcelaine** provient de la granulite composée de trois roches essentielles : le quartz, le feldspath et le kaolin qui ne peut être utilisé à l'état pur. Suivant les procédés de fabrication nous utilisons une pâte liquide « la barbotine » pour le **coulage** et une pâte semi-humide en granulés pour le **pressage**.



(a)



(b)



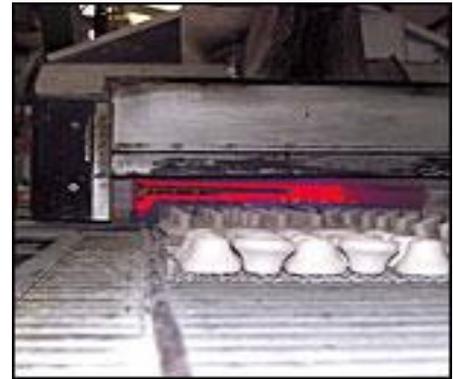
(c)



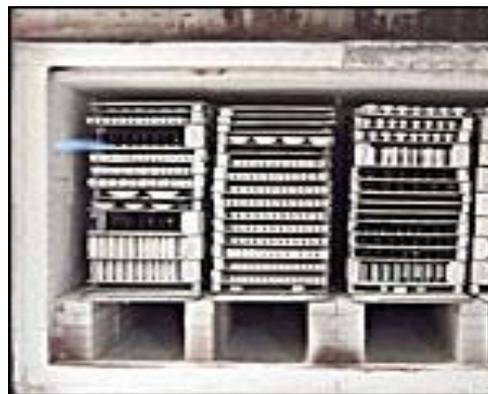
(d)



(e)



(f)



(g)

Figure 33: (a) Coulage, (b) Pressage, (c) Finition, (d) Cuisson dégourdi à 980°C, (e) Emaillage, (f) et (g) Cuisson grand feu à 1380°C.

### I.9.2. Comportement de vitrification de la porcelaine

Le matériau porcelaine est une composition de l'argile avec les traditionnelles triaxiaux kaolin-feldspath-quartz composants. Tout d'abord, lors du chauffage, le séchage de l'argile se produit à environ 100°C. L'eau résiduelle est éliminée à ce stade. À l'intervalle de température de 500 à 600°C, l'eau de cristallisation principalement dans les couches de silicate est éliminée par la réaction de production de kaolin métakaolin  $Al_2Si_2O_6 \rightarrow Al_2Si_2O_5 [OH]_4$ . Après cela, aucun changement ne peut être observée jusqu'à environ 950°C. C'est alors que la phase argileuse métakaolin subit une réaction exothermique et se décompose de la phase spinelle et amorphe  $SiO_2$ . La composition de la phase spinelle a déjà été pensée pour être  $2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ . Cependant, dans une étude menée par Okada et al, la phase spinelle a été établie à la quasi-totalité d' $Al_2O_3$  avec

environ 8% de  $\text{SiO}_2$ . Lorsque le matériau porcelaine est cuit jusqu'à environ 1000 à 1100°C, une réaction limite de la silice et feldspath commence et une masse fondue est formée. Pendant le chauffage, l'aiguille comme des cristaux de mullite cristallise à des températures relativement basses de cette fusion.

La mise à feu de la porcelaine hautement vitrifiée dépend de la réactivité des composants de métakaolin et de l'action de frittage du feldspath à certaines températures qui contrôlent les réactions de composants organiques qui produisent de la phase vitreuse amorphe, Il existe deux types de mullite formées. Elles se distinguent par leur taille. [27].

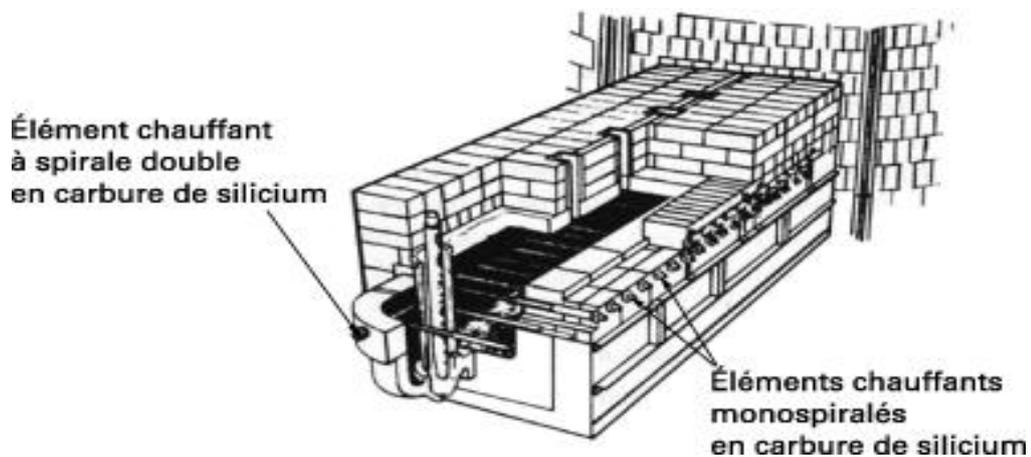


Figure 34: Exemple d'un four électrique à grand feu de la porcelaine [50]

### **I.9.3.Mélange kaolin –bentonite pour la fabrication de porcelaine**

Une des particularités de l'argile de Maghnia utilisée concerne sa nature et la présence de carbonate de calcium dans ce matériau naturel. En comparaison avec celle de Mostaganem (un autre gisement situé à l'est de celui de Maghnia), elle apparaît beaucoup moins sensible à la sodicité. Ceci qui nous amène à considérer que dans l'utilisation de matériaux argileux, l'état de départ de l'argile est important. La bentonite de Maghnia apparaît ainsi bien adaptée à l'amélioration des caractéristiques physico-chimiques à cause de son caractère adsorbant et est utilisée dans quelques domaines tels que : les fluides de forage, les céramiques,... [13]. Puisque la bentonite contient des minéraux argileux (quartz, kaolinite, illite,...) ces minéraux sont compatibles avec les matières premières des céramiques, dans le but d'augmenter la

densité des céramiques on ajoute une quantité de bentonite dans la formulation des céramiques, la porcelaine représente la fondation de la discipline de la céramique et une des matières de la céramique les plus complexes. Composé à l'origine d'argile, feldspath et quartz, les porcelaines sont traitées par chaleur pour former un mélange de verre et phases cristallins [52], [62-66].

Le pouvoir adsorbant est plus important dans la bentonite que dans le kaolin. Ainsi, la perte de masse est plus visible dans les isothermes de la bentonite que ceux du kaolin, ce qui explique l'allure qui est plus claire dans les isothermes de la bentonite [67], [68].

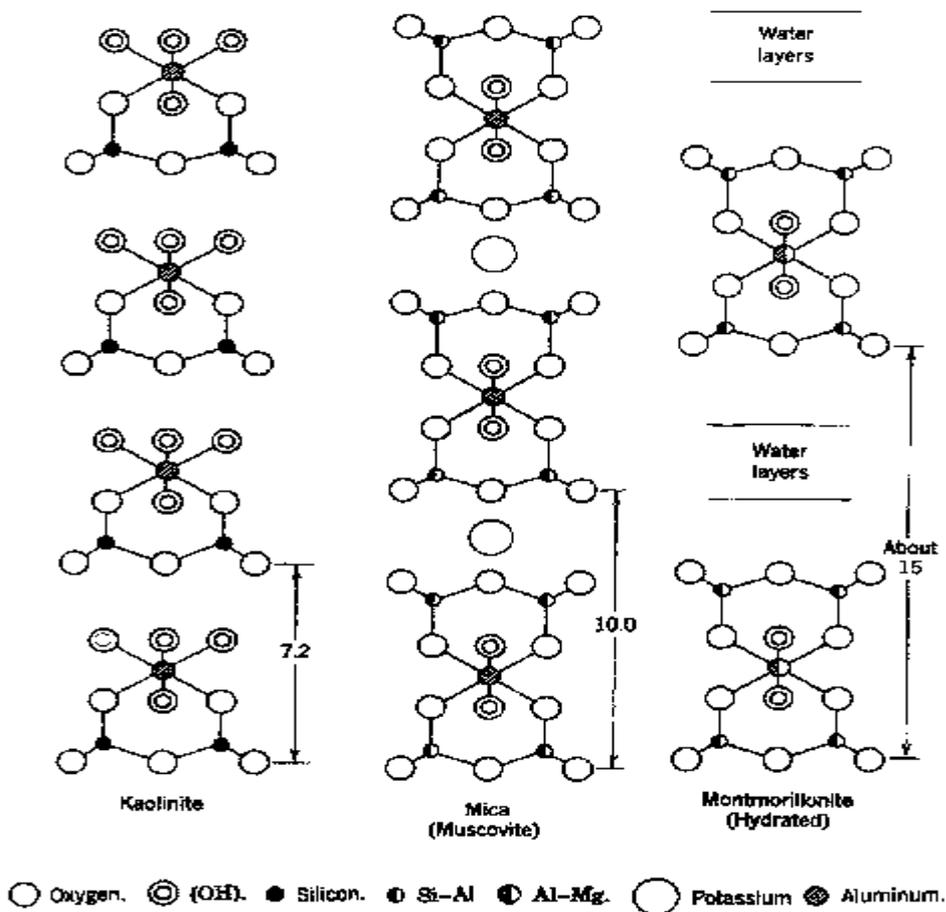


Figure 35: L'illustration schématique de la couche structure de kaolinite, mica et montmorillonite, en montrant les espacements relatifs entre les couches.

#### **I.9.4. Kaolin local**

Son exploitation a commencé, en 1927, pour des applications diverses. Ce gisement a déjà fait l'objet de déterminations minéralogiques et cristallographiques détaillées [3], et certaines niches d'applications de haute technologie ont aussi été explorées [69]. La capacité actuelle du complexe est de 50 000 tonnes/an de produits finis avec une réserve de 7,4 millions de tonnes, soit une longévité approximative de cent cinquante ans, dans les conditions actuelles de production.

Les matières présentes dans le gisement Djebel Debbagh situé dans la région de Guelma, ils sont constitués de kaolinites désordonnées à substitution octaédrique par le fer, de micas désordonnés assimilables à des illites et de goëthite. On observe aussi de faibles quantités de smectites, feldspaths, halloysite et phosphates alumineux. L'analyse de la finesse, comme révélée par l'adsorption de gaz simple à basse température indique une surface spécifique comprise entre 18 et 26 m<sup>2</sup>/g selon les fractions [29], [25].

Après le traitement du kaolin de Guelma par le procédé de l'hydrocyclonage et de débouillage seulement 20% sont exploités en produits marchands de différentes qualités (DD<sub>1</sub>, DD<sub>2</sub> et DD<sub>3</sub>). Les 80% qui restent sont considérés comme des rejets quartzeux, les rejets sont constitués de 39% de sables grossiers pouvant être valorisés dans le domaine des verres en général et plus particulièrement dans les céramiques de porcelaine [30].

#### **I.9.5. L'effet de l'ajout de bentonite sur les céramiques (porcelaine)**

La porcelaine est parmi les meilleurs produits de céramiques, elle possède de très bonnes caractéristiques techniques qu'elle obtient au cours de l'opération de frittage entre 1200-1230°C avec des cycles thermiques allant de 35 à 45 minutes.

Le traitement thermique des porcelaines est réalisé dans le but de chercher la phase la plus importante qui est la mullite (3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.2SiO<sub>2</sub>), les minéraux d'argile ont plusieurs fonctions : elles confèrent la plasticité et augmentent la durée de frittage. Les bentonites sont constituées d'une feuille octaédrique entre deux feuilles tétraédrique avec une grande capacité d'un changement cationique donc une grande surface spécifique d'absorption d'eau [54]. Le mélange entre la bentonite et l'eau forment des

suspensions colloïdales de forte plasticité en présence d'une contrainte seuil et thixotropie. Donc il est très important d'étudier les teneurs en bentonites ajoutés aux mélanges céramiques afin d'éviter l'apparition indésirable [10]. On ajoute une quantité de bentonite dans la formulation des céramiques au maximum 10% en poids, et en plus la bentonite accélère la phase d'appariation de mullite donc elle augmente le facteur réfractaire des céramiques. [58].

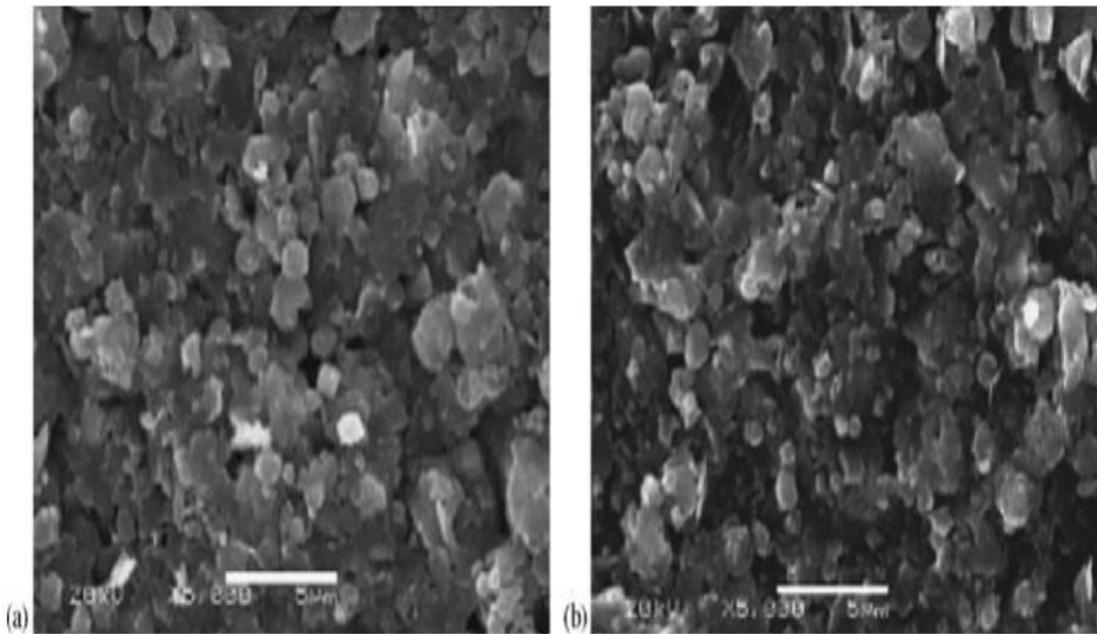


Figure 36: Taille des particules de bentonite de Maghnia vue par MEB [27] : (a) 300μm, (b) 200 μm

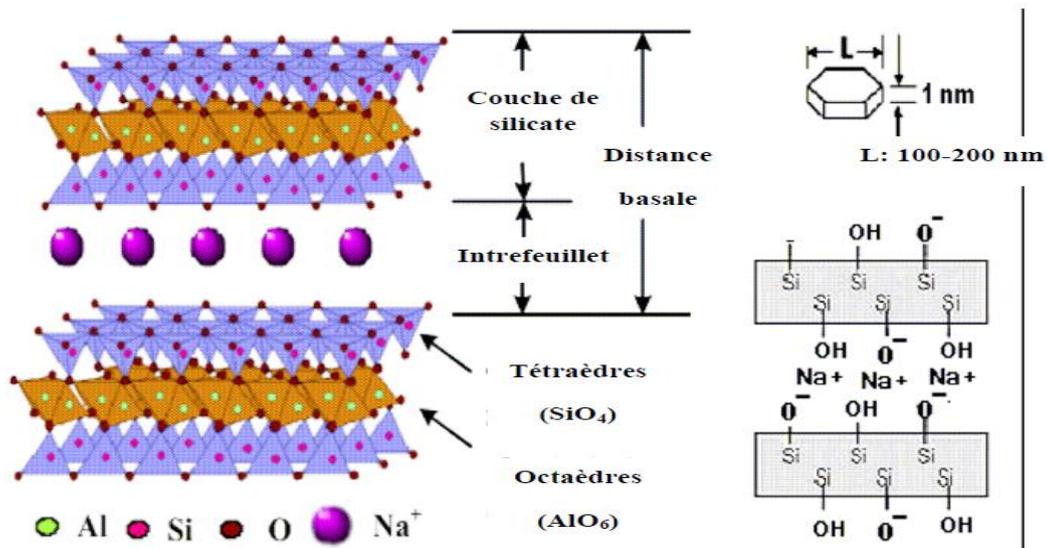


Figure 37: structure cristallographique de la montmorillonite [31]

Tableau 7: caractéristiques physicochimiques de quelques bentonites traitées. [70]

origine	Jefo - CANADA (B1) Ref.jefo	Texas bentonite / USA (B2) Ref	Mostaganem / ALGÉRIE(B3) Ref.1	Maghnia /ALGERIE (B4) Ref.10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	21.08 %	9.32 %	12-18 %	17.25 %
CaO	0.75 %	0.88 %	1-5 %	1.20 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3.25 %	2.57 %	ppm	2.10 %
K <sub>2</sub> O	/	1.28 %	0.16-1.75 %	0.20 %
MgO	2.67 %	1.79 %	2-3 %	3.10 %
Na <sub>2</sub> O	2.47 %	4.06 %	1-3% %	2.15 %
SiO <sub>2</sub>	62.02 %	63.5 %	55-65 %	65.2 %
FeO	0.35 %			
Oligo-éléments	1.72 %	5.1 %		
Humidité	5.64 %	6.5 %	6 % max	
Perte au feu à 1000°C	/		0.6 %	8.20 %
pH	8.5 – 10.5 Susp. à 6%	/	/	9.1 Susp. à 1%
Surface spécifique m <sup>2</sup> /g		80	65	80
N <sub>2</sub> O/CaO	3.29	4.61	0.6	1.79
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.94	6.81	3.61	3.77

## I.10. Conclusion

Les minéraux argileux sont des silicates plus ou moins hydratés, constitués par un agencement de tétraèdres siliciques et d’octaèdres alumineux et/ou magnésiens. La plupart de ces minéraux sont des produits issus de la transformation sous l’influence de processus physiques et chimiques de silicates primaires. Les produits obtenus renferment généralement de nombreuses impuretés susceptibles d’influencer l’évolution de ces matériaux pendant le traitement thermique. En raison des propriétés spécifiques des argiles notamment le kaolin, l’utilisation de ces matières est très vaste dans l’industrie céramique.

L’étude décrite dans ce travail va donc concerner des matières premières locales utilisées dans l’industrie céramique qui est le kaolin de *Djebel Debbagh (DD<sub>1</sub>)*, il renferme des impuretés susceptibles d’influencer son évolution pendant le traitement thermique, ainsi que les propriétés des produits finis, feldspath de *Bouira* et le sable de *Boussaâda*.

### **I.11. Références bibliographiques**

- [1] N. EL Yakoubi, « Potentialités d'utilisation des argiles marocaines : cas des gisements de Jbel Kharrou et de Benhmed ». Thèse de doctorat facultés des sciences Rabat (Maroc), (2006).
- [2] D. Grossin, « Développement du procédé de chauffage micro-ondes en vue de l'élaboration de céramiques à propriétés électriques particulières ». Thèse de doctorat de l'université Caen, (2006).
- [3] K. Devineau, « Destabilisation haute température de poudres granitiques : évolution des propriétés minéralogiques et physiques ». Thèse doctorat de l'université de Lorraine, (2002).
- [4] A. Assifaoui, « Etude de la stabilité de barbotines à base d'argiles locales. Application aux formulations céramiques industrielles ». Thèse de doctorat de l'université Casablanca (2002).
- [5] W. D. Kingery, « Introduction to ceramics ». J. Wiley and sons, New York, 1032 (1976).
- [6] J.S. Reed, « Principales of ceramic proceedings ». J. Wiley and sons, New York, 1038 (1995).
- [7] J. Hlavac, « The technology of glass and ceramics ». Ceramic international 56, (1983) 273.
- [8] E. Gerasimov and S. Bachvarov, « Technology of the ceramics product ». Technica sofia 225-227 (1977).
- [9] W. M. Carty and U. Senapati, « Porcelain raw materials, processing phase evolution and mechanical behavior ». J. Am ceram soc 81, 3-20 (1998).
- [10] T. Manfrechini and G. Pellacani, « Porcelainized stoneware Eile ». Am ceram soc Bull 74, 76-79 (1995).
- [11] Y. Iqbal and W. E. Lee, « Microstructural evolution in triaxial porcelain ». J. Am, ceram soc 83, 3121-3127 (2000).
- [12] Y. Iqbal and W. E. Lee, « Fired porcelain microstructures revisited ». J. Am, ceram soc 82, 3584-3590 (1999).
- [13] F. Andreola, C. Siligardi, Rheological behaviour and mechanical properties of porcelain stoneware bodies containing Italian clay added with bentonites. Ceramic international, 35, 1159-1164 (2009).

- [14]J. M. Haussonne, C. Carry, *Céramiques et verres, principes et techniques d'élaboration*. Ceramic international, 26, 830 (2005).
- [15] A. I. Avgustinik, « *Ceramics (2nd ed.)* ». Stroiizdat, Leningrad, [in Russian] (1975).
- [16]S. Kouloughli, « *Etude expérimentale des mélanges sable bentonite* ». Thèse de doctorat de l'université Mentouri Constantine, (2007).
- [17]G. Aliprandi, « *Matériaux réfractaires et céramiques techniques* », Ed SEPTIMA, Paris, 238 (1979).
- [18]Association International pour l'étude des argiles, *New letter n°32* (1996).
- [19]M. W. Baarsoum, « *Fundamentals of ceramics* ». MC Graw-Hill, 1-576 (2003).
- [20]J. L. Chermant, « *Les céramiques thermomécaniques* ». Pres. De CNRS, 20-40 (1989).
- [21]N. Aklouche, « *Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite* ». Thèse de doctorat de l'université Mentouri Constantine, (2009).
- [22]F. Benlizidia, « *Etude des phénomènes de rupture à long terme des isolants pour câbles d'énergie sous pression* ». Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier Toulouse,(1992).
- [23]C. Palmanoric et G. Timellini, « *La ceramica* », vol.1, (1986).
- [24]K. Flogeak, « *Etude de la capacité de rétention de produits phytosanitaires par deux solides modèles des sols influence de la présence des cations métalliques* ».Thèse de doctorat de l'université de Reims Champagne-Ardenne, (2001).
- [25]S. Caillere. S. Henin. M. Rautureau, « *Minéralogie des Argiles : Classification et Nomenclature* ». Ed MASSON, Tome 2 19-44 (1982)
- [26]M. Boudchicha, « *Étude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques préparés à partir de kaolin-dolomite*». Thèse de doctorat de l'université d'El-Hadj Lakhder (BATNA), (2010).
- [27]H. Hurray, *Traditionnal and new applications for kaolin, smectite and polygoskite: a general overview*. Journal, appl-clay sci, vol 17, 207-221 (2000).
- [28]M. Thierry, *Thèse Doctorat d'Etat*, CEA Grenoble, (1999)
- [29]N. Koumtoudja, « *Transformations thermiques, organization structural et frotage des composes kaolinite-miscovite*». Thèse de doctorat de l'université de Limoges (2004).
- [30]A. Mecif, « *Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon* ». Thèse de doctorat de l'université de Mentouri Constantine (2010).

- [31]L. Lepluart, « Nanocomposites Epoxide/Amine/montmorillonite Rôles des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux ». Thèse de doctorat, école doctorale de Matériaux de Lyon, (2002).
- [32]M. Lamara, M. Gueddouda, B. Benabed, « Stabilisation physico-chimique des argiles gonflantes (sable de dune + sel)» .Revue française de Géotechnique N° 115, 2<sup>ème</sup> trimestre. 25-35 (2006).
- [33]O Bouras, « Propriétés absorbante d'argile pontées organophiles : synthèse et caractérisation ». Thèse de doctorat de l'université de Limoges, (2003)
- [34]B. Singh and R. Gilkes, *Clays Clay Miner.* 40, 212, (1992).
- [35]A. García, C. Domínguez-Ríos M.H. Bocanegra-Bernal and A. Aguilar-Elguézabal, Use of thermally treated bentonitic clay in the formulation of ceramic tiles, *Applied clay science*, 46, Issus 3, 271-276 (2009).
- [36]K. Flogeac, «Etude de la capacité de rétention de produit sanitaires par deux solides modèles des sols, influence de la présence des cations métalliques ». Thèse de doctorat de l'université de Reims champagne-Ardenne, (2004).
- [37]M. Lemaître, Bulens and B. Delman, *International Clay Conference (1975; Wilmette, IL)*, proceedings by J./ ed. by S. W. BAILEY. Wilmette, IL: Applied Publishing, 539-544 (1976)
- [38]A. Jouenne « *Traité de céramiques et matériaux minéraux* » ; Ed. Septima, (1990)
- [39]P. Jean. «Etude de quelques matériaux argileux du site de Lembo (Cameron) minéralogie, du comportement au frittage et analyse des propriétés d'élasticité ». Thèse de doctorat de l'université de Lembo, (2001).
- [40]R. Calvet, «Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces », Dunod, Paris, (2003).
- [41]S Chaillers, S. Hennin. M. Rautuream,. « *Minéralogie des argiles: structure et propriétés Physico-chimique, T1* » P.184. Edition Masson et INRA, Paris (1982).
- [42]O. Cuisinier. « *Comportement hydromécanique des sols gonflants compactés* ».Thèse de Docteur de l'I.N.P.L France 172, (2002).
- [43]A. Michot. «*Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C* ». Thèse de doctorat de l'université de Limoge, (2008).
- [44]J. P. Bailon, J. M. Dorlot., « *Des matériaux. 3e éd. Montréal* » : Presses Internationales

Polytechnique, 736 (2000).

[45]P. Boch. « Frittage et microstructure des céramiques. Matériaux et processus céramiques ». Paris : Hermès Science Publications, 73-112 (2001).

[46]Etude réalisée par le CARMA " Centre d'animation régional en matériaux avancés" « Les Céramiques Industrielles », les Alpes-Maritimes, (1999).

[47]P. Lapoujade, « Traité Pratique sur l'utilisation des Produits Réfractaires ». Editions H.Vial, Paris, 236 (1986).

[48]B. Coope, « An Introduction to Refractories, Raw Materials for the Refractories Industry », 2nd ed., Industrial Minerals, 4, 237(1986).

[49]Zschimmer & Schawrz GmbH & Co KG Chemische Fabriken. « Mécanismes de l'action des défloculants et des dispersants dans les mélanges céramiques ».L'industrie céramiques et verres, Paris, 12-25 (2002).

[50]D. Bernache-Assolant, J. Bonnet «Frittage : aspects physico-chimiques partie 1 : frittage en phase solide». Physique chimique, 85-92 (2005).

[51]D. Bernache, B. Assollant « Chimie physique du frittage », Ed., Hermès, Paris. 53 (1993)

[52]N. Ouis, N. Benharrats & M. Belbachir. «Synthèses de polytetrahydrofurane catalysées par le kaolin de Tamazert ». Comptes rendus Chimie, 7, 955-962 (2004).

[53]B. Robert, Réexamination of the kaolinite to mullite reaction series. Journal of American ceramic society 170-173 (2006).

[54]B. Vergnes et S. Puissant. « Extrusion monovis ». Technique de l'Ingénieur, AM 3, 650-2.

[55]M. Pauty. « Coulage, moulage à la barbotine ». Actes, JIES XV (1993).

[56]S.R. Bragança and C.P. Bergmann, Traditional and glass powder porcelain: technical and microstructure analysis, J. Eur. Ceram. Soc. 24. 2383–2388 (2004).

[57]D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H.R. Fernandes, J.M.F. Ferreira, Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies. Ceramic international, 1131–1139 (2006).

[58]E. Kamseu , C. Leonelli , D.N. Boccaccini , P. Veronesi , P. Miselli , Giancarlo Pellacani , U. Chinje Melo, Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon, Ceramic international, 851–857 (2007)

[59]E. Sanchez, M.J. Orts, J. Garcia-Ten. Cantavella, Porcelain tile composition: effect on the phase formation and end products, Am. Ceram. Soc. Bull, 80, 43–49 (2001).

- [60] Schneider, H., Okada, K. and Pask, J. (1994) In Mullite and Mullite Ceramics. Willey, New York, 106 p.
- [61] K. Shanjun, Y. Wang, Z. Pan. Effect of microstructure on cutting processability of porcelain tile subjected to different firing cycles, *Ceramic international*, 39, 2180-2312 (2013).
- [62] Y.G. Yung, U. Paik. Contact damage and crack patterns whiteware layered structures. *Ceram, Trans*, 100, 9–15 (2001).
- [63] K.N. Maiti, S. Kumar, Microstructure and properties of a new porcelain composition containing crystallizing glasses as replacement for feldspar. *Ceram Trans*, 91, 1 9–24 (1992).
- [64] L. Esposito, A. Salem, A. Tucci, A. Gualtieri, S.H. Jazayeri, The use of nepheline-syenite in a body mix for porcelain stoneware tiles. *Ceram*. 31, 233–240 (2005).
- [65] K. H. Schuller, Reactions between mullite and glassy phase in porcelains. *Transactions of the British Ceram Soc*, 63, 103–116 (1967)
- [66] P. Torres, H.R. Fernandes, S. Agathopoulos, D.U. Tulyaganov, J.M.F.Ferreira, Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations. *J. Eur. Ceram. Soc*, 24, 3177–3185 (2004).
- [67] B Robert, Reexamination of the kaolinite to mullite reaction series ». *Classic and Advanced Ceramics*, 82, 3584-3590 (1999)
- [68] L. Biasci, M. Aglietto, G. Ruggeri, F. Ciardelli, functionalization of montmorillonite by methyl methacrylate polymers containing side-chain ammonium cations. *Polymer*, 35, 3296-3304 (1994).
- [69] J. Fador. « Bentonite-kaolin and bentonite selected clay minerals », *World Health Organization Geneva*, ISSN 0250-863X (2005).
- [70] A. Mellah. « Adsorption de métaux lourds contenus dans l'acide phosphorique industriel par une bentonite Algérienne activée ». *Anales de chimie*, 32, 487-504 (2007)

## **Chapitre II : Techniques expérimentales et caractérisation des matériaux étudiés.**

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

Cette partie est consacrée à la description du procédé général de synthèse des céramiques. Après avoir défini le terme céramique, nous détaillerons la synthèse de la poudre puis les étapes de calcination et de frittage. Les caractéristiques physico-chimiques, thermiques et mécanique des phases présentes dans ces matières argileuses, vont être définies à partir des résultats obtenus en utilisant les différentes techniques de caractérisation.

Nous verrons pour chacune d'elles, à travers quelques rappels théoriques, l'intérêt qu'elles présentent et les informations qu'elles peuvent fournir pour la caractérisation de nos échantillons, en nous intéressant plus spécialement aux qualités texturales des échantillons. Nous ferons également une description succincte des appareillages et des principes de mesure.

### **II.2. Analyse chimique élémentaire par ICP (Induced Coupled Plasma)**

L'analyse chimique élémentaire des matières premières argileuses utilisées lors de ces travaux ont été fait par ICP. Cette technique est une spectrométrie atomique d'émission. On peut résumer cette méthode comme suivant : un aérosol contenant l'échantillon dissous passe dans un plasma HF constitué d'argon partiellement ionisé à une température très élevée (4500 à 6000K). L'appareil utilisé au laboratoire (Constantine), de références Iris, est commercialisé par la société Thermo Jorrell (Cheshire, Angleterre). Les électrons des atomes présents dans l'aérosol sont excités par le plasma. Les longueurs d'ondes du rayonnement émis au cours du retour à l'état fondamental sont caractéristiques des atomes présents. L'intensité de l'émission observée pour chaque onde est proportionnelle à la quantité d'atomes de l'espèce impliquée. Un photomultiplicateur, placé dans le champ, traduit l'intensité lumineuse observée pour chaque longueur d'onde en un courant électrique d'intensité proportionnelle à la concentration en élément dosé.

L'une des difficultés des dosages par ICP est liée à la nécessité de mettre le matériau en solution. Tout doit être bien fait pour éviter les contaminations, et la dissolution incomplète ou la perte de la matière.

### **II.3. Analyse minéralogique (DRX)**

DRX est une méthode très utilisée dans l'étude des argiles pour déterminer aussi bien leur structure que la distance interfoliaire. Cependant l'analyse par DRX a été utilisée pour déterminer les distances interfoliaires de matières premières utilisées. Cette méthode consiste à envoyer un faisceau de rayon X, de longueur d'onde  $\lambda$ , dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. A chaque onde d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon X. Lorsqu'un rayon X de longueur d'onde  $\lambda$  frappe sous un angle  $\theta$  l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance  $d$ , un phénomène de diffraction surgit donné par la relation dite loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta \dots \dots \dots (1)$$

Où:

$\lambda$ : longueur d'onde du faisceau utilisé

$d$  : distance réticulaire (distance entre plans de diffraction)

$\theta$  : angle du rayon incident

Les analyses minéralogiques ont été effectuées avec un diffractomètre (Philips PW 1710, France) alimenté par un courant de 40KV sous une intensité de 40mA et en mode de balayage pas à pas en utilisant un rayonnement CuK $\alpha$  Ni-filtré (1,5406 Å); grand angle spectres des rayons X ont été enregistrés avec un D 500, permettant le traitement des résultats obtenus ainsi que le tracé des spectres.



Figure 38: Appareil de mesure Philips PW 1710

Les spectres sont réalisés soit sur poudre, soit sur lame orientée dans le cas particulier de l'analyse de phases minérales argileuses ( $< 2\mu\text{m}$ ). Dans le premier cas, la réflexion permet d'accéder, en l'absence de toute orientation préférentielle, à toutes les raies (hkl). Dans le second cas, la poudre est compactée sur une surface plane, les plaquettes des minéraux argileux se déposent parallèlement à cette surface (perpendiculaire à l'axe structural c). Ainsi, un diffractogramme effectué sur une lame orientée ne montrera que les raies (00l) correspondants aux plans structuraux perpendiculaires à l'axe [1-3]. L'exploitation des résultats est réalisée grâce à logiciel suivant :

-Logiciel d'acquisition des data analytique : DataCollector de PANalytical

Les positions et les intensités des pics observés sont comparés aux fichiers de références PDF-ICDD (Powder Diffraction File-International Centre for Diffraction Data), et ce pour l'identification des phases minéralogiques présentes.

## **II.4. Caractérisation physico-chimique des barbotines**

### **II.4.1. Détermination de la densité d'une barbotine**

La densité de la barbotine résultante, a été déterminée par pesée hydrostatique [4]. Les barbotines ont été pesées dans un bécher de 100ml ( $M_b$ ), ensuite pesé le bécher vide ( $M_v$ ) à l'aide d'une balance automatique. Déterminer la densité par la formule :

$$d = \frac{(M_b - M_v)}{V} \text{ (g/ml)} \dots \dots \dots (2)$$

Où :

$M_b$  : masse du bécher plein de barbotine (g) ;

$M_v$  : masse du bécher vide (g) ;

V : volume du bécher de 100ml.

La détermination du pourcentage de refus sur tamis des barbotines après le calcul de la densité est très important et doit être réalisé. On pèse la barbotine de chaque mélange  $M_h$  (g), ensuite faire passer à travers le tamis 63 $\mu$ m (tamisage par voie humide), le résidu est séché dans l'étuve ( $T=110^\circ\text{C}$ ), peser la masse de résidu,  $M_r$  (g), calculer le pourcentage de refus par la formule :

$$\text{Refus (\%)} = \frac{M_h - M_s}{M_h} \text{ (\%)} \dots \dots \dots (3)$$

Où:

$M_h$  : Masse de barbotine humide

$M_h$  : Masse du résidu sèche

#### **II.4.2. Détermination de la viscosité et du pH d'une barbotine**

La détermination de la viscosité des barbotines ont été faites à l'aide d'un appareil de mesure viscosimètre de type (Brookfield Model DV III). Il est constitué d'une tête pouvant se mouvoir le long du bâti qui la porte et elle est équipée d'un cadran à affichage numérique et des touches pour la commande manuelle de l'appareil. Quatre broches avec écran de type LV, muni d'un bâti de protection, se fixent au dessous de la tête en parallèle avec un thermomètre. L'appareil permet de mesurer la viscosité d'un fluide à diverses vitesses de cisaillement, tout en affichant la température.

Le principe de fonctionnement de DV-III est de faire tourner une broche immergée dans le fluide à tester, par l'intermédiaire d'un ressort calibré. La résistance exercée (viscosité) par le fluide sur la broche se traduit par la déflexion du ressort et cette dernière se mesure par l'intermédiaire d'un capteur de rotation. La plage de mesure d'un DV-III est déterminée par la vitesse de rotation de la broche, par les côtes et la forme de cette dernière ainsi que par le couple maximal du ressort. Un réglage de l'appareil s'effectue obligatoirement avant la mise en marche de l'essai. Les résultats sont affichés directement sur le cadran de l'appareil ou sur l'ordinateur.

Pour des raisons de manque d'accessoires, nous avons réalisé nos essais en mode autonome (manuellement). La broche LV<sub>3</sub> du guide de l'appareil, sélectionnée selon les instructions de l'appareil est immergée dans un bécher de 500ml contenant la barbotine. L'immersion se fait avec la précaution d'éviter d'emprisonner des bulles d'air sous le disque de la broche, ensuite on la fixe à la tête. Avant de lancer le test, on fait entrer le code de la broche ainsi que la vitesse de rotation fixée à 100 tours/min et de manière à avoir un torque suffisant (>10%) pour l'obtention d'une viscosité avec une erreur acceptable. La valeur de la viscosité est donnée en centpoises (cPo) et la température en °C.

Le pH des barbotines à été déterminé après chaque agitation des suspensions afin d'éviter le phénomène de la thixotropie à l'aide de pH-mètre de marque (HANNA pH 211) munie d'une électrode combinée.



Figure 39: Appareil de mesure viscosimètre « Brookfield »

## **II.5. Analyses thermiques**

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, une variation de volume, etc... [4]

L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et l'analyse dilatométrique ADD.

### **II.5.1. Analyse thermogravimétrique (ATG)**

Le principe consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température [5], [6]. L'appareil utilisé est de type (NETZSCH STA 409). L'échantillon de (~20mg) a été placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, qui se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température, Il permet de travailler dans un domaine de température allant de 25 à 1400°C. La vitesse de chauffe que nous avons adopté est de 5°C/mn.

### **II.5.2. Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'analyse thermique différentielle à balayage permet de mesurer la variation de flux de chaleur entre une capsule contenant l'échantillon à analyser et une capsule vide servant de référence. Cette mesure permet d'enregistrer tous les changements d'état ou transition (exothermique ou endothermique) de l'échantillon, lorsqu'il est soumis à un certain cycle de températures [7-9].

Nous avons utilisé une ATD (NETZSCH STA 409). La masse des échantillons dans la capsule est (~20 milligrammes). Les capsules sont soumis à un flux d'azote à 10 ml/min afin d'éviter tout processus de dégradation facilité par la présence d'oxygène. Les balayages sont effectués de 25 à 1400°C à la vitesse de 5°C/min. La calibration de

L'appareillage est vérifié quotidiennement par la température ( $\pm 0.5^\circ\text{C}$ ) et de l'enthalpie de fusion ( $\pm 0.5 \text{ J/g}$ ) sous flux d'azote [10].

### **II.5.3. Analyse dilatométrique différentielle (ADD)**

L'analyse dilatométrique des argiles fournit des indications précieuses sur leur comportement à la cuisson. Elle permet notamment de mettre en évidence les variations volumiques (dilatation-retrait) en fonction de la température [4]-[11].

Les mesures dilatométriques ont été réalisées sur un dilatomètre (NETZSCH) de type différentiel 402C, vitesse de chauffage  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , d'où la géométrie des éprouvettes de dimensions  $(15 \times 5 \times 5) \text{ mm}^3$  est élaborée après coulage selon la norme ASTM E 473-85. L'appareil est équipé d'un four à résistance. Il permet d'effectuer des investigations dans une gamme de température allant dans une ambiance de température  $1400^\circ\text{C}$ . La chaîne de mesure est constituée d'un poussoir en alumine maintenu en contact avec l'échantillon par un ressort, et d'un capteur de déplacement inductif, qui assure la mesure de la variation de la longueur au cours de l'essai. Conformément aux travaux de Bannister, l'équation qui régit le stade initial du frittage selon la technique dite de vitesse constante de chauffe, est de la forme:

$$\frac{d(\Delta L/L_0)}{dt} = \frac{k}{(\Delta L/L_0)} \dots\dots\dots (4)$$

Où:

\* $\Delta L/L_0$  est le retrait linéaire.

\* $L_0$  et  $L$  sont les longueurs initiales et finales de l'échantillon.

### **II.6. Analyse par Infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)**

L'interaction entre les ondes électromagnétiques et la matière permet des études très variées en fonction de la longueur d'onde. Si la matière est soumise à une radiation infrarouge, on constate une absorption d'énergie chaque fois qu'il y a résonance entre la fréquence de l'onde incidente et l'un des mouvements de vibration possible des atomes

(oscillateur) constituant la molécule. Cette dernière, initialement à l'état quantique  $E_1$ , peut passer à un état excité, si la condition de résonance est respectée, c'est à dire si la relation :

$$\Delta E = E_2 - E_1 = h \nu \dots\dots\dots(5)$$

Où:

$E_1$  : Etat quantique initiale

$E_2$  : Etat quantique excité

$h \nu$  : Quantité d'absorption d'énergie

L'intensité de l'absorption est déterminée par la probabilité de transition entre le niveau fondamental et le niveau excité. Ces transitions ne sont permises que si elles s'associent à des modes de vibration qui s'accompagnent d'une variation du moment dipolaire [12], [13]. La méthode de préparation consiste à obtenir des pastilles par compression des échantillons avec du bromure de potassium. Cette technique doit être utilisée avec précaution; elle est susceptible de modifier les vibrations des hydroxyles.

Une pastille de 16 mm de diamètre et de 2cm<sup>2</sup> de surface (masse de 20 mg) est pressée hydrauliquement sous une pression de 4.10<sup>8</sup> Pa. On broie ainsi intimement 150 mg de KBr pur et sec. Ce mélange qui sera fixé sur une cellule. Cette dernière doit être placée sur le trajet du faisceau [14], [15]. Les spectres IR des matériaux étudiés ont été enregistrés à l'Université de Tizi ouzou (Algérie). La technique dite DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy) a été utilisée dans un domaine de nombre d'ondes compris entre 400 et 4000 cm<sup>-1</sup> (en réflexion) à l'aide d'un spectrophotomètre de type (Bruker IFS 55).

### **II.7. Analyse granulométrique**

L'analyse granulométrique permet de déterminer la répartition dimensionnelle en poids des éléments d'une roche meuble, autrement dit, elle permet la séparation des différentes classes d'éléments. La granulométrie est l'étude de la répartition des éléments selon leur taille, dans le cas d'un matériau. Pour des poudres fines, on utilise

un granulomètre laser: la poudre est convoyée par de l'eau ou par de l'air et passe dans un faisceau laser. Le laser diffracte sur les particules. La mesure des diamètres de particules est comprise entre 0,02 et 2000 microns (en fonction du préparateur d'échantillons de dispersion). Un préparateur d'échantillons de dispersion est connecté à un banc optique. Il est équipé d'une cassette cellule de mesure codifiée, automatiquement reconnue par le système qui se configure pour fonctionner avec le préparateur d'échantillons de dispersion. La suspension ainsi obtenue est introduite dans un granulomètre de type (Mastersizer 2000 Ver 4.00).

Le type de dispersion est une voie sèche, avec pression d'air réglable, alimentation réglable et trémies interchangeables détectées automatiquement par le système. Le mécanisme de dispersion est réalisé par l'accélération des particules dans un flux d'air comprimé à laquelle s'ajoute la collision des particules entre elles et avec les parois. La commande de la pression d'air par incréments de 0,02 bar dans une plage de 0 à 4 bars. Le fonctionnement est automatique par SOP, manuel par boîtes de dialogues à l'écran de l'ordinateur.

## **II.8. Caractérisations mécaniques et frittage**

Les échantillons ont été séchés à température ambiante (à l'air libre) pendant 48 heures, puis à 105°C pendant 24 h dans une étuve. Les éprouvettes séchés ont ensuite été pesées et mesurés pour déterminer la variation de leurs dimensions (retrait).

La détermination de la valeur de retrait se fait par l'étude de la variation de la moyenne des longueurs des traits enregistrées sur les éprouvettes après le séchage à 105°C [8], la formule suivante permet le calcul du retrait au séchage :

$$R_s = \frac{(L_0 - L_1)}{L_0} \times 100\% \dots \dots \dots (6)$$

Où:

$L_0$  : longueur initiale en cru (cm) ;

$L_1$  : longueur du produit après séchage (cm) ;

$R_s$  : retrait au séchage (%).

Le cycle thermique employé pour le frittage des pièces coulées est similaire au cycle de calcination, la température de palier est cependant supérieure à celle appliquée pendant la calcination [4]. Le retrait à la cuisson est déterminé selon la formule suivante :

$$R_C = \frac{(L_1 - L_2)}{L_1} \times 100\% \dots \dots \dots (7)$$

Où :

$L_1$  : longueur mesurer après séchage des éprouvettes (cm) ;

$L_2$  : longueur mesurer après cuisson des éprouvettes (cm) ;

$R_c$  : retrait à la cuisson (%).



Figure 40: Exemple des éprouvettes de porcelaine pour les essais de flexion.

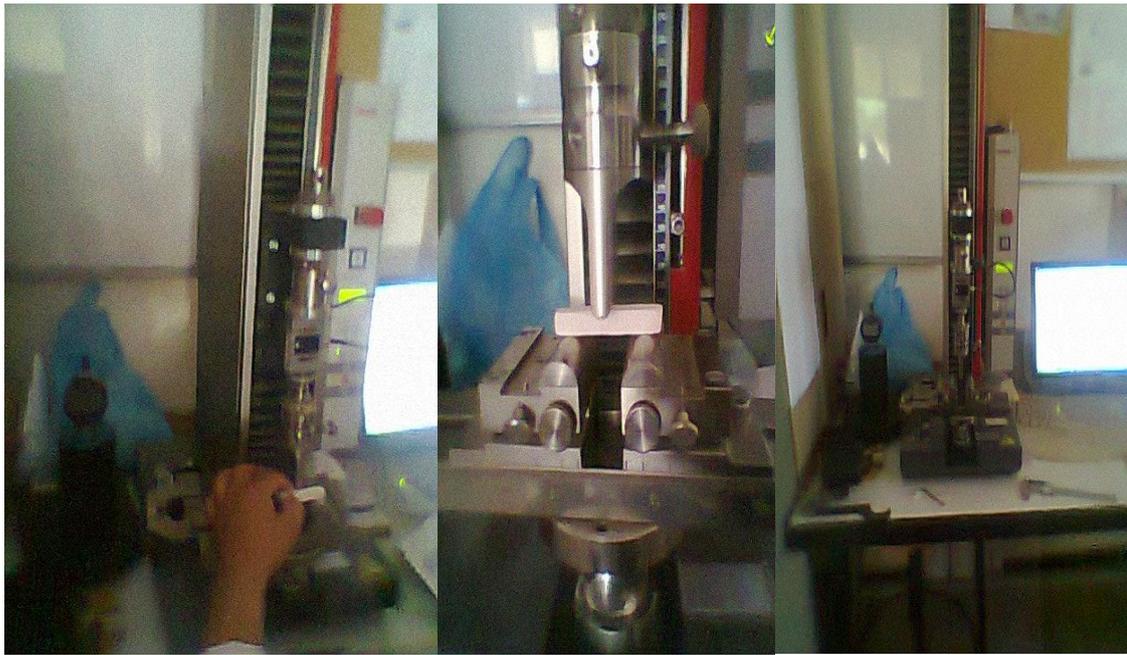


Figure 41: Appareil de mesure mécanique (essai de flexion).

Nous avons étudiés les propriétés mécaniques (la résistance à la flexion) des différents échantillons préparés et frittés par la mesure de la force appliquée à différentes températures (1250, 1300, 1380 et 1400°C) respectivement [16], pour des compositions de porcelaine 0, 5, 10, et 15% en bentonite.

La contrainte maximale à la rupture a été déterminée par flexion 3 points sur des barreaux de longueur  $L \geq 50$  mm, d'épaisseur  $e < 10$  mm et de largeur  $l < 10$  mm découpée dans un carreau obtenu par coulage. La contrainte maximale est réalisée à l'aide d'une machine de marque (Zwick/Roell) (référence Z2.5KN). L'éprouvette repose sur deux appuis simples, distants de  $b = 40$  mm avec un déplacement de 0.5mm/min ASTM F394-78 [17-22]. Une charge  $F$  est appliquée en un point équidistant des deux appuis. Si l'éprouvette est de section  $l \times e$ , la contrainte à la rupture  $\sigma_r$  est donnée par :

$$R_{flex} = \frac{(3 \times F_r \times b)}{(4 \times e^2 \times l)} \text{ (N/mm}^2\text{)} \dots \dots \dots (8)$$

b: Distance entre les deux couteaux qui supporte l'éprouvette (mm)

e : Epaisseur de l'éprouvette (mm)

l : Largeur de l'éprouvette (mm)

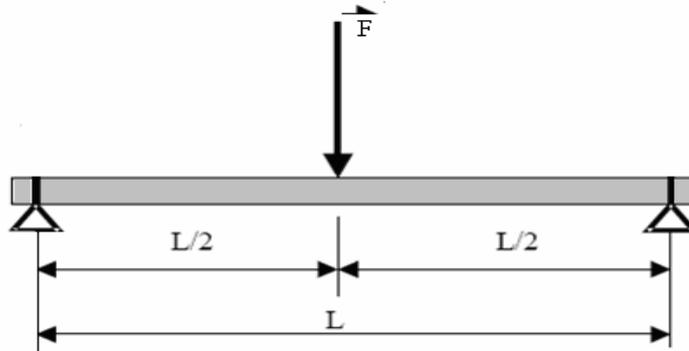


Figure 42: Schéma du dispositif de la flexion trois points.

### **II.8.1. Procèdes de détermination des propriétés physiques après le frittage**

L'absorption d'eau, la densité apparente, le retrait, la résistance à la flexion et de la porosité totale ont été mesurés selon la ASTM C373-88, [24]. Pour la détermination de la densité ou la masse volumique des éprouvettes, on suit les étapes suivantes : remplir un cylindre gradué d'eau jusqu'à un repaire bien défini, mettre les échantillons dans le bain-marie entre 60 et 80°C, après deux heures on les retire ensuite on les essuie avec un chiffon et on les mets dans un cylindre gradué ensuite on relève la variation du volume. La masse volumique est déterminée selon la relation suivante :

$$M_v = d = \frac{M_{cme} - M_{ce}}{V} \text{ (g/cm}^3\text{)} \dots\dots\dots (9)$$

Où :

$M_{cme}$  : Masse du cylindre remplie d'eau +le matériau ;

$M_{ce}$  : Masse du cylindre remplie d'eau ;

V : Variation du volume.

La porosité des échantillons est déterminée selon les relations suivantes:

On distingue : -La porosité commune (totale)  $P_t$  ;

- La porosité ouverte  $P_o$  ;

-La porosité fermée  $P_f$ .

$$P_0 = \frac{(M_2 - M_1)}{(M_2 - M_3)} \times 100\% \dots\dots\dots (10)$$

$M_1$  : Masse de l'éprouvette sec (cuite) (g) ;

$M_2$  : Masse de l'éprouvette saturée d'eau (g) ;

$M_3$  : Masse de l'éprouvette saturée pesé sous l'eau (g).

$$P_t = \left[ 1 - \frac{M_v}{M_{sp}} \right] \times 100 \% \dots\dots\dots (11)$$

Où :

$M_v$ : Masse volumique de l'éprouvette ( $g/cm^3$ )

$M_{sp}$ : masse spécifique de l'échantillon ( $g/cm^3$ ), cette masse est déterminée par un densimètre selon la méthode suivante :

\*broyer 50 à 70g du matériau et le cribler à travers le tamis de 80 $\mu$ m

\*sécher la poudre jusqu'à l'obtention d'une masse constante et laisser refroidir dans un dessiccateur.

\*peser le densimètre d'eau jusqu'au repère inférieur.

\*verser la poudre dans le densimètre et le peser.

\*calculer la masse spécifique par la formule suivante :

$$M_{sp} = [(M_{dm} - M_d) \times V] \dots\dots\dots (12)$$

Où:

$M_{dm}$  : masse du densimètre rempli d'eau et de la poudre (g).

$M_d$  : masse du densimètre rempli d'eau (g).

$V$  : volume entre les deux repères du densimètre (cm<sup>3</sup>).

$$P_f = P_C - P_O \dots \dots \dots (13)$$

Pour déterminer le pourcentage d'eau absorbé par les échantillons de porcelaine, on procède comme suit :

$$ABS = \frac{(M_h - M_s)}{M_s} \times 100\% \dots \dots \dots (14)$$

Où :

$M_h$  : masse humide de l'échantillon après être immergée dans un bain- marie pendant 2heures (g)

$M_s$  : masse sec après cuisson (g).

### **II.9. Observation par microscope à balayage électronique (MEB)**

La microscopie électronique est un moyen d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales d'un matériau [24]. Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière. En microscopie électronique à balayage, ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail (entre 10 et 30kV) sont généralement plus faibles que pour un microscope électronique en transmission (100kV et plus) qui permet d'avoir une résolution plus grande, presque à l'échelle atomique pour les microscopes haute résolution.

L'appareil utilisé dans le cadre de notre étude est (PHILIPS ESEM XL 30), équipé d'un analyseur EDS (Energy Dispersive Spectroscopy). La résolution maximale est de 1nm à 15 kV. La tension d'accélération peut varier de 100V à 30 kV. Un faisceau

d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal.

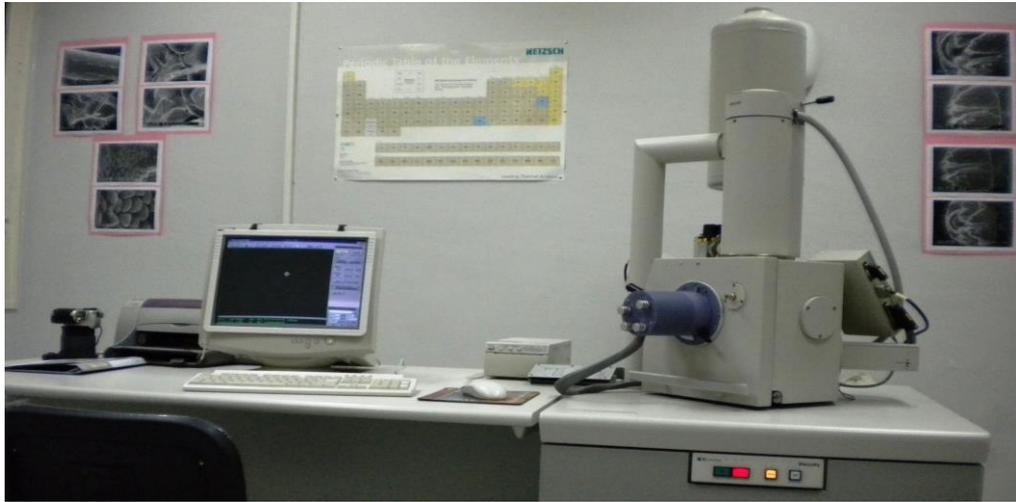


Figure 43: Le schéma de principe et l'appareil d'une microélectronique à balayage  
(Laboratoire d'analyse MEB Université Mouloud Maamri Tizi-Ouzou)

## **II.10. Conclusion**

Ce chapitre a permis de présenter l'origine des matériaux utilisés comme supports aux travaux réalisés pendant cette thèse. Les différentes techniques de préparation d'échantillons et de caractérisation chimique, structurale, microstructurale, thermique et mécanique ont été également décrites.

## **II.11. Références bibliographiques**

- [1] G.W. Brindley, G. Brown. «Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification». Mineralogical Society Monograph n° 5; 323 (1980).
- [2] M. K. Murthy, F. A. Hummel, X-ray study of the solid solution of TiO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in mullite (3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2 SiO<sub>2</sub>). J. Am. Ceram. Soc, 43, 267–273 (1960).
- [3] Instrumentations 2. Document PANalitycal / philips. Limeil- Brévanne. Nov (2002).
- [4] M. Sugai, S. Somiya, Measurement of density, viscosity and surface tension of the melt of the system SiO<sub>2</sub>–TiO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 1600°C. Yogyo Kyokaishi. 90, 262–269 (1982).
- [5] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot P. «Differential Thermal Analysis of Mullite Formation from Algerian Kaolin», Applied Clay Science, 38, 304-310 (2008).
- [6] C. A. Jouenne; « Traité de céramiques et matériaux minéraux » ; Ed. Septima, (1990)
- [7] J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón and M. Romero, « Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles », Ceramics Internacional, 34, 1867-1873 (2008).
- [8] L. Rebiai. « Etude thermodynamique de matériaux frittés à base du kaolin Tamazert », Mèmoire magister, université Mentouri Constantine, (2006).
- [9] M. Blanchart Philippe « Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite ». Thèse de doctorat, 08 décembre (2004).
- [10] S. Boudjemaa. « Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymère(PEBD)-Montmorillonite de Maghnia modifiée organiquement ». These de magister de l'université Mohamed Boudiaf- M'Sila, (2007).
- [11] K. Okada, N. Otsuka. and J. Ossaka, «Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence». J. Am. Ceram. Soc. 69, 251–253 (1986).
- [12] L. Lepluart. « Nanocomposites Epoxide/Amine/montmorillonite Rôles des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux ». Thèse de doctorat de l'école doctorale de Matériaux de Lyon, (2002).
- [13] A. Gualtieri, «Thermal behavior of the raw materials forming porcelain stoneware mixtures by combined optical and in situ X-ray dilatometry. Of American ceramic society», 90, 1222-1231 (2007).
- [14] R. C. Mackenzie, B. M. Bishui, «Effect of Exchangeable cations on the deshydroxylation of normal Montmorillonite. Clays and clay minerals, 3, 276-286 (1958).

- [15]H. Wvander Marel , H. Beutelspacher, Atlas of Infrared spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures. Elsevier, Amsterdam, 396 (1996).
- [16]Y. Kobayashi, O. Ohira, E. Kato, «Effect of firing temperature on bending strength of porcelains for tableware». J. Am. Ceram. Soc. 75, 1801–1806 (1992).
- [17]ASTM, F394-78, «Standard test method for biaxial flexural strength (modulus of rupture) of ceramics substrates», 424–428 (1991)
- [18] G.J.P. Fleming, F.J. Shaini, P.M. Marquis, «An assessment of the influence of mixing induced variability on the bi-axial strength of dentine porcelain discs and the implications for the laboratory testing porcelains specimens». Dent. Mater. 16, 114–119 (2000).
- [19] M.J. Cattell, R.L. Clarke, E.J.R. Lynch, «The biaxial flexural strength and the reliability of four dental ceramics». J. Dent, 25 409–414 (1997).
- [20]A. Bernache, J. Bonnet. « Frittage : aspects physico-chimiques partie 1 : frittage en phase solide ». Physique chimique, 85-92 (2005).
- [21]D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, H.R. Fernandes, J.M.F. Ferreira, «Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies». Journal of the European Ceramic Society, 26, 1131–1139 (2005).
- [22]N.G. Holmstroem, «Fast-firing of triaxial porcelain». Am. Ceram. Soc. Bull, 60, 470–473 (1981).
- [23]S.R. Bragança, C.P. «Bergmann, Traditional and glass powder porcelain: technical and microstructure analysis». Journal Eur Ceram Soc, 24, 2383–2388 (2004).
- [24]Y. Klykova, A. Mazurkevich, A. and V. «Panteleyev, Image analysis and SEM studies of ancient ceramics and feldspar porcelain structure». Microsc. Anal, 9, 31–34 (1998).

## **Chapitre III : Caractérisation des matières premières**

### **III.1. Introduction**

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales adoptées pour l'analyse et la caractérisation de nos matériaux. L'optimisation des compositions chimiques, minéralogiques et paramètres des caractérisations rhéologiques, physiques et mécaniques des composés étudiés sont d'une importance primordiale afin de pouvoir aboutir à des matériaux suffisamment denses avec des propriétés raisonnables. Nous nous sommes intéressés à des matériaux locaux actuellement exploités par l'industrie céramique Algérienne.

Les kaolins font partie de la famille des argiles avec les montmorillonites, les illites (micas),...La phase principale constituant le kaolin est la kaolinite  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (avec  $n \geq 4$ ). Souvent ce sont les roches anciennes, initialement riches en feldspath, subissent une altération sous l'influence d'agents réducteurs tel l'anhydride carbonique, en donnant des kaolins et des argiles. Les kaolins d'origine primaire correspondent aux kaolins qui se sont développés in situ par l'altération des minéraux tels que le feldspath ou les autres silicates d'alumine pour donner de la kaolinite et les résidus non lessivés lors de l'altération qui sont essentiellement du quartz libre, du mica, de la magnétite, des minerais de titane et d'autres impuretés difficilement destructibles. La qualité d'un kaolin dépend beaucoup des composés, autres que la kaolinite, qu'il contient ainsi que de la nature et de la concentration des impuretés. Les gisements de bentonites sont d'origines volcaniques et hydrothermales. Les granites sont d'origine plutonique, par opposition aux roches d'origine volcanique. Ils se forment en profondeur par refroidissement très lent du magma, mélangé à d'autres roches. Les minéraux se cristallisent alors dans un certain ordre: d'abord les micas, puis les feldspaths et enfin le quartz.

Parmi ces matières qui sont utilisés dans notre étude sont: le kaolin de « Guelma », le feldspath de « Bouira », le sable de « Boussaâda » et la bentonite de « Maghnia », qui sont exploités par l'industrie céramique plus spécialement à l'Est

Algérien. Les propriétés de ces matières locales et leurs dérivées, sont décrites dans ce chapitre, ainsi que les différentes méthodes d'analyses.

### **III.2.Composition chimique et minéralogique du Kaolin de Djebel Debbagh (Kaolin DD<sub>1</sub>)**

Le minérale kaolinite idéale du point de vue chimique et structural est rare dans la nature. Pour ce travail, nous avons recherché un kaolin aussi proche que possible du cas idéal. Le kaolin DD de Djebel Debbagh est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh dans la wilaya de Guelma (Algérie). Ce kaolin est produit et commercialisé par la société Algérienne de kaolin SOALKA pour les industries de la céramique et produits réfractaires. Les kaolins (DD<sub>2</sub> et DD<sub>3</sub>) sont noirâtre car ils sont pollués par une teneur élevée en oxyde de manganèse qui donne une coloration noirâtre de cette argile, et qui limitent leur utilisation dans l'industrie papetière, de la porcelaine et articles sanitaires, où la luminosité et la blancheur sont nécessaires [1], [2]. La qualité du kaolin DD<sub>1</sub> varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métalliques inférieurs à 1% en poids et parfois des concentrations inférieurs à 0,5% en poids [3], ce type de kaolin a une apparence très blanche, les tailles des grains sont inférieures à 2µm, cette grande dispersion des grains lui donne un grand pouvoir de liaison à froid [4] et il est considéré comme un produit de bonne qualité. D'autres filons, par contre, donnent des kaolins de puretés inégales, avec des concentrations d'impuretés de 2 à 5% selon la catégorie [5]. La catégorie qui peut renfermer jusqu'à 5% d'impuretés, perd totalement l'aspect d'un kaolin elle est d'apparence noirâtre.

Le tableau 8 donne les teneurs des différents oxydes présents dans les trois argiles. Ces résultats déduits des mesures des analyses chimiques élémentaires par ICP montrent que les trois argiles ont une teneur en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et SiO<sub>2</sub> à peu près identiques avec des rapports massiques Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> pour DD<sub>1</sub>, DD<sub>2</sub> et DD<sub>3</sub> qui sont respectivement les suivant: 0,863, 0,847 et 0,817%. Ces rapports sont très proches de celui qui caractérise la kaolinite (0,85%) [6]. Il est à noter que l'argile DD<sub>3</sub> contient des teneurs non

négligeables en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  et  $\text{Mn}$ . Ceci est cohérent avec la couleur blanche de l'argile  $\text{DD}_1$ , la couleur blanche grisâtes de l'argile  $\text{DD}_2$ , et la couleur grise de l'argile  $\text{DD}_3$  [7], [8].

Tableau 8 : Composition chimique des différents kaolins

Oxydes (%) / Matières	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	Perte au feu à $1100^\circ\text{C}$
$\text{DD}_1$	45.30	39.13	0.41	0.07	0.21	0.04	0.15	0.05	0.02	16.67
$\text{DD}_2$	45.29	38.36	0.44	0.09	0.33	0.07	0.23	0.03	0.19	16.34
$\text{DD}_3$	45.90	37.49	0.44	0.40	0.41	0.07	0.41	0.01	1.52	17.43

Donc le kaolin de  $\text{DD}_1$  est de première catégorie il est le plus demandé vue sa pureté, sa blancheur et les différents usages possibles surtout en céramique. Dans ce travail, nous avons utilisé un kaolin extrait de Djebel Debbagh désigné « $\text{DD}_1$ ». Nous constatons qu'il contient plus d'alumine. Le choix a été fixé en raison de sa grande teneur en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (39,13%). Le contenu de  $\text{CaO}$  enregistré atteste la présence de gypse.

On peut remarquer que l'argile  $\text{DD}_1$  est très plastique, ce qui lui permet d'être utilisée dans la fabrication des pâtes céramiques, qui peut être confirmé par des tests industriels et est cuit blanc puisque le pourcentage en  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est inférieure à 1,5% [9]. La recherche de minéraux composant le kaolin  $\text{DD}_1$  est menée au moyen d'un diffractomètre de rayons X sur une plage d'angle 0 à  $80^\circ$ .

Le dépouillement des spectres de DRX est un peu complexe, car le kaolin brut contient des phases minérales, des matières organiques et des impuretés. Le spectre représente les phases essentielles qui apparaissent, elles sont composées de kaolinite et d'halloysite:

- kaolinite (fichier A.S.T.M 14-0164)
- halloysite (fichier A.S.T.M 13-0375)



Figure 44: Les trois kaolins de Djebel-Debbagh DD (DD<sub>1</sub>, DD<sub>2</sub>, DD<sub>3</sub>).

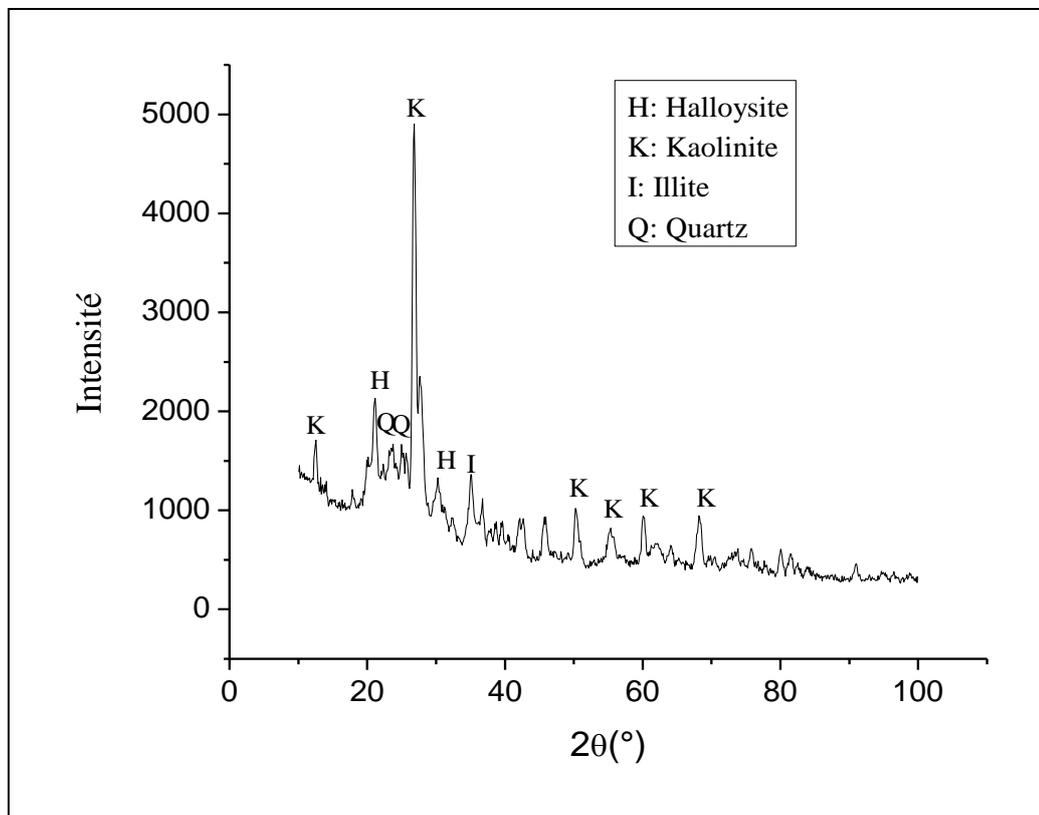


Figure 45: Diffractogramme des RX du DD<sub>1</sub>

La figure 45 présente le diagramme de diffraction RX du kaolin DD<sub>1</sub>. Les raies ( $2\theta = 12.55, 26.85, 50.25, 55.25, 60.25$  et  $68.15^\circ$ ), sont caractérisées par la kaolinite ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). L'halloysite ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4, n\text{H}_2\text{O}$ ) par ( $2\theta = 21.15$  et  $30.35^\circ$ ), le quartz par ( $2\theta = 23.75$  et  $24.94$ ) et l'illite est caractérisée dans le graphe par un seul pic d'où la valeur est : ( $2\theta = 35.05$ ). L'halloysite est une argile appartenant à la famille des

kaolins. Elle est caractérisée par la présence de deux molécules d'eau formant un lien faible entre des feuillets de configuration kaolinique.

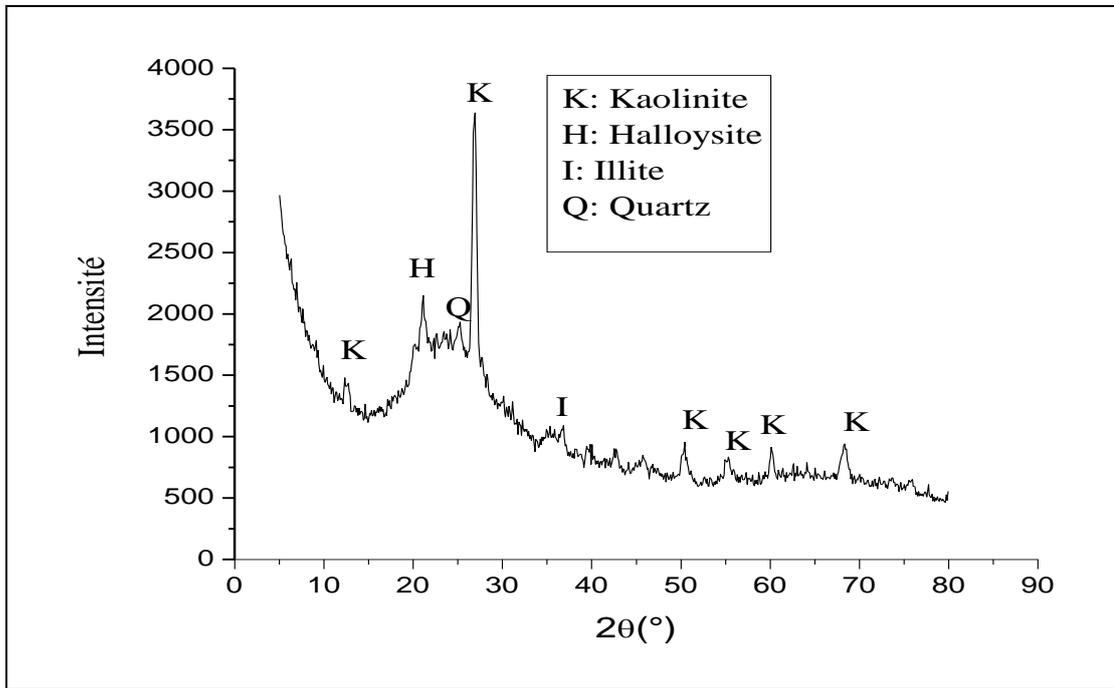


Figure 46: Diffractogramme des RX du DD<sub>2</sub>

La figure 46 présente le diagramme de diffraction RX du kaolin DD<sub>2</sub>. Les raies ( $2\theta = 12.35, 26.95, 50.45, 55.45, 60.35$  et  $68.55^\circ$ ), sont caractérisées par la kaolinite ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ). L'halloysite ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4, n\text{H}_2\text{O}$ ) par ( $2\theta = 21.15^\circ$ ) le quartz par ( $2\theta = 25.25^\circ$ ) et l'illite par ( $2\theta = 36.85^\circ$ ).

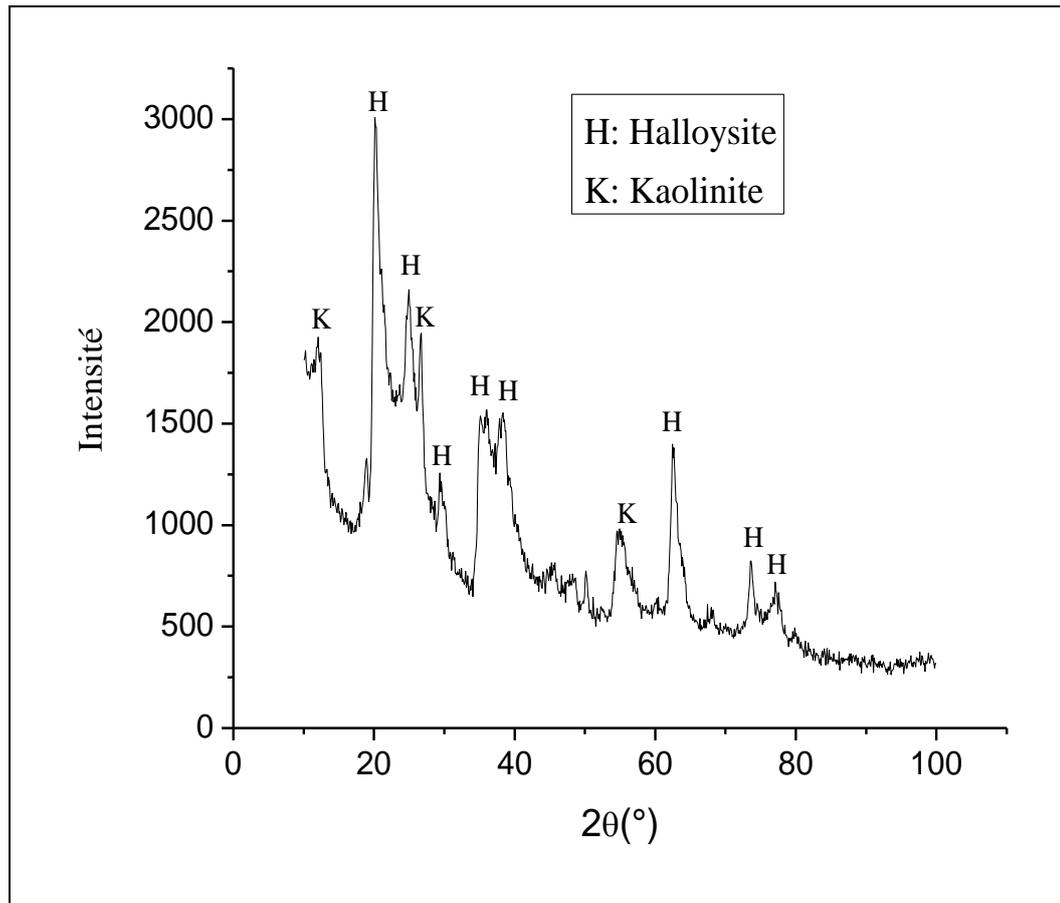


Figure 47: Diffractogramme des RX du DD<sub>3</sub>

La figure 47 présente le diagramme de diffraction RX du kaolin DD<sub>3</sub>. Les raies ( $2\theta = 20.25, 24.95, 29.35, 35.95, 38.35, 62.45, 73.75$  et  $77.15^\circ$ ), sont caractérisées par l'halloysite ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4, n\text{H}_2\text{O}$ ), la kaolinite ( $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ) par ( $2\theta = 12.05, 26.75$  et  $55.12^\circ$ )

Les pourcentages de kaolinite, de l'alloysite, de quartz et de l'illite contenus dans ces échantillons sont calculés suivant les formules cités ci-dessous :

$$\% \text{ illite} = \frac{(\% \text{ K}_2\text{O} \times 814)}{74} \dots\dots\dots (15)$$

$$\% \text{ kaolinite} = \frac{\% \text{ Al}_2\text{O}_3 - \frac{\% \text{ illite} \times (102 \times 3)}{814}}{102} \times 258 \dots \dots \dots (16)$$

$$\% \text{ quartz} = \% \text{ SiO}_2 - \% \text{ kaolinite} \times \left( \frac{60 \times 2}{258} \right) - \% \text{ illite} \times \left( \frac{60 \times 6}{814} \right) \dots (17)$$

$$\% \text{ halloysite} = 100\% - (\% \text{ kaolinite} + \% \text{ illite} + \% \text{ quartz}) \dots \dots \dots (18)$$

Avec en mol.g<sup>-1</sup> :

258: Masse molaire de la kaolinite

102: Masse molaire de l'alumine

60: Masse molaire de la silice

814: Masse molaire de l'illite

Tableau 9 : Composition minéralogique des kaolins DD<sub>1</sub>, DD<sub>2</sub> et DD<sub>3</sub>

Pourcentage minéralogique des Minéraux (%)	Kaolinite	Halloysite	Illite	Quartz
DD <sub>1</sub>	96.77	0.87	2.31	0.05
DD <sub>2</sub>	93.57	1.76	3.63	1.04
DD <sub>3</sub>	90.53	4.96	4.51	-

Le tableau 9 représente les valeurs des pourcentages massiques des minéraux cités ci-dessus :

L'échantillon DD<sub>1</sub> contient une quantité importante de kaolinite (96.77%), et des quantités faible teneur de halloysite (0.87%), de l'illite (2.31%) et de traces de quartz presque négligeable. Le DD<sub>2</sub> contient une quantité importante de kaolinite (93.57%), et des quantités d'halloysite (1.76%), de l'illite (3.63%) et de traces de quartz presque négligeable. Le DD<sub>3</sub> contient des quantités moins importantes de kaolinite (90.53%) que le DD<sub>1</sub> et le DD<sub>2</sub> et des quantités plus importantes d'halloysite (4.96%). La figure 48 représente les spectres de DRX des trois argiles DD (DD<sub>1</sub>, DD<sub>2</sub> et DD<sub>3</sub>).

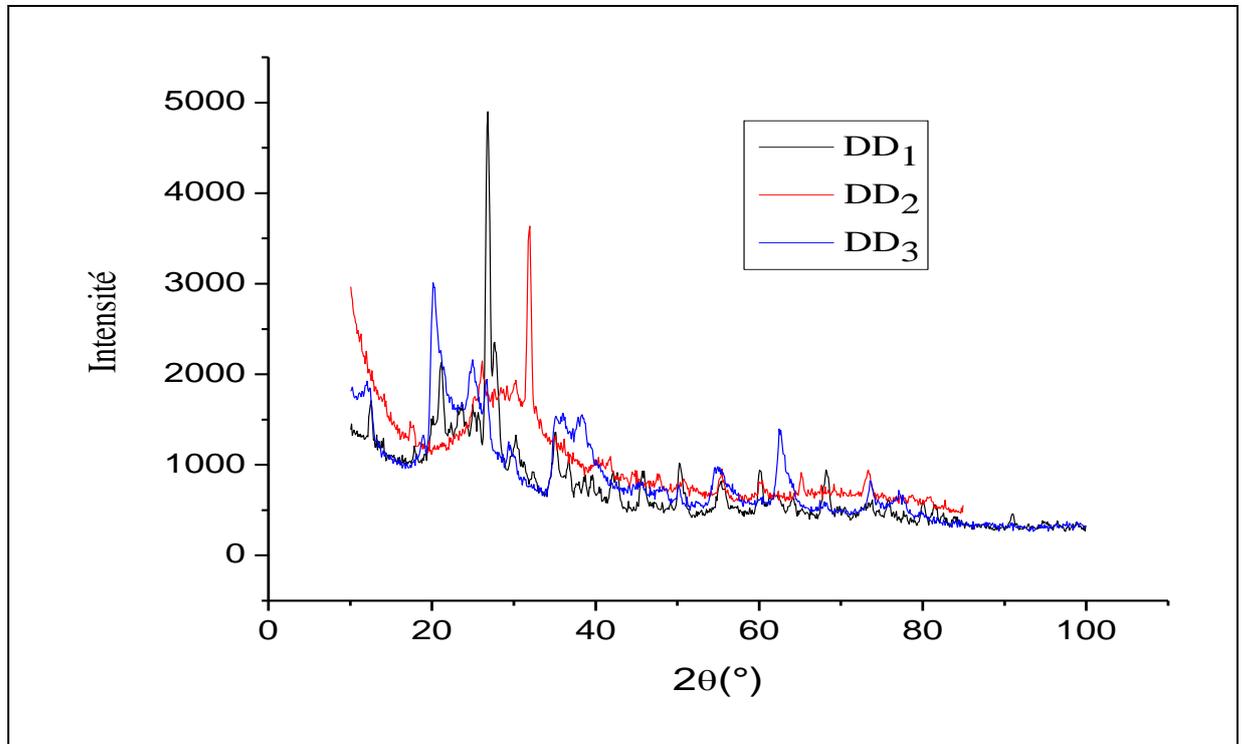


Figure 48: Diffractogramme récapitulatif des RX des kaolins DD<sub>1</sub>, DD<sub>2</sub> et DD<sub>3</sub>

### **III.3.Feldspath de Bouira**

En général le feldspath sodique est destiné pour la fabrication des porcelaines tendres, par contre le feldspath potassique est utilisé pour les porcelaines dures [10-13]. Le feldspath compose la matrice vitreuse des céramiques, température de fusion = 1100 à 1300°C. Les différents types de feldspath sont :

Feldspath potassique (Orthose) :  $K_2 Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$

Feldspath sodique (Albite):  $\text{Na}_2\text{O Al}_2\text{O}_3 6\text{SiO}_2$



Figure 49: Matière première feldspath.

Lorsque la concentration en  $\text{K}_2\text{O}$  est élevée on obtient des céramiques dites de nouvelle génération (riches en leucite) qui possèdent des propriétés mécaniques plus élevées [14-16]. Le tableau 10 représente la composition chimique de feldspath de Bouira à différents pourcentages des oxydes métalliques, d'après ce tableau on remarque un fort pourcentage en  $\text{K}_2\text{O}$ :

Tableau 10: Composition chimique du feldspath

Oxydes (%) / Matières	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{MnO}$	Perte au feu à 1100°C
Feldspath	77.01	12.03	0.145	1.13	5.68	2.06	0.28	0.29	0.042	0.8

L'analyse minéralogique du feldspath est représentée dans la figure 56:

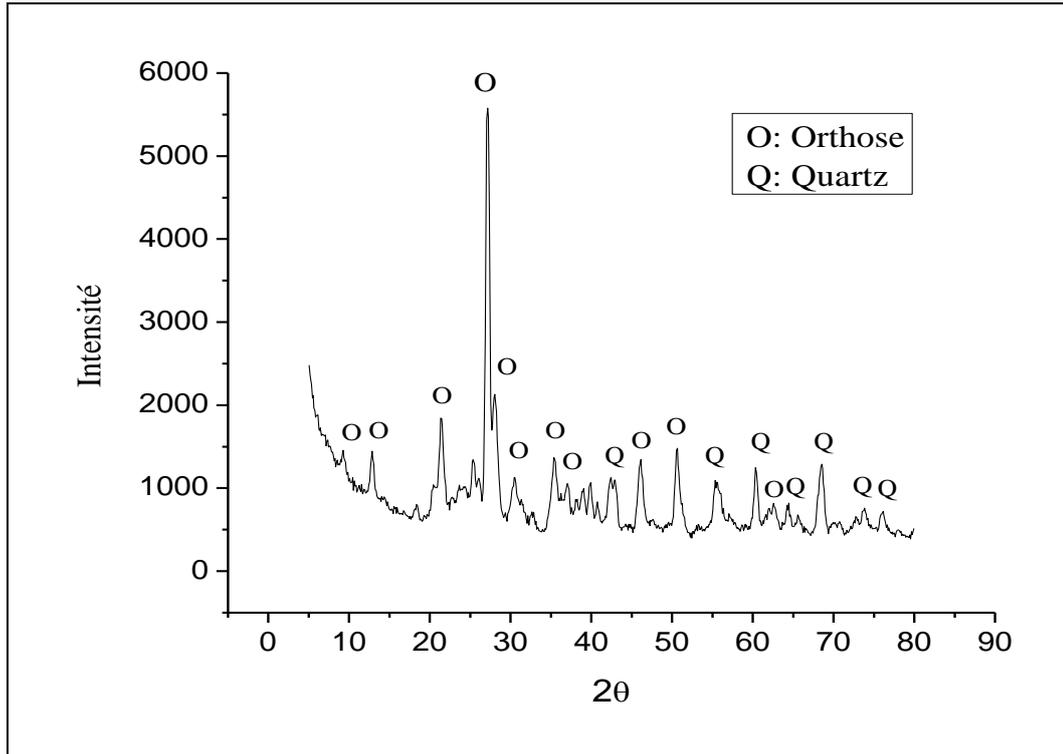


Figure 50: Diffractogramme des RX du feldspath

Les raies les plus intenses ( $2\theta = 27.22$  et  $27.74^\circ$ ), caractérisent le feldspath-potassique  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$  (Orthose). Les autres pics peu intenses caractérisent le quartz. Les minéraux de la famille des feldspaths ont également un effet fondant en relation avec le quartz ( $\sim 1050^\circ\text{C}$ ). La présence du quartz en quantité suffisante limite la plasticité du mélange.

#### III.4.Sable de Boussaâda

La région de Boussaâda est considérée comme une région semi aride à aride située au sud de la capitale d'Alger (environ 400 km). Le sable de dunes utilisé dans cette étude est un sable local. Les analyses chimiques du sable de dunes de la région de Boussaâda montrent la présence d'un fort pourcentage en silice ( $\% \text{SiO}_2 > 95$ ) [17-19]. Le sable utilisé, tamisé à 2 mm, est un sable normalisé CEN (Standard Sand), certifié: ISO 679 conforme aux exigences de la norme EN 196-1, d'origine naturel, siliceux notamment dans ses fractions les plus fines. Il est propre, les grains sont de forme généralement isométrique et arrondie. Il est conditionné, dans des sachets de



forte quantité diminue la plasticité du mélange, la présence de la calcite agit comme fondant dans le matériau céramique pendant la cuisson.



(a)

(b)

Figure 52: Matière première quartz (sable) : (a) Avant broyage, (b) Après broyage.

### **III.5. Bentonite de Maghnia**

La bentonite utilisée dans cette étude, est une argile naturelle de type calcique (bentonite de Maghnia), extraite du gisement de Hammam Boughrara (Tlemcen). En fonction de la nature du cation échangeable présent, il existe à l'état naturel deux types de bentonites [20]

- les **bentonites sodiques**, où le sodium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un fort pouvoir de gonflement et d'adsorption. Elle est utilisée dans les puits de forage de pétrole et la géothermique.

- les **bentonites calciques**, où le calcium est le cation échangeable majoritaire, elles ont un pouvoir de gonflement et d'adsorption plus faible que les bentonites sodiques. Elle est utilisée dans le domaine pharmaceutique (excipients, pansements, gastro-intestinaux,...). La composition chimique de la bentonite de Maghnia est présentée dans le tableau 12:

Tableau 12: Compositions chimiques des deux types de bentonite

Oxydes (%) / Matières	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	CaO	MgO	MnO
Bentonite calcique	65.2	17.25	0.2	2.10	0.20	2.15	3.10	1.20	/
Bentonite sodique	60.53	17.41	-	2.06	1.23	9.62	0.82	7.63	0.03

Nous remarquons que les bentonites calcique et sodique de Maghnia sont constituées essentiellement de silice avec un rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> égale à 3.78 et 3.48 pour les bentonites calcique et sodique respectivement. Dans les argiles, du fait de nombreuses substitutions les valeurs du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont généralement comprises entre 2 et 4 [21]. Cet écart suggère la présence d'une quantité importante de silice libre dans l'échantillon de l'argile naturelle. Certains auteurs présentent ce rapport comme étant le degré de pureté d'une bentonite en son contenu de montmorillonite [12]. La teneur en oxyde de fer, est assez importante dans la bentonite sodique et calcique. D'après la littérature [12], le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH<sub>α</sub>), et/ou d'oxydes tels que l'hématite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3α</sub>) et la maghémite (Fe<sub>2</sub>O<sub>3γ</sub>). La teneur en CaO est assez faible dans la bentonite sodique que calcique, et la teneur de MgO est très élevée pour la bentonite sodique. La plupart des bentonites naturelles sont des bentonites calciques, les bentonites sodiques étant très rares. On transforme souvent les bentonites calciques en bentonites sodiques artificielles (par ajout de carbonate de sodium), au vu de la prépondérance du pourcentage de calcium sur celui du sodium, ceci suggère que cette dernière est de type montmorillonite calcique. Le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. La présence du potassium K dans les deux types de bentonite montre que les sols contiennent de l'illite.

Les argiles dans leur état naturel et traitées présentent des propriétés physiques tels que : le taux d'humidité, le pH, l'indice de gonflement et la colloïdité, les

propriétés et leurs modes opératoires citées précédemment sont déterminés selon les formules suivantes :

**-Taux d'humidité :**

Sécher un échantillon de 10g de bentonite ( $m_0$ ) dans une étuve jusqu'à ce que son poids reste constant (24heures à 105°C) puis pesé l'échantillon séché ( $m_1$ ). L'humidité (H en % massique) est donné alors par la formule suivante :

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \dots\dots\dots (19)$$

Remplir une éprouvette graduée de 100ml avec la bentonite jusqu'à 10ml ( $V_1$ ) et ajouté l'eau distillée jusqu'à 100ml. Après 48heures, on note le volume de gonflement ( $V_2$ ).

$$\text{Indice de gonflement (K\%)} = \frac{(V_2 - V_1)}{V_1} \dots\dots\dots (20)$$

de MgO pour permettre la défloculation. Après une agitation de 5min, le mélange est placé dans une éprouvette graduée, après 24 heures, on mesure le volume V (ml) occupé par le surnageant. La colloïdalité (C%) est mesurée suivant la formule :

$$C(\%) = 100 - V \dots\dots\dots (21)$$

Tableau 13: Caractéristiques des deux types de bentonite

Paramètres / Types de bentonite	H(%)	pH	IG(%)	C(%)
Bentonite calcique	10.84	10.15	4.52	35
Bentonite sodique	23.16	8.5	8.5	62

On constate que le taux d'humidité est important dans la bentonite sodique que calcique. Cela explique le caractère hygroscopique de la bentonite sodique. Cette eau correspondant à l'eau libre d'hydratation qui s'évapore à partir de 100°C [22]. La quantité de cette eau, dans la plupart du temps, correspond à celle des couches intercalaires entre les feuillets de silicates, est dépendante de la nature des ions adsorbés [23].

Le pH de 10.15 et 8.5 de la bentonite calcique et sodique respectivement, révèle la basicité de la bentonite qui serait due aux sels solubles basiques comme les carbonates et bicarbonates alcalins ou les silicates, qui rentrent généralement dans les compositions des bentonites [24].

Les valeurs de la colloïdité et de l'indice de gonflement sont assez importantes dans la bentonite sodique, ceci peut être dû à une forte ionisation et à la finesse des particules entrant dans la constitution de la bentonite. En conclusion, nous avons observé que la cinétique de gonflement des bentonites calciques est toujours plus lente que celle des bentonites sodiques, ce résultat pourrait s'expliquer par la durée plus longue d'hydratation de la bentonite calcique naturelle par rapport à la bentonite sodique naturelle. Les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour la montmorillonite également pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation, ces cations sont :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Ag}^+$ . Les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau :  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$  et  $\text{Ba}^{++}$ .

Les spectres de la diffraction des rayons X ont été obtenus sur la fraction la plus fine (passant à travers le tamis 63  $\mu\text{m}$ ) à cause du fait que les phénomènes observés sont

largement contrôlés par les particules de bentonite. Des analyses chimiques de la bentonite calcique montrent que, les principaux constituants minéralogiques sont : la silice  $\text{SiO}_2$  : (65,2 %) et l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  : (17,25 %).

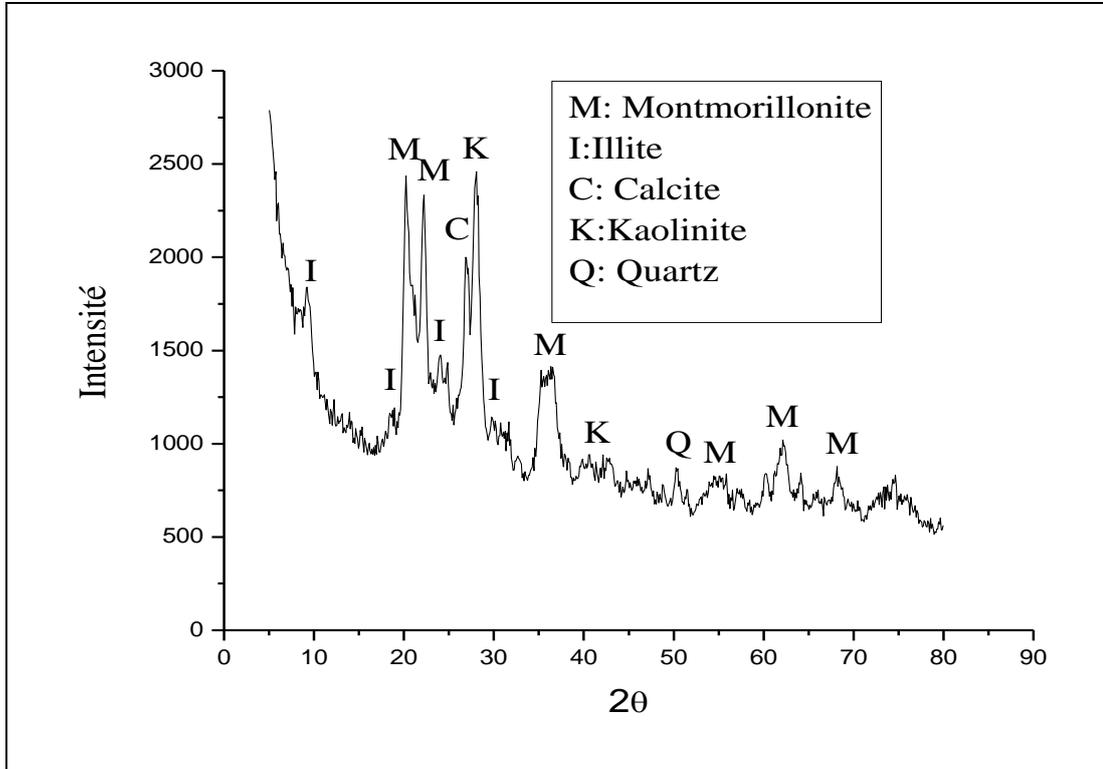


Figure 53: DRX de la bentonite de Maghnia

Le spectre DRX de la figure 53 montre une prédominance de la montmorillonite avec de faibles quantités d'impuretés cristallines (minéraux non argileux), la présence du quartz en faible quantité limite la plasticité du mélange, la présence de la calcite agit comme fondant dans le matériau céramique pendant la cuisson, des traces de kaolinite et d'illite qui augmentent la plasticité du mélange.



Figure 54: Bentonite de Maghnia en poudre

### **III.6. Discussion**

D'après les résultats des compositions chimiques des matières premières, les principaux constituants minéralogiques sont: la silice et l'alumine. Pour le feldspath, on remarque que le pourcentage en SiO<sub>2</sub> est supérieur à 50%, ceci montre que le sable est présent sous ses deux formes. Par ailleurs, le pourcentage de SiO<sub>2</sub> pour le sable de Boussaâda est supérieur à 80%, ce qui nous permet d'affirmer que le sable de Boussaâda est un sable siliceux. Les analyses diffractométriques révèlent une prédominance de feldspath potassique en feldspath accompagnée d'une présence d'orthose. Quant au kaolin de Guelma ce dernier contient un mélange de kaolinite et d'alloysite.

### **III.7. Conclusion**

Les différentes techniques de caractérisation utilisées ont permis la compréhension de certains phénomènes, notamment le comportement de matières premières vis-à-vis du traitement physico-chimique. La mise au point d'une formulation d'une pâte à base de cette composition peut conduire à l'élaboration de supports céramiques par frittage. Les matières premières locales utilisées présentent l'avantage de pouvoir être consolidé par la suite à la température de 1380°C.

### **III.8. Références bibliographiques**

- [1] M.S Prasad., K.J Reid and H.H Murray, «Kaolin: processing, properties and applications», Applied Clay Sciences, (6)87-119 (1991)
- [2] J. Jiri Konta, «Properties of ceramic raw materials», Ceramic Monograph-handbook of Ceramics; Verlag Schmidt Gmbh freiburg i.Brg (1981).
- [3] N. Aklouche, « Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite ». Thèse de doctorat université Mentouri Constantine, (2009).
- [4] Z. Belamri, « Elaboration et caractérisation des matériaux polycristallins à base de kaolin DD et KT2 ». Mémoire magister université Mentouri Constantine, (2008).
- [5] A. Mecif, « Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon ». Thèse de doctorat université Mentouri Constantine, (2010).
- [6] G. Aliprandi, « Matériaux réfractaires et céramiques techniques », Ed. Septima, Paris, 238 (1979)
- [7] K Devineau. « Destabilisation haute température de poudres granitiques : évolution des propriétés minéralogiques et physiques ». Thèse de doctorat France, (2002).
- [8] Ikaya, Fiche technique, Centre de traitement et usine, Salé, Maroc, 1–4 (2004).
- [9] A.A. Kotelnikova, et al. « Glass and Ceramics» (1980).
- [10] S.J. Schneider Jr., et al. « Glass and Ceramics», Engineering Materials Handbook ASM International, (1987).
- [11] M.J. Jackson, B. Mills, Vitrification heat treatment and dissolution of quartz grinding wheel bonding systems, Br. Ceram. Trans. 100 (1), 1–8 (2001).
- [12] C.A. Jouene, « Traite´ de Céramique et Matériaux Minéraux ». Edition Septima, Paris, (2001).
- [13] C. Vittel, « Pates et Glacures Céramiques », Edition Delta S. A CH-1800 VEVEY, (1986).
- [14] J Chevalier, « What future for zirconia as biomaterial». Biomaterials. 27 (4), 535-43 (2006)
- [15] Deux numéros de la revue Stratégie Prothétique consacrés aux systèmes céramiques à base de zircone : vol3 n°5 en (2003) et vol4 n°1 en (2004).
- [16] J. Poujade. M, Zerbib C, D. Serre, « Céramiques dentaires ». Encyclopédie Médico-Chirurgicale ; Odontologie, 23-065-G-10 (2003).

- [17] M. Gueddouda, M. Lamara, N. Abou-bker, I. Goual, « Caractérisation et stabilisation des sols expansifs : effet de l'association (sel + sable de dune sur les paramètres de gonflement) ». Sols et Matériaux à Problèmes. Coll. Int. Hammamet (Tunis), 27-34 (2007).
- [18] M. Lamara, M. Gueddouda, B. Benabed, « Stabilisation physico-chimique des argiles gonflantes (sable de dune + sel) ». Revue française de Géotechnique N° -115, 2<sup>ème</sup> trimestre, 25-35 (2006).
- [19] J.C. Verbrugge. & J.M. Fleureau, « Bases expérimentales du comportement des sols non saturés ». Chapitre 2 du livre Mécanique des sols non saturés sous la direction de Coussy. O & Fleureau J.M. Edition Lavoisier. Hermès, France, 69-111 (2002).
- [20] M. Carreteo, clay minerals and their beneficial effects on human health. Applied clay science 21, 155-163 (2002).
- [21] M. Robert et D. Tessier, « Méthodes de préparation des argiles des sols pour des études minéralogiques ». Ann Argon 25, 859-882 (1974).
- [22] P. Rollet et R. Boutaziz, « L'analyse thermique-les changements de phases. Ed. Guautier-villards, Tome 1, Paris, (1972).
- [23] S. J. Kim, « Sorption mechanism of U (VI) on a reference montmorillonite: Binding to the internal and external surfaces ». Journal of Radioanalytical and nuclear Chemistry. Vol. 250 (1), 55-62.
- [24] I. Voinovitch et coll, « L'analyse des silicates ». Edition scientifique Hermann (1962).
- [25] J. Denape, « Traité matériaux non métalliques ». Techniques de l'ingénieur A 2010 et A 2011 Paris, 1996.

## **Chapitre IV : Elaboration des produits de porcelaine et leurs caractérisations**

### **IV.1.Introduction**

Dans l'élaboration des matériaux à base d'oxydes, la science des céramiques tient une place prépondérante directement corrélée à la nature même de ces composés et, malgré de nombreuses variantes, les différents procédés mis en jeu, une fois choisis les constituants, présentent souvent des étapes communes : homogénéisation des oxydes de départ, mise en forme (par moulage, pressage...) et traitements thermiques (frittage).

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la synthèse des différents résultats obtenus par les différentes techniques expérimentales. Dans une première partie, seront présentés les résultats concernant la préparation et l'étude de la porcelaine. Une deuxième et une troisième partie seront consacrées aux résultats obtenus. L'utilisation des techniques de caractérisation macroscopique et microscopique, permettra de comparer de façon globale l'influence des pourcentages de bentonite incorporés dans la formulation (0% de bentonite) pour aboutir à des nouvelles formulations. Avant d'entamer la préparation et l'étude de la porcelaine traditionnelle, nous donnons un aperçu de ce qui est ce matériau.

### **IV.2. Procèdes de synthèse de la porcelaine**

Cette partie est consacrée à la description du procédé général de synthèse de porcelaine. Après avoir défini le terme porcelaine, nous détaillerons la synthèse de la barbotine puis les étapes de calcination et de frittage.

#### **IV.2.1.Généralités**

Une porcelaine est un matériau inorganique polycristallin, présentant une microstructure complexe de grains et de joints de grains, et élaboré par une technologie particulière appelée "technologie céramique " issue du procèdes de coulage d'une barbotine. La structure et la microstructure sont définies lors du cycle d'élaboration, qui transforme les matières premières le plus souvent pulvérulentes en un matériau dense, idéalement exempt de pores, et dont les propriétés tiennent de celles de ses grains mais aussi de son hétérogénéité. La phase technologique clé de l'élaboration d'une porcelaine est son frittage, opération pendant laquelle

les grains se lient par l'action de mécanisme de transport pour acquérir la microstructure recherchée.

Le procédé d'élaboration d'une porcelaine peut être divisé en trois étapes La première étape consiste à synthétiser une barbotine d'oxyde et à former la phase liquide (barbotine). Au cours de la seconde étape, la barbotine est coulée suivant des formes adaptée aux diverses applications. Enfin, la troisième étape, le frittage permet d'obtenir une porcelaine dense ayant les propriétés désirées.

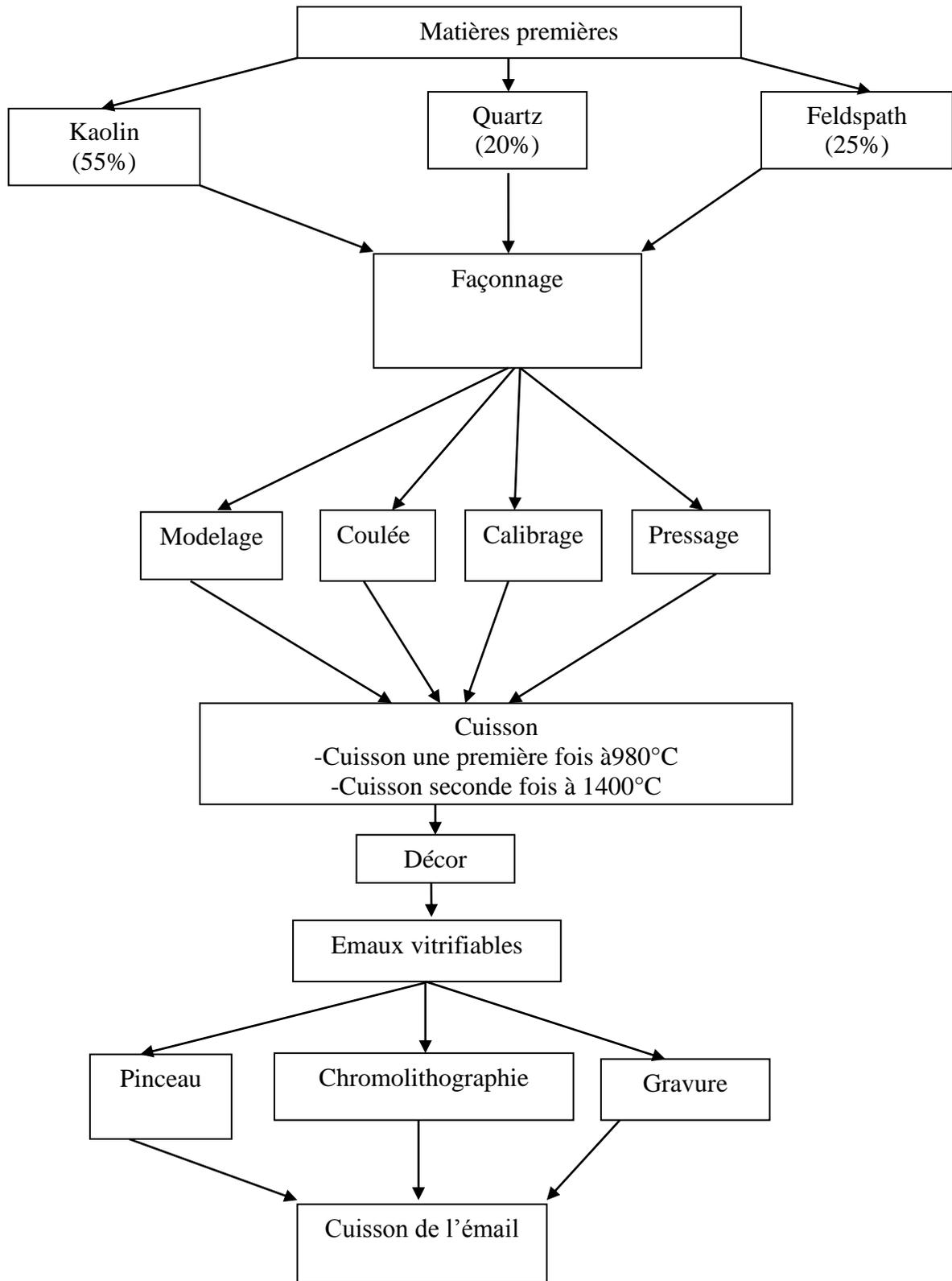


Figure 55 Schéma classique de fabrication des produits de porcelaine

### **IV.3.Préparation de la barbotine**

Les précurseurs ou matières premières, dont la sélection se base essentiellement sur des critères de pureté et de granulométrie, sont pesées en tenant compte des pertes au feu et selon les proportions stœchiométriques de la composition recherchée. Ce sont le plus souvent des barbotines d'oxydes.

#### **IV.3.1. Broyage en milieu humide**

Les matières premières sont mélangées et broyées afin d'homogénéiser le mélange et augmenter la réactivité des barbotines. La principale méthode de broyage est le broyage en jarre dans ce travail. Le broyage a été appliqué aux particules dont la taille varie du mm à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  et il permet d'en réduire la taille jusqu'à des valeurs comprises entre 1 et 50  $\mu\text{m}$  (broyeur à billes en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). On a utilisé un mélange de billes de trois diamètres différents (5,10 et 20mm), le volume total de billes, vide y compris, a été environ 50-60% du volume intérieur de la jarre.

Les billes de tailles différentes sont réparties selon les proportions suivantes, exprimée en pourcentage massique : 25% de petites, 50% de moyennes et 25% de grosses. Le broyage réduit la taille des particules ainsi que le volume du vide entre particules, il est donc nécessaire de contrôler périodiquement si le volume de poudre est suffisant pour recouvrir toutes les billes. Si cela n'est plus le cas, il est nécessaire de retirer l'excès de billes afin de limiter au maximum la contamination de la poudre. La vitesse de rotation de la jarre est 400tr/min et la quantité d'eau qui a été ajoutée aux matières première dans le jarre est 0.66l et a été calculée par la formule suivante :

$$W_{\text{eau}} = \frac{M_s \times H_b}{1 - H_b} \dots\dots\dots (22)$$

Où :

$W_{\text{eau}}$  : Quantité d'eau ajoutée

$M_s$  : Le poids total des matières première sèche utilisés

$H_b$  : L'humidité de la barbotine de coulage (40%).

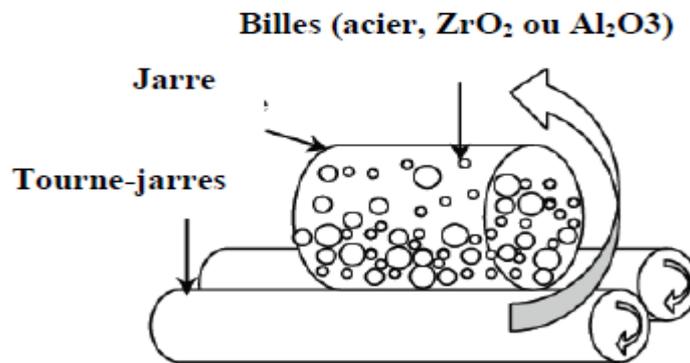


Figure 56: Schéma d'un système de broyage en jarres [1]

Les matières premières et les billes sont mises en mouvement par deux tourne-jarres. Le broyage est alors réalisé par cisaillement des grains de poudre entre les billes. Cette méthode présente l'avantage d'être beaucoup plus rapide.

Après broyage, le mélange appelé barbotine est coulée dans des moules en plâtre afin d'absorber l'eau non liée pour l'obtention d'une pâte ou d'un objet en porcelaine.

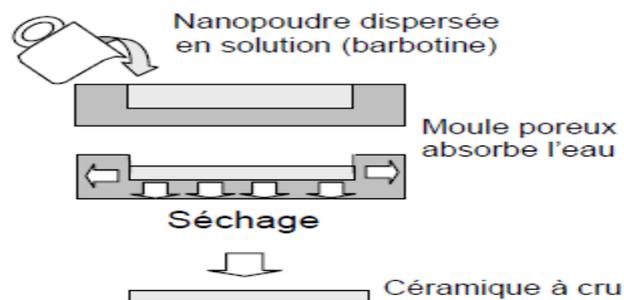


Figure 57: Formation d'une pâte à partir d'une barbotine.

### IV.3.2. Mise en forme de la barbotine

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive. Au laboratoire, il existe deux méthodes de mise en forme : le coulage, et le pressage encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique. Le coulage des pièces s'effectue dans des moules en plâtre. Avant de réaliser ces moules, il est nécessaire de concevoir un modèle représentatif de la pièce finale. La figure 58 nous montre le coulage de la barbotine dans le moule en plâtre et l'obtention de la pièce finale.



Figure 58: Coulage de barbotine dans le moule en plâtre et le revidage de la barbotine.

Le pressage uniaxial figure 59 est réalisé par l'intermédiaire d'une presse elle permet d'assurer la tenue mécanique de la pièce.

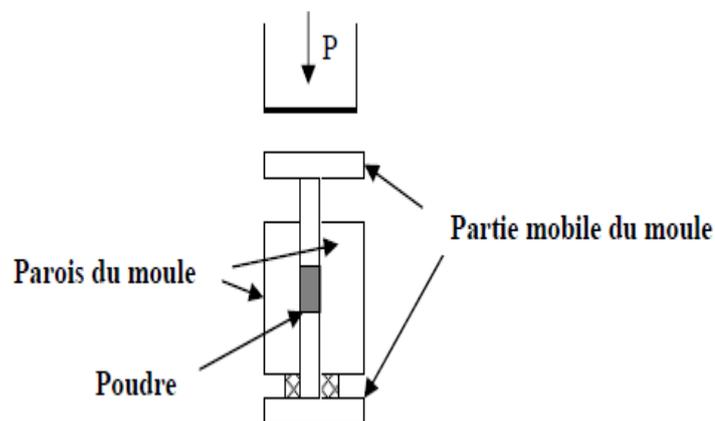


Figure 59: Schéma du pressage axial

La pièce obtenue est dite « pièce crue » par opposition à la pièce frittée qui a subi un cycle thermique à haute température. Plus la densité en cru est importante, plus la densité après frittage est importante [2], si non le démoulage risque de s'accompagner d'une relaxation de contraintes trop violentes et des fissures peuvent apparaître. De part la forme du moule, différentes géométries peuvent être réalisées directement: ce qui permet de s'affranchir de l'étape d'usinage [1].

#### **IV.4. La préparation et formulation d'une barbotine porcelaine**

La porcelaine est un matériau blanc, non poreux et partiellement transparent en céramique, dont la production a commencé en Chine il ya plusieurs siècles. Aujourd'hui, la porcelaine est produite dans de nombreux pays et sa technologie est bien connue et décrite dans les manuels et documents divers [1-5]. Cependant, l'optimisation de la vaisselle en porcelaine et en grès cérame est toujours en cours et de nombreuses nouvelles œuvres [6-8] ou l'amélioration de ses propriétés [9-12], sont publiés chaque année.

Une partie conséquente des nouvelles études est liée à la substitution de la matière première traditionnelle dans la composition est constituée de (sable, feldspath et kaolin) avec d'autres composants, comme la zéolite, le corindon, la bentonite, etc. [13] et [14], le verre calcin [15-17] ou de déchets [18-20]. Ce dernier aspect revêt une importance particulière en raison de la disponibilité réduite de haute qualité des matières premières. En raison de la nécessité d'utiliser les matières premières avec des oxydes de fer ayant de très faibles teneurs, cette possibilité est particulièrement importante pour la production de la porcelaine, car l'existence de la bentonite dans la formulation des matières premières des céramiques influe sur le processus de formation du produit final.

Le présent travail étudie l'effet de la bentonite de Maghnia sur le processus de densification d'une porcelaine. Le travail est porté sur un certain nombre de variantes (mélanges) ayant chacun un taux bien déterminé en bentonite dont les principales teneurs varient de (5, 10, 15 et 20%).

**IV.5. Caractérisations rhéologiques de la barbotine de porcelaine traditionnelle**

Une porcelaine traditionnelle est un matériau qui se compose essentiellement de quartz, feldspath et kaolin. Le feldspath est le matériau le peu onéreux, la phase vitreuse dans le composant cuit est formée par décomposition de ce dernier et l'interaction avec des phases cristallines, l'observation de la phase vitreuse permet de constater que cette phase est composée de silicates alcalins et semblable à la composition d'un verre [16].

La composition en poids des matières premières des porcelaines traditionnelles (vaisselles) est généralement un mélange de 50 à 55% grain fin de kaolin, 25% de feldspath et 20% en silice (quartz) (ASFM C-329-75), [5], [21] d'où la température de cuisson est 1400°C [21]. Cependant, une approche importante du problème global est d'augmenter la densité et la viscosité, qui dépendent principalement du pourcentage massique de bentonite (5, 10, 15 et 20%) dans la formulation de la charge de matières premières.

La préparation du mélange a été portée sur des matières premières locales qui sont : le kaolin de référence (DD<sub>1</sub>) appartenant au gisement de Djebel Debbagh provenant du nord-ouest de la ville de Guelma, le feldspath de Bouira, le sable de Boussaâda et la bentonite de Maghnia, aux quelles on a ajouté le S.T.P.P jouant le rôle de défloculant ( $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), afin d'améliorer le processus de coulage. Le défloculant a été ajouté à différents pourcentages 0,1, 0,2, 0,3, 0,4 et 0.5% afin de déduire le pourcentage optimal. Les pourcentages massiques pour la préparation de différents mélanges sont présentés dans le tableau 14. Le pourcentage optimisé pour le défloculant est de l'ordre de 0.3%.

Tableau 14 : Compositions massiques pour la préparation des barbotines de coulage

Matières premières Mélanges	Teneurs (%)			
	P <sub>0</sub>	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>	P <sub>3</sub>
Kaolin	55	55	55	55
Feldspath	25	20	15	10
Quartz	20	20	20	20
Bentonite	0	5	10	15

Comme il a été évoqué une composition de porcelaine notée P<sub>0</sub> a été considérée comme échantillon qui représente le mélange de référence avec 0% en bentonite dont les paramètres physiques de celle-ci sont indiqués dans le tableau 15.

Tableau 15: Paramètres rhéologiques théoriques de la barbotine de porcelaine traditionnelle (0% bentonite) [23-26].

Barbotine	Paramètres rhéologiques
0% bentonite	Densité : 1.72-1.75g/cm <sup>3</sup>
	Viscosité : 200-350Cp
	pH : 9-10

#### **IV.6.Méthode de préparation et paramètres technologiques**

Les matières premières indiquées ci- dessus sont tamisées à 5µm puis séchées à 105°C pendant 4h. Il a été projeté de passer à travers les mailles de 45 µm le quartz et 53 µm le feldspath, principalement cette taille des particules est utilisée dans la majorité des industries brésiliennes. Pour cette raison une taille de 45 µm de particules a été choisi et recommandé par la littérature pour augmenter la résistance mécanique du matériau, le feldspath est broyé et tamisé à 53 µm dans le but d'augmenter la vitrification de la porcelaine [22-24].

Les matières premières sélectionnées ont été broyées par voie humide. Le mélange est effectué dans un broyeur à billes en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, l'agitation est effectuée pendant une durée de 40 minutes afin d'homogénéiser le mélange et obtenir la distribution de la taille typique [16]. Avant de contrôler les paramètres rhéologiques il faut mesurer le refus sur tamis de 63µm de chaque mélange (barbotine) ce dernier doit avoir les valeurs entre 5 et 7% selon les exigences de fabrication [25], [26]. La barbotine va progressivement se figer aux bout de quelques heures (par effet de thixotropie), avant que se phénomène ne se produise on mesure quelques grandeurs physiques des différents mélanges de barbotine. Les propriétés rhéologiques qui sont relevées de chaque mélange sont illustrées dans les tableaux : 16, 17, 18 19 et 20:

**Tableau 16: Propriétés rhéologiques pour le mélange à 0% bentonite**

Déflo S.T.P.P	Densité (g/ml)	Refus sur tamis (%) 0,063 um	Viscosité (cp)	pH	Thixotropie		
					t=15min	t=30min	t=45min
0,1%	1,76	6,28	394.6	8.38	412.7	419.9	425.3
0,2%	1,75	5,18	374.2	8.72	379.2	385.10	398.8
0,3%	1,73	5,10	342.7	8.88	350.8	354.2	358.1
0.4%	1.74	5.12	358.8	8.92	363.2	369.7	375.5
0.5%	1.75	5.14	366.1	8.96	369.6	374.1	378.4

**Tableau 17: Propriétés rhéologiques pour le mélange à 5% bentonite**

Déflo S.T.P.P	Densité (g/ml)	Refus sur tamis (%) 0,063um	Viscosité (cp)	pH	Thixotropie		
					t=15min	t=30min	t=45min
0.1%	1.77	5.70	400.2	8.52	417.1	422.3	428.7
0.2%	1.76	5.68	384.1	8.83	398.8	409.5	417.9
0.3%	1.74	5.66	346.6	9.07	394.4	398.8	412.3
0.4%	1.75	5.67	388.6	9.38	403.7	414.8	420.7
0.5%	1.76	5.68	395.2	9.66	410.8	421.1	430.9

**Tableau 18: Propriétés rhéologiques pour le mélange à 10% bentonite**

Déflo S.T.P.P	Densité (g/ml)	Refus sur tamis (%) 0,063um	Viscosité (cp)	pH	Thixotropie		
					t=15min	t=30min	t=45min
0.1%	1.78	5.71	411.7	8.58	422.9	428.1	435.7
0.2%	1.77	5.69	390.8	9.26	411.2	418.8	427.8
0.3%	1.75	5.67	349.1	9.73	396.3	409.9	419.5
0.4%	1.76	5.68	403.1	9.88	409.5	413.9	422.2
0.5%	1.77	5.70	410.7	9.98	418.7	423.3	430.1

**Tableau 19 Propriétés rhéologiques pour le mélange à 15% bentonite**

Déflo S.T.P.P	Densité (g/ml)	Refus sur tamis (%) 0,063um	Viscosité (cp)	pH	Thixotropie		
					t=15min	t=30min	t=45min
0.1%	1.80	5.74	422.8	9.53	428.9	434.2	440.7
0.2%	1.78	5.73	415.9	9.68	419.1	426.3	433.8
0.3%	1.77	5.72	409.8	9.92	414.3	422.8	429.8
0.4%	1.79	5.74	414.2	10.12	419.4	424.5	431.1
0.5%	1.81	5.75	418.8	10.15	425.8	430.7	437.2

**Tableau 20: Propriétés rhéologiques pour le mélange à 20% bentonite**

Déflo S.T.P.P	Densité (g/ml)	Refus sur tamis (%) 0,063 um	Viscosité (cp)	pH	Thixotropie		
					t=15min	t=30min	t=45min
0.1%	1.82	5.77	429.6	9.72	436.8	442.4	448.1
0.2%	1.81	5.81	420.1	9.88	426.3	432.4	435.8
0.3%	1.80	5.83	412.7	9.95	422.1	429.3	432.7
0.4%	1.83	5.85	421.1	10.18	428.1	436.6	441.8
0.5%	1.85	5.88	427.8	10.23	434.8	439.8	446.8

Le tripoliphosphate de sodium (S.T.P.P) a été ajouté à 0.3% en poids comme valeur optimale afin de faciliter l'écoulement des barbotines [25]. Pour des pourcentages élevés (plus de 0.3%) ce défloculant fluidifie les suspensions d'argiles, les résultats sont indiqués dans les figures 60, 61, 62 et 63:

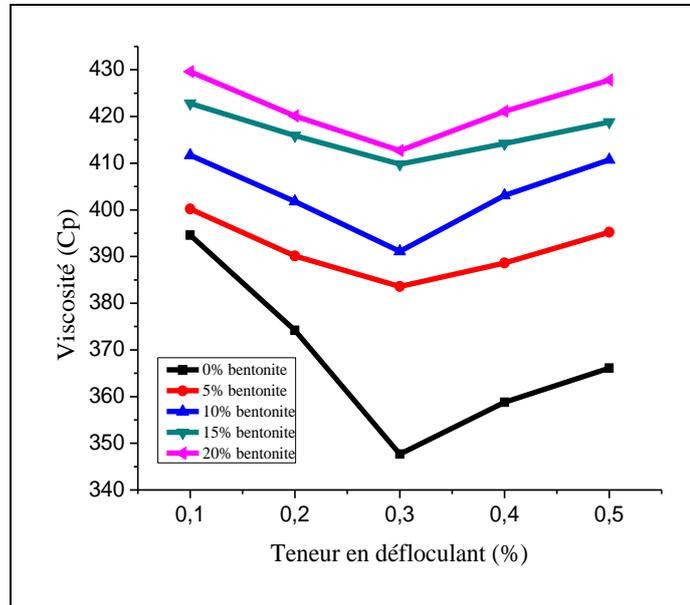


Figure 60: Variation de la viscosité des différents mélanges en fonction de la teneur en défloculant.

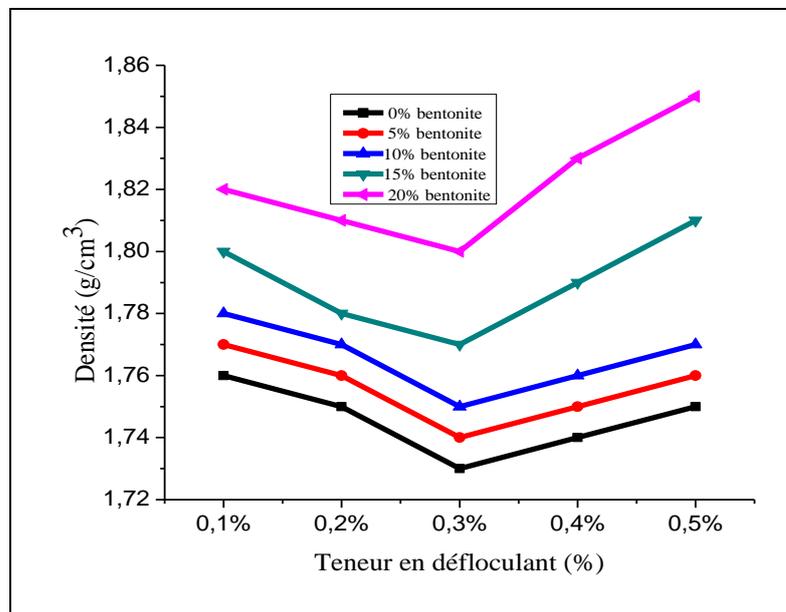


Figure 61: Variation de la densité des différents mélanges en fonction de la teneur en défloculant.

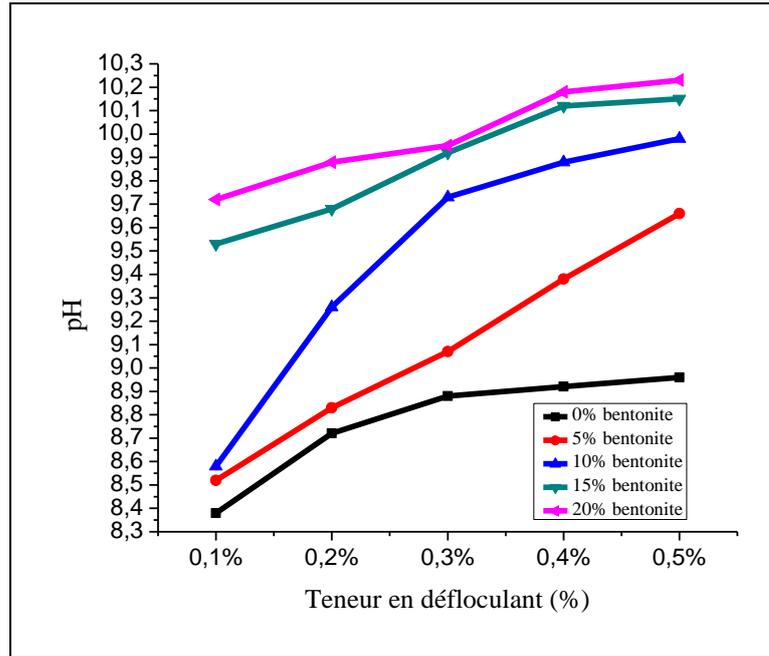


Figure 62: Variation du pH des différents mélanges en fonction de la teneur en défloculant.

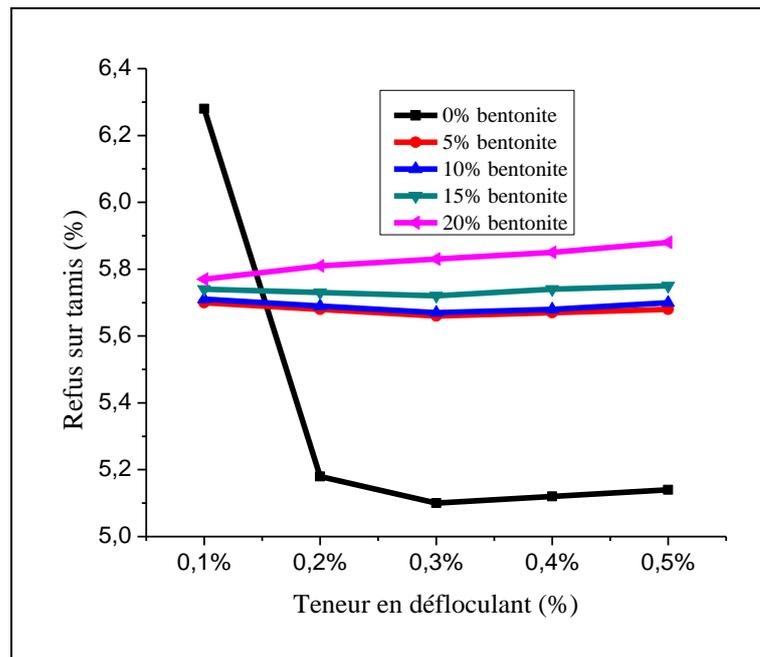


Figure 63: Variation de refus des différents mélanges en fonction de la teneur en défloculant.

Le pourcentage qui correspond aux essais de la thixotropie est 0.3% à cette valeur les viscosités obtenues aux différents temps de repos s'appelles les viscosités optimales. Le défloculant empêche la floculation des suspensions, en dépassant la valeur optimale de défloculant (> à 0.3%) les suspensions commence à floculer.

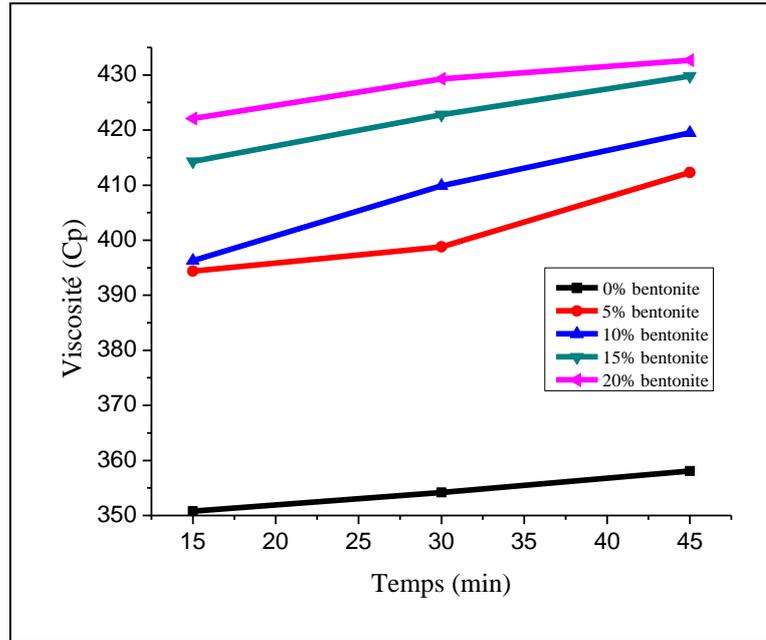


Figure 64: Variation de la thixotropie des différents mélanges pour une composition optimale de (0.3%) de défloculant.

L'étude des propriétés rhéologique des différents mélanges et avec les différentes concentrations en défloculant nous a permis de porter notre choix sur la concentration de 0.3% en défloculant. Les propriétés rhéologiques ont été étudiées dans le but de suivre de manière chronologique l'effet de la bentonite sur: la densité, la viscosité, la thixotropie et le pH. Les argiles bentonitiques ont une composition chimique suffisante et sont utilisées dans la formulation des pâtes céramiques [28].

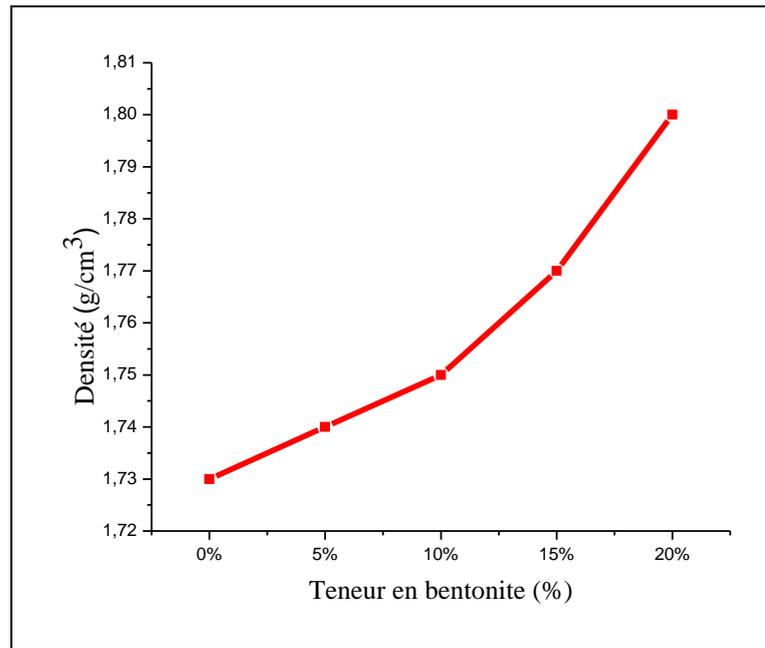


Figure 65: Variation de la densité des différents mélanges en fonction de l'ajout de bentonite

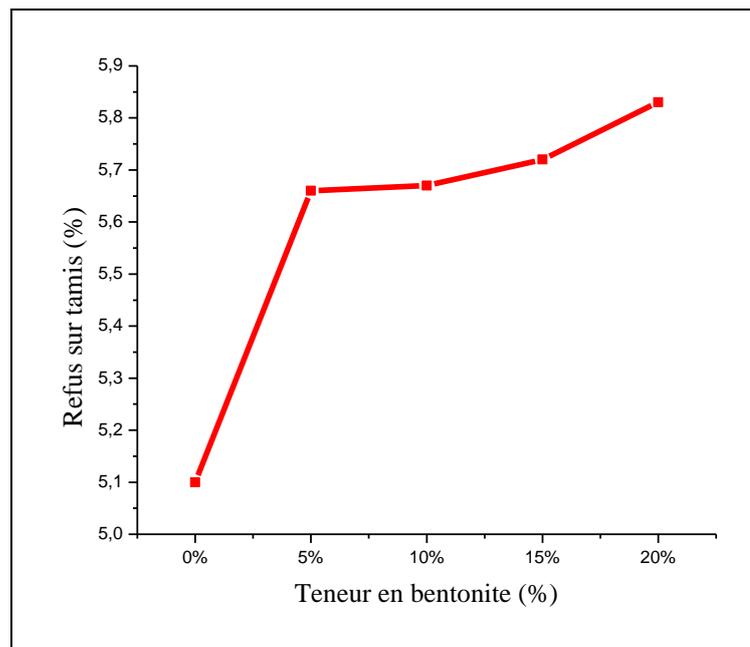


Figure 66 : Variation du refus sur tamis des différents mélanges en fonction de l'ajout en bentonite

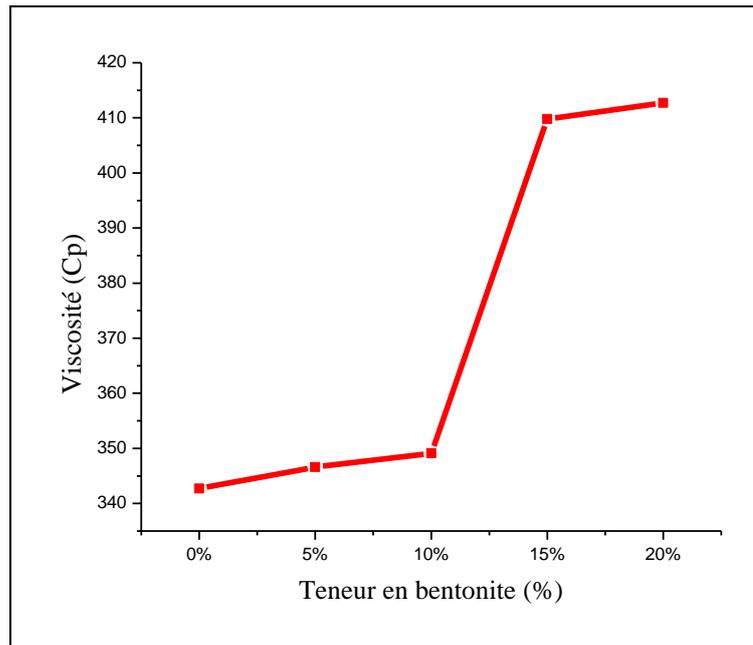


Figure 67: Variation de la viscosité des différents mélanges en fonction de l'ajout en bentonite

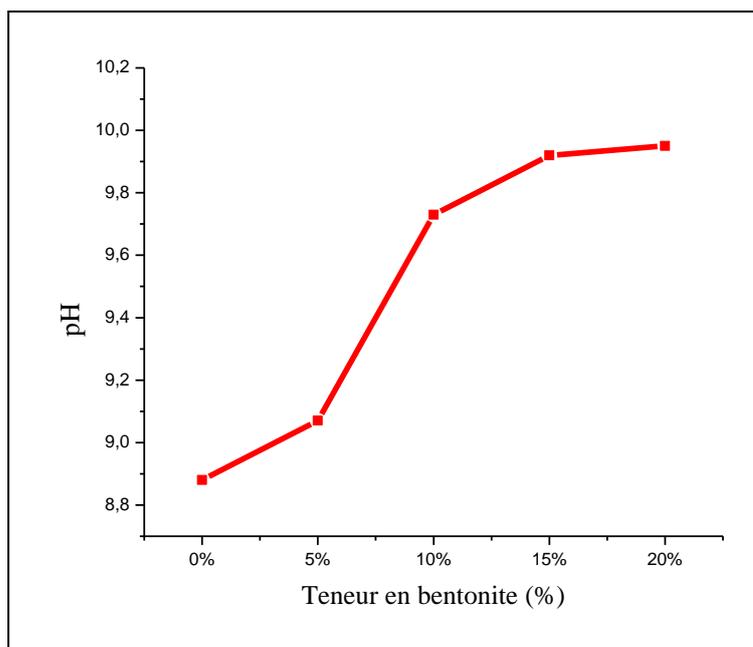


Figure 68: Variation du pH des différents mélanges en fonction de l'ajout en bentonite

Notre bentonite est un minéral utilisé sous forme de phyllosilicates constitué d'une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques ayant une capacité d'échange cationique (Na, K, Ca et Mg) et les cations échangeables fixés sont reliés entre eux sur la surface des couches. L'intensité de ces liaisons dépend de la valence des cations [29]. Plus les cations de compensation sont petits et faiblement chargés, plus l'argile gonflante est importante. Par

conséquent, dans notre étude le gonflement de la bentonite est faible en raison des cations échangeables qui sont  $\text{Ca}^{+2}$ .

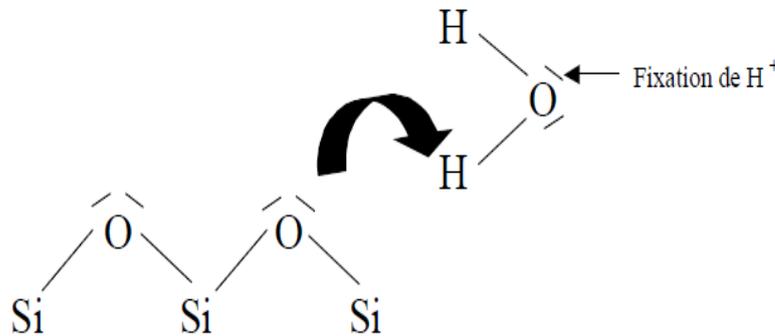
Dans une tentative d'augmenter la densité des corps en céramique, constituée de montmorillonite dans les formulations, la teneur de cette dernière doit être suffisante pour ne pas détecter des problèmes rhéologiques avec la suspension. La bentonite de Maghnia contient 70% en poids de montmorillonite qui est une quantité optimale [30]. Les mélanges précédents en présence de bentonite forment avec l'eau des suspensions colloïdales ayant un comportement plastique (présence de limite d'élasticité) et la thixotropie. Lorsque on coule les barbotines des mélanges à (0, 5, 10 et 15% en bentonite) dans des moules en plâtre, en fin de prise la nécessité de vider le moule en excès nous appréciez, lors du vidage, que la barbotine s'écoule avec suffisamment de fluidité sans être épaisse comme du yaourt. Ainsi un état de surface à l'intérieure de la pièce le plus lisse possible doit être obtenu. Cela nous demandera moins de temps pour effectuer la finition de la pièce dans ces conditions. Si la thixotropie est insuffisante, le temps de prise sera très long et la couche obtenue sera dure et cassante. Pour cette raison, il est très important de vérifier le comportement rhéologique des mélanges argileux et le point de dépendance du temps afin de trouver les typologies qui ne provoquent pas des effets indésirables sur le processus céramique [25].

Dans le traitement rhéologique, comme dans la plupart des autres procédés techniques impliquant des suspensions concentrées, il est très important de contrôler la densité, la viscosité et le pH afin d'obtenir des suspensions avec des propriétés rhéologiques appropriés. L'addition de matières plastiques dans les matériaux augmente les paramètres rhéologiques précédents en fonction de la typologie de la bentonite utilisée.

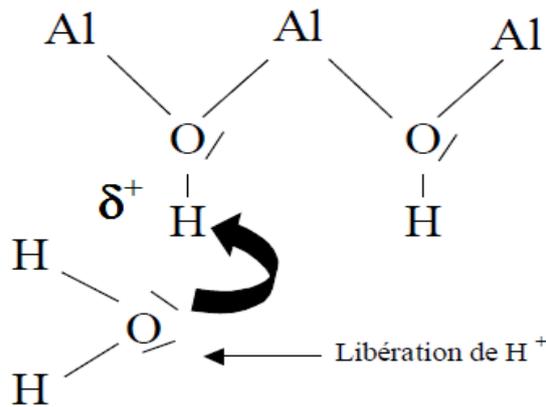
Une solution aqueuse est constituée principalement de molécules polaires de  $\text{H}_2\text{O}$  dont la taille est de quelques angströms. Ces particules exercent les unes vis-à-vis des autres forces d'attraction de type van der Waals qui maintiennent le mélange à l'état liquide. L'eau confère au liquide le rôle de solvant portique pour lequel le concept acide-base est lié à l'échange du proton entre l'eau et des donneurs (acides) ou des accepteurs (bases) de protons [31]. Les suspensions obtenues à partir d'argiles kaolinitiques ont un pH acide alors que celles issues de montmorillonite ont au contraire un pH basique pour la bentonite. Ceci peut s'expliquer par la

nature des surfaces argileuses qui sont en contact direct avec les molécules d'eau. En effet, les plaquettes de kaolinite présentent une surface basale siliceuse, une surface basale alumineuse et des surfaces latérales. Les plaquettes de montmorillonite quant à elles comportent deux surfaces basales siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1) et des surfaces latérales.

La surface basale siliceuse, par l'intermédiaire des doublets d'électrons disponibles sur les atomes d'oxygène, se lie à la molécule d'eau par l'intermédiaire de l'atome d'hydrogène. Le transfert d'électrons de la surface basale siliceuse vers la molécule d'eau favorise la fixation de  $H^+$ . La surface se comporte donc comme une base de Brönsted.



En revanche, la molécule d'eau peut se lier au proton disponible sur la surface basale alumineuse par l'intermédiaire du doublet électronique de son atome d'oxygène. Ceci favorise la libération de protons  $H^+$  dans le milieu.



La libération d'ions hydroxyle par les surfaces siliceuses et des protons par les surfaces alumineuses fait que les effets des deux surfaces basales tendent à se neutraliser. C'est donc la nature des surfaces latérales qui va orienter le pH du surnageant issu du mélange bentonite-eau

osmosée. La montmorillonite, dont les plaquettes sont constituées de deux surfaces basales siliceuses, présentent toutes les deux des sites accepteurs de protons. La surface latérale totale étant faible par rapport à la surface basale totale, ce sont les sites accepteurs de protons qui prédominent [31]. Cet argile a donc tendance à libérer plus d'ions hydroxyle dans la solution. Cela expliquerait le caractère basique issu des mélanges de ces argiles avec l'eau osmosée. Le kaolin DD<sub>1</sub> donne le pH acide attendu selon l'hypothèse précédemment évoquée. Ce serait donc l'apport en grand nombre de silice qui expliquerait le pH basique de la solution.

La présence de la kaolinite et de la montmorillonite calcique (argile peu gonflante) dans les barbotines, provoque une augmentation rapide de la viscosité. Tous les mélanges présentent la dépendance du temps des suspensions à cause de la variation de la viscosité en fonction du temps (thixotropie). Il est important de noter que seulement deux échantillons pour des teneurs à (5 et 10%) en bentonite les valeurs de viscosité, densité et pH sont dans les normes par rapport aux valeurs théoriques (barbotine 0%).

Les mélanges obtenus avec (15 et 20% en bentonite) sont devenus riches en composants plastique et ceci aggrave le comportement rhéologique, l'augmentation de la viscosité, la densité et la thixotropie. Néanmoins, les mélanges avec (0, 5 et 10%) sont dans les limites de maniabilité : (200-350 Cpo) pour la viscosité correspondants à des densités et des pH qui sont respectivement de (1.70-1.75 g/cm<sup>3</sup>) et (9-10) et pourraient être appropriées pour la préparation de mélanges commerciaux. En outre, l'existence de la bentonite dans la formulation du matériau porcelaine augmente la densité et la viscosité. Pour éviter ceci il est recommandé d'utiliser une bentonite de type calcique dont les teneurs ne dépassent pas 10% [25], [30]. Les argiles de bentonite ont une composition chimique suffisante et sont utilisées dans la formulation des pâtes céramiques [28]. Les argiles de bentonite sont principalement utilisées comme additif rhéologique [32]. Tenant compte des résultats cités précédemment les formulations utilisées dans le reste de notre étude sont composées de: 0, 5, 10 et 15% de bentonite.

#### **IV.7. Analyse granulométrique**

La stabilité des matériaux, leur réactivité chimique, leur opacité, leur fluidité et leur résistance sont affectées par la taille et les caractéristiques des particules qui les composent. Dans la fabrication de céramique, la bonne dispersion est essentielle pour empêcher la formation

d'agrégats qui créeraient des vides, et donc affaibliraient le produit final. Les matières premières tels que : le kaolin DD<sub>1</sub>, le feldspath, le quartz et la bentonite ont été séchés à 105°C, écrasés, broyés et tamisés à l'aide d'une colonne de tamisage de tamis à vibration en utilisant différents tamis. Les matières ont été tamisées à sec sur une série de tamis de type Afnor dont les mailles sont de dimensions: 125, 100 et 63µm. En général, la taille du quartz et du feldspath atteignent une valeur de 45 et 53µm respectivement, pour augmenter la résistance et la vitrification de matériaux en porcelaine, [16], [33-35], concernant les argiles (kaolin et bentonite) les tailles de grains doivent être <2µm. Toutes les analyses ont été réalisées avec le matériau argileux réduit en poudre de granulométrie inférieure ou égale à 100µm.

La composition granulométrique de différentes matières brutes telles que : kaolin DD<sub>1</sub>, feldspath, quartz et la bentonite sont effectuées par granulomètre laser par voie sèche. Les figures : 69, 70, 71, 72, 73 et 74 présentent les courbes granulométriques du: kaolin DD<sub>1</sub>, kaolin DD<sub>2</sub>, kaolin DD<sub>3</sub>, feldspath, quartz et la bentonite.

- Pour le kaolin DD<sub>1</sub>, l'analyse montre une distribution bimodale présentant deux points maximum, qui sont centrés à environ 4.5 et 27µm. Les résultats de la granulométrie montrent que le diamètre médian D(50) est 6.97µm. D(50) désigne le diamètre de particules au-dessous desquels se trouve respectivement 50% en masse de la population.
- Par contre, le feldspath possède une population dominante dont les particules possèdent un diamètre à 40µm, le diamètre médian D(50) est 25.05µm. Le quartz, a également une population dominante dont les particules possèdent un diamètre de 50µm, le diamètre médian D(50) est 32.57µm. Deux populations concernent la bentonite de Maghnia: une dominante dont les particules possèdent un diamètre à 6µm, une autre plus discrète dont les particules présentent un diamètre de 250µm. Les résultats de la granulométrie montrent que le diamètre médian D(50) est 5.093µm.

Les kaolins DD<sub>2</sub> et DD<sub>3</sub> possèdent des populations dominantes dont les particules possèdent des diamètres identiques à 340µm. Le diamètre médian D(50) est 78.568 et 106.969µm pour DD<sub>2</sub> et DD<sub>3</sub> respectivement.

<b>Concentration:</b> 0,0013 %Vol	<b>Span :</b> 5,177	<b>Uniformity:</b> 1,55	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 2,27 m <sup>2</sup> /g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 2,644 um	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 13,747 um	

d(0.1): 1,008 um                      d(0.5): 6,972 um                      d(0.9): 37,102 um

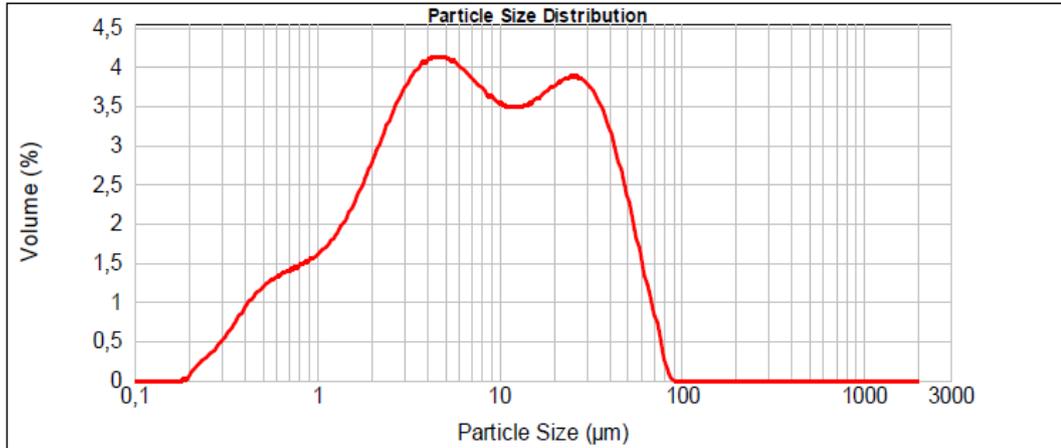


Figure 69: Distribution granulométrique du kaolin DD<sub>1</sub>

<b>Concentration:</b> 0,0011 %Vol	<b>Span :</b> 4,732	<b>Uniformity:</b> 1,57	<b>Result units:</b> Volume
<b>Specific Surface Area:</b> 0,67 m <sup>2</sup> /g	<b>Surface Weighted Mean D[3,2]:</b> 8,960 um	<b>Vol. Weighted Mean D[4,3]:</b> 144,328 um	

d(0.1): 2,770 um                      d(0.5): 78,568 um                      d(0.9): 374,559 um

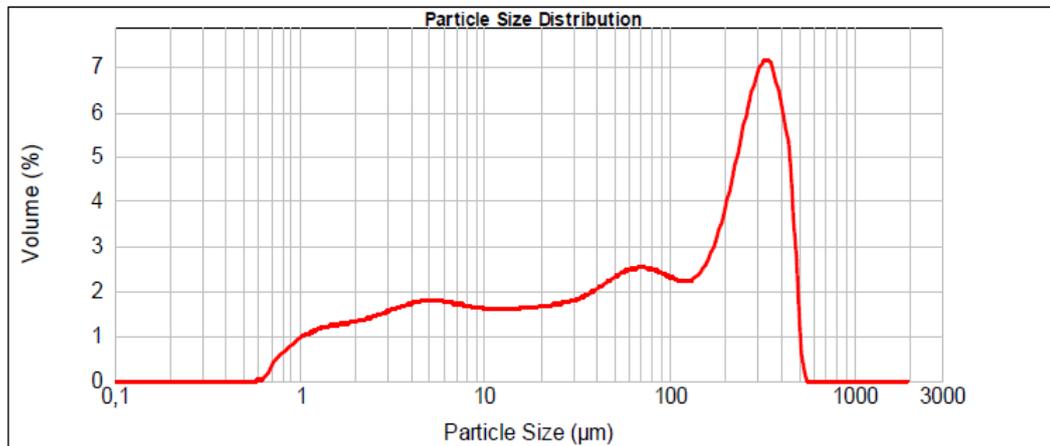


Figure 70: Distribution granulométrique du kaolin DD<sub>2</sub>

Concentration: 0,0015 %Vol	Span : 3,567	Uniformity: 1,23	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0,576 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 10,409 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 158,145 um	
d(0.1): 3,534 um	d(0.5): 106,969 um	d(0.9): 385,071 um	

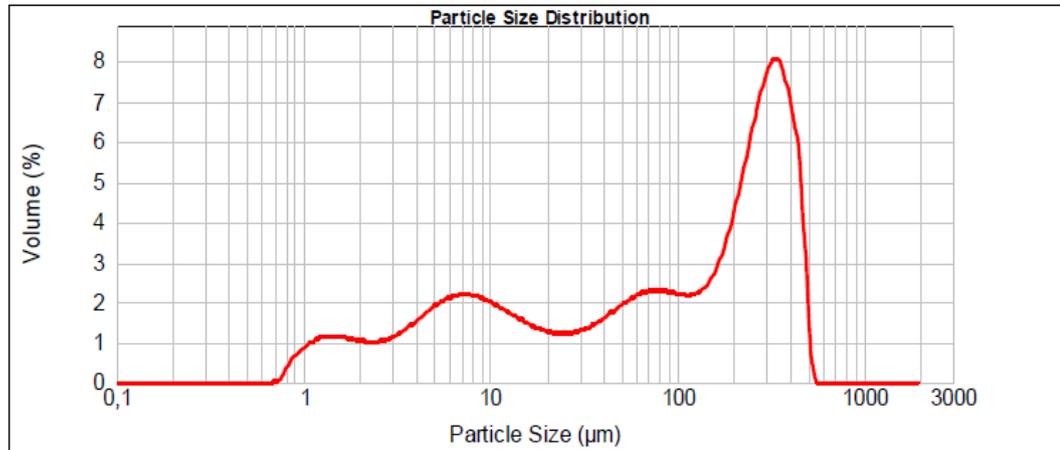


Figure 71: Distribution granulométrique du kaolin DD<sub>3</sub>

Concentration: 0,0021 %Vol	Span : 2,623	Uniformity: 0,813	Result units: Volume
Specific Surface Area: 0,693 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 8,658 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 41,513 um	
d(0.1): 5,740 um	d(0.5): 32,579 um	d(0.9): 91,206 um	

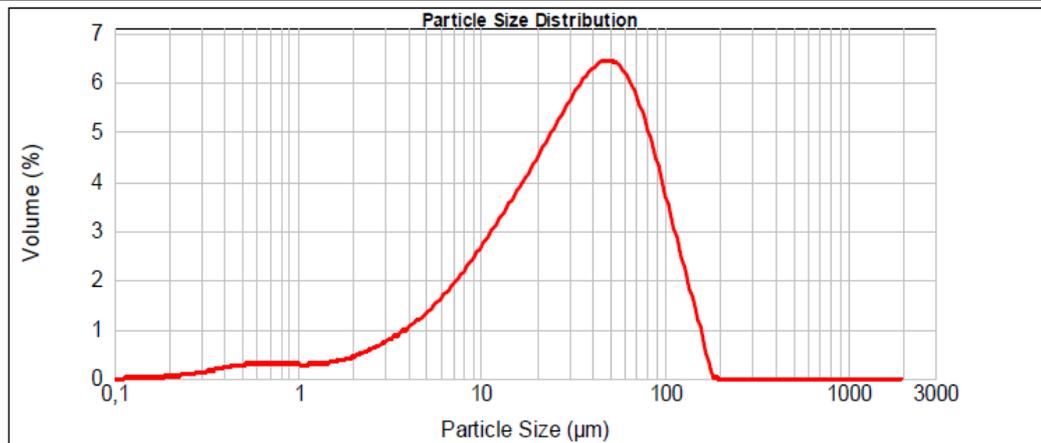


Figure 72: Courbes de distribution des grains du feldspath

Concentration: 0,0013 %Vol	Span : 2,404	Uniformity: 0,751	Result units: Volume
Specific Surface Area: 1,3 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 4,616 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 29,008 um	
d(0.1): 2,070 um	d(0.5): 25,050 um	d(0.9): 62,300 um	

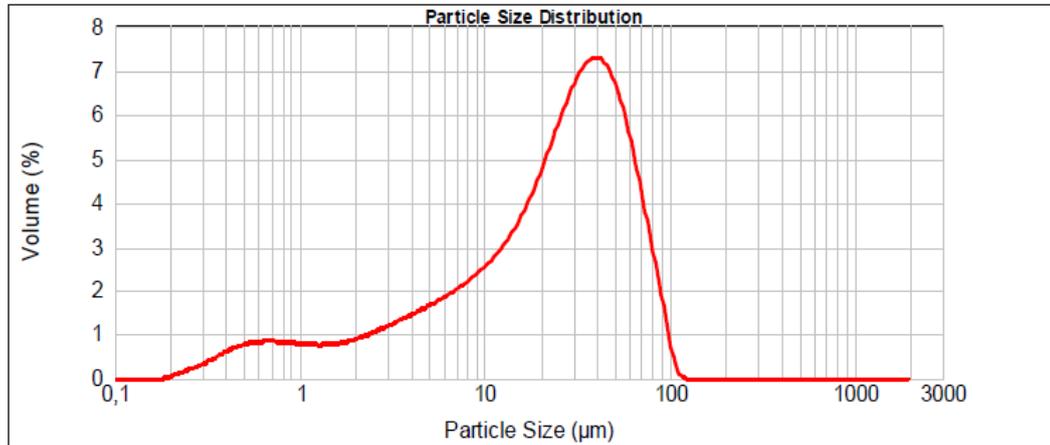


Figure 73: Courbes de distribution du quartz

Concentration: 0,0018 %Vol	Span : 2,989	Uniformity: 2,16	Result units: Volume
Specific Surface Area: 2,37 m <sup>2</sup> /g	Surface Weighted Mean D[3,2]: 2,530 um	Vol. Weighted Mean D[4,3]: 13,589 um	
d(0.1): 1,105 um	d(0.5): 5,093 um	d(0.9): 16,329 u	

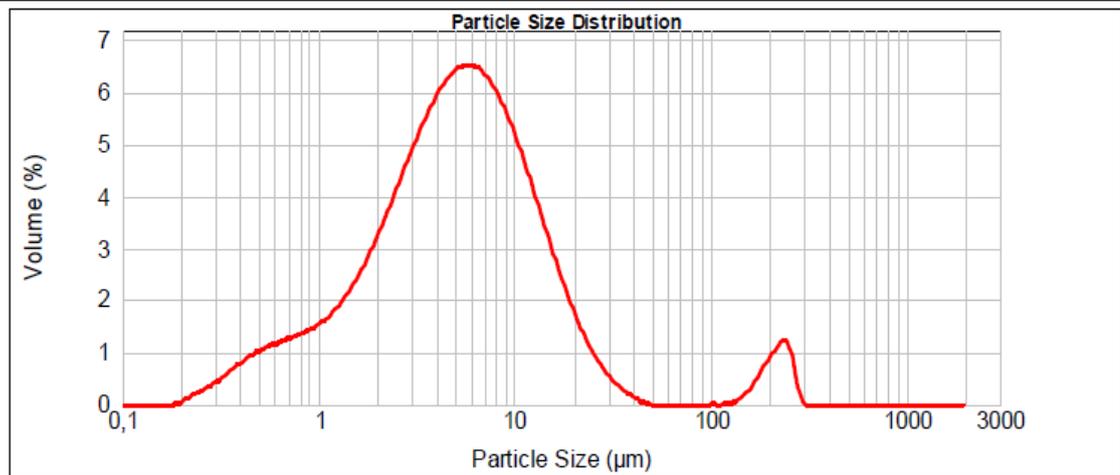


Figure 74: Courbes de distribution des grains de la bentonite

L'analyse montre une distribution présentant seulement un point maximum pour la bentonite, le feldspath et le quartz et deux points maximum pour le kaolin. La réduction de la taille des particules du kaolin peut s'effectuer de différentes façons. Les kaolins DD<sub>2</sub> et DD<sub>3</sub> présentent des tailles de grains plus grandes par rapport aux autres matières. Dans la pratique des céramiques, différents types d'équipement sont utilisés pour réduire la taille des particules en fonction du type de matériau, de la distribution de taille des particules initiales et de la distribution finale désirée [36]. Dans le domaine des céramiques, on distingue une réduction de taille par le procédé de broyage. Le broyage s'applique aux particules dont la taille varie du mm à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  et il permet d'en réduire la taille jusqu'à des valeurs comprises entre 1 et  $50\mu\text{m}$  (broyeur à boulets, billes ou galets). Enfin, le broyage fin permet d'obtenir des particules de taille submicroniques, typiquement entre 0.1 et  $1\mu\text{m}$  de diamètre.

La taille des particules de la majorité du volume en général est jugée intéressante. Cette taille et cette distribution permet à la poudre finale issue du mélange des matières premières d'avoir une plus grande énergie de surface libre et, par conséquent, influe sur la température de frittage et la densification du produit final [37].

#### IV.8. Analyse thermogravimétrique ATG et différentielle ATD

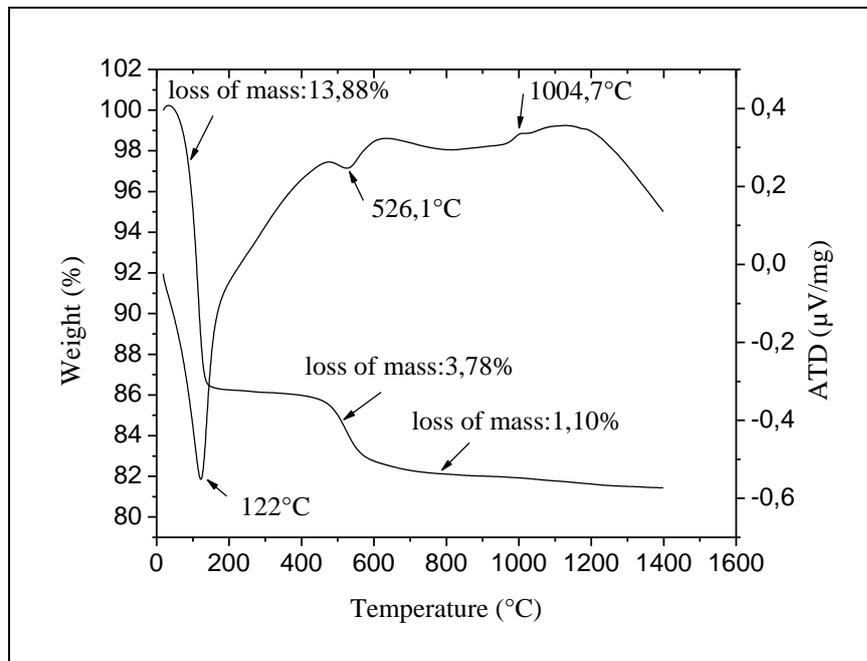


Figure 75: Analyse ATG/ATD du mélange 0% en bentonite

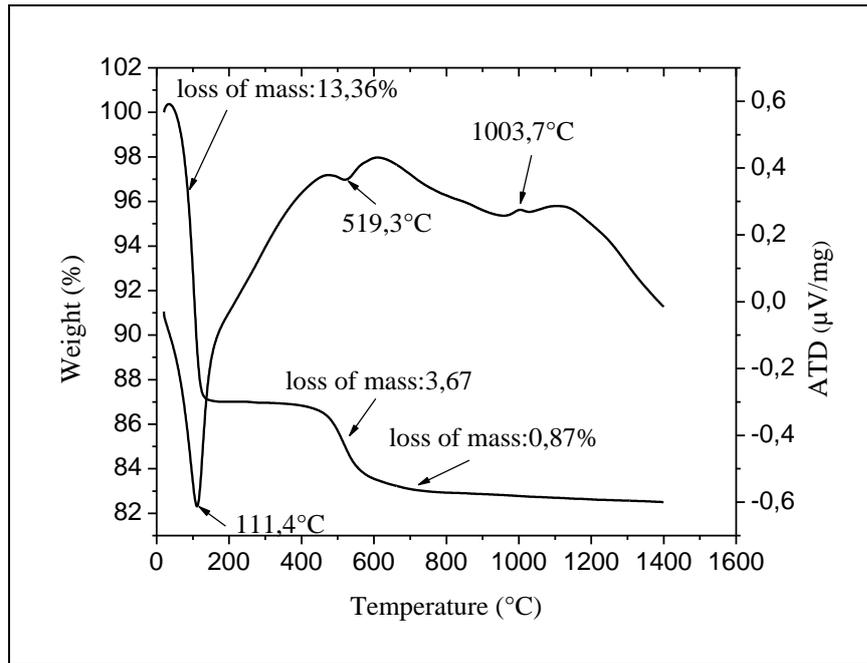


Figure 76: Analyse ATG/ATD du mélange 5% en bentonite

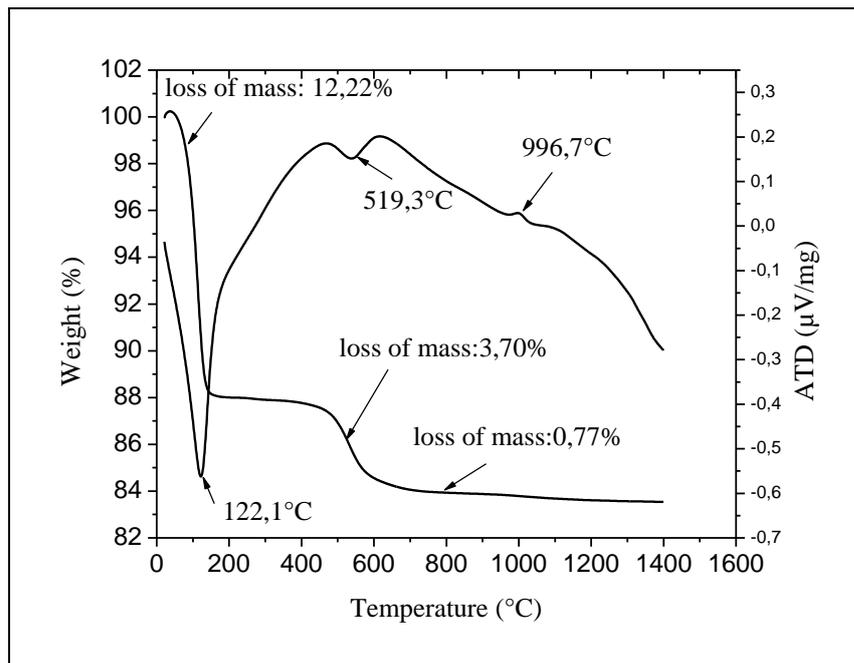
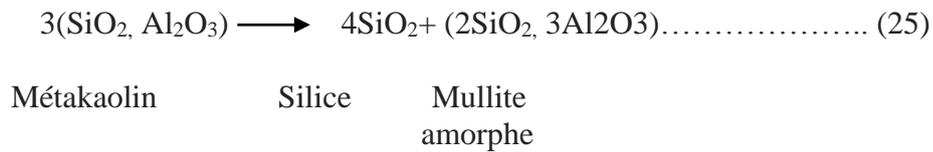


Figure 77: Analyse ATG/ATD du mélange 10% en bentonite



Des pics exothermiques apparus à 1004.70, 1003.70, 996.70 et 1008.61°C pour (0, 5, 10 et 15% en bentonite), respectivement, en raison de la formation de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase spinelle de la métakaolinite [40]. Les pertes de masses associées à ces pics sont environ (1.10, 0.87, 0.77 et 0.81%) pour (0, 5, 10 et 15%) en bentonite, respectivement.



L'analyse ATD indique qu'une phase liquide considérable a été formée, qui est contribué à la fusion de l'argile bentonite [29], le procédé de frittage doit se produire par d'autres mécanismes. On considère que ces modifications correspondent à un mécanisme de frittage en phase liquide. Ce mécanisme concerne la dissolution des matières solides dans la phase liquide et la croissance des phases cristallines [41], [20]. Les pores fermés sont générés par le gaz piégé et les micros pores sont générés par le processus de cristallisation [34]. L'analyse expérimentale ATG a montré que les pertes de masses totales des mélanges (0, 5, 10 et 15%) de bentonite sont: (18,76, 17.90, 16.69 et 18.17%) et la plus faible valeur correspond au mélange de 10% en bentonite.

L'ajout d'additifs tels que les argiles, ZnO, l'oxyde de lithium, etc, dans les matériaux céramiques conduit vers l'augmentation de la température de cuisson (augmentation de la force thermique) [42-44]. Après traitement à haute température de l'argile bentonite, ces espèces polycationiques sont transformées après déshydratation et de déshydroxylation en piliers rigides, reliant en permanence les feuilles de phyllosilicates. Ce processus « de pilier » conduit à la formation de deux dimensions micro et/ou des matériaux mésoporeux, connus sous le nom argiles pontées qui est caractérisé par une bonne stabilité thermique. Les résultats des analyses thermiques (ATD) ont montré que le choix des pourcentages des matières premières et les processus de développement dans les traitements thermiques doit être imposé à un poids de 10% en bentonite.

IV.9. Analyse dilatométrique (ADD)

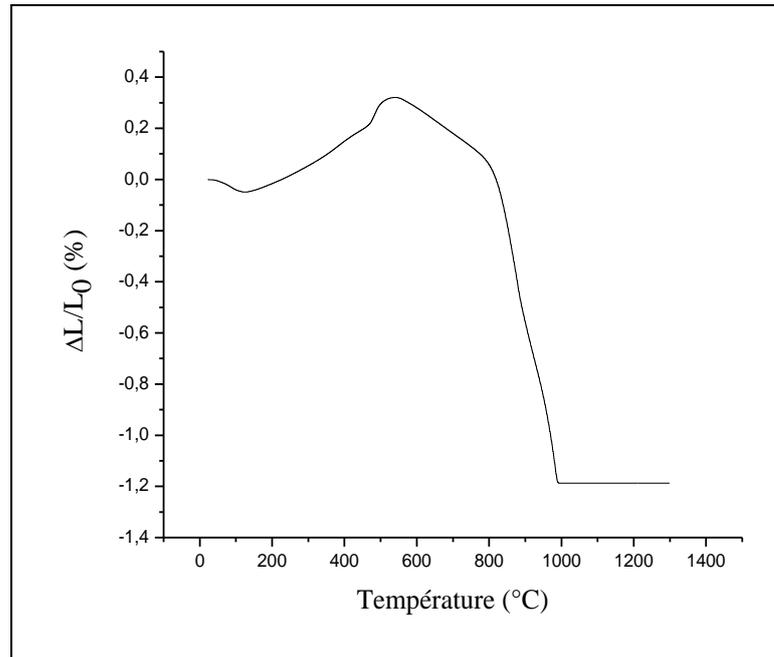


Figure 79: Analyse ADD du mélange à 0% en bentonite

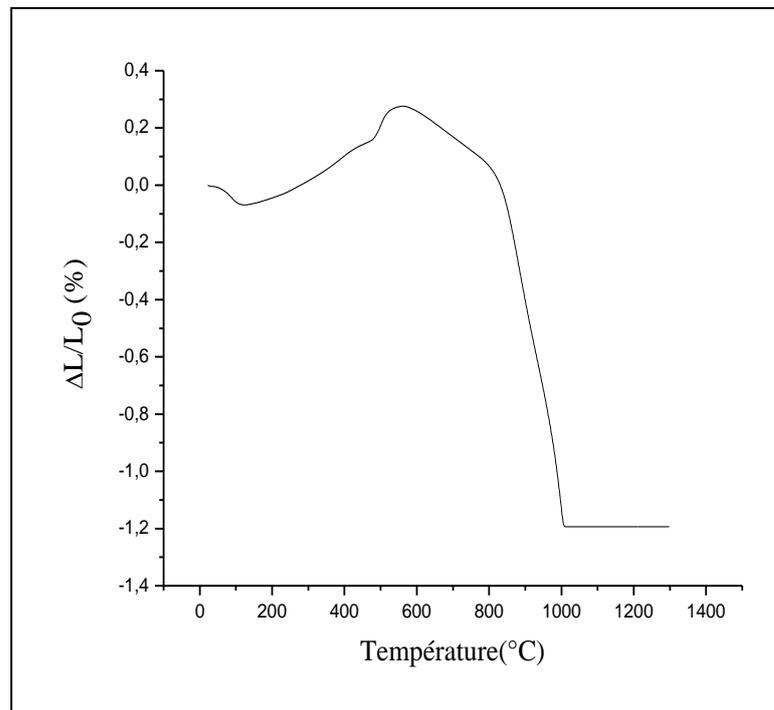


Figure 80: Analyse ADD du mélange à 5% en bentonite

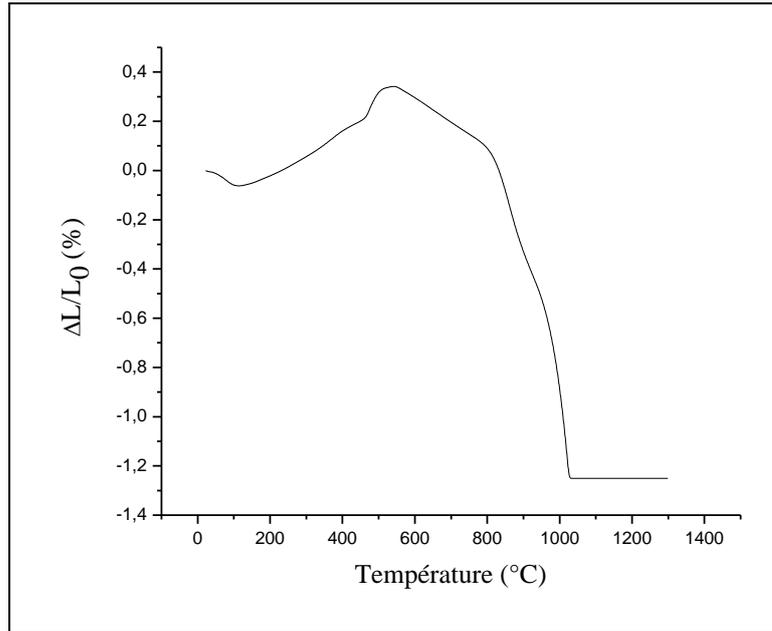


Figure 81: Analyse ADD du mélange à 10% en bentonite

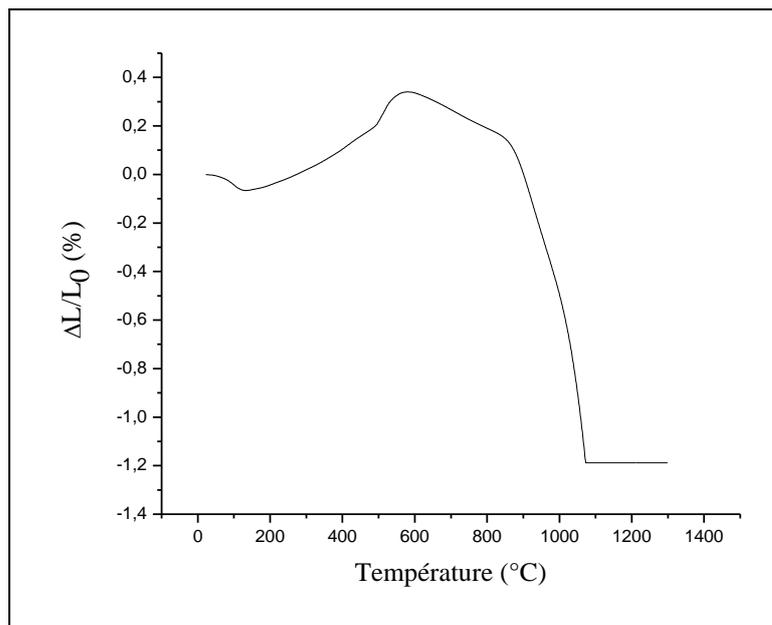


Figure 82: Analyse ADD du mélange à 15% en bentonite

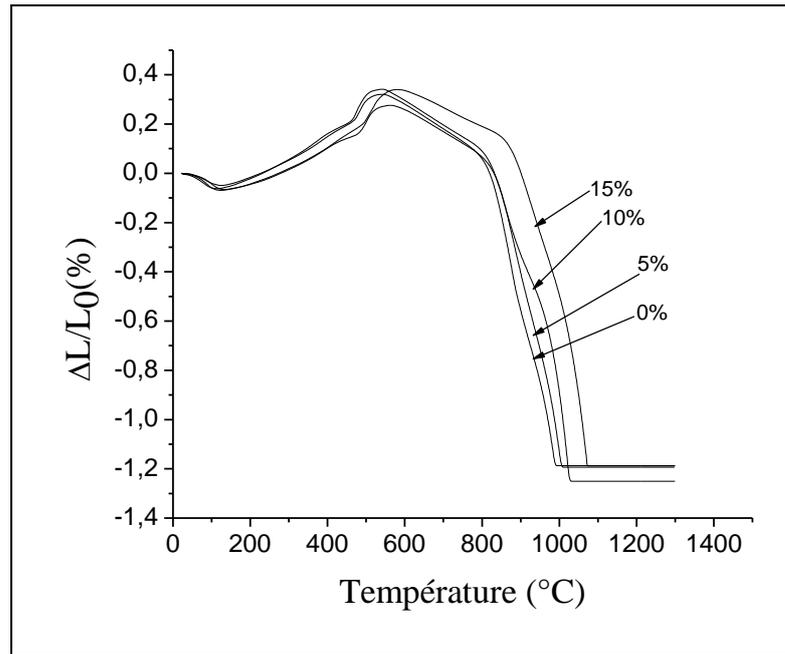


Figure 83: Comportement du retrait des mélanges en fonction de l'ajout en bentonite

Les matériaux des mélanges P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub>, P<sub>3</sub> et P<sub>4</sub> présentent une expansion dont les valeurs correspondants sont, respectivement (0,33, 0,32, 0,27 et 0,31%), jusqu'à 600°C figures: 79, 80, 81 et 82. Cette expansion a été suivie par un changement de volume entre 500 et 600°C qui est dû à la transformation de la forme α quartz en β quartz, et entre 600 et 952°C et qui est du au changement de la forme β quartz en β tridymite transformation. [45].

Après un léger retrait commençant à environ 593.75, 555.75, 546.42 et 533.76°C dû à la formation de la métakaolinite, un retrait fort à partir de 848.28, 816.97, 812.97, et 808.07°C a été observé et il est attribué au frittage et la formation de phases vitreuses. Le taux de retrait maximum entre (990.22 et 1400°C) est obtenu à 998.59°C pour la composition 15% de bentonite. Lorsque la température atteint 1034.20°C, le taux de retrait est plus faible et est d'environ -1.24% qui correspond à la composition 10% de bentonite entre une température élevée et la température ambiante. En particulier cette dernière étape 990 à 1400°C est un avantage dans l'utilisation de l'argile bentonitique, pour un procédé industriel. La variation dimensionnelle doit être minimale, même en cas de petites variations de la température de traitement au cours de la cuisson [29], [46]. Le plus petit retrait est lié au pourcentage optimal de 10% en bentonite.

#### IV.10. Séchage des échantillons

Le tableau 21 nous indique les valeurs de retrait moyen au séchage d'une série d'échantillons préparé pour chaque mélange.

Tableau 21: Séchage des éprouvettes de porcelaine à (0, 5, 10 et 15%) de bentonite

Composition de bentonite	N°	Longueur des échantillons crus $L_0$ (cm)	Longueur des échantillons séchés $L_1$ (cm)	Retrait $R_s$ (%)	Retrait moyen $R_s$ (%)
0%	1	5	4.96	0.8	0.8
	2	5	4.96	0.8	
	3	5	4.96	0.8	
5%	1	5	4.98	0.4	0.4
	2	5	4.98	0.4	
	3	5	4.98	0.4	
10%	1	5	4.99	0.2	0.2
	2	5	4.99	0.2	
	3	5	4.99	0.2	
15%	1	5.1	5.05	0.98	0.98
	2	5.1	5.05	0.98	
	3	5.1	5.05	0.98	

Les éprouvettes sont séchées jusqu'à l'obtention d'une masse constante. On constate que le retrait moyen au séchage diminue au fur et à mesure avec l'augmentation des pourcentages de bentonite (0, 5 et 10%). L'introduction de l'argile bentonite augmente le retrait pour un pourcentage de 15% à cause d'absorption de grandes quantités d'eau entre les feuillets de celle-ci. On remarque que les faibles valeurs de retraits correspondent à 10% de bentonite.

On constate que le retrait au séchage diminue (début du retrait) avec l'augmentation des pourcentages de l'argile bentonite jusqu'à un poids optimal de 10%, après ce pourcentage il va diminué à cause du gonflement des suspensions (dilatation).

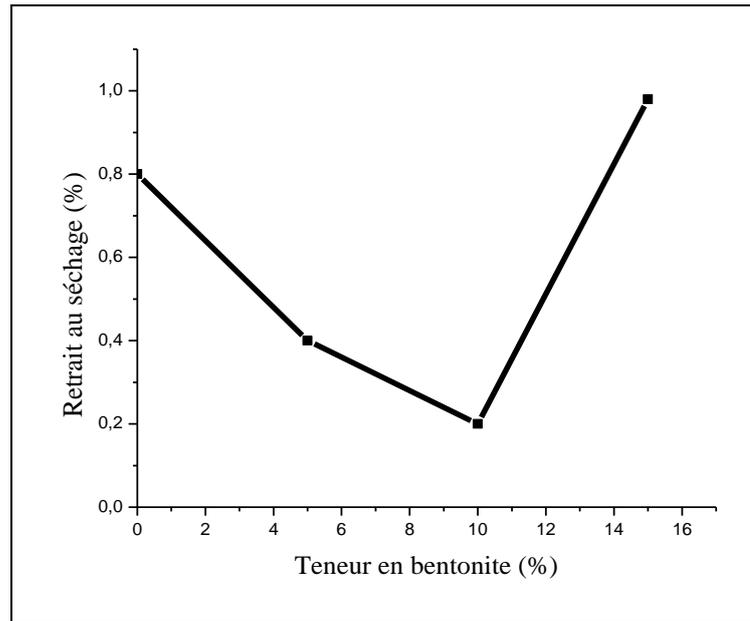


Figure 84: Variation de retrait au séchage de l'ajout en bentonite

#### **IV.11.Cuisson des éprouvettes**

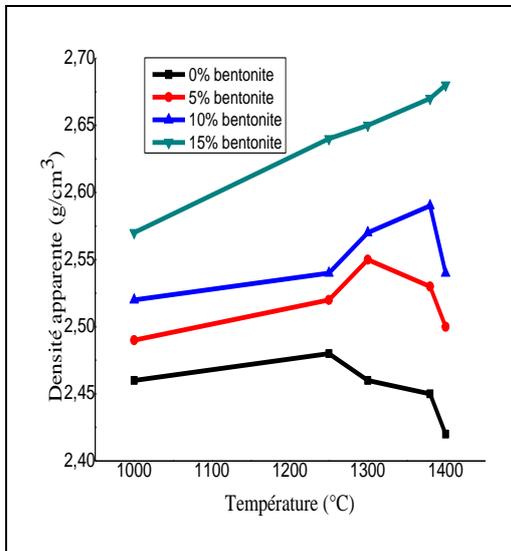
##### **IV.11.1.Caractérisations des échantillons après cuisson**

Le tableau 22 résume les résultats des caractérisations physico-mécaniques étudiées et qui sont la densité, le retrait, la porosité, la résistance à la flexion et l'absorption d'eau des mélanges de porcelaine mesurée après cuisson à des températures : 1250, 1300, 1380 et 1400°C. La quantité utilisée de l'argile bentonite dans les formulations des compositions de porcelaine traditionnelle affecte considérablement le comportement de frittage et les propriétés des porcelaines cuites. Les valeurs de la densité et les porosités totale, fermé et ouverte sont calculées selon les formules cités dans le chapitre II.

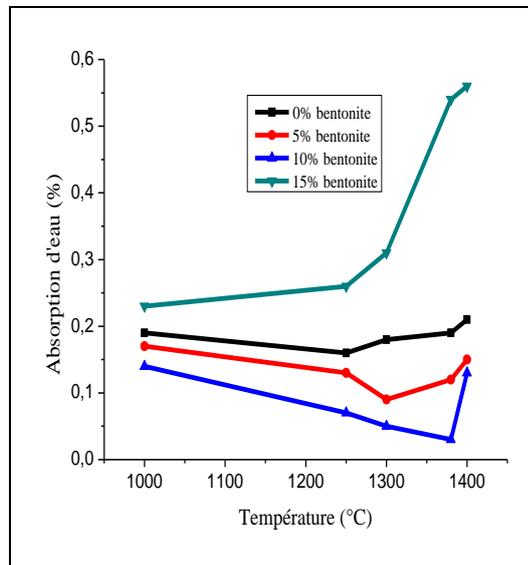
Tableau 22: Caractérisations physico-mécaniques des différents mélanges de porcelaine

Porcelaine de table											
(% en masse de bentonite)	Retrait au séchage (%)	Température de cuisson (°C)	Densité apparente (g/cm <sup>3</sup> )	Absorption d'eau (%)	Porosités (%)			Masse Spécifique (g/cm <sup>3</sup> )	Retrait à la cuisson (%)	Retrait total (%)	Résistance à la flexion (Kg <sub>f</sub> /cm <sup>2</sup> )
					P <sub>t</sub>	P <sub>o</sub>	P <sub>f</sub>				
0%	0.8	1250	2,48	0,16	5,42	3,62	1,80	2,62	5,52	6,32	907,1
		1300	2,46	0,18	5,45	3,72	1,73	2,60	5,78	6,58	854
		1380	2,45	0,19	5,48	3,94	1,54	2,59	5,96	6,76	789,1
		1400	2,42	0,21	5,51	3,96	1,55	2,56	6,15	6,95	522,3
5%	0.4	1250	2,52	0,13	4,12	3,82	0,30	2,62	5,97	6,37	1049,2
		1300	2,55	0,09	3,72	1,98	1,74	2,64	5,84	6,24	1208,8
		1380	2,53	0,12	3,92	2,35	1,57	2,63	6,45	6,85	896,2
		1400	2,50	0,15	4,38	2,68	1,70	2,61	6,82	7,22	531,1
10%	0.2	1250	2,54	0,07	3,37	2,22	1,15	2,62	6,02	6,22	1170,7
		1300	2,57	0,05	3,40	2,10	1,30	2,66	5,98	6,18	1327,9
		1380	2,59	0,03	3,35	1,05	2,30	2,67	5,70	5,90	1350,7
		1400	2,54	0,13	3,41	1,98	1,43	2,68	7,18	7,38	969,6
15%	0.98	1250	2,64	0,26	6,14	5,92	0,22	2,81	5,70	6,68	570,8
		1300	2,65	0,31	6,17	6,07	0,10	2,82	6,26	7,24	495
		1380	2,67	0,54	6,20	6,15	0,05	2,84	6,73	7,71	439
		1400	2,68	0,56	6,23	6,22	0,01	2,85	6,76	7,74	364,3

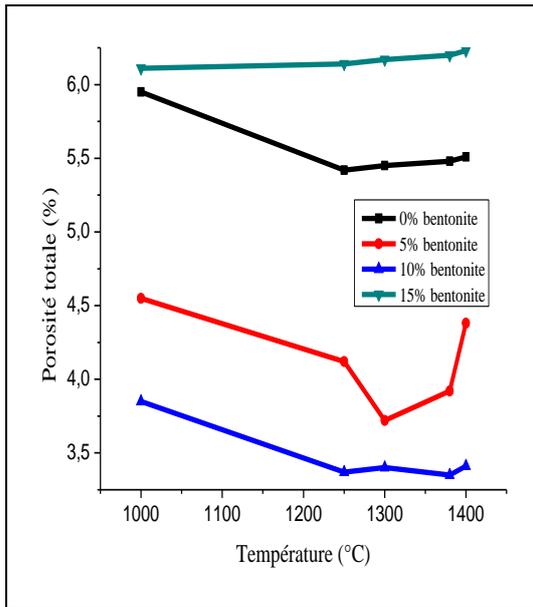
Les paramètres physico-mécaniques indiqués en-dessus sont comparables avec le matériau de référence (0% bentonite) [7], [8], [16], [40], [22]. La densité, le retrait, l'absorption d'eau, la porosité totale et la résistance à la flexion des éprouvettes ont été tracés en fonction des températures de frittage suivantes 1250, 1300, 1380 et 1400°C dans la figure 85:



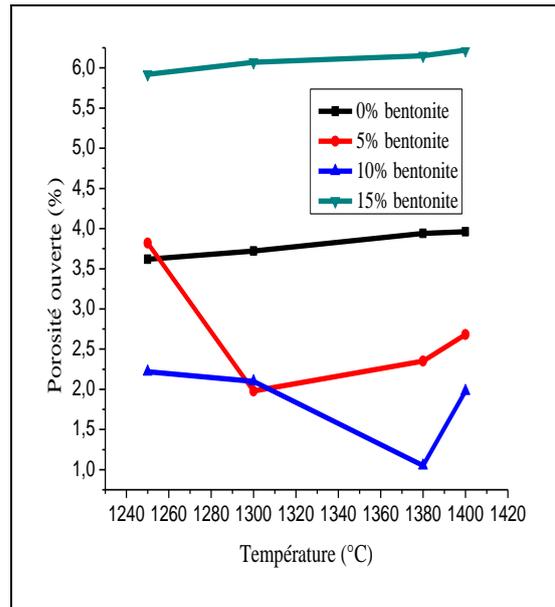
(a)



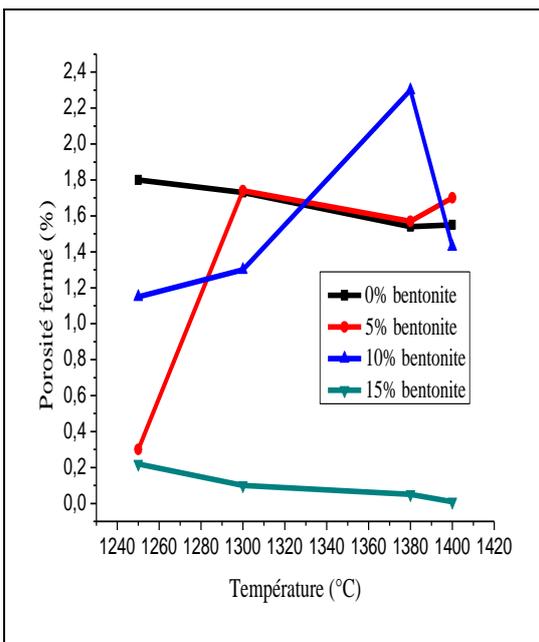
(b)



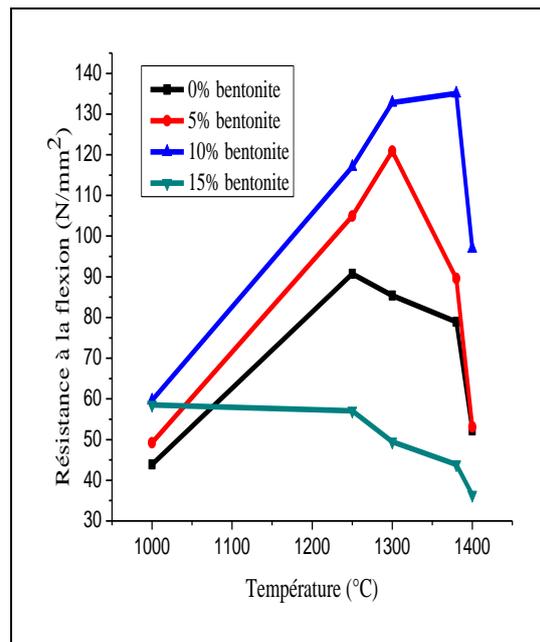
(c)



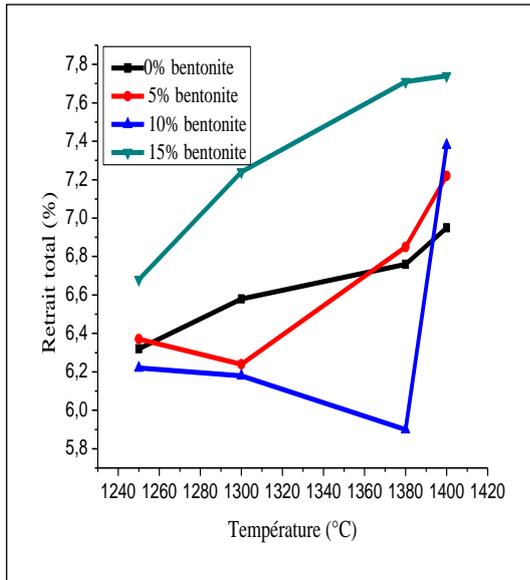
(d)



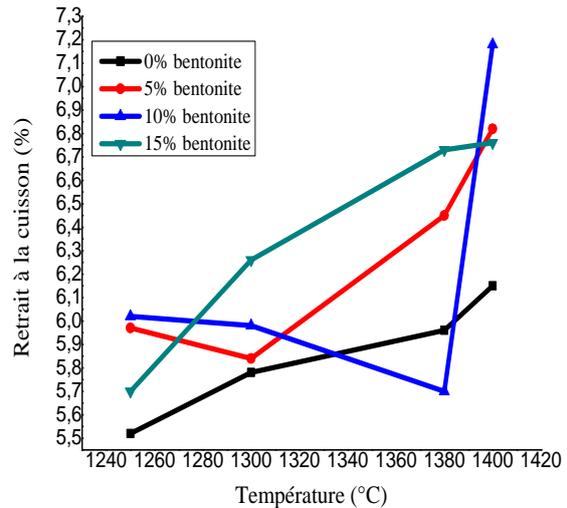
(e)



(f)



(j)



(h)

Figure 85 : Influence de la température de cuisson et du taux d'ajout en bentonite sur les propriétés physico-mécaniques des différents mélanges : (a) Densité apparente, (b) Absorption d'eau, (c) Porosité totale, (d) Porosité ouverte (e) Porosité fermé, (f) Résistance à la flexion et (j) Retrait total, (h) Retrait à la cuisson

Les valeurs de la densité maximale, l'absorption d'eau, la porosité totale, la résistance à la flexion et le retrait total (au séchage+ à la cuisson) pour les matériaux porcelaines (0, 5, 10 et 15% en bentonite) sont: (2.48, 2.55, 2.59 et 2.68g/cm<sup>3</sup>), (0.16, 0.09, 0.03 et 0.56%), (5.42, 3.72, 3.35 et 6.23%), (907.1, 1208.8, 1350.7 et 364.3 Kgf/cm<sup>2</sup>) et (6.32, 6.24, 5.90 et 7.74%). De nombreuses études ont décrit l'influence de la somme Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + TiO<sub>2</sub> à partir de la composition chimique qui est riche dans la bentonite et favorise le processus du frittage de la matrice céramique et la formation de mullite à une composition de 10 % en bentonite [47].

L'augmentation de la quantité de bentonite augmente la formation de plus en plus de la phase liquide. Les résultats montrent que les compositions présentent une augmentation de la densité apparente avec la diminution de l'absorption d'eau et de la porosité, beaucoup plus dans les pourcentages (5 et 10%) contrairement au pourcentage de 15% bentonite, après quoi ces paramètres commencent à diminuer. Par ailleurs, ce comportement est analogue à ceux de tous les types de porcelaine. L'augmentation de la densité est due à une consolidation accrue avec la température. La réaction thermique entre le kaolin décomposé et le feldspath commence en

dessus de 1150°C [40]. La température de cuisson appropriée pour tous les mélanges précédents est de 1250, 1300, 1380 et 1400°C pour les pourcentages (0, 5, 10 et 15% en bentonite) respectivement.

La diminution significative de la densité apparente des échantillons (0, 5, 10 et 15% en bentonite) à différentes températures, peut être fort probablement attribuable à la croissance des grains ou l'effet de frittage en phase liquide [41]. L'expansion de l'air enfermé dans les pores et la déshydratation des OH de la structure cristalline de kaolonite a commencé à 500°C, mais l'air a été piégé dans les pores fermés [42], [43]. Selon d'autres auteurs [44-48], dans la dernière étape de frittage, la densification procède par l'élimination de pores fermés par la croissance de grain, mais surtout en présence d'une faible quantité de phase liquide.

La résistance à la flexion plus élevée (qui correspond à la densité plus élevée) a connu une hausse à 1350.7 Kgf/cm<sup>2</sup> pour une composition 10% en bentonite. La densification baisse à températures de cuisson plus élevée (1400°C). Ce qui pourrait expliquer la diminution de la résistance à la flexion concernant tous les mélanges. En porcelaines dures, les résistances à la flexion augmentent jusqu'à 1380°C avant de diminuer. L'augmentation de celle-ci avec l'augmentation de la température jusqu'à 1380°C doit être le résultat de l'augmentation de la quantité de mullite avec la phase liquide, responsable du procédé de densification et la dissolution du quartz. L'excès de la quantité de phase liquide à haute température affecte négativement la résistance mécanique. En général en céramique des compositions contenant des argiles (bentonite) et des feldspaths, augmentent les températures qui provoquent la formation de mullite, ce qui améliore les propriétés mécaniques [10].

L'utilisation des argiles de bentonite dans l'industrie céramique pour la formulation des porcelaines est limitée à des teneurs de 10% en bentonite. La principale raison de la restriction de son utilisation est que la bentonite induit la floculation des dispersions d'argile par voie humide. Ainsi, un meilleur contrôle des caractéristiques dimensionnelles des éprouvettes pendant la cuisson a été réalisé. Les paramètres technologiques (la densité apparente, l'absorption d'eau, la porosité totale et le retrait) ont satisfait aux exigences industrielles pour la production de la porcelaine traditionnelle. La bentonite est largement utilisée dans diverses branches industrielles (les industries du papier, de l'alimentation, des produits pharmaceutiques, la pétrochimiques et

dans les matériaux céramique etc.) [49], [50]. En outre, la bentonite a été appliquée dans la préservation de l'environnement lors de l'enlèvement des ions de métaux lourds dans les eaux usées [51], [52].

#### IV.12. Etude spectroscopique par infrarouge

Pour fournir une caractérisation routine d'un minéral argileux, il est utile d'examiner un échantillon mesuré avec une pastille de KBr. Sur la figure 86 sont illustrées les bandes d'absorptions dans le domaine 500-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les analyses par spectrométrie infrarouge permettent d'identifier les différentes liaisons chimiques appartenant à la porcelaine. Après observation des spectres de (0, 5, 10 et 15% en bentonite), le tableau 23 regroupe les principales liaisons chimiques existantes dans ces matériaux après cuisson à 1250, 1300, 1380 et 1400°C:

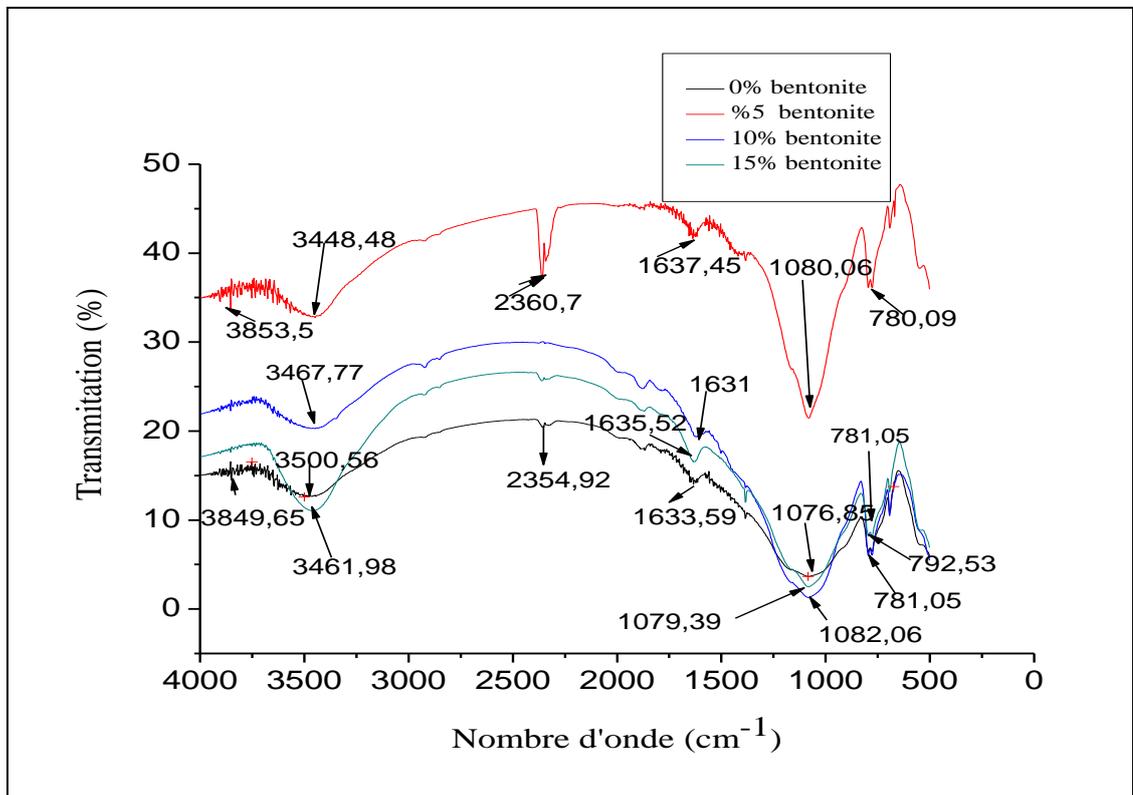


Figure 86: Spectres IR des mélanges de porcelaine en fonction de l'ajout en bentonite

D'après les résultats des spectres Infrarouge des mélanges (5, 10 et 15% en bentonite) on observe la présence de plusieurs pics d'absorption qui caractérisent la bonne dispersion de l'argile bentonite dans le matériau de porcelaine, les valeurs suivantes, 1076.85, 1080.06,

781.05, 780.05, 792.53 $\text{cm}^{-1}$  caractérisant successivement les liaisons :Al-OH, Si-O, qui constituent les feuillets des argiles de kaolin et la bentonite.

Ces courbes présentent plusieurs bandes d'absorption. Chacune d'entre elles correspond à des vibrations d'un groupe fonctionnel. Par exemple, la grande bande observée dans les voisinages de 3500.56, 3448.48, 3467.77, 3461.98 $\text{cm}^{-1}$  caractérise l'allongement OH de l'eau dans les compositions 5, 10 et 15% de bentonite [53].

Concernant les bandes 2354 et 2360 $\text{cm}^{-1}$  des pourcentages de bentonite à (0 et 5%) respectivement, correspond aux triples liaisons des nitriles [54]. Les bandes 1633.59, 1637.45, 1631 et 1635.52 $\text{cm}^{-1}$  des pourcentages à (0, 5, 10 et 15%) en bentonite respectivement, attribués aux vibrations de valence du groupement OH de l'eau de constitution [55], [56]. Des pics correspondent à des larges bandes de 1076.85, 1080.06, 1082.06, 1079.39 $\text{cm}^{-1}$  des pourcentages en bentonite à (0, 5, 10 et 15%) respectivement, sont caractéristiques à des liaisons Si-O et Al-OH caractérisant les aluminosilicates et indiquent la formation de la mullite [57]. Ces liaisons sont formées d'une part par des vibrations tétraédriques et octaédriques de l'oxygène et d'autre part par les vibrations de la liaison Si-O qui sont perpendiculaires aux couches des silicates.

Les bandes d'intensité forte et pratiquement situées à 781.05 (0, 10%), 780.09 (5%), 792.53 $\text{cm}^{-1}$  (15 et 20%) et observées pour les échantillons, indiquent la présence de quartz et de kaolinite [58-60].

Tableau 23 : Groupements fonctionnels observés pour les différents fractions en bentonite du matériau porcelaine avec les types de vibrations (sans attaques chimique).

	0% bentonite	5% bentonite	10% bentonite	15% bentonite	commentaires
	3849.65.	3853.5	/	/	Bandes supplémentaires.
	3500.56 Allongement OH de l'eau.	3448.48 Allongement OH de l'eau.	3467.77 Allongement OH de l'eau.	3461.98 Allongement OH de l'eau.	-Bande large (0,5 et 10% en bentonite). -Longue bande (15%).
	2354.92 triple liaison des nitriles	2360.7 triple liaison des nitriles	/	/	-Existence des impuretés (0, 5% bentonite)
Nombre d'onde $\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ ) et types de vibrations.	1633.59 Déformation d'O-H absorbée entre feuillets et allongement O-H de constitution ( $\text{H}_2\text{O}$ ).	1637.45 Déformation d'O-H absorbée entre feuillets et allongement O-H de constitution ( $\text{H}_2\text{O}$ ).	1631 Déformation d'O-H absorbée entre feuillets et allongement O-H de constitution ( $\text{H}_2\text{O}$ ).	1635.52 Déformation d'O-H absorbée entre feuillets et allongement O-H de constitution ( $\text{H}_2\text{O}$ ).	-Bande fine (0, 5, 15% en bentonite).
	1076.85 Liaison Al – OH et Liaison Si – O.	1080.06 Liaison Al – OH et Liaison Si – O.	1082.06 Liaison Al – OH et Liaison Si – O.	1079.39 Liaison Al – OH et Liaison Si – O.	-Une très large bande (0% bentonite). - Une très large et longue bande (5, 10 et 15% en bentonite).
	781.05 Liaison Si – O – $\text{Al}^{\text{IV}}$	780.05 Liaison Si – O – $\text{Al}^{\text{IV}}$	781.05 Liaison Si – O – $\text{Al}^{\text{IV}}$	792.53 Liaison Si – O – $\text{Al}^{\text{IV}}$	-une longue bande fine (0, 5,10 et 15% en bentonite).

D'après les interprétations citées en-dessus, les résultats sont les suivants :

- Présence des bandes supplémentaires pour les matériaux à (0% et 5%) en bentonite entre 3813 et 3853.5  $\text{cm}^{-1}$ .
- Présence des impuretés pour les matériaux à (0% et 5%) en bentonite à 2354.92 $\text{cm}^{-1}$  et 2360.7  $\text{cm}^{-1}$ .
- Une forte intensité des pics de liaisons Al – OH et Si – O qui caractérise le mélange 10% en bentonite par rapport aux autres mélanges correspond aux bandes qui désignent la phase mullite d'où l'élaboration des matériaux à forte résistance thermique.

La présence de l'argile bentonite dans les matériaux céramiques augmente la quantité de la phase vitreuse (mullite) qui désigne les matériaux réfractaires. Vu le phénomène d'échange cationique caractérisé par la bentonite calcique et qui conduit à la diminution des polluants qui se trouve dans le milieu, la quantité des impuretés est négligeable dans le matériau de 10% en bentonite.

#### IV.13. Etudes morphologiques

##### IV.13.1. Résultats d'analyse par microscopie à balayage électronique (MEB)

Les figures 87, 88, 89 et 90 montrent la microstructure obtenue avec les différents mélanges de bentonite (0, 5, 10 et 15%) et traités à 1250, 1300, 1380 et 1400°C.

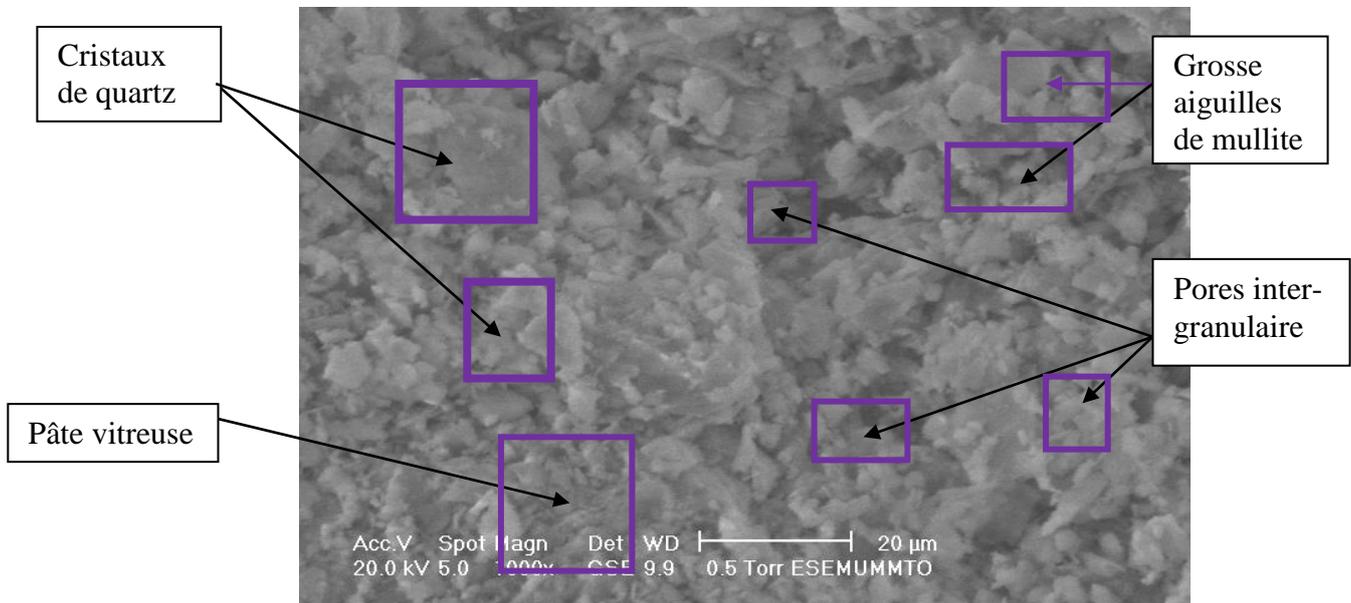


Figure 87: Microstructure du mélange 0% en bentonite cuit à 1250°C.

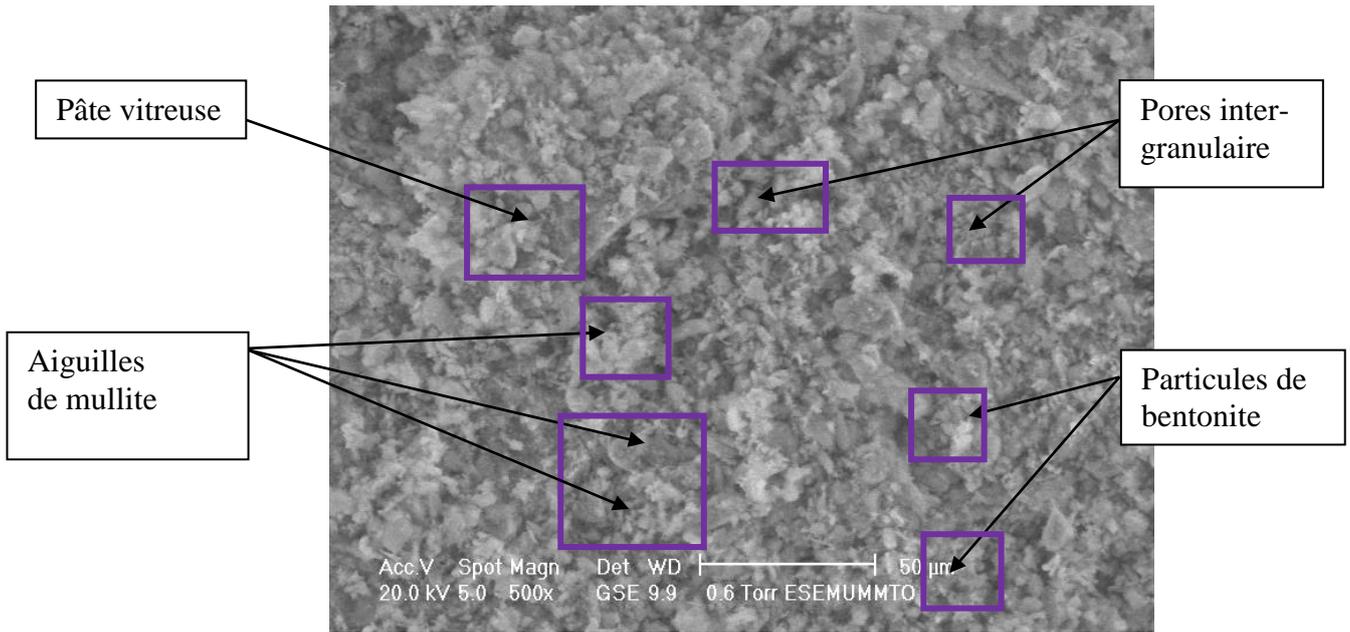


Figure 88: Microstructure du mélange 5% en bentonite cuit à 1300°C.

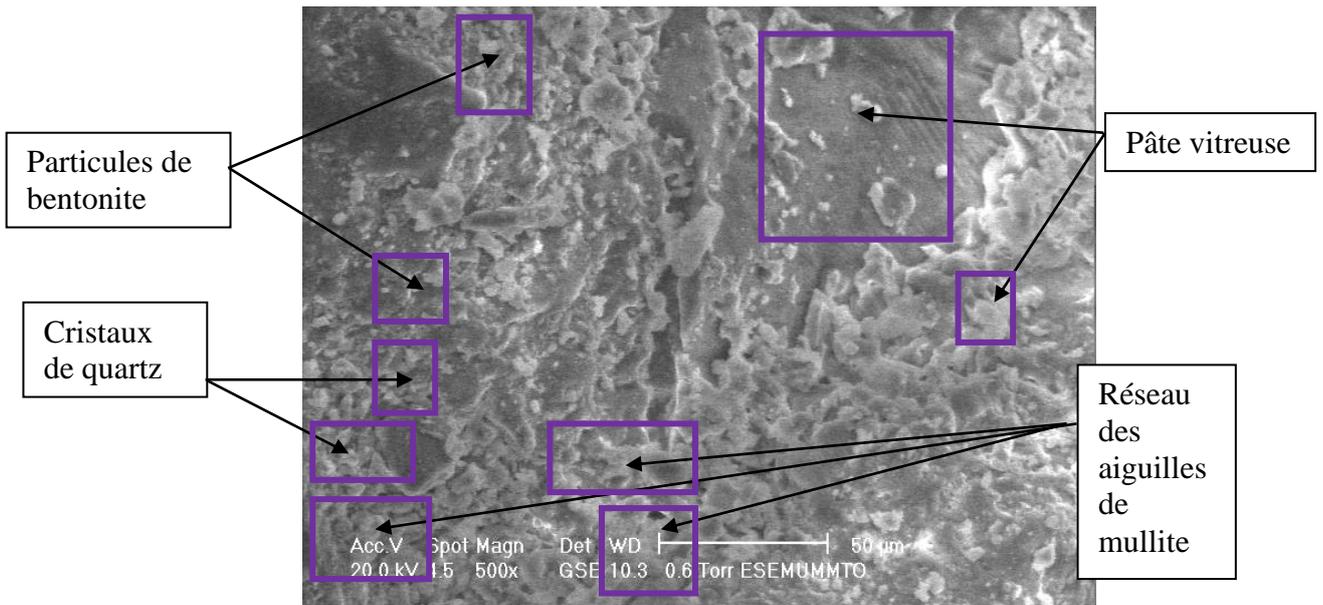


Figure 89: Microstructure du mélange 10% en bentonite cuit à 1380°C.

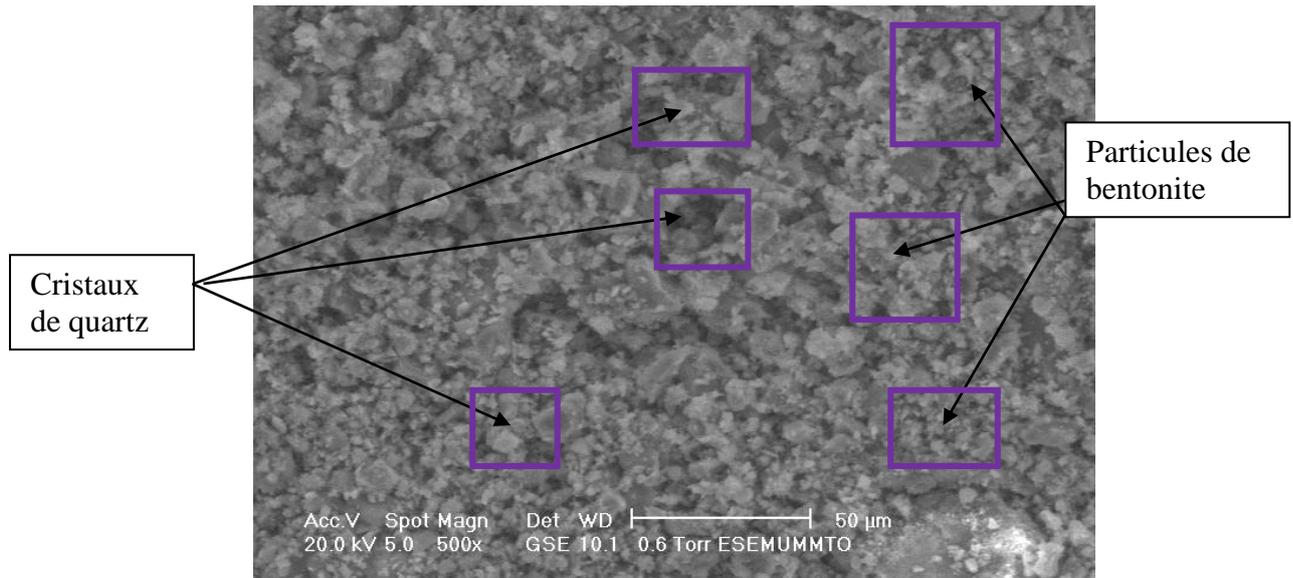


Figure 90 : Microstructure du mélange 15% en bentonite cuit à 1400°C.

Les différentes phases présentes dans les matériaux de porcelaine produits finaux contenant la bentonite ont été déterminées par une analyse microscopique à balayage électronique. Les microstructures présentent une matrice homogène à faible porosité. Les grains de quartz sont dispersés dans la matrice de porcelaine.

Les photographies MEB présentées ont été faites sur des échantillons mis en forme par coulage. Etant donné la morphologie particulière des phyllosilicates, la question s'est posée de savoir si ce procédé impliquait une orientation préférentielle des plaquettes. Il est difficile de répondre formellement. Cependant, l'observation au microscope de différentes zones n'a pas mis en évidence une orientation préférentielle. Cela peut s'expliquer par une orientation aléatoire des particules dans les agrégats.

Après un traitement thermique à 1250°C du matériau porcelaine à 0% en bentonite, la phase vitreuse est importante, les feuillets n'existent plus et les tailles des cristaux de mullite est très grosse [61]. D'autre part, nous observons des pores inter-granulaires représentés en fond noir sur les images. Il y a une porosité totale de 5.42%. A 1300°C le matériau à 5% en bentonite, sa structure est plus complexe. Notons l'existence de grosses particules de bentonite ayant des formes géométriques et d'autres très petites qui apparaissent comme une poudre. Ces grosses particules se sont probablement formées au cours des divers traitements thermiques qu'a subit

l'argile de bentonite. En effet, les tailles des cristaux de mullite diminuent et la porosité totale du matériau diminuent elle aussi et atteint la valeur de 3.72%. A traitement thermique à 1380°C qui correspond au matériau de 10% en bentonite, les aiguilles de mullite forment un réseau au sein de la phase vitreuse, la porosité diminue par la diminution des vides noirs qui atteint 3.35%. En plus, on aperçoit une bonne dispersion de matières premières dans le solide et une bonne cristallisation du matériau. Ces observations sont en parfait accord avec les mesures de la densité, l'augmentation de la densité provoque une diminution des pores.

Dans le matériau à 15% en bentonite on observe un excès de l'argile bentonite sous forme de poudre et cela à cause du phénomène de floculation et la mauvaise dispersion de matières premières dans le solide.

#### **IV.14. Conclusion**

L'ensemble des matériaux étudiés présentent, une structure en feuillet lorsqu'ils sont crus et, après un traitement thermique, plus particulièrement au dessus de 1000°C, ils sont formés d'une phase vitreuse et ce pour la plupart de cristaux. En outre, pour le matériau porcelaine à 10% en bentonite après un traitement thermique de 1380°C, la valeur de la porosité diminue fortement, comparant à d'autres matériaux de porcelaines à (0, 5 et 15% en bentonite). L'incorporation de différentes quantités d'argile de bentonite traitée à différentes températures de frittage a conduit à l'apparition d'une phase de mullite qui est techniquement importante.

**IV.15. References bibliographiques :**

- [1]W.D. Kingery, Introduction to Ceramics , J. Wiley & Sons, New York.781 (1976).
- [2]J.S. Reed, Principles of Ceramic Proceeding , J. Wiley & Sons, New York N° 3, 17-29 (1995).
- [3]J. Hlavac, The Technology of Glass and Ceramics: An Introduction, Elsevier, Amsterdam, 233 (1983).
- [4]E. Gerasimov and S.Bachvarob, Technology of the Ceramics Product. Ceramics Internationa, 1113 (1977).
- [5]W.M. Carty and U. Senapati, Porcelain raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behavior , J. Am. Ceram. Soc. 81, 3–20 (1998).
- [6]T. Manfredini, G. Pellacani, M. Romagnoli and L. Pennisi, Porcelainized stoneware tile, Am. Ceram. Soc. Bull. 74, 76–79 (1995).
- [7]Y. Iqbal and W.E. Lee, Microstructural evolution in triaxial porcelain, J. Am. Ceram. Soc. 83, 3121–3127 (2000).
- [8]Y. Iqbal and W.E. Lee, Fired porcelain microstructures revisited, J. Am. Ceram. Soc. 82, 3584–3590 (1999)
- [9] C. Leonelli, F. Bondioli, P. Veronesi, M. Romagnoli, T. Manfredini, G. Pellacani and V. Cannillo, «Enhancing the mechanical properties of porcelain stoneware tiles: a microstructural approach», J. Eur. Ceram. Soc. 2, 785–793 (2001).
- [10]O. Isik Ece and Z. Nakagawa, Bending strength of porcelains. Ceram. Int. 28, 131–140 (2002).
- [11]E. Sanchez, M.J. Orts, J. Garcia-Ten and V. Cantavella, « Porcelain tile composition effect on phase formation and end products», Am. Ceram. Soc. Bull. 80, 43–49 (2001).
- [12]G. Stathis, A. Ekonomakou, C.J. Stournaras and C. Ftikos, Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitaryware porcelain. J. Eur. Ceram. Soc, 2357–2366 (2004).
- [13]R. Gennaro, P. Cappelletti, G. Cerri, M. Gennaro, M. Dondi, G. Guarini, A. Langella and D. Naimo, Influence of zeolites on the sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles, J. Eur. Ceram. Soc. 23 2237–2245 (2003)
- [14]M.F. Abadir, E.H. Sallam and I.M. Bakr, Preparation of porcelain tiles from Egyptian raw materials, Ceram. Int. 28 303–310 (2002).

- [15]L. Tucci, E. Esposito, C. Rastelli, E. Palmonari and Rambaldi, « Use of soda-lime scrap-glass as a fluxing agent in a porcelain stoneware tile mix», *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, pp. 83–92 (2004)
- [16]S.R. Bragança and C.P. Bergmann, Traditional and glass powder porcelain: technical and microstructure analysis, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, pp. 2383–2388 (2004).
- [17]F. Matteucci, M. Dondi and G. Guarini, « Effect of soda-lime glass on sintering and technological properties of porcelain stoneware tiles », *Ceram. Int.* 28, pp. 873–880 (2002).
- [18]P. Torres, H.R. Fernandes, S. Agathopoulos, D.U. Tulyaganov and J.M.F. Ferreira, Incorporation of granite cutting sludge in industrial porcelain tile formulations », *J. Eur. Ceram. Soc.* 24, pp. 3177–3185 (2004).
- [19]K. Dana, S. Das and S.K. Das, « Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin–quartz–feldspar system », *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 pp. 3169–3175 (2004).
- [20]F. Andreola, L. Barbieri, A. Corradi, I. Lancellotti and T. Manfredini, Utilisation of municipal incinerator grate slag for manufacturing of porcelainized stoneware tiles manufacturing, *J. Eur. Ceram. Soc.* 22, pp. 1457–1462 (2002).
- [21]E. Kamseu , C. Leonelli , D.N. Boccaccini , P. Veronesi , P. Miselli , Giancarlo Pellacani , U. Chinje Melo. « Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon », Elsevier, 851–857 (2007).
- [22]A. I Avgustinik,., « Ceramics » (2nd ed.). Stroiizdat, Leningrad, 1975 [in Russian].
- [23]Smart. Conseil. « Barbotine de coulage », site de formations et ingénierie appliqués aux matériaux composites (2002).
- [24]F. Andreola, C. Siligardi. «Rheological behaviour and mechanical properties of porcelain stoneware bodies containing Italian clay added with bentonites “. *Ceramic international*, 1159-1164 (2009).
- [25]M. Pauty, « Coulage, moulage à la barbotine ». Actes JIES XV, 1993.
- [26] S. C Kane and R. L Cook, Effect of grinding and firing treatment on the crystalline and glass content and physical properties of white wares bodies. *J. Am. Ceram. Soc.* 34(5), 145–151 (1951).
- [27] L. Mattyasovszky-Zsolnay, Mechanical strength of porcelain. *J.Mat. Sci.* 40(9), 299–306 (1957).

- [28]Díaz Rodríguez, L. A and Torrecillas, R. (2002) Ceramic clays: a review of the different types, meanings and applications Bulletin of the Spanish Society of Ceramics and Glass, **41**, 459-470.
- [29]J. Wakim, (2005). Influence of aqueous solutions on the mechanical behavior of argillaceous rocks. Thesis doctoral of higher national School of Mines, Paris.
- [30]K. Deniveau, « Déstabilisation haute température de poudres granitiques : évolution des propriétés minéralogiques et physiques».Thèse doctorat, (2002).
- [31] L. Konan, « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium ». Thèse doctorat, université de Limoges, (2006).
- [32]H. Van Olphen,. (1991) An introduction to clay colloidal chemistry 2nd Ed, Edition. Krieger, Krieger Deive Malbar, Florida, 64–76.
- [33]N. Fourati, D. Leger. « Etude de la défloculation concentrées de kaolin en milieu aqueux. Cas des polyacrylates et des silicates de sodium », les cahiers de rhéologie, pages 475-487. (1998).
- [34]A. García, C. Domínguez-Ríos M.H. Bocanegra-Bernal and A. Aguilar-Elguézabal. Use of thermally treated bentonitic clay in the formulation of ceramic tiles. Applied clay science, volume 46, Issus 3, pp 271-276 (2009).
- [35]L. Lepluart. « Nanocomposites Epoxide/Amine/montmorillonite Rôles des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux ». Thèse de doctorat, école doctorale de Matériaux de Lyon, (2002).
- [36] B. João, A. Rodrigues Neto, B. Rodrigo Moreno, Applied Clay Science, (2007).
- [37] B. Baran, Y. Sarikaya, T. Alemdaroglu, M. Önal, J. Eur. Ceram. Soc. **23**, 2061, (2003)
- [38]A Karamanov. The effect of fired scrap addition on the sintering behaviour of hard porcelain, Ceramics international, volume 32, pages 727-732 (2006).
- [39] J. Martín-Márquez, J. Ma. Rincón and M. Romero. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. Ceramics Internacional, 34, pages 1867-1873 (2008).
- [40]S.J. Schneider Jr., et al. « Glass and Ceramics », Engineering Materials Handbook ASM International, 1987.
- [41]H. Schneider, K. Okada and J. Pask In *Mullite and Mullite Ceramics*. Willey, New York, 106 (1994).
- [42]H. Celik, Technological characterization and industrial application of two Turkish clays for the ceramic industry, Applied Clay Science, 50, 245–254 (2010)

- [43]K. Okada, N. Otsuka, and J. Ossaka, Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence. *Journal of the European Ceramic Society*, 69, 251-253 (1986).
- [44]W.D. Kingery, H.K. Bowen and D.R. Uhlmann, *Introduction to Ceramics* 2nd Ed; Edit. John Wiley & Sons, New York, Chapter 10, 490–501 (1976).
- [45]S. Gomes, and H. França, Sintering behavior of porous wall tile bodies during fast single-firing process, *Mater. Res*, 8, 197–200 (2005).
- [46]K. Traoré, T.S. Kabré and P. Blanchart, crystallization from kaolinite and calcite mix. *Ceramic International*, 29, 377–383 (2003)
- [47] Kausik, D. and Kumar, D. (2004) Effect of substitution of fly ash for quartz in triaxial kaolin–quartz–feldspar system. *Journal European Ceramic Society*, 24, 3169–3175.
- [48]D.U Tulyaganov, S. Agathopoulo, H.R. Fernandes and J.M.F. Ferreira, Influence of lithium oxide as auxiliary flux on the properties of triaxial porcelain bodies. *Journal of the European Ceramic Society*, 26, 1131–1139 (2005)
- [49] F. Singer, S.S. Singer, *Industrial Ceramics*. Chapman and Hall Ltd, London, 99–100 (1963).
- [50]S. .Mahmoudi, E. Srasra and F. Zargouni, The use of Tunisian Barremian clay in the traditional ceramic industry: optimization of ceramic properties. *Applied. Clay Sci*, 42, 125–129 (2008).
- [51] Savic Ivana M, Stojiljkovic Stanisa T, Savic Ivan M, Dragoljub Gajic G *Industrial application of clays and clay minerals*, In: *Clays and Clay Minerals: Geological Origin, Mechanical Properties and Industrial Applications*, Editors: Liam R. Wesley, Nova Science Publishers, Inc., USA. pp. 379-402. ISBN: 978-1-63117-779-8 (2014)
- [52] M Savic Ivana, M Savic Ivan, T Stojiljkovic Stanisa, G Dragoljub Gajic (2014) Modeling and optimization of energy-efficient procedures for removing lead(II) and zinc(II) ions from aqueous solutions using the central composite design, *Energy*, 77(c): 66–72.
- [53] M Savic Ivana, T Stojiljkovic Stanisa, M Savic Ivan, B Sreten Stojanovic, Karl Moder Modeling and optimization of iron(III) adsorption from water using bentonite clay: comparison of central composite design and artificial neural network, *Chemical Engineering & Technology*, 35(11): 2007-2014 (2012).
- [54]J. Madejova, « FT-IR techniques in clay mineral studies», *Vib. Spectrosc.* 31 pages 1–10. (2003).

- [55] P. Hamm, M. H. Lim, R. M. Hochstrasser, « Structure of the amide I band of peptides measured by femtosecond nonlinear-infrared spectroscopy ». *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, page 6123 (1998).
- [56] F. Zibouche. « Phénomènes physico – chimiques liés aux transformations des kaolins ». Thèse doctorat, université Boumerdés (2009).
- [57] H.H. Murray, « Traditional and new applications for kaolin, smectite and palygorskite: a general overview », *Appl. Clay Sci.* 17 pp. 207–221 (2000).
- [58] M. Minet Jérôme. « Synthèse et caractérisation de silicates de calcium hydratés hybridés ». Thèse doctorat, université de Paris-sud (2003).
- [59] M. Kolli, M. Hamidouche, G. Fantozzi, J. Chevalier. « Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin ». *Ceramics international*, pages 1435–1443 (2007).
- [60] J. D. Russel., A. R. Fraser., « Infrared methods ». *Clay mineralogy: spectroscopic and chemical determinative methods* / ed. par M. J. WILSON. London: Chapman and Hall, pages. 11-67 (1996).
- [61] A. Michot « Caractéristiques thermophysiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C ». Thèse doctorat, université de Limoges (2008).

## **Conclusion générale**

Les besoins en matériaux pour des applications à hautes températures présentant une certaine résistance aux agressions chimiques et à faible coût de revient ont conduit à étudier la possibilité de développer des matériaux à partir des matières premières locales. L'objectif de ce travail était l'évaluation des caractéristiques thermo-physiques et physico-mécaniques de matériaux à base d'argile, ainsi que leurs évolutions en fonction de traitement thermique pouvant aller jusqu'à 1380°C. Quatre formulations de la vaisselle en porcelaine ont été préparées à différentes teneurs allant de (0 à 15% en bentonite calcique). Les différents tests rhéologiques réalisés ont permis de mettre en évidence le comportement rhéofluidifiant ou pseudo-plastique qui est caractérisé par une diminution de la viscosité apparente lorsque le gradient de vitesse augmente et la thixotropie des mélanges obtenus (5, 10 et 15% en bentonite). La thixotropie est suffisante, le temps de prise est convenable et la couche obtenue est lisse en se détachant du moule, cela nous a permis de porter notre choix sur la concentration de 0.3% en défloculant. L'apport en grand nombre de silice sans être trop visqueux favorise la cristallisation de la mullite au refroidissement et expliquerait le pH basique des barbotines.

La taille des particules de la majorité du volume en générale est jugée intéressante. Cette taille et cette distribution permet que la poudre finale issue par mélange des matières premières ait une plus grande énergie de surface libre, les propriétés mécaniques s'améliorent et, par conséquent, une augmentation de la température de frittage et de densification du produit 10% en bentonite dans un cycle thermique réduit par rapport aux autres matériaux à (0, 5 et 15% en bentonite). L'incorporation de l'argile bentonite dans les matériaux céramiques conduit vers l'augmentation de la force thermique. Après traitement thermique de l'argile bentonite, ces espèces polycationiques sont transformées après déshydratation et de déshydroxylation en piliers rigides, reliant en permanence les feuilles de silicates. Ce processus « de pilier » conduit à la formation de deux dimensions micro et/ou des matériaux mésoporeux, connu sous le nom d'argiles pontées qui est caractérisé par une bonne stabilité thermique.

L'utilisation des argiles bentonite dans l'industrie céramique pour la formulation des porcelaines est limitée à des teneurs de 10% en bentonite. La principale raison de la restriction de son utilisation est que la bentonite induit la floculation des dispersions d'argile par voie humide. Ainsi, un meilleur contrôle des caractéristiques dimensionnelles des éprouvettes pendant la cuisson a été réalisé. Les paramètres technologiques (la densité apparente, l'absorption d'eau, la porosité totale et le retrait) après cuisson ont satisfait aux exigences industrielles pour la production de la porcelaine traditionnelle. La bentonite est largement utilisé dans diverses branches de l'industrie (les industries du papier, de l'alimentation, des produits pharmaceutiques, la pétrochimiques et dans les matériaux céramique etc.).

Lors d'un traitement thermique, les phyllosilicates perdent leur structure en feuillet, et, lorsque les températures sont suffisamment hautes ( $> 1000^{\circ}\text{C}$ ), après refroidissement, ils sont constitués d'un mélange d'une phase vitreuse et de cristaux, typiquement la mullite et la cristobalite. Les températures de transformation et la proportion de phase vitreuse formée dépendent des impuretés (notamment le fer), les phases secondaires (feldspaths), ainsi que de la proportion de phyllosilicates de type 1:2. Il a été constaté que les valeurs de perte en masse, le retrait et le temps de frittage sont réduits quant aux valeurs de la résistance thermique et de la résistance à la flexion pour une température de cuisson de  $1380^{\circ}\text{C}$  et un taux de 10% en bentonite ces derniers connaissent une nette croissance.

Les analyses de l'infrarouge (IR) sont en accord avec les résultats de diffraction des rayons X (DRX). Elles mettent en évidence la présence de bandes de vibration associées aux différentes phases détectées en DRX. Une évolution des profils des spectrogrammes est observée quand l'intensité du rayonnement laser augmente; elle est probablement liée à une évolution de structure et/ou à la décomposition des phases présentes dans l'échantillon analysé. L'intensité des pics de liaisons Al – OH et Si – O dans l'IR qui caractérise le mélange 10% en bentonite correspond aux bandes qui désignent la phase mullite qui est techniquement importante et apparait mieux dans l'image du matériau 10% en bentonite.

---

## Annexes

### A.1. Fiches technique des matières premières utilisées



**Soalka SPA**

**Fiche technique 1**

**Nom du produit :** DD<sub>1</sub> Kaolin pour industries céramique, vaisselle et autres

**Fournisseur :** Soalka, la Société des Kaolins d'Algérie par abréviation, un gisement situé à Guelma. Le kaolin DD<sub>1</sub> est commercialisé par la société Soalka.

**Application:** matière première utilisé pour la fabrication du matériau porcelaine

**Techniques d'utilisation:** Coulage

**Présentation du produit :** Poudre atomisées

**Analyses physiques:**

- Blancheur (% en poids) > 85
- Densité (g/cm<sup>3</sup>) 1.70
- Granulométrie (mm): 0-400
- Humidité (% en poids) : 15 ± 2

**Propriétés de cuisson :**

- Résistance mécanique (Kgf / cm<sup>2</sup>) 15 -20
- Température de fusion : >1650°C
- Retrait (% en poids) 23-24

**Soalka SPA**

**Fiche technique 2**

**Nom du produit :** DD<sub>2</sub> Kaolin pour industries céramique, vaisselle et autres

**Fournisseur :** Soalka, la Société des Kaolins d'Algérie par abréviation, un gisement situé à Guelma. Le kaolin DD<sub>2</sub> est commercialisé par la société Soalka.

**Application:** matière première utilisé pour la fabrication du matériau porcelaine

**Techniques d'utilisation:** Coulage

**Présentation du produit :** Poudre atomisées

**Analyses physiques:**

Densité tassée (G/Cm<sup>2</sup>) : 1,70

Granulométrie (Mm) : 0 – 400

Humidité (% en poids) : 15 ± 2

**Propriétés de cuisson :**

-Résistance mécanique (Kgf / cm<sup>2</sup>) 15 -20

-Température de fusion : >1650°C

-Retrait (% en poids) 23-24

### Soalka SPA

### Fiche technique 3

**Nom du produit :** DD<sub>3</sub> Kaolin pour industries céramique, vaisselle et autres

**Fournisseur :** Soalka, la Société des Kaolins d'Algérie par abréviation, un gisement situé à Guelma. Le kaolin DD<sub>2</sub> est commercialisé par la société Soalka.

**Application:** matière première utilisé pour la fabrication du matériau porcelaine

**Techniques d'utilisation:** Coulage

**Présentation du produit :** Poudre atomisées

**Analyses physiques:**

Densité tassée (G/Cm<sup>2</sup>) : 1,70

Granulométrie (Mm) : 0 – 400

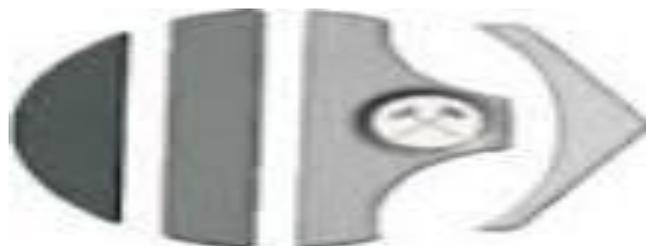
Humidité (% en poids) : 15 ± 2

**Propriétés de cuisson :**

-Résistance mécanique (Kgf / cm<sup>2</sup>) 15 -20

-Température de fusion : >1650°C

-Retrait (% en poids) 23-24

**BENTAL****Fiche technique 4**

**Nom du produit :** Bentonite pour industries céramique, forage, polymères et autres

**Fournisseur :** BENTAL, société des Bentonites d'Algérie situé à El-Harrach, Algérie.

La bentonite de Maghnia est commercialisée par la société BENTAL.

**Application:** matière première utilisé pour la fabrication du matériau porcelaine.

**Techniques d'utilisation:** Coulage

**Caractéristiques physico-chimiques de la bentonite de Maghnia :**

-Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	800
-pH	6.2
-Capacité d'échange d'ions (méq/100g)	95
-Humidité (% en poids) :	15 ± 2
- Epaisseur des feuillets (A°) :	9,6
- Nombre de feuillets par particules	de 5 à 50
- Le diamètre de ces particules (µm)	0,05 à 0,1
- Température de fusion :	>1800°C

**SOFELD****Fiche technique 5**

**Nom du produit :** Feldspath pour industries céramique.

**Fournisseur :** SOFELD, société des Feldspaths d'Algérie, El Harrach. Le feldspath de Bouira est commercialisé par la société SOFELD.

**Application:** matière première utilisé pour la fabrication du matériau porcelaine.

**Techniques d'utilisation:** Coulage

**Caractéristiques physico-chimiques du feldspath de Bouira :**

**Densité :** 2.5-2.8

**Température de fusion :** >1000°C

**Sable de la wilaya de Boussaâda, Algérie**

**Fiche technique 6**

**Nom du produit :** Quartz pour industries céramique

**Application:** matière première utilisé pour la fabrication du matériau porcelaine.

**Techniques d'utilisation:** Coulage

**Caractéristiques physico-chimiques du quartz de Boussaâda :**

Température de fusion du quartz : 1330°C

## A.2. Datas de distribution granulométrique des matières premières utilisées

Tableau A1 : Distribution granulométrique du Kaolin DD<sub>1</sub>

Size (µm)	Volume In %								
0,010	0,00	0,105	0,00	1,096	1,58	11,482	3,14	120,226	0,00
0,011	0,00	0,120	0,00	1,259	1,75	13,183	3,17	138,038	0,00
0,013	0,00	0,138	0,00	1,446	1,97	15,136	3,24	158,489	0,00
0,015	0,00	0,158	0,00	1,660	2,24	17,378	3,33	181,970	0,00
0,017	0,00	0,182	0,03	1,905	2,54	19,953	3,43	208,930	0,00
0,020	0,00	0,209	0,17	2,188	2,85	22,909	3,48	239,883	0,00
0,023	0,00	0,240	0,29	2,512	3,14	26,303	3,47	275,423	0,00
0,026	0,00	0,275	0,43	2,884	3,39	30,200	3,34	316,228	0,00
0,030	0,00	0,316	0,59	3,311	3,57	34,674	3,10	363,078	0,00
0,035	0,00	0,363	0,79	3,802	3,69	39,811	2,72	416,869	0,00
0,040	0,00	0,417	0,96	4,365	3,72	45,709	2,24	478,630	0,00
0,046	0,00	0,479	1,08	5,012	3,69	52,481	1,69	549,541	0,00
0,052	0,00	0,550	1,18	5,754	3,60	60,256	1,11	630,957	0,00
0,060	0,00	0,631	1,25	6,607	3,48	69,183	0,83	724,436	0,00
0,069	0,00	0,724	1,31	7,586	3,34	79,433	0,07	831,764	0,00
0,079	0,00	0,832	1,37	8,710	3,23	91,201	0,00	954,993	0,00
0,091	0,00	0,955	1,46	10,000	3,16	104,713	0,00	1096,478	0,00
0,105	0,00	1,096		11,482		120,226		1258,925	0,00

Tableau A2: Distribution granulométrique de la bentonite

Size (µm)	Volume In %										
0,010	0,00	0,105	0,00	1,098	1,80	11,482	3,79	120,228	0,03	1258,925	0,00
0,011	0,00	0,120	0,00	1,259	1,84	13,183	3,13	138,038	0,15	1445,440	0,00
0,013	0,00	0,138	0,00	1,445	2,16	15,136	2,49	158,489	0,41	1659,587	0,00
0,015	0,00	0,158	0,00	1,660	2,55	17,378	1,90	181,970	0,78	1905,461	0,00
0,017	0,00	0,182	0,03	1,905	3,01	19,953	1,39	208,930	1,04	2187,762	0,00
0,020	0,00	0,209	0,15	2,188	3,51	22,909	0,97	239,883	0,93	2511,886	0,00
0,023	0,00	0,240	0,25	2,512	4,03	26,303	0,64	275,423	0,03	2884,032	0,00
0,026	0,00	0,275	0,38	2,884	4,55	30,200	0,39	316,228	0,00	3311,311	0,00
0,030	0,00	0,316	0,52	3,311	5,02	34,674	0,22	363,078	0,00	3801,894	0,00
0,035	0,00	0,363	0,69	3,802	5,42	39,811	0,09	416,869	0,00	4365,158	0,00
0,040	0,00	0,417	0,84	4,365	5,72	45,709	0,00	478,630	0,00	5011,872	0,00
0,046	0,00	0,479	0,98	5,012	5,88	52,481	0,00	549,541	0,00	5754,399	0,00
0,052	0,00	0,550	1,05	5,754	5,89	60,256	0,00	630,957	0,00	6606,934	0,00
0,060	0,00	0,631	1,13	6,607	5,73	69,183	0,00	724,436	0,00	7585,776	0,00
0,069	0,00	0,724	1,20	7,588	5,42	79,433	0,00	831,764	0,00	8709,636	0,00
0,079	0,00	0,832	1,29	8,710	4,97	91,201	0,00	954,993	0,00	10000,000	0,00
0,091	0,00	0,955	1,42	10,000	4,41	104,713	-0,00	1096,478	0,00		
0,105	0,00	1,098		11,482		120,228		1258,925	0,00		

Tableau A3: Distribution granulométrique du feldspath

Size (µm)	Volume In %										
0,010	0,00	0,105	0,00	1,098	0,69	11,482	2,69	120,228	0,00	1258,925	0,00
0,011	0,00	0,120	0,00	1,259	0,69	13,183	3,03	138,038	0,00	1445,440	0,00
0,013	0,00	0,138	0,00	1,445	0,71	15,136	3,44	158,489	0,00	1659,587	0,00
0,015	0,00	0,158	0,00	1,660	0,76	17,378	3,95	181,970	0,00	1905,461	0,00
0,017	0,00	0,182	0,02	1,905	0,83	19,953	4,53	208,930	0,00	2187,762	0,00
0,020	0,00	0,209	0,12	2,188	0,91	22,909	5,16	239,883	0,00	2511,886	0,00
0,023	0,00	0,240	0,20	2,512	1,01	26,303	5,77	275,423	0,00	2884,032	0,00
0,026	0,00	0,275	0,29	2,884	1,11	30,200	6,28	316,228	0,00	3311,311	0,00
0,030	0,00	0,316	0,41	3,311	1,22	34,674	6,57	363,078	0,00	3801,894	0,00
0,035	0,00	0,363	0,54	3,802	1,33	39,811	6,57	416,869	0,00	4365,158	0,00
0,040	0,00	0,417	0,64	4,365	1,44	45,709	6,21	478,630	0,00	5011,872	0,00
0,046	0,00	0,479	0,71	5,012	1,57	52,481	5,51	549,541	0,00	5754,399	0,00
0,052	0,00	0,550	0,78	5,754	1,70	60,256	4,52	630,957	0,00	6606,934	0,00
0,060	0,00	0,631	0,77	6,607	1,84	69,183	3,37	724,436	0,00	7585,776	0,00
0,069	0,00	0,724	0,76	7,588	2,01	79,433	2,20	831,764	0,00	8709,636	0,00
0,079	0,00	0,832	0,74	8,710	2,20	91,201	0,99	954,993	0,00	10000,000	0,00
0,091	0,00	0,955	0,71	10,000	2,42	104,713	0,11	1096,478	0,00		
0,105	0,00	1,098		11,482		120,228		1258,925	0,00		

Tableau A4: Distribution granulométrique du quartz

Size (µm)	Volume In %										
0,010	0,00	0,105	0,00	1,096	0,26	11,482	2,88	120,226	2,00	1258,925	0,00
0,011	0,00	0,120	0,00	1,259	0,27	13,183	3,20	138,038	1,25	1446,440	0,00
0,013	0,00	0,138	0,01	1,445	0,30	15,136	3,51	158,489	0,42	1659,587	0,00
0,015	0,00	0,158	0,02	1,660	0,35	17,378	3,84	181,970	0,00	1905,461	0,00
0,017	0,00	0,182	0,04	1,905	0,41	19,953	4,18	208,930	0,00	2187,762	0,00
0,020	0,00	0,209	0,06	2,188	0,49	22,909	4,54	239,883	0,00	2511,886	0,00
0,023	0,00	0,240	0,08	2,512	0,59	26,303	4,90	275,423	0,00	2884,032	0,00
0,026	0,00	0,275	0,11	2,884	0,70	30,200	5,24	316,228	0,00	3311,311	0,00
0,030	0,00	0,316	0,15	3,311	0,82	34,674	5,54	363,078	0,00	3801,894	0,00
0,035	0,00	0,363	0,19	3,802	0,96	39,811	5,76	416,869	0,00	4365,158	0,00
0,040	0,00	0,417	0,23	4,365	1,12	45,709	5,83	478,630	0,00	5011,872	0,00
0,046	0,00	0,479	0,28	5,012	1,29	52,481	5,74	549,541	0,00	5754,399	0,00
0,052	0,00	0,550	0,27	5,754	1,50	60,256	5,45	630,957	0,00	6608,934	0,00
0,060	0,00	0,631	0,27	6,607	1,73	69,183	4,96	724,436	0,00	7585,776	0,00
0,069	0,00	0,724	0,27	7,588	1,99	79,433	4,31	831,764	0,00	8709,636	0,00
0,079	0,00	0,832	0,26	8,710	2,27	91,201	3,56	954,993	0,00	10000,000	0,00
0,091	0,00	0,955	0,26	10,000	2,57	104,713	2,78	1096,478	0,00		
0,105	0,00	1,096	0,26	11,482		120,226		1258,925	0,00		

**A.3. Etapes de fabrication des objets en porcelaine dans le laboratoire (LRME) de l'université de Boumerdés :**

**A.3.1 Tamisage des matières premières :**



**A.3.2 Préparation de la barbotine des mélanges étudiés :**



**A.3.3 Préparation des objets de porcelaine séchés à l'air libre à différentes méthodes**





A.3.4 Séchage et cuisson des matériaux



Full Length Research Paper

## Characterization of porcelain tableware formulation containing bentonite clay

H. Boussak<sup>1\*</sup>, H. Chemani<sup>2</sup> and A. Serier<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Coatings Laboratory, Materials and Environment, University of Science and Technology, M'Hamed Bougara-35000-Boumerdes, Algeria.

<sup>2</sup>Department of Materials Engineering, University of Science and Technology, M'Hamed Bougara-35000-Boumerdes, Algeria.

Received 13 October, 2014; Accepted 22 December, 2014

Aluminosilicate are often produced from kaolin with a kaolin bond in the formulation intended to increase the thermal strength of the product. Because kaolin formulations do not sinter well, investigation of methods for increasing the density of kaolin is highly relevant. The density can be increased by increasing the degree of dispersion. An additive which improves sinterability would be especially effective. Bentonite with its high plasticity and reactive surface meets these requirements to a certain extent. Four formulations of the porcelain tableware were prepared in different percentage from 0 to 15 wt.% of calcic bentonite. The mass loss and shrinkage of different formulations were measured by using the following thermal analysis such as: Differential thermal analysis (DTA), thermal gravimetric analysis (TGA) and dilatometric analysis. Its density, water absorption, total porosity and the flexural strength were also measured at different temperatures between 1250 and 1400°C. It was found that the bentonite added to the formulation increases the strength of the product and reduces the total porosity to 3.35% by increasing the degree of dispersion during the grinding of the components, thereby improving the sintering process of the formulation. On one hand, the weight loss, shrinkage and sintering time were decreased. On the other hand, the thermal resistance and flexural strength were increased at 1380°C for 10 wt.% of bentonite content.

**Key words:** Firing, suspensions, total porosity, thermal properties, flexural strength, bentonite.

### INTRODUCTION

Formulations of traditional porcelain usually involve 25 wt.% of plastic component, 25 wt.% silica and 50 wt.% feldspar (generally sodium feldspar) for soft porcelain and 50 wt.% of clay, 25 wt.% silica and 25 wt.% feldspar (generally potassium feldspar) for hard porcelain

(Jouene, 2001; Alessandro, 2007). Bentonite is a natural mixture of minerals, it is characterized by a high capacity adsorption, ion exchange and swelling. There are two types of bentonite: sodic and calcic. In order to realize the sodium bentonites, the calcic bentonites are treated by

\*Corresponding author. E-mail: fatia\_690@yahoo.fr Tel: +213 0795 90 92 20.

Author(s) agree that this article remain permanently open access under the terms of the [Creative Commons Attribution License 4.0 International License](http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/)