

RÉPUBLIQUE ALGERIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF 1

Institut d'optique et de mécanique de précision

THESE

Pour obtenir le diplôme de :

DOCTORAT ES-SCIENCES

Option: Optique et mécanique de précision

Présentée par : Hamou BOUNIB

THEME

**ELABORATION ET CARACTERISATION MICROSTRUCTURALE ET
MECANIQUE DES REFRACTAIRES A BASE DE KAOLIN DD3 ET LA
DOLOMITE (5-20% Poids)**

Soutenue le 31/10/ 2013, devant le jury :

Président : Mohammed HAMIDOUCHE	Professeur	Université de Sétif 1
Rapporteur : Hocine OSMANI	Professeur	Université de Sétif 1
Examineurs : Seddik BOURAS	Professeur	Université de Annaba
Abderezak BOUZID	Professeur	Université de BBA
Farid GHELDANE	Professeur	Université de Annaba

REMERCIEMENTS

Ma profonde gratitude s'adresse particulièrement à mon directeur et co-directeur de thèse, Messieurs les professeurs Hocine OSMANI et Kamel LOUCIF pour leur encadrement scientifique, leur accessibilité et surtout pour leur confiance qu'ils m'ont témoignée. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma grande reconnaissance.

Mes remerciements respectueux vont à Messieurs J. CHEVALIER ET G. FANTOZZI Professeur et Professeur Emérite du laboratoire MATEIS de l'INSA de Lyon, pour avoir contribué à la correction de l'article issu de cette thèse.

Mes gratitudes vont à Monsieur Mohammed HAMIDOUCHE, professeur de l'université de Sétif pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse. Je lui adresse mes sincères remerciements.

Mes sincères remerciements vont également à Messieurs S.BOURAS et F.GHELDANE Professeurs de l'université de Annaba, Monsieur A. BOUZID Professeur de L'université de Bordj Bouariridj, qui ont accepté de juger ce travail, qu'ils trouvent ici l'expression de profonde gratitude.

Je tiens à remercier vivement tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce modeste travail en particulier :

- *Mrs Youssef BOUTOULA et AbdEnnour KHEDIMALLAH du Hall de Technologie de l'université de JIJEL,*
- *Mr Riad BOUBELOUTA, Responsable du Laboratoire d'Electrochimie de l'université de JIJEL,*
- *Mr Le Professeur AbdErrahim BENABAS, Responsable du laboratoire de diffraction aux rayons X, de l'université de JIJEL*
- *Mr le Responsable et l'équipe du laboratoire d' Africaver, Taher, JIJEL,*
- *Mr Dr. Ferhat BOUZERARA, ainsi que Mr le Responsable du laboratoire de chimie de l'institut européen des membranes, Montpellier, France,*

- *Mr le Responsable du laboratoire de métallurgie physique de l'université de Constantine,*
- *Mme BRADAI, Responsable du MEB, de La faculté de chimie industrielle de l'université de BEJIA,*
- *Mr HASSANE, ingénieur au Laboratoire des matériaux non métalliques de l'université de Sétif.*

RESUME

Le sujet de ce mémoire porte sur l'élaboration et la caractérisation de réfractaires à base de kaolin et de la dolomite. Le but essentiel de ce travail est d'améliorer les propriétés thermomécaniques du kaolin DD3 calciné. L'ajout de la dolomite contribue à la réduction du taux de la phase vitreuse. Cette phase se présente sous forme de cristobalite entre 1100°C et 1400°C. Au-delà de 1400°C, cette dernière devient amorphe. Donc l'objectif principal est la réduction de la phase vitreuse par la formation de spinelles. On a élaboré des échantillons de kaolin DD3 calciné avec de différentes teneurs en dolomite (5 à 20% Poids). Les mélanges sont frittés sous les mêmes conditions de températures (1200°C à 1500°C). Les résultats obtenus montrent que l'ajout de la dolomite (5 à 20% Poids) conduit à l'obtention des céramiques composites. Ces derniers sont formés principalement de mullite, d'anorthite, de spinelle et d'indialite. Un taux supérieur à 10 % de dolomite réduit le taux de la phase amorphe à 9.6% dans le domaine de frittage (1200°C et 1500°C).

Les céramiques obtenues sont caractérisées par une densité apparente allant de 2.88 à 3.21g/cm³. Le taux de porosité demeure relativement bas. La résistance à la rupture est comprise entre 67 et 112 MPa. La micro dureté est comprise entre 9.1 à 10.67 GPa.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	5
 CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES REFRACTAIRES	
1.1 GENERALITES	8
1.2 CAUSES PRINCIPALES D'ENDOMMAGEMENTS DES REFRACTAIRES	8
1.3 CLASSIFICATIONS DES REFRACTAIRES	9
1. 3.1 Classification chimique	9
1.3.2 Classification selon procédés de fabrication	10
1.3.2.1 Les réfractaires acides	10
1.3.2.2 Les réfractaires basiques	11
1.3.2.3 Les réfractaires spéciaux	12
1.3.3 Les réfractaires non façonnés	12
1.3.4 Les réfractaires électro-fondus	12
1.4 UTILISATIONS PRINCIPALES DES REFRACTAIRES	13
 CHAPITRE II : LES MATIERES PREMIERES	
2.1 LES ARGILES	15
2.1.1 Introduction	15
2.1.2 Applications	15
2.1.3 Structure des minéraux argileux.....	15
2.2 LES ARGILES KAOLINITIQUES	17
2.2.1 Généralités	17
2.2.2 Structure de la kaolinite.....	18
2.2.3 Morphologie des cristaux	19
2.2.4 Compositions chimiques et minéralogiques.....	19

2.3 LA DOLOMIE	20
2.3.1 Généralités.....	20
2.3.2 Applications industrielles	22
2.3.3 Structure de la dolomie	23
2.3.4 Composition chimique	24

CHAPITRE III : LES TRANSFORMATIONS THERMIQUES DES MATIERES

PREMIERES : KAOLIN, DOLOMIE

3.1 TRANSFORMATIONS THERMIQUES DE LA KAOLINITE	26
3.1.1 La déshydratation	27
3.1.2 La dés hydroxylation	27
3.1.3 La recristallisation	28
3.2 PRODUITS DU TRAITEMENT THERMIQUE DU KAOLIN.....	30
3.2.1 La Mullite	30
3.2.1.1 Généralités.....	30
3.2.1.2 Applications	31
3.2.1.3 Procédés de synthèse de la mullite.....	32
3.2.1.4 Structure de la mullite	32
3.2.1.5 Morphologie de la mullite.....	33
3.3 Phase vitreuse.....	33
3.4 Frittage du kaolin en présence d'additifs	35
3.5 DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA DOLOMIE.....	37

CHAPITRE IV : FRITTAGE DES MELANGES DE LA CHAMOTTE DE KAOLIN

DD3 ET DE LA DOLOMITE (5-20%POIDS)

4.1 LE FRITTAGE.....	39
----------------------	----

4.1.1 Généralités	39
4.1.2 Frittage en phase liquide	39
4.1.3 Frittage visqueux	40
4.1.4 Frittage en phase solide	41
4.1.5 Facteurs influant le frittage	42
4.1.6 Frittage des mélanges de la chamotte de kaolin DD3 et de la dolomite (5-20% Poids)	43
4.2 CERAMIQUES REFRACTAIRES RESULTANT DU FRITTAGE DE MELANGES DE LA CHAMOTTE DE KAOLIN DD3 ET DE LA DOLOMITE (5-20% POIDS).....	44
4.2.1 Phases céramiques prévues du frittage des mélanges M5, M10, M15 et M20	44
4.2.2 Phases cristallines issues du système CaO- Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (CAS)	46
4.2.3 Phases cristallines issues du système MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ (MAS).....	47
4.2.4 Phases cristallines issues du système MgO -Al ₂ O ₃ -CaO (MAC)	48
4.3 Conclusion.....	49
4.4 GENERALITES SUR LES PHASES CRISTALLINES PREVUES	49
4.4.1 Cordierite.....	49
4.4.1.1 Généralités.....	49
4.4.1.2 Procédés de fabrication	51
4.4.1.3 Propriétés et Applications	52
4.4.2 Le spinelle	52
4.4.2.1 Généralités.....	52
4.4.2.2 Procèdes de fabrication	53
4.4.2.3 Propriétés et applications	54
4.4.3 Anorthite.....	54
4.4.3.1 Généralités.....	54
4.4.3.2 Procèdes de fabrication	55

4.4.3.3 Propriétés et applications	56
4.5 PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES PHASES	
CERAMIQUES RESULTANTES	56
CHAPITRE V : PROCEDURE EXPERIMENTALE, RESULTATS ET DISCUSSION	
5.1 INTRODUCTION.....	59
5.2 ELABORATION.....	59
5.3 CARACTERISATION.....	63
5.4 RESULTATS ET DISCUSSION	69
5.4.1 Identification des phases	69
5.4.2 Quantification de la phase vitreuse	74
5.4.3 Propriétés physiques et mécaniques.....	76
5.4.3.1 Analyse du retrait	77
5.4.3.2 Densité apparente	78
5.4.3.3 Porosité apparente	79
5.4.3.4 Micro dureté, Module de rupture et Module de Young	80
5.4.4 Analyse microstructurale.....	82
CONCLUSION GENERALE	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	87

INTRODUCTION GENERALE

Le kaolin est un matériau de base dans l'industrie des céramiques sanitaires. Pour l'industrie des céramiques réfractaires conventionnelles, celui-ci doit être calciné à une température supérieure à 1300°C. Le produit de la calcination du kaolin est une chamotte composée de mullite, de cristobalite et d'une phase amorphe. L'excès de la phase vitreuse, composée de la cristobalite et/ou de la phase amorphe conduit à la dégradation, par fluage, des propriétés mécaniques de ses réfractaires à hautes températures. Pour remédier à cet inconvénient, certains auteurs ont envisagé la réduction de la phase vitreuse par ajout d'une quantité d'alumine dans le but d'obtention de la mullite secondaire. La production de la mullite par cette méthode nécessite un frittage à des températures, généralement, supérieures ou égales à 1600°C pendant de longues heures. Pour améliorer le frittage, d'autres auteurs ont proposé des additions de CaO, MgO, K₂O, Bi₂O₃, V₂O₅ et BaO. Ces études montrent la complexité de réactions. Ces mélanges, kaolin éléments d'additions, donnent des céramiques composés, fréquemment, de la mullite, de l'anorthite, de la cordiérite et des phases spinelles dont les propriétés, physiques et mécaniques, dépendent, principalement, de celles des phases constituantes.

Le kaolin DD3 de l'est algérien est une argile riche en alumine. Après calcination pendant une heure à 1350°C, le kaolin se transforme en chamotte formée essentiellement de mullite et de phase vitreuse. Le taux de cette dernière phase est de l'ordre de 30% en Poids. Le présent travail consiste à étudier l'effet de l'ajout à la chamotte du kaolin DD3 de la dolomite (5 - 20% Poids), composée essentiellement de CaO (57% Poids) et de MgO (39% Poids), sur la réduction de la phase vitreuse et les propriétés micro et macrostructurales des composés céramiques frittés entre 1200°C-1550°C.

Dans ce cadre, cette thèse est composée de cinq chapitres. Dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur les réfractaires, leurs principales propriétés, leurs causes

d'endommagement, leurs classification, leurs procédés de fabrication et leurs principaux secteurs d'utilisation.

Le second chapitre fait l'objet d'une étude bibliographique sur le kaolin, la dolomie et les matières premières destinées à l'élaboration des réfractaires.

L'étude du comportement aux traitements thermiques du kaolin et la dolomie font l'objet du troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre nous présentons les différents types de frittage, nous essayons de déterminer, selon les diagrammes de phases des céramiques, les phases susceptibles d'être formées dans les mélanges de la chamotte du kaolin DD3 avec de la dolomite (5-20 % Poids), lors du frittage, et leurs principales propriétés et applications.

Le cinquième chapitre est consacré à la partie expérimentale où nous présentons le procédé d'élaboration, les techniques de caractérisation des céramiques réfractaires à base de la chamotte de kaolin DD3 et de la dolomite (5-20 % Poids) frittés. Dans la majeure partie de ce chapitre, les différents résultats obtenus sont présentés et discutés ainsi que leurs interprétations.

En fin, on achève ce travail par une conclusion générale. On montre l'importance et l'influence de l'ajout de la dolomite sur le frittage de la chamotte ainsi que les différentes phases pouvant être formées.

CHAPITRE I

Généralités sur les réfractaires

1.1 GENERALITES

Les réfractaires sont tout matériau, monophasique ou poly –phasique (inorganique et non métallique), pouvant travailler à haute température [1-2]. En service, ces matériaux travaillent dans des conditions très sévères résultant de sollicitations thermomécaniques et thermochimiques. Pour une bonne tenue et longévité en service, ces matériaux doivent répondre à des exigences particulières [2-4] :

- Réfractarité élevée et durable à une température $>$ à 800°C.
- Température de ramollissement élevée et une bonne tenue au fluage à la température de service. Ces deux caractéristiques sont pratiquement gouvernées par le taux de la phase vitreuse présente dans le réfractaire.
- Bonne résistance à la corrosion
- Bonnes propriétés mécaniques à froid et à chaud
- Bonne tenue à la fatigue
- Bonne résistance aux chocs thermiques
- Résistance élevée à l'abrasion et à l'érosion.

En réalité ces propriétés sont antagonistes. Par conséquent, les réfractaires ne peuvent satisfaire toutes ces exigences à la fois.

1.2 CAUSES PRINCIPALES D'ENDOMMAGEMENTS DES REFRACTAIRES

Durant leurs services les réfractaires sont principalement endommagés par :

- **Ecaillage** : L'écaillage est une dégradation par fissurations parallèles au plan du réfractaire.

Il résulte de l'effet des cycles et gradients thermiques ou à des effets de compression dus à la dilatation différentielle des différentes phases constituantes du réfractaire, [4-6]. Cependant, la stabilité dimensionnelle et la résistance à l'écaillage sont deux critères de performances pour la plus part des réfractaires. Pour remédier à ce problème le réfractaire doit avoir [4,7]:

- Un coefficient d'expansion thermique relativement faible
- Une bonne conductivité thermique
- Une faible densité
- Une bonne résistance thermomécanique
- Une phase vitreuse réduite.

- **Corrosion** : La corrosion est une usure en épaisseur et en volume d'un réfractaire. Elle est due à l'attaque chimique ou l'infiltration dans les pores, par un fluide corrosif. Le couplage de dégradation mécanique/corrosion comprend des mécanismes complexes d'endommagements des réfractaires. En général, pour remédier à ce problème, le réfractaire doit jouir d'une certaine compatibilité chimique. Autrement dit, les phases constituantes du réfractaire ne réagissent pas ou peu à des températures relativement hautes. De même une faible porosité atténue le taux d'infiltration [4], [6].

- **Abrasion et érosion** : L'abrasion et l'érosion sont deux phénomènes d'usure de surfaces du réfractaire causés, respectivement, par attrition ou impact de particules solides ou fluides, en mouvement, en contact de celui-ci. Pour la tenue à l'usure par ces phénomènes, le réfractaire doit être d'une très faible porosité, voir de porosité nulle, d'un module d'élasticité élevé, de bonne résistance à la corrosion, de bonne résistance mécanique et d'une dureté élevée [7].

1.3 CLASSIFICATION DES REFRACTAIRES

Les matériaux réfractaires peuvent être classés selon les différentes familles suivantes:

1.3.1 Classification chimique

Selon la norme ISO 1109, les céramiques réfractaires sont classées selon la teneur du constituant principal en trois classes [3-4]:

- Les réfractaires acides ou aluminosilicates : Alumineux, argileux, silico-argileux, siliceux et de silice.

- Les réfractaires basiques : Produits de magnésie, magnésie-chrome, foresterie, et de la dolomite.
- Les réfractaires spéciaux : A base de carbone, graphite, de zircon, de zircone, de carbure de silicium, de nitrures tels que (Si_3N_4), de borures (B_4C).

1.3.2 Classification selon le procédé de fabrication

On distingue quatre (04) classes :

1.3.2.1 Réfractaires acides : Ces réfractaires sont des composés Alumine(Al_2O_3)-Silice (SiO_2) (*figure 1.1*). Dans cette classe on distingue:

- Les réfractaires à base de silice : La teneur en silice est supérieure ou égale à 93%. Ces réfractaires sont obtenus par frittage. Ils sont caractérisés par une grande rigidité jusqu'à 1600°C. Ils présentent une très grande résistance aux chocs thermiques et une grande résistance à l'écaillage.
- Les réfractaires argileux et silico-argileux : ils sont élaborés à base du kaolin. Ils comportent un taux d'alumine (Al_2O_3) compris entre 10% et 45%. Lors du frittage, une majeure partie de ses constituants se transforme en mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$) et une phase vitreuse aux joints de grains. Ces réfractaires sont caractérisés par une réfractarité élevée et une résistance aux charges relativement bonne. La porosité diminue de la résistance à l'attaque chimique mais elle fait augmenter la résistance à l'écaillage [4]. Les réfractaires argileux et silico-argileux sont les plus utilisés dans les procédés industriels telle que la pétrochimie [4].
- Les réfractaires à base d'alumine: dans cette famille de réfractaires, la teneur en alumine est $\geq 45\%$. Parmi ces réfractaires on cite [3,4] :

a) Les réfractaires de sillimanite, d'andalousite et de cyanite, ou la teneur en alumine est comprise entre 65% et 70%. La phase réfractaire est essentiellement constituée de la mullite.

b) Les réfractaires de bauxite et de gibbsite sont des réfractaires ayant une teneur en alumine comprise entre 70% et 90%. Ils sont caractérisés par une bonne résistance aux chocs thermiques.

c) Les réfractaires d'alumine sont des réfractaires ayant une teneur en alumine $\geq 90\%$. Ils sont caractérisés par une réfractarité élevée, une bonne résistance aux chocs thermiques, une bonne résistance aux attaques chimiques et de très bonnes propriétés mécaniques à froid et à chaud.

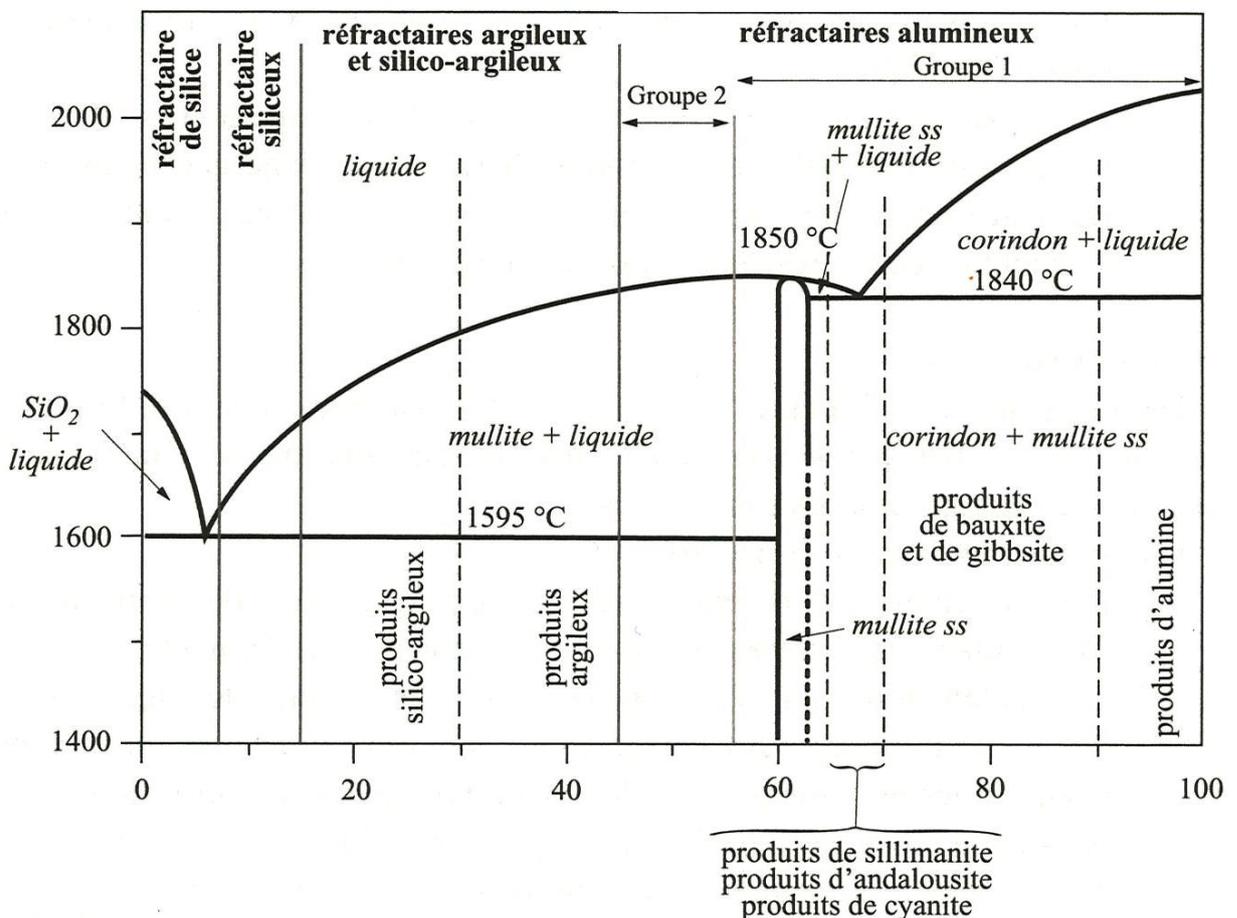


Figure 1.1 Diagramme de phases $Al_2O_3 - SiO_2$ des réfractaires alumino-silicatés [3].

1.3.2.2 Réfractaires basiques [3, 4,7] :

Les réfractaires basiques sont les réfractaires à base de MgO ou de CaO . Ces réfractaires sont d'une excellente résistance à l'attaque chimique par les milieux basiques. Les plus connus sont :

- Les réfractaires à base de magnésie de teneur en magnésie (MgO) $\geq 80\%$.
- Les réfractaires de magnésie-chrome de teneur en magnésie comprise entre 55% et 80%.
- Les réfractaires de dolomie (CaCO_3 , MgCO_3) et qui sont obtenus par frittage de celle à une température de 1700°C .

1.3.3 Les réfractaires spéciaux [3, 4,7] :

Les réfractaires spéciaux sont des matériaux de très faible porosité, couteux, ils sont destinés à des usages de pointes. Parmi ces réfractaires on peut citer :

- Les réfractaires de zircone (ZrO_2), utilisés comme revêtement pour d'autres réfractaires, et qui sont de température de service 2500°C .
- Les réfractaires de zircon (ZrSO_4), caractérisés par une bonne résistance aux chocs thermiques, et qui sont de température de service 1600°C .
- Les réfractaires de carbone ou graphite, caractérisés par une résistance exceptionnelle aux chocs thermiques, bonne propriétés mécaniques à hautes températures, mais ne résistent pas à l'oxydation.
- Les réfractaires à base de carbure de silicium SiC et d'argile, ils sont d'une phase vitreuse minimale et 50% à 95% de SiC , ils sont d'une bonne résistance aux chocs thermiques, et de température de service 1400°C .

1.3.4 Les réfractaires non façonnés

D'après la norme ISO1927, ces réfractaires sont des matériaux monolithiques de granulométrie moyenne comprise entre $5\mu\text{m}$ et $10\mu\text{m}$, qui prennent leurs formes dès le premier frittage. Parmi ces matériaux on compte les ciments, les enduits de revêtement des surfaces et les bétons réfractaires. Actuellement, ces matériaux gagnent du terrain sur les matériaux réfractaires façonnés [2].

1.3.5 Réfractaires électro-fondus [3,4]

Ces réfractaires sont obtenus par fusion d'un mélange réfractaire d'oxydes dans un four électrique à arc (1800°C-2400°C), puis le mélange est coulé dans un moule en graphite. Un recuit entre 900°C-1000°C, est nécessaire pour l'élimination des tensions superficielles. Ces réfractaires présentent les avantages et les inconvénients suivants :

- Une stabilité dimensionnelle aux températures élevées (1500°C-1600°C)
- Une porosité $\leq 3\%$
- Une bonne résistance mécanique
- Une résistance exceptionnelle à la corrosion
- Une faible résistance aux chocs thermiques.

Les principaux produits électro-fondus sont : Les produits de mullite, les produits d'alumine et les produits de chrome magnésie...

1.4 UTILISATIONS PRINCIPALES DES REFRACTAIRES

Les réfractaires sont utilisés principalement dans [3, 4, 7]:

- La production sidérurgique, où les 70% de réfractaires sont consommés en hauts fourneaux et éléments associés,
- Les fours rotatifs de cimenterie et fours verticaux de chaux,
- Les fours de cuisson de céramiques,
- Les fours de fusion et de traitements de métaux non ferreux,
- Le garnissage de cuve d'électrolyse d'alumine,
- Les bassins de fusion de verres,
- Les fours de craquage, en pétrochimie, les fours de production de l'HF, les fours de soufre, les réacteurs à sulfure de carbone,
- Autres : Les filtres pour métaux fondus, Les supports pour pots catalytiques pour automobiles, les fours d'incinération, les tuiles pour navettes spatiales, les radomes, les échangeurs de chaleurs pour centrales thermiques.

CHAPITRE II

Les matières premières

2.1 LES ARGILES

2.1.1 Introduction

Les argiles sont des minéraux très importants. Elles sont largement exploitées en industrie [8]. Ces minéraux sont constitués de terres grasses. Les argiles se plastifient en présence d'une quantité suffisante d'eau. Dans la plupart des cas, elles sont constituées de particules fines dont la taille est inférieure à 2 µm [9]. Cette finesse de taille des particules d'argiles résulte des mécanismes de la désintégration physique ou mécanique des roches, et des transformations chimiques.

L'argile est un phyllosilicate (silicates en feuillets), hydro plastique. Elle durcit par séchage ou chauffage. En plus d'un certain pourcentage de matières organiques, l'argile contient également des minéraux secondaires tels que le quartz. Ces derniers ne confèrent aucune plasticité. Selon la nature des impuretés, les argiles se présentent sous divers couleurs allant du gris bleuâtre au rouge [10].

2.1.2 Applications

Suivant les propriétés des argiles et leurs caractéristiques, elles sont utilisées dans de nombreux secteurs [8], [11]:

- L'industrie des céramiques (céramiques sanitaires, ciments, réfractaires)
- Les produits cosmétiques, les papiers, les peintures, les plastiques et les produits pharmaceutiques
- L'agriculture, les boues de forage.

2.1.3 Structure des minéraux argileux

Les minéraux argileux font partie des phyllosilicates. Ce sont des minéraux lamellaires, (*figure 2.1*). Ils se présentent sous formes d'empilements de feuillets, de réseau cristallin orthorhombique, monoclinique ou triclinique [8]. Leurs types reviennent aux agencements,

dans un feuillet, des différentes couches tétraédriques (**T**) et octaédriques (**O**), d'où les types [8], [10]:

- **T-O** ou **1:1** (Groupe de la kaolinite), d'épaisseur 7.15 Å,
- **T-O-T** ou **2:1** (Groupe du talc, micas, moscovite...), d'épaisseur 10 Å,
- **T-O-T-O** ou **2:1:1** (Groupe des chlorites), d'épaisseur 14 Å.

Les cavités de la couche tétraédrique, d'un feuillet, sont occupées par des ions de silicium. Par contre, les cavités de la couche octaédrique sont occupées par des ions d'aluminium. Cependant de nombreuses substitutions, dans les différentes couches, peuvent avoir lieu. On trouve que les ions de silicium sont remplacés par des cations trivalents alors que les ions d'aluminium ou de magnésium sont remplacés par des ions monovalents ou divalents.

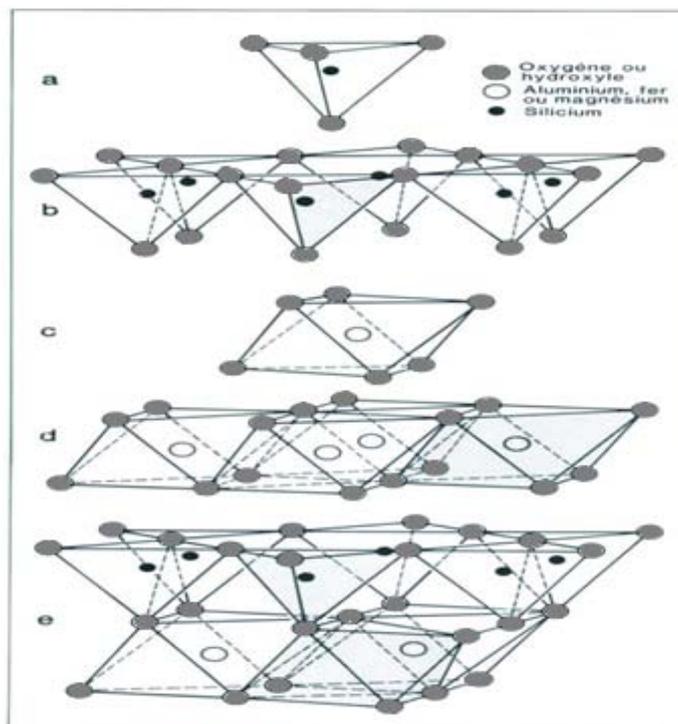


Figure 2.1 Structure de la kaolinite, a) tétraèdre de silice, b) couche de tétraèdres de silice, c) octaèdre d'alumine, d) couche d'octaèdres d'alumine, e) feuillet de kaolinite.

Les minéraux argileux les plus utilisés dans l'industrie des réfractaires sont de type 1:1 ou de type 2:1. Le tableau 2.1 présente certains types de ces argiles.

Tableau 2.1 : Phyllo silicates utilisés en industrie [3], [12].

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèce	Formules chimiques
1 :1	Kaolinite	Kaolinites	Dickite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Nacrite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
			Halloysite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4 H_2O$
		Serpentines	Angorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
2 :1	Talc	Pyrophyllite	Pyrophyllite	$Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
		Talc	Talc	$Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$
	Micas	Micas Dioctaédriques	Moscovite	$K Al_2 (Si_3Al) O_{10} (OH)_2$
		Micas Trioctaédriques	Phlopogite	$K Mg_3 (Si_3Al) O_{10} (OH)_2$

2.2 LES ARGILES KAOLINITIQUES

2.2.1 Généralités

L'argile kaolinitique ou kaolin existe sous forme de plusieurs variétés [8]. Elle constitue, souvent, une matière de base, très importante, en industrie céramique courante et technique [8, 14-15]. Les argiles kaolinitiques sont des argiles constituées de la kaolinite ou d'halloysite. L'halloysite se distingue de la kaolinite par la présence de molécules d'eau en positions inter foliaires et par sa propriété de former des feuillets enroulés sur eux même [13]. Ces deux minéraux se trouvent en général, dans les sols développés à partir des cendres volcaniques ou des sols tropicaux. L'halloysite est formée dans un environnement où les fluides ont de hautes concentrations ioniques. Cet environnement favorise l'accroissement

désordonné et rapide des feuillets. Les défauts cristallins résultants sont énormes. Ce désordre de structure favorise l'hydratation de l'halloysite [13].

La kaolinite se forme souvent, dans les aires drainées à faibles concentrations ioniques. Ces conditions favorisent un accroissement faible des feuillets et un degré faible de désordre, par suite les feuillets sont plans et non hydratés [13]. Le kaolin est généralement de couleur blanche et peut avoir d'autres couleurs (jaune, orangé, rouge ou vert). Cette coloration est due à la présence des hydroxyles de Fer [16]. De même, le kaolin renferme des impuretés tels que : MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂. Ces derniers jouent le rôle de fondants. Ils abaissent la température de frittage et améliorent la cristallisation des phases résultantes [12].

2.2.2 Structure de la kaolinite

La kaolinite est un aluminosilicate de type **T-O** ou **1:1** constitué d'une couche tétraédrique de silice et d'une couche octaédrique d'hydroxyles d'aluminium, (*figure 2.1 e*). Les faces basales sont de deux types, du côté de la couche tétraédrique, cette face est constituée d'ions d'oxygènes organisés en réseau hexagonal alors du côté octaédrique, elle est formée d'Al(OH)₃ en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique. Les paramètres cristallographiques de la maille sont [17]:

$$\begin{array}{lll} a=0.5115 \text{ nm} & b=0.8945\text{nm} & c=0.7405\text{nm} \\ \alpha=91.7^\circ & \beta=104.86^\circ & \gamma=85.82^\circ \end{array}$$

Le feuillet élémentaire de la kaolinite est électriquement neutre. Les particules constituant la kaolinite, sont en réseaux de feuillets empilés stabilisés par les liaisons hydrogènes inter feuillets.

2.2.3 Morphologie des cristaux

La morphologie des cristaux se présente dans le cas de la kaolinite sous forme de plaquettes planes, hexagonales, si la kaolinite est bien cristallisée, allongées ou réduites à de simples losanges, (*figure 2.2 a et b*). Dans le cas d'halloysite la morphologie se présente en cristaux enroulés en forme de cylindres ou de bâtonnets [13]. Le kaolin à base d'halloysite est réputé par sa bonne réflectivité et sa bonne résistance aux chocs thermiques [18].

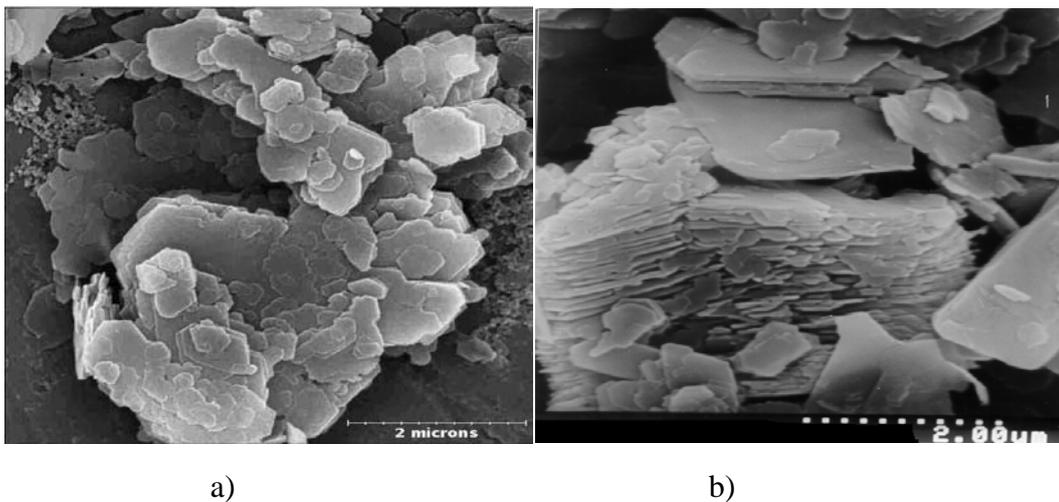


Figure 2.2 Micrographes des kaolins a) kaolin KF, b) kaolin Bip [20].

2.2.4 Compositions chimiques et minéralogiques

La composition chimique d'une kaolinite, en masse à l'état pur, est de 46.5% de silice, 39.5% d'alumine et 14% d'eau, et sa densité est de 2.6 g/cm^3 [17]. La composition chimique d'un kaolin est principalement de la silice et l'alumine qui forment, en masse, plus de 80% de l'argile auxquelles s'ajoutent les impuretés tels que : MgO, CaO, Na₂O, K₂O, TiO₂ et les matières organiques. Le tableau 2.2 donne les compositions chimiques du kaolin DD3, qui fait l'objet principal de cette étude, et de deux kaolins connus, KF et KBip.

Tableau 2.2 : Compositions chimiques des kaolins KDD3 [19], KF et KBip [20]

Kaolin	Compositions chimiques en % massique								
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	MgO	TiO ₂	PAF
KDD3	38.36	39.87	1.14	0.48	0.2	0.78	0.24	0.02	17.27
KF	34.7	51.65	0.68	0.08	0.34	0.03	0.08	0.12	12.7
KBip	36.9	48.1	0.26	0.2	1.9	0.2	0.17	0.05	11.8

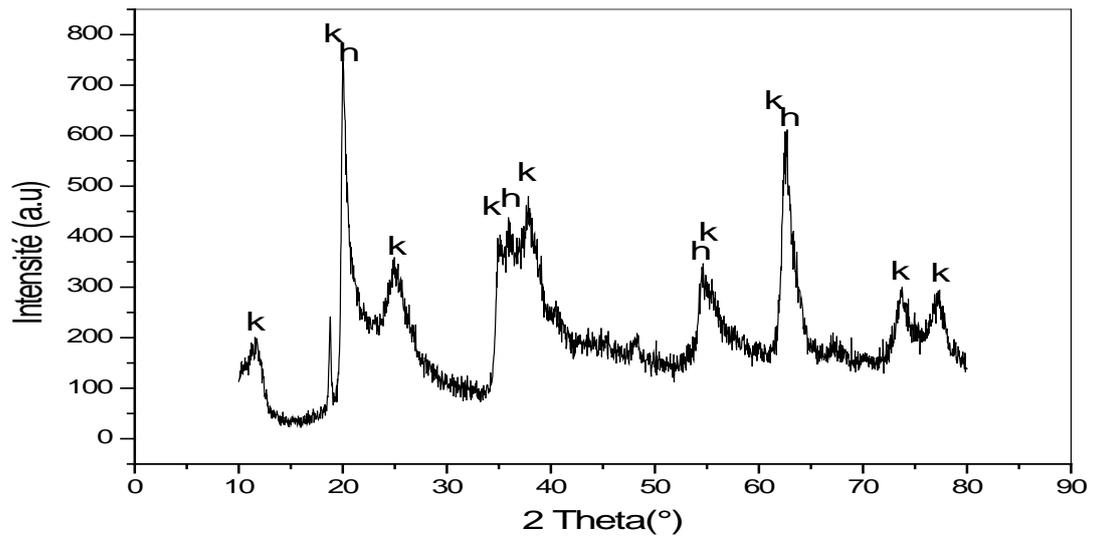
L'importance d'une argile kaolinitique, ou le kaolin, réside dans son contenu en pourcentage massique d'alumine. Le kaolin est qualifié d'argile réfractaire si le taux d'alumine est supérieur ou égale à 38% à l'état cru [7], le taux en impuretés (Fe₂O₃, MgO, CaO) inférieur ou égal à 3% [21] et le rapport massique SiO₂ / Al₂O₃ avoisinant 1.1 [7]. Le kaolin DD3 a un taux de 38.36% en alumine, d'un rapport SiO₂/ Al₂O₃ de 1.04 et d'un taux en impuretés (Fe₂O₃, MgO, CaO) inférieur à 3%. De plus il est aussi exempt de silice sous forme de quartz et de micas. Ces critères confèrent au kaolin DD3 d'être un kaolin réfractaire.

L'analyse par diffraction des rayons X, montre que le kaolin DD3 est constitué d'halloysite et de kaolinite (*figure 2.3a*). Ce spectre obtenu est pratiquement similaire à celui obtenu par T. Imai et *al.* [22] dans leur étude menée sur une halloysite dite algérienne, (*figure. 2.3b*). Cela laisse penser que l'halloysite en question dans cette étude est le kaolin DD3.

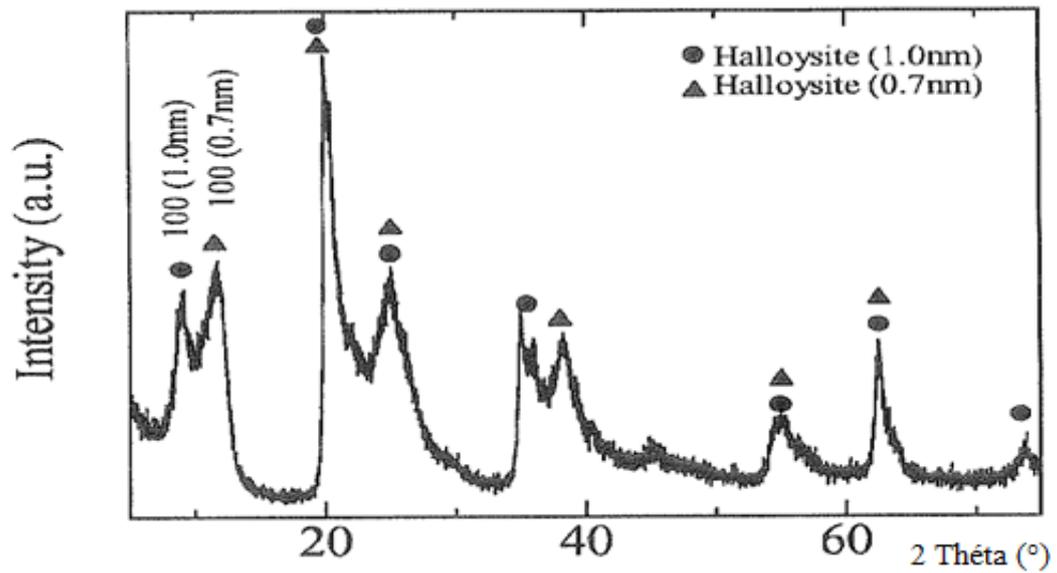
2.3 LA DOLOMIE

2.3.1 Généralités

La dolomie est un minéral double de carbonates de calcium et de magnésium (CaCO₃, MgCO₃), (*figure 2.4*). Son nom vient de celui du géologue et minéralogiste français, Deodrat de Dolomieu, qui l'a identifié au 18^e siècle. Théoriquement, le minéral contient 54.3 % de CaCO₃ et 45.7% de MgCO₃ [7].



a)



b)

Figure 2.3 Spectre DRX a) Kaolin DD3 (h : Halloysite, k : Kaolinite) b) Halloysite algérienne [22].



Figure 2.4 La dolomie à l'état rocheux.

La dolomie est formée soit par précipitation directe des solutions riches en magnésium, d'où la dolomie primaire, soit par imprégnation des roches calcaïques par des eaux très salines riches en magnésium, d'où la dolomie secondaire. La formation de la dolomie par précipitation sous conditions normales est rare, par suite on pense que la plus part des dépôts sont du type secondaire [7]. La dolomie est souvent associée à des impuretés tels que : SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MnO , Na_2O , SO_3 plus de traces de d'autres oxydes. Elle est souvent rose, incolore, blanche, jaune, grise ou marron [7].

2.3.2 Applications industrielles

La dolomie est un minéral industriel très important, utilisé dans les domaines suivants [18,24-25] :

- Réfractaires (Aciérie, fours à ciments,...)
- Bétons et ciments
- Pates à dents
- Verres et verres optiques à haute réfractivité
- Plastiques
- Cosmétiques
- Industries pharmaceutiques

- Environnements et processus chimiques
- Agriculture
- Etc.....

2.3.3 Structure de la dolomie

La dolomie se présente en couche alternée de Ca^{2+} et de Mg^{2+} . Sa structure cristalline est rhomboédrale dans le groupe spatial trigonal. Les paramètres de la cellule unitaire sont [25]:

$$a=b=4.8076\text{Å} \quad , \quad c=16.0103\text{Å}$$

$$\alpha= \beta= 90^\circ \quad , \quad \gamma=120^\circ$$

Ces paramètres augmentent linéairement avec l'augmentation de la température jusqu'à 700°C. Au-dessus de cette température cette augmentation est non linéaire et elle se traduit par une décarbonation de la dolomie [26].

2.3.4 Composition chimique

La composition chimique, à l'état pur de la dolomie est de 30.4% de CaO, 21.7% de MgO et 47.9 % de CO₂ et sa densité est de 2.86 g/cm³ [7], [22]. A l'état naturel, la dolomie varie considérablement de sa composition à l'état pur. Si la composition en CaCO₃ est supérieure ou égale à 10% de la composition théorique, la dolomie est dite calcique, et si la composition en MgCO₃ est inférieure de 5% de la composition théorique, elle est alors une roche calcique dolomitique [22]. La dolomie est associée à des impuretés, dont les principaux sont : SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃. Elle est considérée réfractaire si elle contient au minimum 20% de MgO avec un taux d'impuretés ≤ 2.5% [7], et elle d'aucune utilité industrielle si ce taux est ≥ 7% [22].

Le tableau 2.3 donne la composition chimique de la dolomie utilisée dans cette étude. Cette dolomie est obtenue d'AFRICAVER, Taher, JIJEL.

Tableau 2.3 : La composition chimique en % massique de la dolomie utilisée [27].

Compo.	CaO	MgO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	SO ₃	K ₂ O	P ₂ O ₅	P.A.F
En % masse	30.97	21.4	0.45	0.33	0.21	0.13	0.13	0.05	0.03	46.15

La composition chimique donnée au le tableau 2.3, montre que cette dolomie est réfractaire et de grande importance industrielle. La figure2.5 donne son spectre DRX.

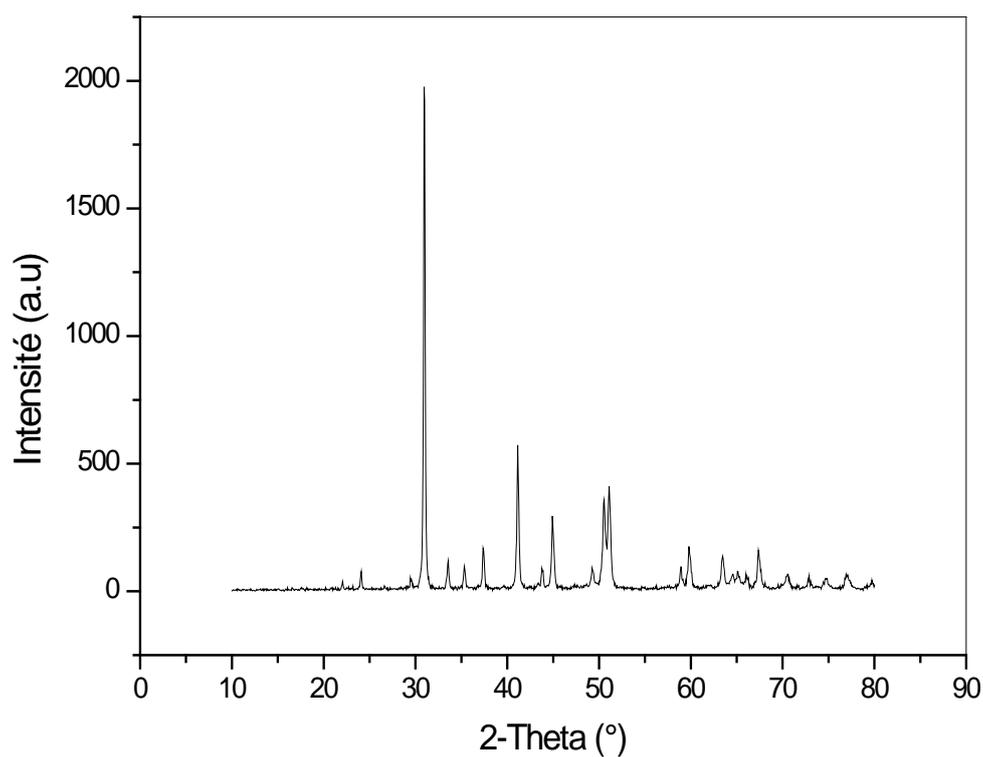


Figure 2.5 Spectre DRX de la dolomie d'africaver.

CHAPITRE III

Les transformations thermiques des Matières premières : Kaolin, Dolomie

3.1 TRANSFORMATIONS THERMIQUES DE LA KAOLINITE

Les transformations thermiques de la kaolinite ont fait l'objet de plusieurs recherches. Un bon nombre de chercheurs a étudié ces transformations. Ils ont établi les liens entre ces transformations thermiques et les phases minérales résultantes [14-15,22]. Les moyens d'investigation utilisés sont :

- L'analyse thermique différentielle (ATD), calorimétrie différentielle (DSC), ou l'analyse dilatométrique,
- L'analyse thermogravimétrique (ATG)
- La diffraction aux rayons-X (DRX)
- La microscopie électronique à transmission (TEM), ESD
- Etc....

Cependant l'analyse thermique s'avère très importante car elle situe les températures des transformations essentielles. Ces dernières sont :

- La déshydratation
- La déshydroxylation
- La recristallisation

La figure 3.1 donne la courbe DSC-ATG menée sur le kaolin DD3 chauffé de l'ambient à 1200°C avec une vitesse de chauffe de 10°C/min.

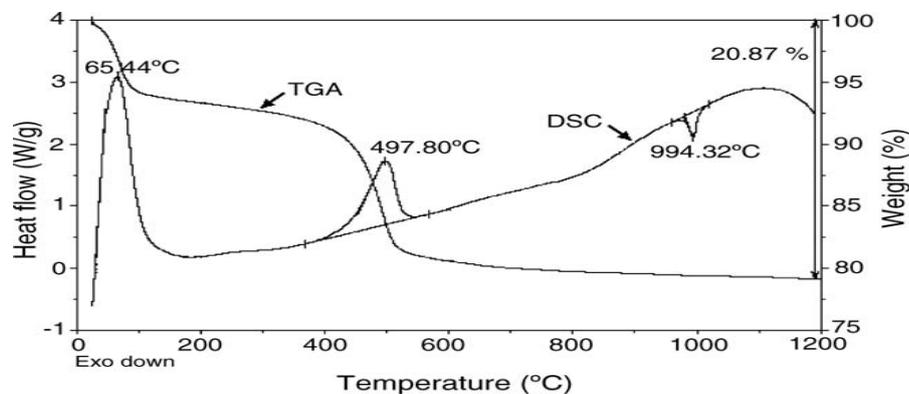


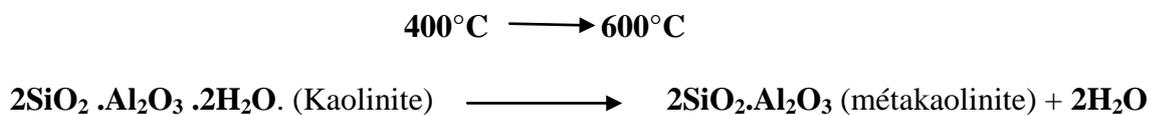
Figure 3.1 Courbes DSC-ATG du kaolin DD3 [28].

3.1.1 La déshydratation

La déshydratation n'est pas une transformation essentielle lors de du processus de traitement thermique. C'est la désorption de l'eau hygroscopique adsorbée à la surface des particules à la pression atmosphérique à une température $\leq 100^\circ\text{C}$. Ce phénomène est marqué par le pic endothermique de la courbe de la DSC, (*figure 3.1*), à 65.44°C . Alors que la courbe ATG montre que l'eau résiduelle, fortement liée, est libérée entre 100°C et 300°C .

3.1.2 La déshydroxylation

La déshydroxylation est la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Ce phénomène est caractérisé par un pic endothermique observé entre 400°C et 600°C . Pour le kaolin DD3 ce pic est observé à 497.80°C , (*figure 3.1*). Suite à ce départ il résulte alors la formation d'une phase amorphe appelée métakaolinite selon la réaction [14, 29-32] :



Le mécanisme de déshydroxylation est basé sur deux étapes :

- Formation de la molécule d'eau à partir de 2 ions OH,
- Elimination de l'eau du réseau cristallin, à hautes températures, quand la pression de la vapeur est suffisante pour permettre la diffusion du phénomène [33].

Ce mécanisme est homogène s'il existe des OH adjacents d'acidités différentes. Dans ce cas l'hydroxyle le plus acide réagit alors avec le moins acide pour former H_2O avec la même probabilité dans tout le volume de la particule. La formation simultanée d'eau à travers tout le volume du minéral désorganise sa structure et favorise la formation d'une phase faiblement ordonnée. Si les OH ont la même probabilité de se dissocier, il serait hétérogène et les

produits néoformés seront relativement bien organisés structurellement et présenteront des désorientations cristallographiques proches de celles de la phase initiale [34].

La déshydroxylation ne s'achève qu'à hautes températures, entre 900°C et 1000°C, selon la courbe de l'ATG, (*figure 3.1*). De même elle est influencée par différents facteurs tels que : la taille des particules, le degré de cristallinité de la kaolinite, la pression de la vapeur à hautes températures, la vitesse de chauffe, la teneur en impuretés [35].

D'après la courbe de l'ATG, (*figure 3.1*), on constate qu'après la déshydroxylation la vitesse de perte en masse est très faible et la perte en masse totale à 1200°C est de 20%.

3.1.3 La recristallisation

La transformation de la métakaolinite associée au pic exothermique observé au voisinage de 950-980°C a fait l'objet de beaucoup de recherches quant à l'identification des mécanismes impliqués qu'à la détermination de la composition chimique de la phase cristalline formée. Pour le kaolin DD3 ce pic est observé à 994.32°C, (*figure 3.1*). Dans l'étude avancée dans [22] ce pic est observé à 1000°C. Dans ce domaine de température, l'état du matériau est quasi-amorphe, d'où la difficulté d'interprétations des résultats. Cependant les descriptions les plus fréquentes sont les suivantes [14-15, 29,35-37,41]:



Ou



L'étude faite sur l'halloysite algérienne [22], similaire au kaolin DD3, montre que la transformation de la métakaolinite commence suivant la première réaction à 950°C, c'est-à-dire bien avant le pic exothermique à 1000°C, qui marque le sommet de l'ampleur de la transformation. Ce phénomène persiste jusqu'à 1200°C, la température à laquelle commence la nucléation de la mullite (*figure 3.2*) suivant la réaction [15, 22,37] :



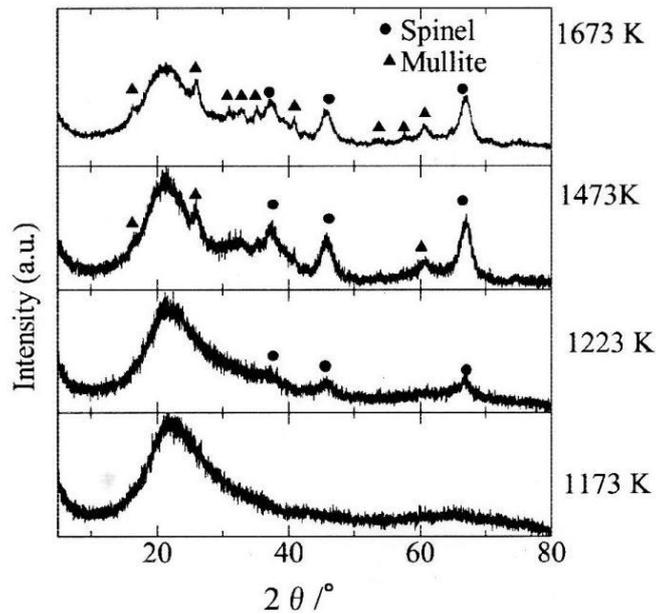
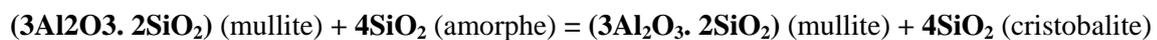


Figure 3.2 Diffraction aux rayons X de l’halloysite algérienne en fonction de la température [22].

Pour $1200^{\circ}\text{C} < T < 1500^{\circ}\text{C}$ on a de la mullite, qui augmente progressivement en quantité et de la silice qui cristallise en cristobalite suivant la réaction [15,37] :



Cependant ce n’est pas toute la silice qui cristallise en cristobalite, de la silice amorphe existe aussi.

Pour $T > 1500^{\circ}\text{C}$, on assiste à la disparition de la cristobalite et on aura de la mullite plus une phase vitreuse amorphe selon la réaction [15] :



L’halloysite algérienne [22], qui est similaire au kaolin DD3, est transformée en mullite et cristobalite par frittage à une température de 1400°C dans un temps de 50 h, (Figure 3.3).

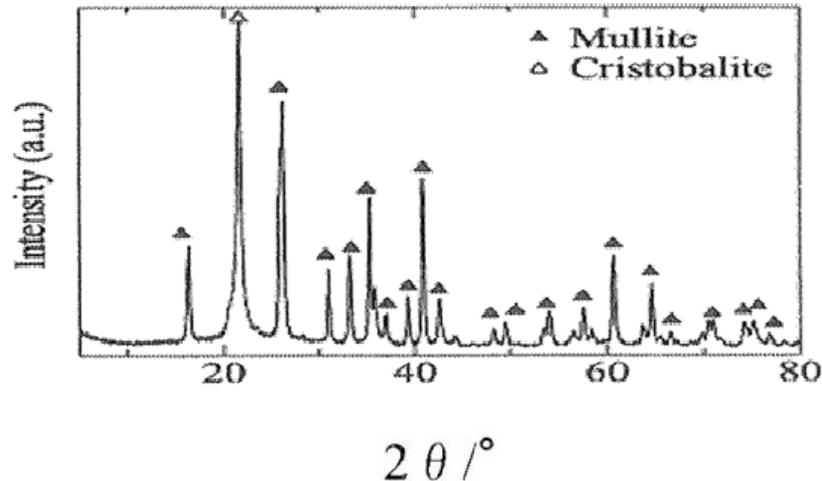


Figure 3.3 Diffraction aux rayons X de l’halloysite algérienne frittée à 1400°C, pendant 50h, [22].

3.2 PRODUITS DU TRAITEMENT THERMIQUE DU KAOLIN

3.2.1 La Mullite

3.2.1.1 Généralités

La mullite est la phase stable dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Elle est l'une des plus importantes phases aussi bien dans les céramiques conventionnelles que dans les céramiques avancées [39,50]. Dans la nature, la mullite est rare, vu les conditions de sa formation qui exigent de hautes températures et de faibles pressions. Son plus important gisement naturel se trouve en île de Mull en Ecosse, sa formation, revient au contact de sédiments riches en Al_2O_3 avec un magma volcanique à haute température [40]. La morphologie, la stœchiométrie et la composition de la mullite sont fortement liées aux matériaux de départ et les procédés de synthèse [41]. La mullite et les céramiques à base de mullite sont sujets de recherches dont la tendance ne cesse d’augmenter. Cette importance scientifique et technique revient à ses caractéristiques suivantes [40,43] :

- Stabilité thermique élevée,
- Faibles dilatation et conductivité thermiques,

- Résistance au fluage élevée
- Bonne stabilité chimique (Bonne résistance à la corrosion)
- Grande résistance mécanique à chaud
- Grande réfractarité ($T_{\text{fusion}} > 1830 \text{ °C}$)
- Résistance mécanique et ténacité modérées, Dureté élevée (10 à 15 GPa)
- Résistance aux chocs thermiques moyenne.

3.2.1.2 Applications

La mullite trouve ses applications techniques en [40, 44-48] :

- Industrie céramique, tels que: Les réfractaires, les porcelaines, les céramiques techniques, les matériaux résistants au fluage, les substrats pour les convertisseurs catalytiques, les membranes, les substrats pour les circuits électroniques, les applications optoélectroniques, les céramiques optiques, pour fenêtres de fours de hautes températures.
- Protections de surfaces contre les sollicitations chimiques à hautes températures, tuiles pour navettes spatiales...
- Matériaux composites: matrices en mullite renforcées par particules en (SiC, ZrO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), matrices en mullite ou en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ renforcées en fibres continues de mullite. Ces matériaux trouvent leurs applications dans les composantes des turbines à gaz, les tubes de combustion, les tuiles des navettes spatiales...

3.2.1.3 Procédés de synthèse de la mullite

La mullite est synthétisée par :

- Méthodes conventionnelles de réactions à l'état solide d'alumine (Al_2O_3) et de silice (SiO_2) de haute pureté. Ce procédé nécessite un traitement à 1650°C pour plusieurs heures [14]. Cela augmente la consommation d'énergie ainsi que le prix de revient du produit.

- L'hydrolyse sol-gel, la synthèse hydrothermale, la co-précipitation, la pulvérisation par pyrolyse ultrasonique. Ces procédés sont complexes et coûteux ce qui entrave leurs applications industrielles à grande échelle [49].
- Frittage d'argiles tel que le kaolin. La synthèse à partir d'argiles reste la plus économique [14, 48-53], à côté de la facilité de la mise en forme elle permet aussi d'avoir de la mullite dense que de la mullite poreuse [53].

3.2.1.4 Structure de la mullite

La mullite présente une étendue de rapport $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$, par suite elle est considérée comme un composé chimique solide non stœchiométrique de formule $\text{Al}_{4+2x}\text{Si}_{2-2x}\text{O}_{10-x}$ [40]. Le nombre x varie entre 0,17 et 0,9 (soit de 55 à 90 mol% Al_2O_3) [40]. Deux formes stables de mullite sont connues [40,41]. Pour $x=0,25$ on aura de la mullite stœchiométrique de formule $3\text{Al}_2\text{O}_3,2 \text{SiO}_2$, cette mullite est dite secondaire, son contenu en Al_2O_3 est de 72 % poids soit 60 mol%. Sa maille cristalline est orthorhombique de paramètres :

$$a= 7.553 \text{ \AA} \quad b= 7.686 \text{ \AA} \quad c= 2.8864 \text{ \AA}$$

Elle est obtenue par frittage, à l'état solide, de poudres aluminosilicates. Pour $x=0,4$ on aura de la mullite stœchiométrique de formule $2\text{Al}_2\text{O}_3,\text{SiO}_2$, cette mullite, riche en alumine, est dite primaire et contient environ 78 % poids d' Al_2O_3 . Elle est obtenue par cristallisation à partir de bains fondus d'aluminosilicates. Sa maille cristalline est orthorhombique de paramètres :

$$a= 7.588 \text{ \AA} \quad b= 7.688 \text{ \AA} \quad c= 2.8895 \text{ \AA}$$

Dans le cas de synthèse, par frittage, de la mullite à partir d'argiles, c'est la mullite primaire qui se forme de la décomposition de l'argile pure à partir de 1100°C . Cette mullite se transforme en mullite primaire aciculaire à partir de 1400°C [55]. La mullite secondaire cristallise, à hautes températures $T > 1200^\circ\text{C}$, de la phase vitreuse aluminosilicate, riche en fondants (Na_2O , CaO , MgO , K_2O ,...) [41,42, 55]. Les paramètres de la maille cristalline de la

mullite varient en fonction de son contenu en alumine (Al_2O_3) en % de moles [40]. Pour un contenu d'environ 80 mol% d'alumine, ($x=0.67$), $a= b$ et la maille cristalline est pseudotétragonale. Notons enfin que les modèles conventionnels de structures cristallines de la mullite sont réservés pour $x \leq 0.67$ ou la teneur en alumine est $<$ à 80 mol% [53].

3.2.1.5 Morphologie de la mullite

La morphologie de la mullite est variable. Quatre types distincts de mullite dérivants des céramiques à base d'argiles sont définis [55] :

- Mullite type MI, Mullite primaire, grain (cuboïde ou aciculaire),
- Mullite type MII, Mullite secondaire, grain aciculaire, parfois fortement aciculaire (macroscopique),
- Mullite type MIII, Mullite secondaires en aiguilles.

Les mullites de morphologies MIII ou MII sont fortement souhaitées, car elles sont d'un réseau enchevêtré qui augmente leurs résistances, leurs ténacités et diminue leurs distorsions [49,55-57]. La figure 3.4 donne les différents types de mullites rencontrées dans les porcelaines.

3.2.2 Phase vitreuse

La phase vitreuse résultant de la calcination du kaolin à une température $T > 1100^\circ\text{C}$ [43] est composée de la cristobalite et d'une phase amorphe. La cristobalite persiste jusqu'à 1400°C , au-dessus de cette température elle se dissout dans la phase amorphe.

La cristobalite est une phase polymorphe, elle existe en deux formes, la forme α (**Low-cristobalite**) et la forme β (**High-cristobalite**), entre lesquelles existe une inversion $\alpha \leftrightarrow \beta$ dans l'intervalle de température allant de 170°C (Inversion de la forme β en forme α par refroidissement) à 270°C (Inversion de la forme α en forme β par échauffement) [59]. Cette inversion est accompagnée par un changement en volume d'environ 5% [7,59-60].

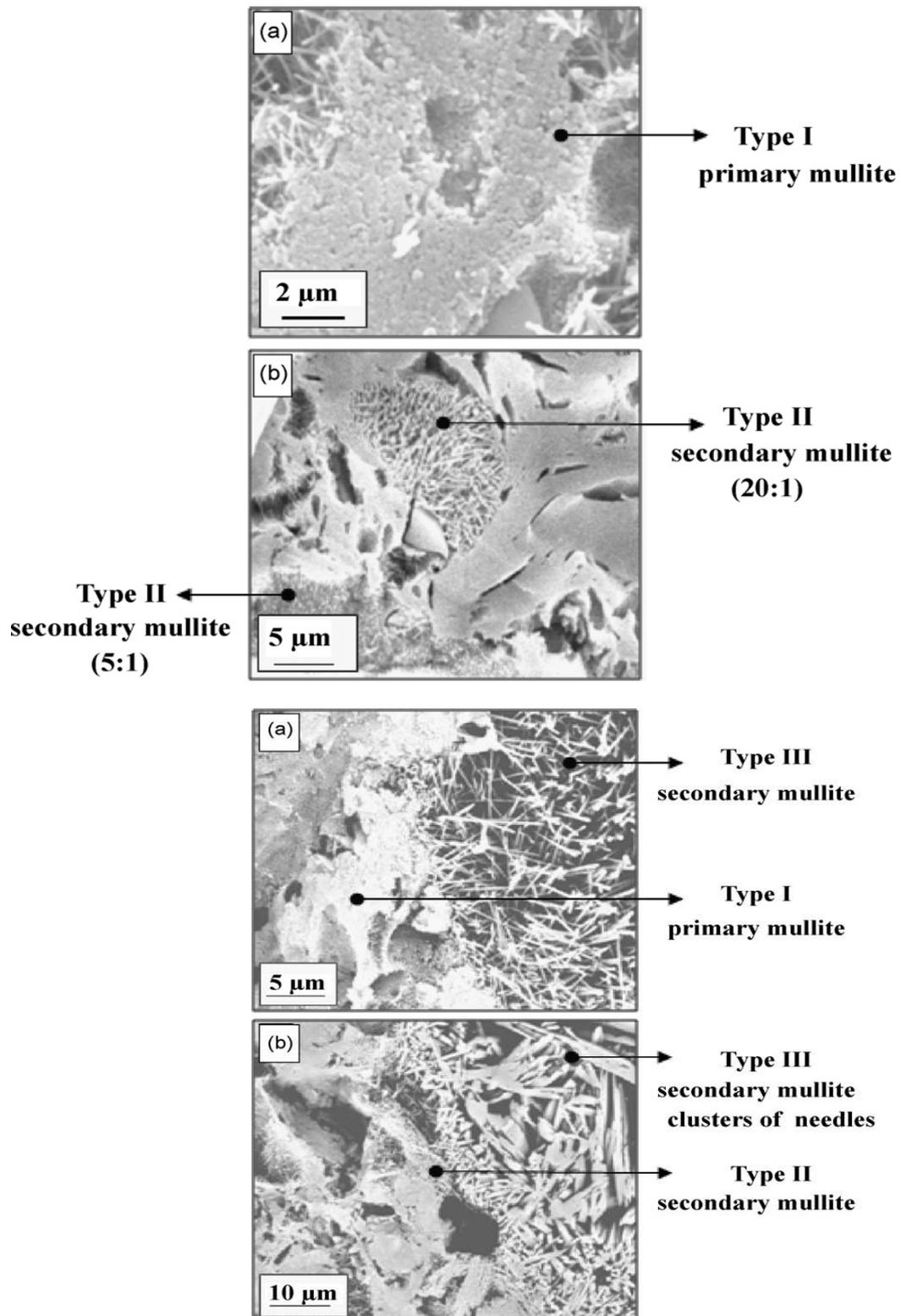


Figure 3.4 Les types MI, MII et MIII de mullite rencontrées dans les porcelaines [58].

Ce changement important en volume fait que les céramiques réfractaires contenant plus de cristobalite, et travaillant en cycles thermiques continus, sont détériorées par fissurations et fragmentation [7,59].

La phase amorphe est influencée par le rapport massique $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ et la quantité des impuretés, (Na_2O , CaO , MgO , K_2O ,...) jouant le rôle de fondants, dans le kaolin. Un excès de la phase vitreuse conduit, principalement, à la dégradation de la réfractarité, de la résistance au fluage et la résistance à l'écaillage des réfractaires à base du kaolin [7,61].

3.2.3 Frittage du kaolin en présence d'additifs

L'amélioration des propriétés thermomécaniques des céramiques réfractaires à base du kaolin repose, principalement, sur la réduction de la phase vitreuse. Cette réduction se manifeste par l'élimination de la formation de la cristobalite, l'achèvement de la mullitisation par nucléation et croissance des grains de la mullite de contenu en Al_2O_3 qui doit être au voisinage de 72 % poids (60 Mol. %) [7], ou formation de nouvelles phases à côté d'elle. Plusieurs travaux de recherches sont effectués dans ce sens par ajouts de précurseurs tels que :

- L'alumine, dans le sens de transformer tout le kaolin en mullite [48, 50, 53, 62, 63]. Cette opération nécessite un frittage à une température \mathbb{F} à 1600°C pour plusieurs heures, 4 heures à la moyenne pour une meilleure densification (94%) et un broyage de 5 heures de la poudre initiale [63].
- L'oxyde de magnésium (MgO) [48,64], qui favorise la nucléation et la croissance des grains de mullite, de même il abaisse la température du frittage. La mullite obtenue avec ajout d'alumine et de MgO 3 % poids est une mullite aciculaire avec faces rectangulaires des grains et de faible coefficient d'expansion thermique et de bonne résistance mécanique [48].

- Les oxydes Na_2O et CaO [65], par ajout de carbonates de sodium Na_2CO_3 ou de calcium $\text{CaCO}_3 \leq 5\%$ poids [65]. Ces deux oxydes favorisent la formation de la mullite et de la cristobalite. La mullite obtenue est aciculaire. La formation de la cristobalite est d'autant plus favorable dans le cas du CaCO_3 .
- L'oxyde de potassium $\text{K}_2\text{O} \leq 2\%$ poids, par ajout de carbonate de potassium K_2CO_3 [65] ou de sels de potassium KF , KNO_3 et $\text{K}_2\text{SO}_4 \leq 3\%$ poids [66]. Cet oxyde élimine la formation de la cristobalite et permet l'obtention de la mullite seule en tant que phase cristalline. D'après [66] la mullite est obtenue à partir de 1250°C . Dans le cas du KF elle est obtenue seule à partir de 1100°C . La mullite obtenue est aciculaire avec faces rectangulaires des grains.
- L'oxyde de vanadium $\text{VO}_2\text{O}_5 \leq 7\%$ poids [67], qui favorise et accélère la formation de la mullite aciculaire à 1000°C . La mullite obtenue est aciculaire.
- L'oxyde de bismuth $\text{Bi}_2\text{O}_3 \leq 5\text{ mol.}\%$ [68], qui favorise la croissance des grains de mullite à une température $T \leq 1200^\circ\text{C}$. La mullite secondaire obtenue est aciculaire de longueur maximale des grains environ $30\mu\text{m}$.

Notons enfin que le frittage du kaolin en présence de (Na_2O , CaO , MgO , K_2O ,...) en excès aux quantités de nucléation et croissance de la mullite conduit à l'apparition de d'autres phases réfractaires telles que : L'anorthite ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{SiO}_2$), Diopside ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2 \text{SiO}_2$), Cordierite ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{SiO}_2$), Albite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$), Carnegite ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Sanidinite ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$), Leucite ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4 \text{SiO}_2$), Spinelles ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) [7, 69,70]. Outre le spinelle qui est caractérisé par une température de fusion élevée (1890°C), les autres phases, bien qu'elles réduisent favorablement la phase vitreuse, elles sont caractérisées par des températures de fusion $T < 1600^\circ\text{C}$. Par suite leur présence réduit de la réfractarité du céramique composite (poly phasique) quelles peuvent constituer avec la mullite ou elles seules en plus de la porosité.

3. DECOMPOSITION THERMIQUE DE LA DOLOMIE

La décomposition solide de la dolomie est un phénomène complexe [71]. Cette décomposition thermique dépend de la pression partielle du CO₂ dans l'atmosphère [71-73,75]. Si la pression partielle du CO₂ est faible (< 200 Torr) la décomposition s'effectue en une seule étape, suivant la réaction :



Cette réaction est complète pour une température comprise entre 600°C et 800°C [71-73,75]. Si la pression partielle du CO₂ est élevée (> 200 Torr) la décomposition se déroule en deux étapes suivant les réactions :

Etape 1 : $\text{MgCa (CO}_3)_2 \longrightarrow \text{CaCO}_3 + \text{MgO} + \text{CO}_2$. A une température comprise entre 700°C et 800 °C) [71,73].

Etape 2 : $\text{CaCO}_3 \longrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$. A une température comprise entre 900°C et 960°C [71, 73, 74,75].

Les pertes aux feux sont environ 46 % poids. La dolomie décomposée (T > 900°C) est appelée dolomite et elle est composée, principalement, de deux oxydes le CaO et le MgO qui sont faiblement cristallisés et fortement réactifs [71].

CHAPITRE IV

**Frittage des mélanges de la chamotte de
kaolin DD3 en présence de la dolomite
(5-20% Poids)**

4.1 LE FRITTAGE

4.1.1 Généralités

Le traitement thermique, à haute température ($0.5-0.75 T_{\text{fusion}}$), transforme une poudre céramique compactée, crue, en une céramique rigide et dense, d'une microstructure désirée. Ce traitement thermique peut être extrêmement complexe quand il s'agit d'une cuisson, exemple des céramiques à base d'argile, ou moins complexe quand il s'agit d'un frittage, exemple de la densification d'une alumine [77]. Dans la pratique le traitement thermique, à hautes températures, des céramiques est souvent connu en terme de frittage. Celui-ci est un processus complexe, de force motrice basée sur la réduction de l'excès de l'énergie de surface. Par ailleurs il est activé d'avantage par l'augmentation de la température.

On distingue trois types de frittage :

- Le frittage en phase liquide
- Le frittage visqueux
- Le frittage en phase solide

4.1.2 Frittage en phase liquide [76]

Pour ce type de frittage, (*figure 5.1*), les compositions des matières de base et les températures sont choisies de façon qu'une phase liquide se forme durant le processus ce qui conduit à une solubilité partielle appréciable de la phase solide et de son mouillage. En conséquence, une diffusion importante qui mène à un frittage rapide et une densification totale.

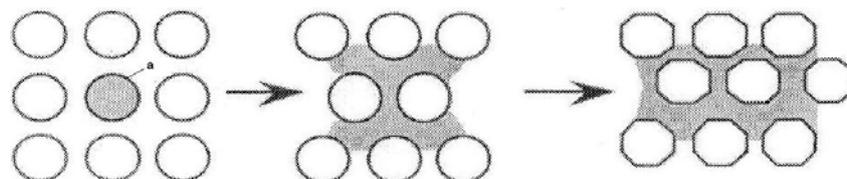


Figure 4.1 Frittage en phase liquide, **a**) phase susceptible de former la phase liquide.

Le frittage en phase liquide est le processus de choix majeur en technologie des céramiques. Les mécanismes qui gouvernent ce frittage sont :

- Le réarrangement des particules sous l'effet des forces capillaires et le remplissage des pores par la phase liquide,
- La précipitation causée par le gradient de potentiel chimique, aux points de contact des particules, d'où de nouvelles solutions de précipitation marquées par le retrait et la densification de la céramique,
- Le frittage en phase solide qui déclenche une fois le squelette est formé et le frittage en phase liquide est terminé. Ce frittage est marqué par une chute considérable de la vitesse de densification.

La figure 4.2 donne la courbe de retrait général lors du frittage en phase liquide.

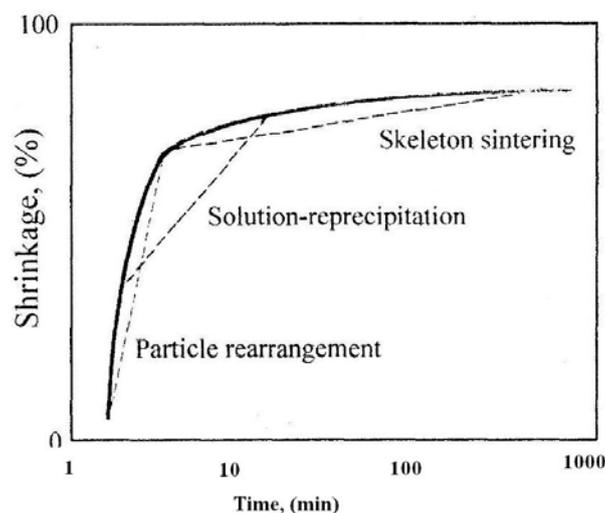


Figure 4.2 Courbe de retrait général lors du frittage en phase liquide.

4.1.3 Frittage visqueux [76,77]

Le frittage visqueux est un exemple de frittage complexe rencontré lors de la fabrication des céramiques à base d'argiles ou les mélanges sont composés de matières premières naturelles. Ce frittage réactif est accompagné de la diminution de la viscosité de la phase

amorphe ou la formation d'une phase liquide et d'un écoulement visqueux de celle-ci pour le remplissage des pores. Les produits denses obtenus dans ce cas sont composés de phases cristallines baignées dans une phase amorphe. Ce type de frittage, qui est complexe, est connu au nom de vitrification dans le cas des produits céramiques argileux.

4.1.4 Frittage en phase solide [3,76]

Le frittage en phase solide, (*figure 4.3*), est un frittage où tous les constituants restent solides pendant le processus. Gouverné par la réduction de l'excès de l'énergie libre de surfaces, ce frittage est régi par deux mécanismes compétitifs, à savoir :

- La coalescence si la réduction de l'énergie de surfaces est faite par augmentation de la taille moyenne des particules,
- La coalescence suivie d'une densification ou la densification directe si la réduction de l'énergie de surfaces est faite par élimination des interfaces solide/vapeur, création des joints de grains et croissance des grains.

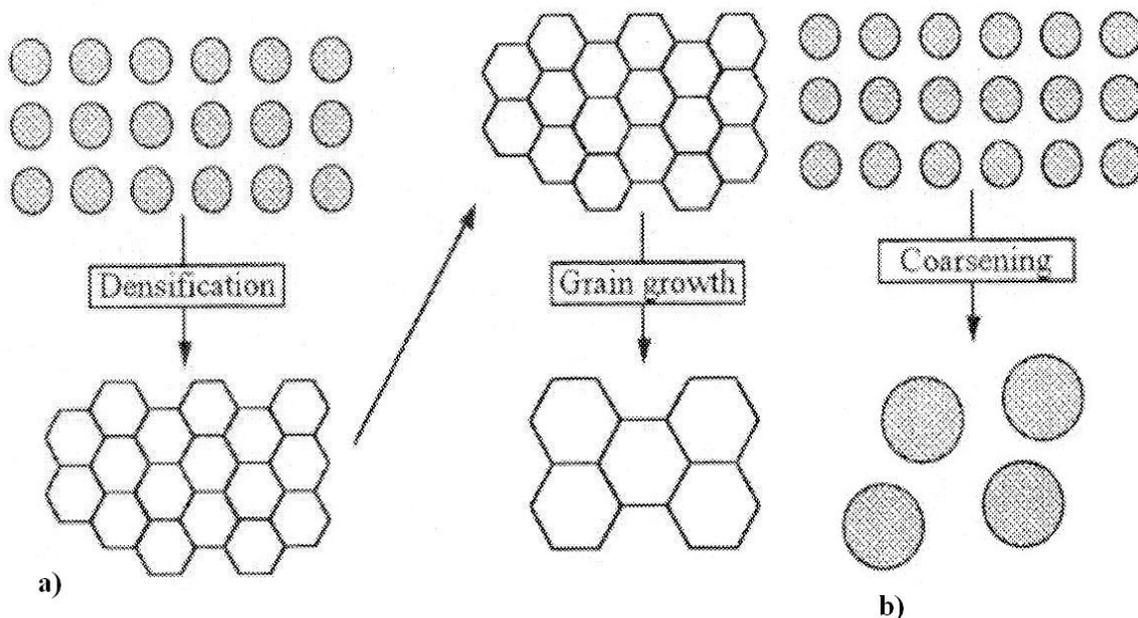


Figure 4.3 Frittage en phase solide, a) Densification, b) Coalescence.

La densification dans le frittage en phase solide, (*figure 4.4*), aura lieu suivant trois stades :

- Le stade initial qui correspond à la croissance relativement rapide des ponts (cous) entre les particules par diffusion en surface, en volume, aux joints de grains ou en phase vapeur. Ce stade se termine quand la densité est à 65% de la densité théorique,
- Le stade intermédiaire qui à son début, les grains sont de forme polyédrique et les pores, en canaux continus, prennent leurs places aux niveaux des joints de grains. Durant ce stade la densité passe de 65% à 90% de la densité théorique,
- Le stade final caractérisé par l'étranglement des canaux poreux c'est-à-dire l'élimination de la porosité fermée. Ce stade est le plus délicat.

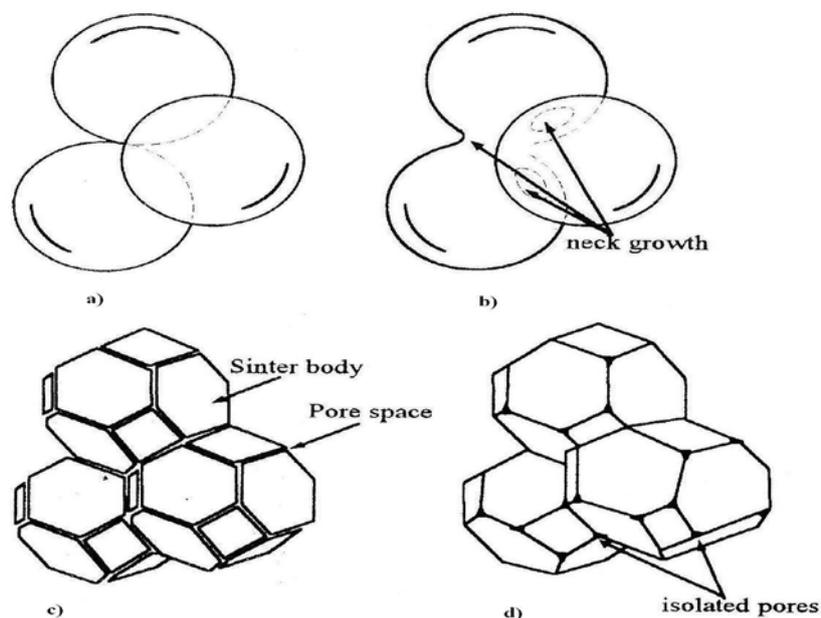


Figure 4.4 Stades de frittage en phase solide, a) Stade zéro, b) Stade initial, c) Stade intermédiaire, d) Stade final.

4.1.5 Facteurs influant le frittage [76, 77]

Le frittage est influé par certains paramètres qui sont :

- La température car, son augmentation favorise les mécanismes de diffusion qui conduisent à la densification,
- La densité crue (verte) car chaque fois que celle-ci est importante, en comparaison avec la densité théorique, il y aura moins de volume poreux à éliminer,
- La poudre, qui doit être moins agglomérée, c'est-à-dire plus uniforme pour une densification rapide,
- Impuretés qui en général, conduisent à un frittage en phase liquide,
- La granulométrie, qui pour une distribution de bande étroite on évite la croissance anormale des grains,
- La taille des grains, qui montre que pour une surface spécifique élevée (particules fines) la densification est rapide.

4.1.6 Frittage des mélanges de la chamotte de kaolin DD3 en présence de la dolomite (5-20% Poids)

Le frittage des mélanges de la chamotte de kaolin DD3 en présence de la dolomite (5-20% poids) dans une plage de température 1200°C- 1550°C est un frittage visqueux qui peut devenir liquide avec l'augmentation de la température. L'ajout de la dolomite est dans le but de baisser la viscosité de la phase amorphe et améliorer ainsi le processus de frittage qui devient alors d'autant plus réactif.

4.2 Céramiques réfractaires résultant du frittage de mélanges de la chamotte de kaolin DD3 en présence de la dolomite (5-20% Poids)

L'élaboration des céramiques réfractaires à base de la chamotte de kaolin DD3 et de la dolomite (5-20% Poids), consiste en premier lieu à déterminer leurs pourcentages en oxydes, ainsi que les pourcentages en oxydes des différents mélanges M5, M10, M15, M20 nommés suivant l'ajout de dolomite en pourcent. Les pourcentages en oxydes de la chamotte du

kaolin DD3, de la dolomite et des mélanges M5, M10, M15 et M20 sont donnés par le tableau 4.1. Ce dernier montre que les différents mélanges sont constitués, principalement, des oxydes suivants: SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO. Ces oxydes forment des systèmes aluminosilicatés (CMAS) dont les phases cristallines résultant, après frittage, sont déterminées à partir des diagrammes d'équilibres des céramiques. Ces diagrammes, établis à base d'oxydes purs, jouent le rôle de carte de route dans l'orientation des céramistes dans leurs travaux de recherches sans pourtant s'attendre à de parfaites conformités des résultats avec ce que donnent ces diagrammes.

Tableau 4. 1 Compositions chimiques en pourcent massique de la chamotte du kaolin DD3, de la dolomite et des mélanges M5, M10, M15 et M20.

Composé Chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	Na ₂ O	MnO	SO ₃	MgO	K ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃
Chamotte DD3	48.19	46.37	1.38	0.95	0.58	0.55	0.54	0.29	0.24	0,02	0,02	0,01
Dolomite	0.83	0.65	0.39	57.51	0.24	0.03	0.24	39.74	0.09	0.05	0,04	0,04
M5	45.82	44.10	1.32	3.77	0.56	0.53	0.53	2.26	0.23	0.02	0.02	0.01
M10	43.45	41.79	1.28	6.60	0.54	0.50	0.51	4.23	0.22	0.02	0.02	0.01
M15	41.09	39.50	1.23	9.43	0.53	0.48	0.50	6.21	0.22	0.02	0.02	0.01
M20	38.72	37.21	1.18	12.26	0.51	0.45	0.48	8.18	0.21	0.03	0.02	0.01

4.2.1 Phases céramiques résultantes du frittage des mélanges M5, M10, M15 et M20

Les mélanges formés M5, M10, M15, M20 constituent des systèmes quaternaires d'oxydes CaO, MgO, Al₂O₃, SiO₂ ou (CMAS). Les phases cristallines issues de ces systèmes sont données par les diagrammes de phases quaternaires préétablis tel que celui présenté à la figure 4.5.

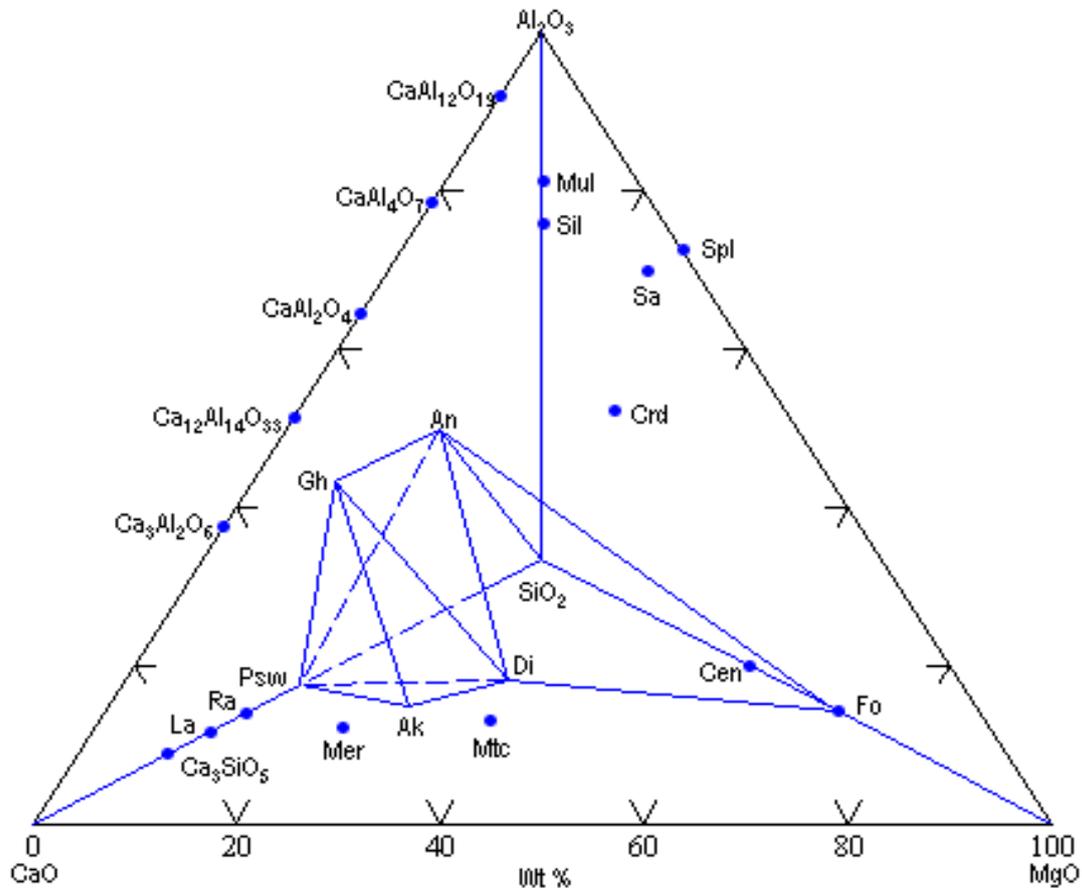


Figure 4.5 Diagramme des phases du système CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂ d'après [78].

D'après la figure 4.5, étant donné les faibles pourcentages des oxydes CaO et MgO on peut dire que les phases cristallines prévues du frittage des mélanges, M5, M10, M15 et M20 peuvent être tirées des systèmes ternaires CaO- Al₂O₃-SiO₂ (CAS), MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) et MgO-Al₂O₃-CaO (MAC). Néanmoins on peut noter que si le taux de MgO avoisine les 10% poids, le diagramme quaternaire du système CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, donné par la figure 4.6 sera alors le mieux adapté pour prédire les phases cristallines possibles. De ce diagramme on reconnaît la coexistence de quatre phases, la mullite, l'anorthite, le spinelle et la cordiérite, pour une température de frittage $\leq 1350^{\circ}\text{C}$.

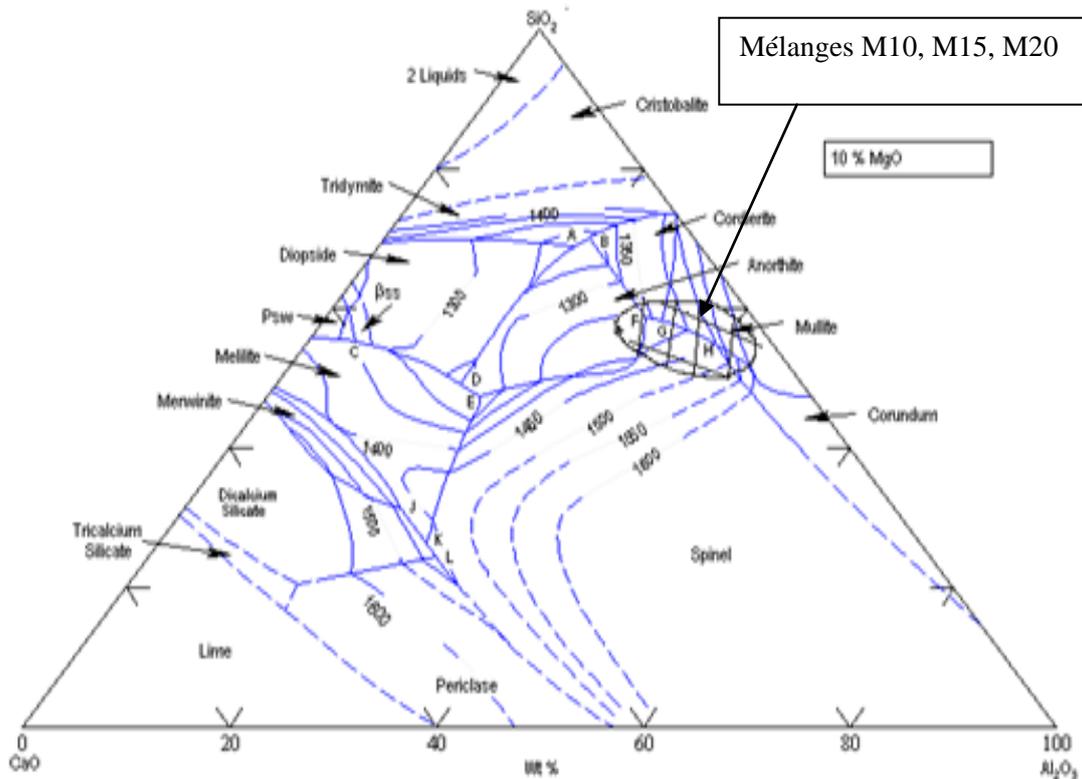


Figure 4.6 Diagramme des phases du système CaO-MgO-Al₂O₃-SiO₂, 10 % poids MgO, d'après [79].

4.2.2 Phases cristallines issues du système CaO- Al₂O₃-SiO₂ (CAS)

La figure 4.7 présente le diagramme des phases du système CaO- Al₂O₃-SiO₂ (CAS). D'après ce diagramme on remarque que pour un pourcentage faible de CaO (< 10% Poids) et une température de frittage ≥ 1400 °C la phase cristalline prévue est la mullite. Quand le pourcentage de CaO augmente (> 10% Poids.) on remarque qu'à coté de la mullite il y'aura l'apparition et croissance de la phase cristalline anorthite.

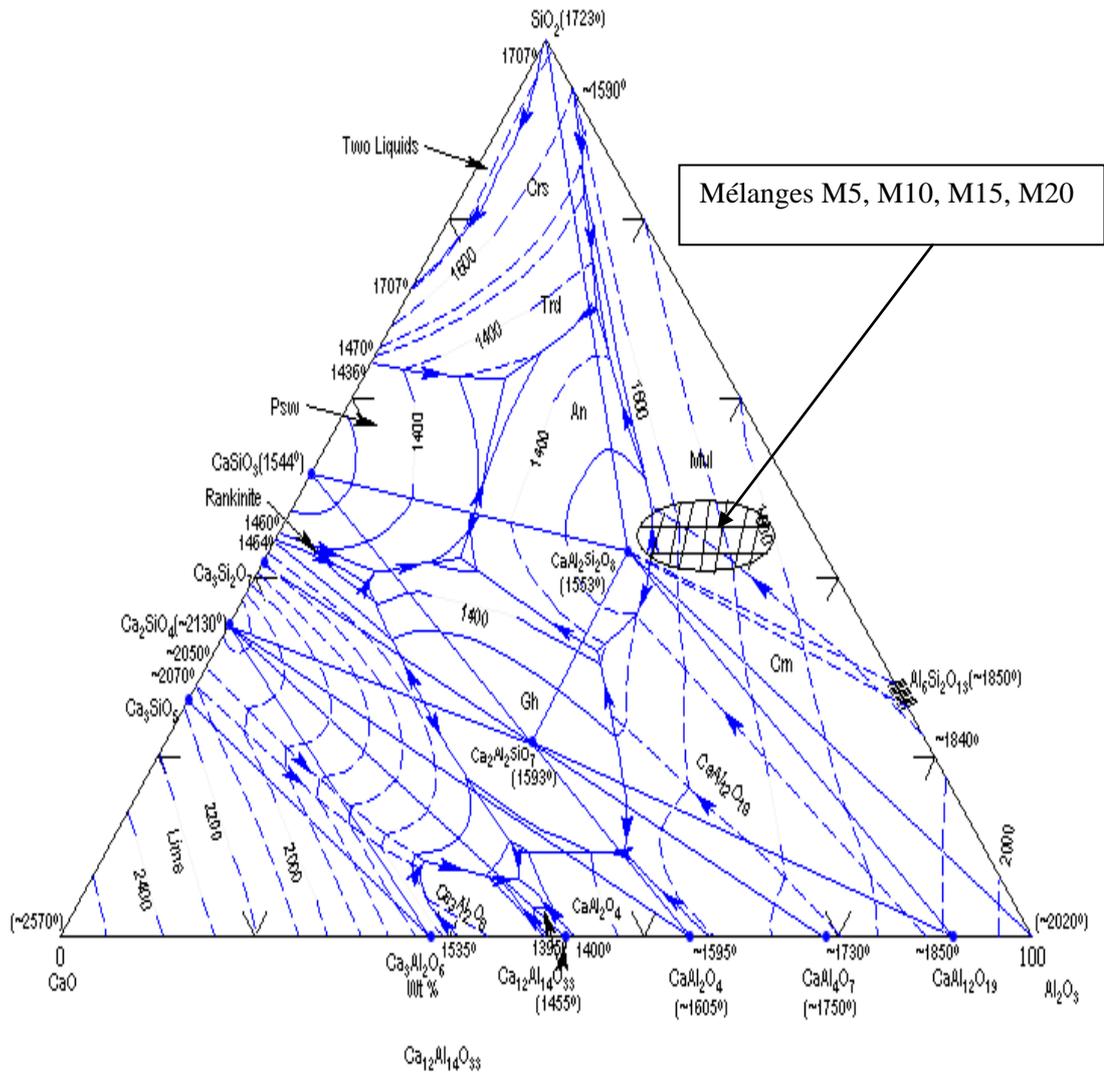


Figure 4.7 Diagramme ternaire des phases du système CaO- Al₂O₃-SiO₂ (CAS) d'après [80].

4.2.3 Phases cristallines issues du système MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS)

La figure 4.8 donne le diagramme ternaire des phases du système MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS). D'après ce diagramme on note que pour de faible pourcentage de MgO (<5% Poids) et une température $\geq 1440^\circ\text{C}$ on aura de la mullite seule. Lorsque le pourcentage de MgO augmente il y aura apparition de nouvelles phases telles que : la cordiérite et le spinelle.

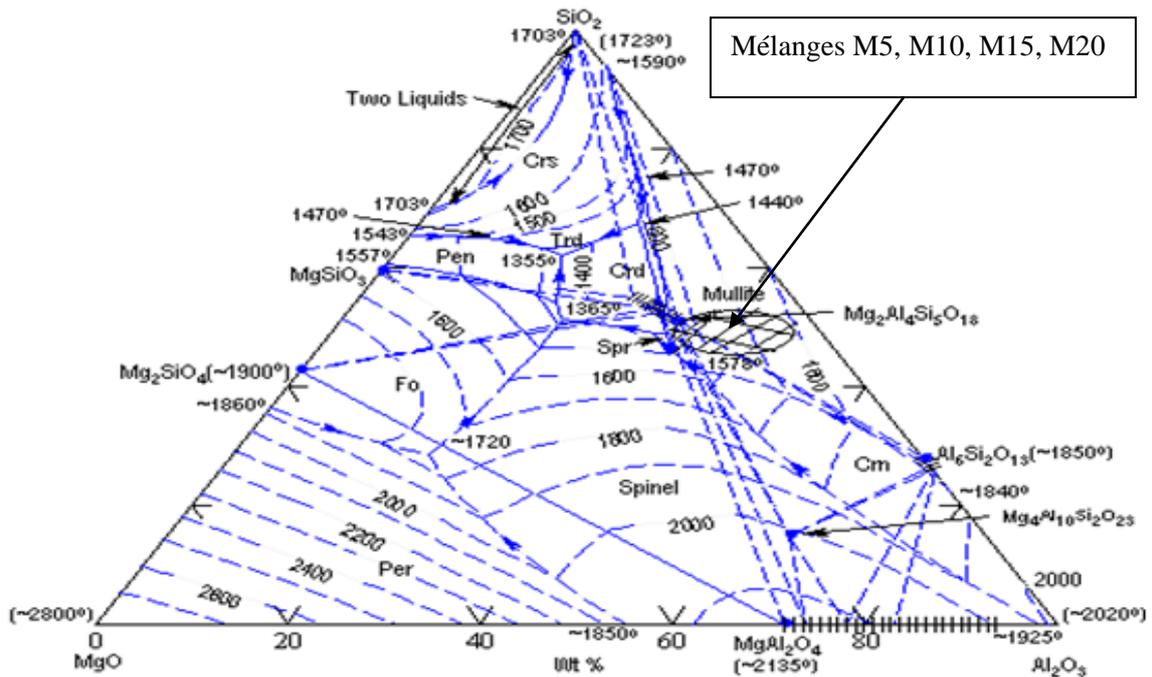


Figure 4.8 Diagramme ternaire des phases du système MgO-Al₂O₃-SiO₂ (MAS) d'après [81].

4.2.4 Phases cristallines issues du système MgO -Al₂O₃-CaO (MAC)

La figure 4.5 montre que lorsque le taux de la dolomite augmente, cas du mélange M20, il y aura apparition et croissance de la phase spinelle.

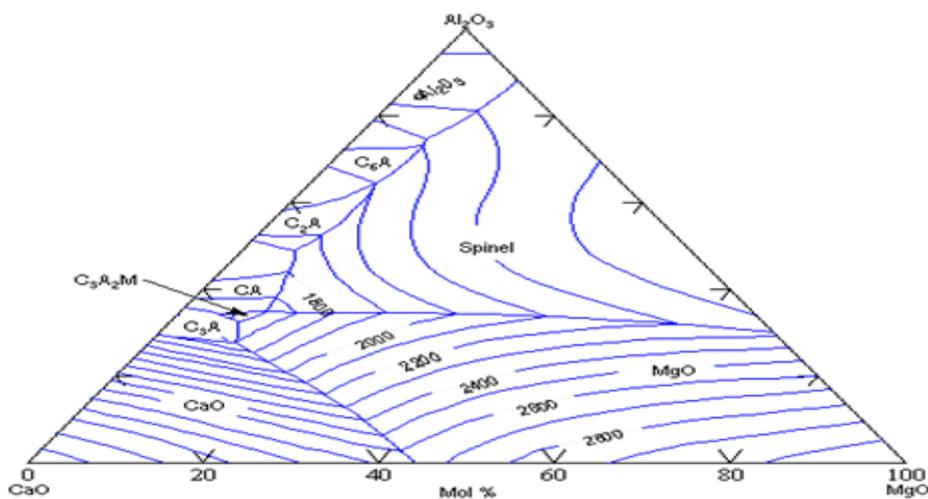


Figure 4.9 Diagramme ternaire des phases du système MgO-Al₂O₃-CaO (MAC) d'après [82].

4.3 CONCLUSION

D'après les consultations menues sur les différents diagrammes de phases on peut conclure que :

- Pour de faible pourcentage d'ajout en dolomite (≤ 10 % Poids) et une température de frittage $\geq 1400^\circ\text{C}$, la phase dominante dans la céramique est la mullite,
- Pour un pourcentage ≥ 10 % Poids et une température de frittage $< 1400^\circ\text{C}$, la céramique est poly phasique de phases : Anorthite, spinelle, mullite, cordiérite.

4.4 GENERALITES SUR LES PHASES CRISTALLINES RESULTANTES

Les céramiques réfractaires résultantes du frittage des mélanges de la chamotte de kaolin DD3 en présence de la dolomite (5-20% Poids) dans la plage de température 1200°C - 1550°C seront des céramiques vitrifiées de phases cristalline, mullite, anorthite, cordiérite et spinelle dont les propriétés vont dépendre à coté de la phase amorphe des phases constituantes. Dans le chapitre II on a donné des généralités sur la mullite dans ce qui suit nous donnerons des aperçues sur la cordiérite, l'anorthite et le spinelle.

4.4.1 La cordiérite

4.4.1.1 Généralités [83-87]

La cordiérite est une phase cristalline très importante du système $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ d'applications industrielles multiples. Son nom a été attribué en mémoire du géologue français Cordier (1813). La cordiérite pure est un silicate d'aluminium et de magnésium de formule chimique $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$.

Les cordiérites naturelles comportent, généralement, une forte teneur en fer suite aux échanges de magnésium par du fer (Fe^{+2}). Ces cordiérites se trouvent dans des schistes cristallins, les granites et autres roches éruptives. Vue sa rareté dans la nature, la cordiérite est

synthétisée à partir des matières premières. En 1918, au cours de l'étude du système ternaire **MgO-Al₂O₃-SiO₂**, G.A. Rankin et H.E Merwin ont mis en évidence l'existence de deux cordiérites de magnésium : α et μ . La variété μ obtenue par cristallisation à partir d'un verre à environ 950°C, se transforme à haute température en variété stable α connue en indialite. Ce nom attribué revient à l'inde, où elle a été découverte la première fois.

La cordiérite est poly morphique et on distingue, principalement, deux types :

- La cordiérite α ou l'indialite qui est stable à haute température (> 1450°C) et présente une symétrie hexagonale,

- La cordiérite β , possédant un système orthorhombique. On l'appelle cordiérite orthorhombique. Elle est stable à une température comprise entre 1450°C-1460°C.

La structure cristalline de la cordiérite α est complexe. Elle a été investiguée par plusieurs chercheurs, Rankin and Merwin (1918), Takane and Takeuchi(1936), Byström (1942), Gibbs (1966), Cohen et al. (1977), Meagher et Gibbs (1977), Schwartz et al. (1994). Cette structure cristalline hexagonale ($a=9.80\text{\AA}$, $c= 9.345\text{\AA}$) est faite en anneaux hexagonaux de tétraèdres de silicates de formule **AlSi₅O₁₈**. Ces anneaux sont reliés entre eux par l'intermédiaire d'atomes d'aluminium en coordinance 4 et d'atomes de magnésium en coordinance 6 et la formule structurale simplifiée est **Mg₂Al₄Si₅O₁₈**. La figure 4.10 donne une vue 3D de la structure hexagonale de l'indialite.

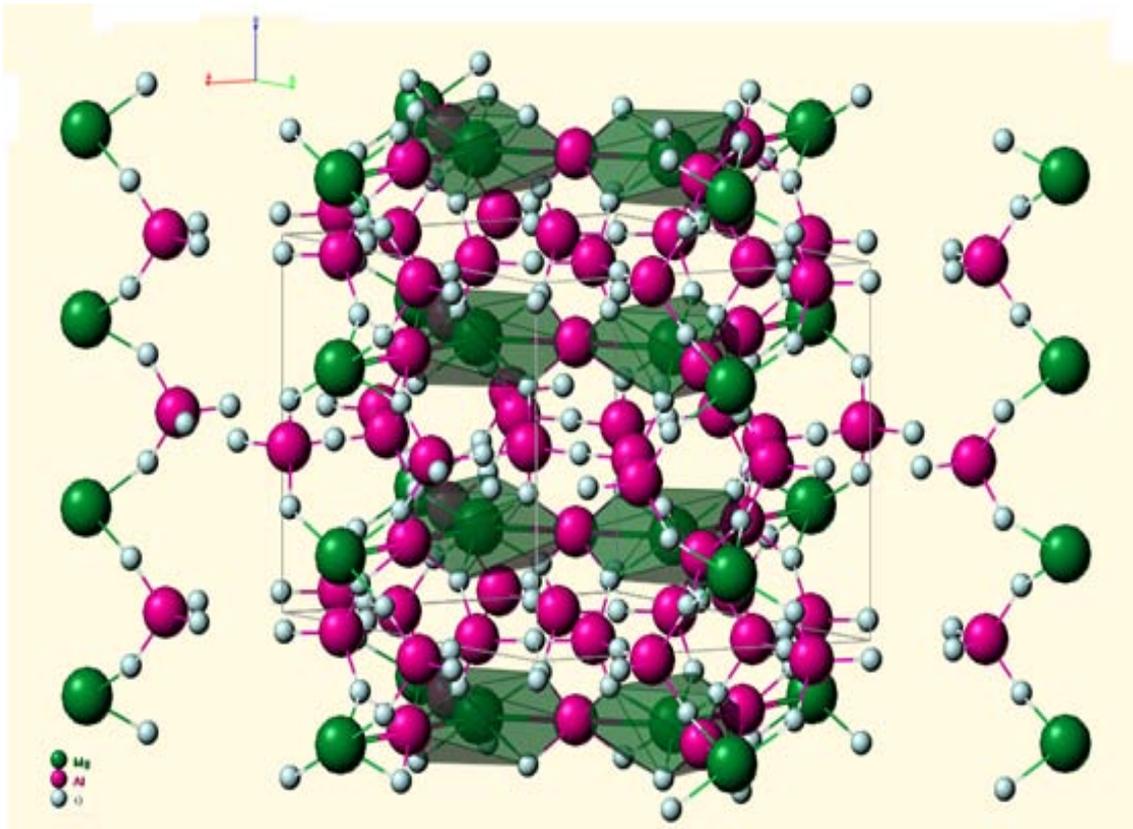


Figure 4.10 Structure cristalline hexagonale de l'indialite.

4.4.1.2 Procédés de fabrication de la cordiérite [85-91]

La cordiérite est synthétisée par trois méthodes :

- Par réaction à l'état solide de compositions stœchiométriques d'oxydes de magnésium, d'aluminium et de silicium plus fondants tels que : B_2O_3 , Li_2O , CeO_2 pour activer la réaction de synthèse,
- Par la méthode sol-gel,
- Par la méthode vitrocéramique, dans ce cas le mélange est porté à l'état liquide, trempé, broyé puis recristallisé.

Dans le cas des réfractaires à base de cordiérite ces matériaux sont fabriqués souvent à partir de mélanges de talc, kaolin, diatomite, feldspath, aux quels on ajoute des additions d'alumine et de magnésie pour satisfaire leur stœchiométrie.

4.4.1.3 Propriétés et Applications [85-91]

La cordiérite est surtout caractérisée, par son excellente résistance aux chocs thermiques due à son faible coefficient de dilatation thermique, sa faible constante diélectrique, sa réfractarité élevée, et sa bonne résistance mécanique.

La cordiérite trouve ses applications dans, les éléments de fours, les échangeurs de chaleur, les catalyseurs, les filtres, les membranes, les radomes, les tuiles, l'industrie micro-électronique, etc.....

4.4.2 Le spinelle

4.4.2.1 généralités [92-94]

Un spinelle est un oxyde binaire de formule chimique AB_2O_4 où A représente un cation métallique divalent tels que : Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} et B un cation métallique trivalent tels que : Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , V^{3+} , Mn^{3+} . Le plus connu de ces spinelles est celui du minéral **MgAl₂O₄** qui est le composé solide unique du système **MgO- Al₂O₃**. Le spinelle **MgAl₂O₄** naturel, rare, est un cristal de couleur bleu, rouge ou noire. Cependant, vu ses caractéristiques chimiques et thermomécaniques, il est synthétisé pour des applications industrielles diverses. Le spinelle **MgAl₂O₄** est d'une structure CFC ($a=8.08 \text{ \AA}$), (*figure 4.11*), où les cations Mg^{2+} occupent des sites tétraédriques et les cations Al^{3+} occupent des sites octaédriques.

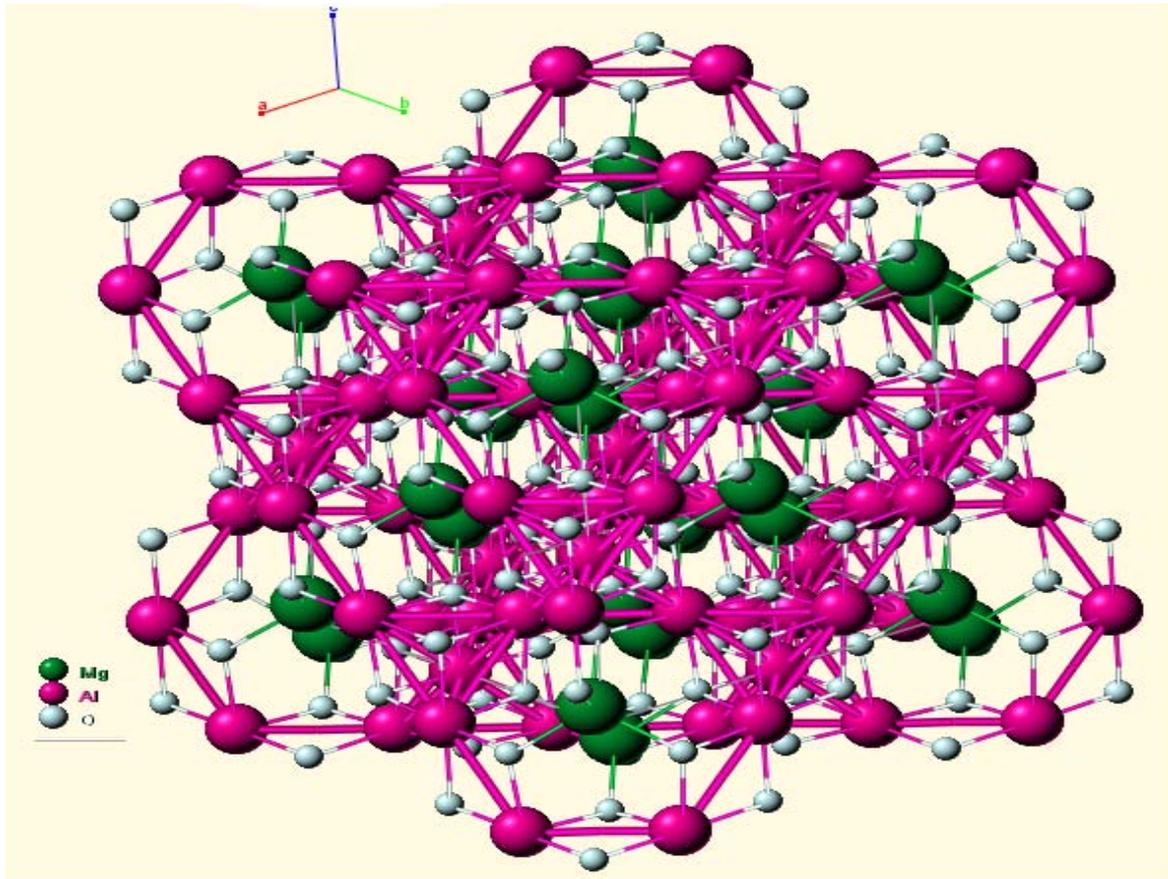


Figure 4.11 Structure CFC du spinelle.

4.4.2.2 Procèdes de fabrication [92-97]

Le spinelle est synthétisé suivant plusieurs méthodes:

- Par réaction à l'état solide,
- Par technique hydro dynamique,
- Par sol-gel,
- Par décomposition d'oxydes au jet de plasma,
- Etc.....

La synthèse du spinelle par réaction à l'état solide des mélanges stœchiométriques d'oxydes MgO et Al_2O_3 s'accompagne d'une expansion volumique (gonflement) de 5%, ce

qui rend la densification très délicate. Le spinelle densifié est obtenu par une synthèse suivant deux étapes :

- Etape 1, consiste à former le spinelle dans la plage de température 900°C-1200°C,
- Etape 2, consiste à densifier le spinelle par frittage à une température comprise entre 1600°C-1800°C.

Une autre synthèse, toujours en deux étapes, mais la première étape consiste à calciner les mélanges stœchiométriques d'oxydes MgO et Al₂O₃ à une température de 1600°C, pour assurer que la réaction de spinellisation soit totale, suivie d'une seconde étape composée d'un broyage, pour avoir une granulométrie fine, et d'un frittage à haute température.

4.4.2.3 Propriétés et applications [92-97]

Le spinelle est connu par son excellente résistance à la corrosion, sa réfractarité élevée, sa bonne résistance aux chocs thermiques, sa bonne résistance mécanique.

Le spinelle est un matériau important dans les céramiques et les réfractaires. Il trouve ses applications dans les réfractaires des fours à ciments, des fours de verre, des fours de sidérurgie, les bétons réfractaires, etc.

4.4.3 Anorthite

4.4.3.1 Généralités [98-100]

L'anorthite est un feldspath calcique de formule chimique **CaO.Al₂O₃.2SiO₂**. Elle est le minéral le plus important formé à la surface de la terre et elle constitue le pôle calcique de la série des plagioclases. Elle provient des roches éruptives volcaniques (basaltes et gabbros calco-alcalins) et de certaines roches métamorphiques.

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

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

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

La structure de l'anorthite est assez complexe, (*figure 4.11*). On observe une alternance des ions aluminium et silicium. Ce qui montre que l'anorthite est le plus alumineuse des feldspaths. Cette structure est constituée à partir d'anneaux de deux tétraèdres de silicium pour deux tétraèdres d'aluminium. Les ions calcium se trouvent dans les cavités de la structure et balancent la charge.

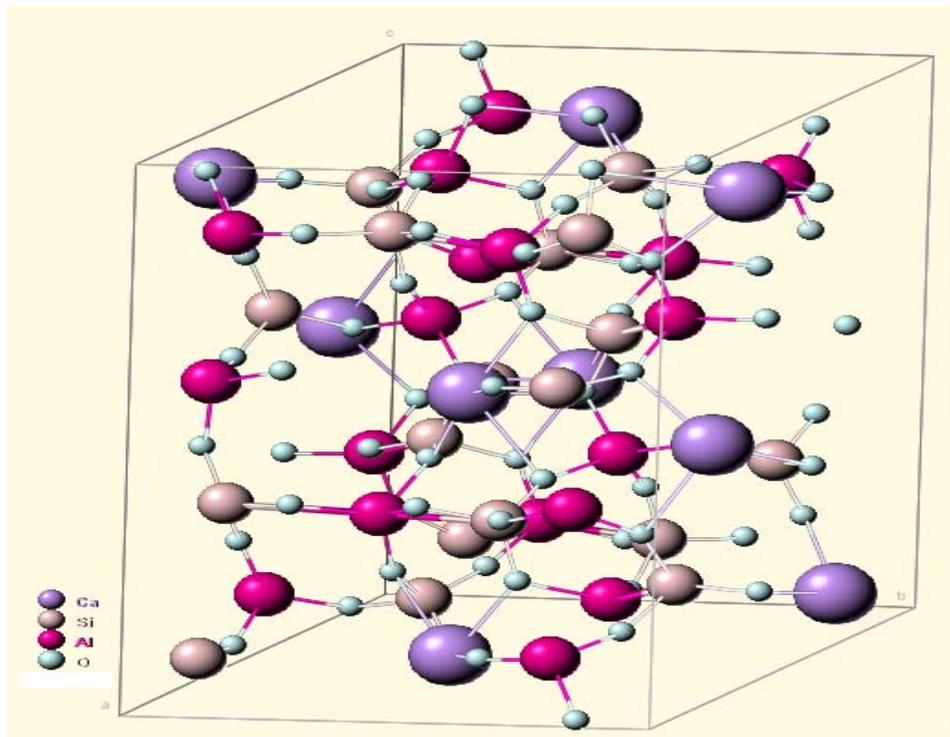


Figure 4.11 Structure cristalline triclinaire de l'anorthite.

4.4.3.2 Procèdes de fabrication [70, 99-103]

L'anorthite est synthétisée par :

- Par réaction solide des oxydes de calcium CaO, d'aluminium Al_2O_3 et de silicium SiO_2 . Dans ce cas la synthèse à base de matières premières telles que kaolin et calcite est souvent utilisée,
- Par méthode vitrocéramique, si la cristallisation doit être contrôlée,
- Par méthode sol-gel.

4.4.3.3 Propriétés et applications [70, 99-103]

L'anorthite est connu par sa stabilité chimique, sa réfractarité élevée, sa faible constante diélectrique, sa résistance aux chocs thermiques et sa résistance mécanique modérées.

L'anorthite est appliquée dans le domaine de l'électronique (substrats), dans l'isolation électrique, la porcelaine, les briques réfractaires légères, les tuiles, éléments de fours à variations de température non sévères, etc.....

4.5 PROPRIETES PHYSIQUES ET MECANIQUES DES PHASES CERAMIQUES RESULTANTES

Les propriétés physiques et mécaniques des céramiques des phases résultantes sont données dans le tableau 4.2. D'après ce tableau on peut noter, principalement, que les céramiques poly phasiques résultant du frittage des mélanges de kaolin DD3 et de la dolomite (5-20 % Poids), et qui sont de coefficients de dilation thermique très différents (dilatations différentielles), peuvent être endommagés au cours des cycles thermiques du fait des contraintes thermiques induites.

Tableau 4.3 Propriétés physiques et mécaniques des phases cristallines prévues [40,104]

Phase cristalline	Formule Chimique	T _{fusion} (°C)	Densité (g/cm ³)	Conductivité Thermique (W/m °K)	Coefficient D'expansion Thermique 20°C-1400°C α (x10 ⁻⁶ °C ⁻¹)	σ_R (MPa)	K_{Ic} MPam ^{0.5}
Mullite	3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	≈1830	≈3.2	6 à 20°C 3 à 1400°C	4.5-5	≈200	≈2.5
Anorthite	CaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	1553	2.75		4.62		
Spinelle	MgO·Al ₂ O ₃	2135	3.56	13 à 20°C 4 à 1400°C	7-9	180	–
Cordiérite	2MgO·2Al ₂ O ₃ · 5SiO ₂	1465	2.2	≈10–15 à 20°C	0-2.5	120	≈1.5

CHAPITRE V

**Procédures Expérimentales,
Résultats et Discussion**

5.1 INTRODUCTION

La procédure expérimentale consiste à élaborer et caractériser les réfractaires à base de mélanges de la chamotte de kaolin DD3 et de la dolomite (5-20 % Poids). Cette procédure est menée suivant deux étapes :

- Etape d'élaboration : Dans cette étape nous avons procédé par voie sèche dans tous le processus d'élaboration, vu qu'elle est la plus courte de plus elle conduit à un frittage d'autant réussi [7,48].
- Etape de caractérisation : Dans cette étape on a visé : A déterminer les phases composant les céramiques des différents mélanges frittés, dans la plage de température de 1200°C-1550°C, par analyse de leurs spectres DRX, à analyser par microscope électronique à balayage la microstructure du kaolin DD3 broyé à l'état naturel ainsi que celles des différents mélanges M5,M10, M15et M20 densifiés, à déterminer le contenu en phase vitreuse dans chaque mélange M5,M10, M15et M20 densifié, ainsi que l'évolution de la porosité apparente, de la densité apparente et du retrait pour les différentes températures de frittage de chaque mélange. La caractérisation mécanique est portée sur la détermination de la contrainte de flexion (module de rupture), du module d'Young et la micro-dureté Vickers (Hv) des mélanges densifiés.

5.2 ELABORATION

L'élaboration d'une céramique peut être suivie suivant plusieurs méthodes. Cependant celle par frittage de poudres compactées est la méthode technologique longuement utilisée. L'opération de broyage/mixage des poudres est l'étape cruciale dans l'élaboration d'une céramique [102]. Lee et Iqbal [55] ont bien montré l'influence du mixage des poudres sur la formation de la mullite dans la porcelaine et les améliorations conséquentes des propriétés mécaniques. Un broyage énergétique assure l'homogénéisation de la poudre, composée de mélanges différents, de même il conduit à une activation mécanique des particules par

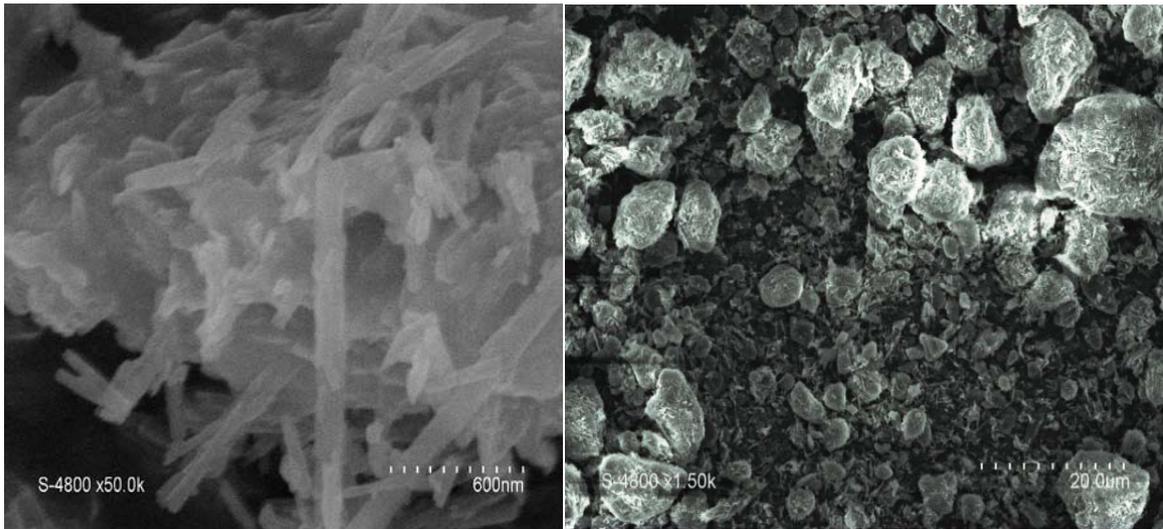
réduction de leurs tailles et création de nouvelles surfaces. Ce phénomène d'activation facilite la consolidation des particules et leur densification lors du frittage [63, 102,105].

A cet égard, l'élaboration des céramiques réfractaires à base de mélanges de la chamotte de kaolin DD3 et de la dolomite (5-20 % Poids), objet de cette recherche, est basée, en premier lieu, sur la calcination des poudres de kaolinDD3 et de la dolomie. Les avantages de ces calcinations sont :

- Pour décomposer le kaolinDD3 en mullite + cristobalite + phase amorphe, et décomposer la dolomie en dolomite composée de CaO et MgO, oxydes très réactifs,
- Pour avoir des poudres moins agglomérées faciles à mélanger,
- Pour faciliter le broyage/mixage à sec des mélanges de la chamotte de kaolin DD3 et la dolomite dont les céramiques réfractaires seraient fabriquées,
- Pour éviter la fissuration des produits céramiques obtenus, après frittage.

L'élaboration des céramiques réfractaires à base de mélanges de la chamotte de kaolin DD3 et la dolomite (5-20% Poids) a été conduite suivant les étapes sous-indiquées:

Etape 1 : Dans cette étape nous avons broyé à sec le kaolin DD3 et la dolomie, tous les deux séparés, par un broyeur planétaire de type RetschPM100 de bol (250 ml) et billes en zircone (ZrO_2). Douze billes de diamètre 20 mm ont été utilisées et le bol a été rempli aux environs des trois quarts de son volume. La vitesse de rotation a été de 200tr/min et le temps de broyage de 15minutes. Ce broyage a été suivi par une observation au microscope électronique à balayage pour l'analyse de la morphologie du kaolin DD3. Cette morphologie se présente en cristaux de forme en bâtonnets ou de feuillets enroulés, (*figure 5.1a*). Ce résultat montre que le minéral prépondérant dans le kaolin DD3 est l'halloysite. Cette particularité le qualifie alors d'une bonne réfractarité et d'une bonne résistance aux chocs thermiques. Par ailleurs, d'après cette analyse micrographique, la taille des grains du kaolinDD3 broyé reste inférieure à 20 μ m (*figure 5.1b*)



a)

b)

Figure 5.1 Micrographe du kaolin DD3 broyé.

Etape 2 : Dans cette étape nous avons calciné le kaolin DD3 et la dolomie, broyés, dans un four électrique. Le kaolin DD3 a été calciné à 1350°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et un temps de maintien en température d'une heure. La diffraction aux rayons X du kaolin DD3 calciné (*figure 5.2*), montre qu'il a été transformé complètement en mullite plus phase vitreuse, composée de cristobalite et de la phase amorphe. Ce spectre de diffraction aux rayons X du kaolin DD3 calciné à 1350°C est similaire à celui présenté par T. Imai et al. [22] ou l'halloysite a été frittée à 1400°C avec un temps de maintien en température de 50h. Nous avons également calciné la dolomie à une température de 900°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min et un temps de maintien en température de deux heures. La diffraction aux rayons X (*figure 5.3*) montre que la dolomie, après calcination, a été décomposée en CaO (57% Poids) et MgO (39% Poids).

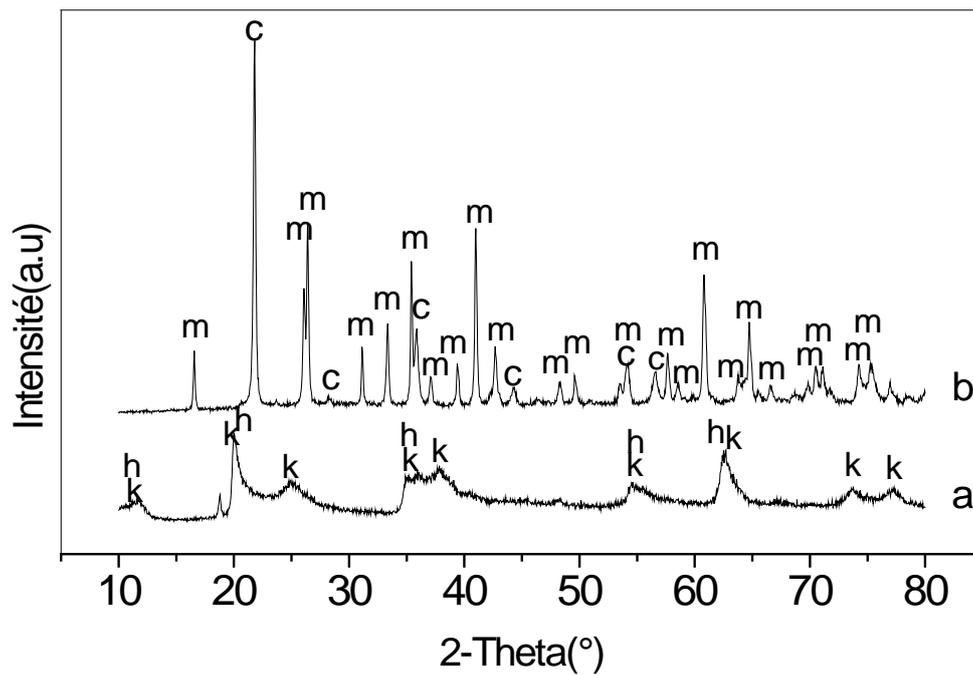


Figure 5.2 Diffraction aux rayons X du kaolin DD3 a) Etat naturel b) calciné à 1350°C, pendant 1 heure (m : Mullite, c : Cristobalite).

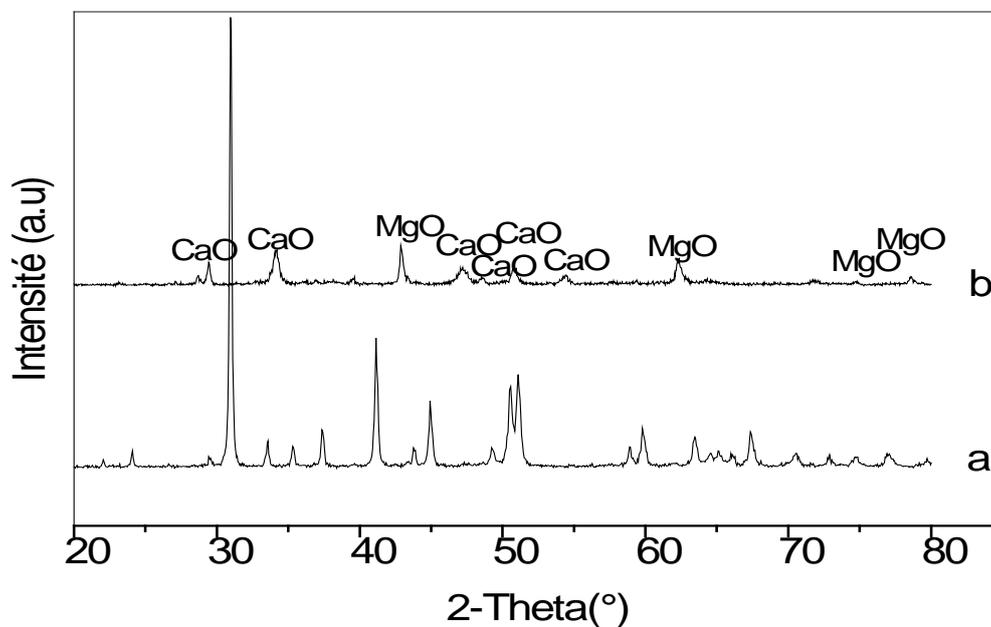


Figure 5.3 Diffraction aux rayons X de la dolomie, a) Etat naturel, b) Calcinée à 900°C, pendant 2 heures.

Etape 3 : Composition des mélanges par ajout de la dolomite, de 5 à 20 % poids à la chamotte de kaolin DD3. Ces mélanges sont nommés suivant le pourcentage massique en dolomite, M5, M10, M15 et M20 et ils sont broyés à sec par un vibro-broyeur à disque HERZOG pendant une (01) minute. La granulométrie a été déterminée par la technique Dynamic Laser Beam Scattering (DLBS). La figure 5.4 présente la distribution granulométrique des mélanges broyés obtenus. La taille moyenne des grains est de l'ordre de 2,74 μm . L'analyse micrographique au microscope électronique, (*figure 5.5*), montre la morphologie et la distribution des grains du mélange M10 broyé. Ce micrographe montre que l'activation mécanique par vibro-broyage est forte, ce qui se traduit par une poudre aux particules fines favorisant la densification, qui est d'autant plus améliorée dans les compacts de poudres homogènes non agglomérées et dépourvues de grands pores.

Etape 4 : Mise en forme des échantillons en deux formes : cylindriques de diamètre 13mm et d'épaisseur 4-20 mm, et en barreaux parallélépipédiques de dimensions 6x8x52 mm³. Les échantillons sont élaborés à sec, par pressage uni-axial sous une pression de 285 MPa.

Etape 5 : Frittage des différents échantillons des mélanges M5, M10, M15 et M20, qui est effectué à l'air libre, dans un four électrique Nabertherm LHT8/18 entre 1200°C et 1550°C pendant deux heures et une vitesse de montée en température de 5°C/min. Le refroidissement des échantillons frittés est fait dans le four. La figure 5.5 donne les différents échantillons frittés aux différentes températures.

5.3 CARACTERISATION

La caractérisation des céramiques réfractaires obtenues par frittage, des mélanges à base de la chamotte de kaolin DD3 et de la dolomite (5-20 % Poids), M5, M10, M15 et M20 est conduite comme suite :

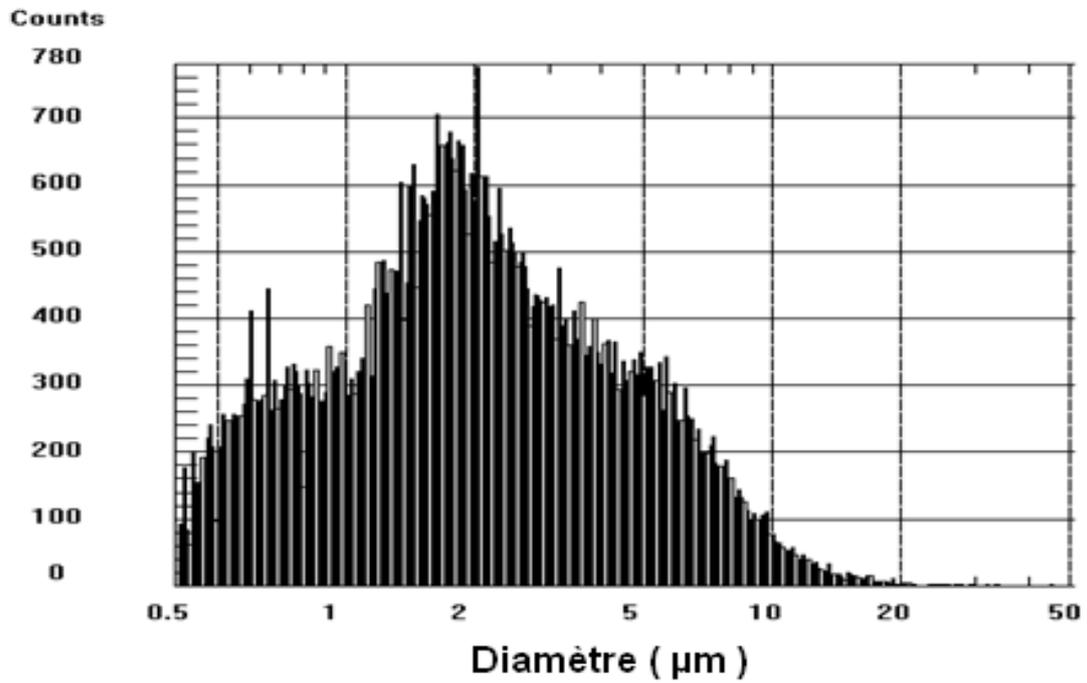


Figure 5.4 Spectre de la granulométrie de la chamotte du kaolin DD3 + dolomite 10% Poids après broyage.

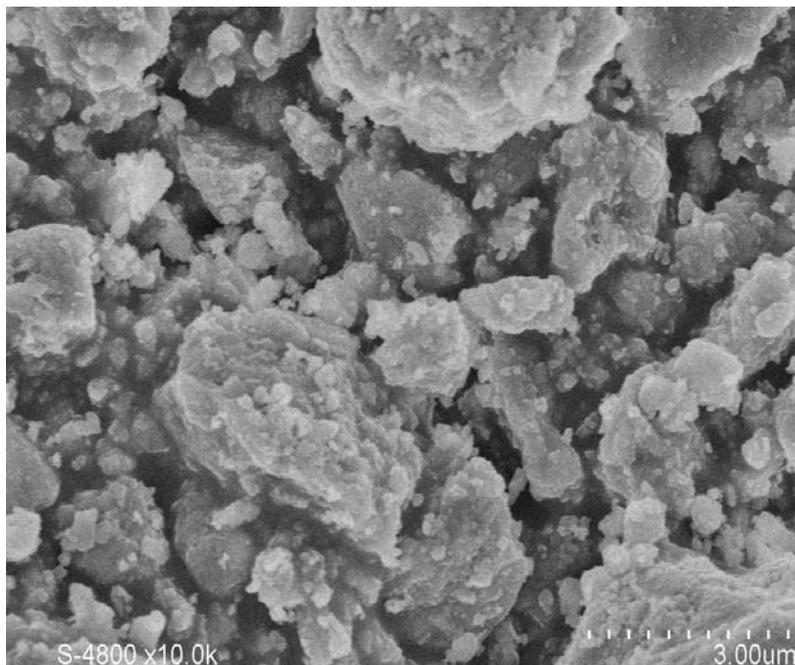


Figure 5.5 Morphologie des grains du mélange M10 broyé.

- Détermination des phases cristallines contenues dans les mélanges frittés M5, M10, M15 et M20, aux différentes températures, par diffraction des rayons X effectuée sur des échantillons disques à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker AXS D8-Advance utilisant la radiation CuK_α ($\lambda=1.514\text{nm}$). L'angle de balayage 2θ est compris entre 20° et 80° .
- Observation micrographique, réalisée à l'aide d'un microscope électronique à balayage environnemental ESEM Philips, SEI QUANTA 200, après polissage, attaque thermique et métallisation des différents échantillons densifiés.
- Détermination de la porosité et la densité apparentes par la méthode d'Archimède en utilisant de l'eau distillée à 20°C . L'échantillon cylindrique fritté, sec, est pesé pour déterminer sa masse à sec (m) puis il est plongé dans l'eau distillée à 20°C et gardé pour 24h, une fois retiré il est épongé légèrement avec un tissu en coton humidifié, pour enlever toutes les gouttes d'eau de sa surface externe, et pesé pour déterminer sa masse saturée (m_s). Pour déterminer son volume, il est plongé, à l'état saturé, épongé chaque fois, cinq fois dans un flacon d'eau distillée à 20°C . Son volume V est pris égal à la moyenne des cinq volumes déplacés, mesurés. La densité apparente, la porosité apparente sont données par :

$$- \mathbf{Po} (\%) = ((m_s - m)/V)*100, \text{ Porosité apparente}$$

$$- \mathbf{D_a} (\text{g/cm}^3) = m/V, \text{ Densité apparente}$$

- Détermination du retrait linéaire par mesure, au micromètre, des dimensions des échantillons cylindriques aux états crus et frittés. Le retrait linéaire est donné par :

$$\mathbf{R_L}(\%) = ((L_0 - L_f) / L_0) * 100$$

Où :

L_0 : Longueur à l'état cru

L_f : Longueur à l'état fritté

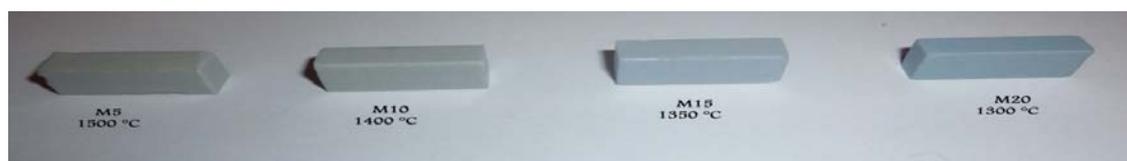
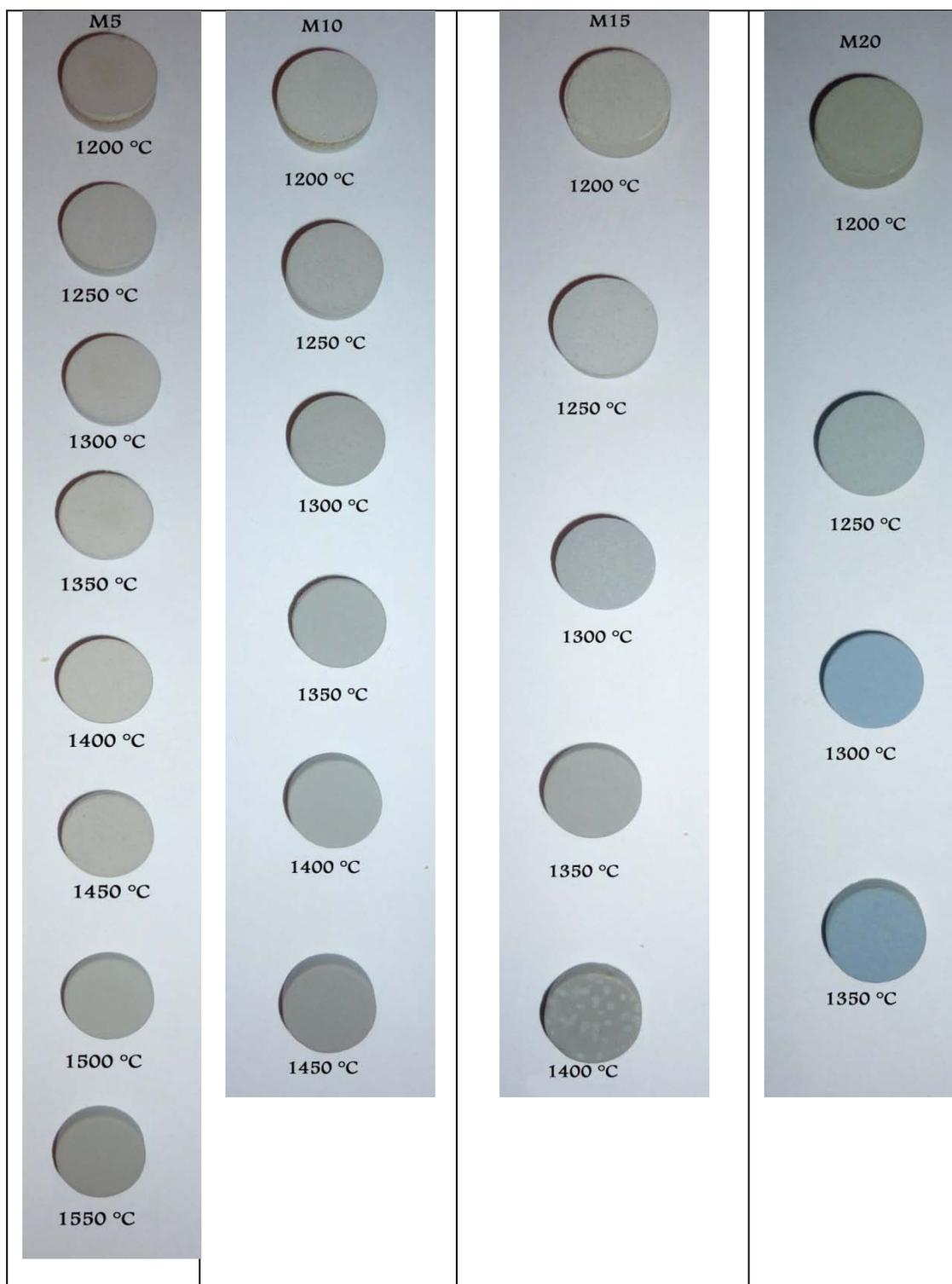


Figure 5.5 Echantillons des mélanges M5, M10, M15 et M20 frittés aux différentes températures.

- Caractérisation mécanique qui englobe la détermination de la micro dureté, du module de rupture et du module d' Young, à la température ambiante. La micro dureté Vickers Hv, est mesurée par un micro duromètre Zwick avec charge appliquée de 1.961 N (0.2Kg). Le résultat obtenu est la moyenne de dix mesures, effectuées sur les échantillons densifiés, polis. Le module de rupture σ_R et le module d'Young E sont déterminés par flexion trois points sur quatre éprouvettes, polies et chanfreinées pour toutes les nuances élaborées M5, M10, M15 et M20. Dans ce cas nous avons utilisé une machine de traction-compression universelle Zwick 50 KN. La vitesse de la traverse mobile est de 0.5 mm/min et la longueur de la travée est de 40 mm. Le module de rupture σ_R est égal à la contrainte de flexion à la rupture de l'éprouvette et il donné par :

$$\sigma_R = \frac{3}{2} \times \frac{F \times L}{b \times d^2}$$

Où, F : La charge à la rupture, L : distance entre appuis, b : Largeur de l'éprouvette, d : Epaisseur de l'éprouvette. Le module de Young est calculé à base de la pente de la partie linéaire de la courbe charge-déplacement de l'essai de flexion [99], en considérant le modèle d'une poutre simplement appuyée soumise, en son milieu, à une charge concentrée:

$$E = \frac{p \times L^3}{4 \times b \times d^3}$$

Où : p est pente de la partie linéaire de la courbe charge-déplacement, donnée par :

$$p = \frac{F}{\Delta}$$

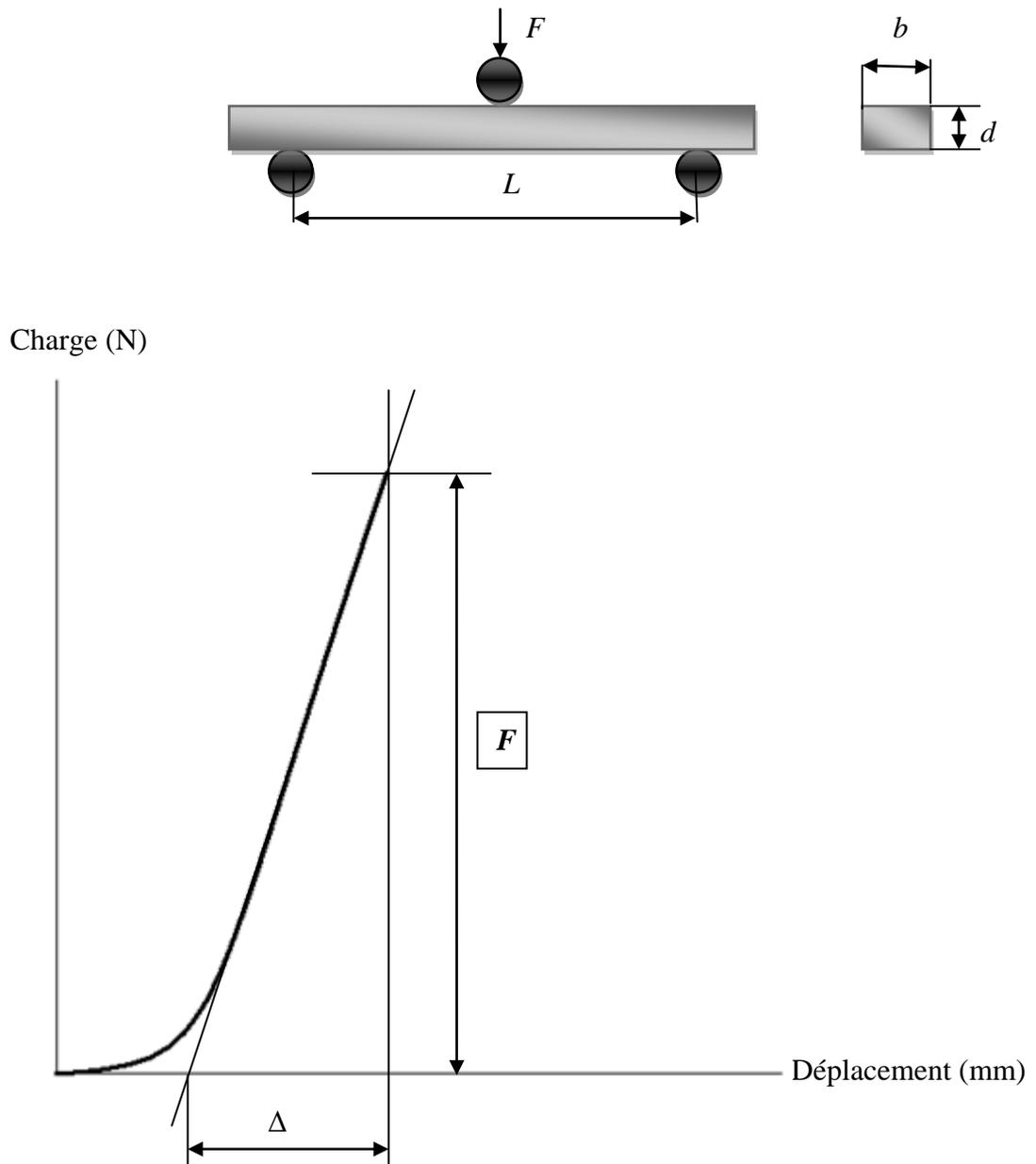


Figure 5.5 Diagramme charge-déplacement de l'essai de flexion.

- Détermination des contenus en phase vitreuse, dans les différents mélanges M5, M10, M15 et M20 frités, par dissolution sélective des échantillons broyés, de granulométrie inférieure ou égale à 100 μm , dans de l'acide fluorhydrique (HF) dilué à 2%.

5.4 RESULTATS ET DISCUSSION

5.4.1 Identification des phases

Les mélanges M5, M10, M15 et M20 frités entre 1200°C-1550°C se composent essentiellement dans le système quaternaire, mullite-SiO₂-CaO-MgO. L'analyse des spectres DRX des différents échantillons montre que, dans ce domaine de température, les composés de la chamotte, mullite et cristobalite, entrent en réaction avec ceux de la dolomite, CaO et MgO (*figures 5.6-5.10*). Ainsi, on peut tirer les constatations suivantes :

- A la température de frittage 1200°C, les mélanges 10 à 20% poids de dolomite sont composés essentiellement de l'indialite (α - cordiérite), de la mullite, de l'anorthite et du spinelle. On constate que le taux de l'anorthite et du spinelle croit avec l'augmentation du pourcentage de la dolomite. Cette augmentation est accompagnée d'une diminution du taux des phases mullite et indialite (*figure 5.6*).
- Pour une température de frittage inférieure à 1350°C, les mélanges M5 et M10 sont constitués des phases, mullite, cristobalite et anorthite, (*figures 5.7 et 5.8*).
- A la température de frittage supérieure ou égale à 1350°C, pour les mélanges M5 et M10, la mullite constitue la phase dominante du matériau. On assiste à la transformation de la cristobalite en phase amorphe. Cette transformation agit en faveur de la mullitisation pour les températures supérieures.

- Pour une température de frittage supérieure ou égale à 1250°C, les mélanges M15 et M20 sont constitués de mullite, anorthite et spinelle (*figures 5.9 et 5.10*). Pour le mélange M15, on remarque que l'anorthite a tendance à disparaître à 1400°C et que la mullite prend de l'ampleur. Pour un taux de dolomite $\geq 20\%$ poids (M20), la fraction de mullite a tendance à décroître en fonction de la température en faveur de la croissance des phases : anorthite et spinelle.

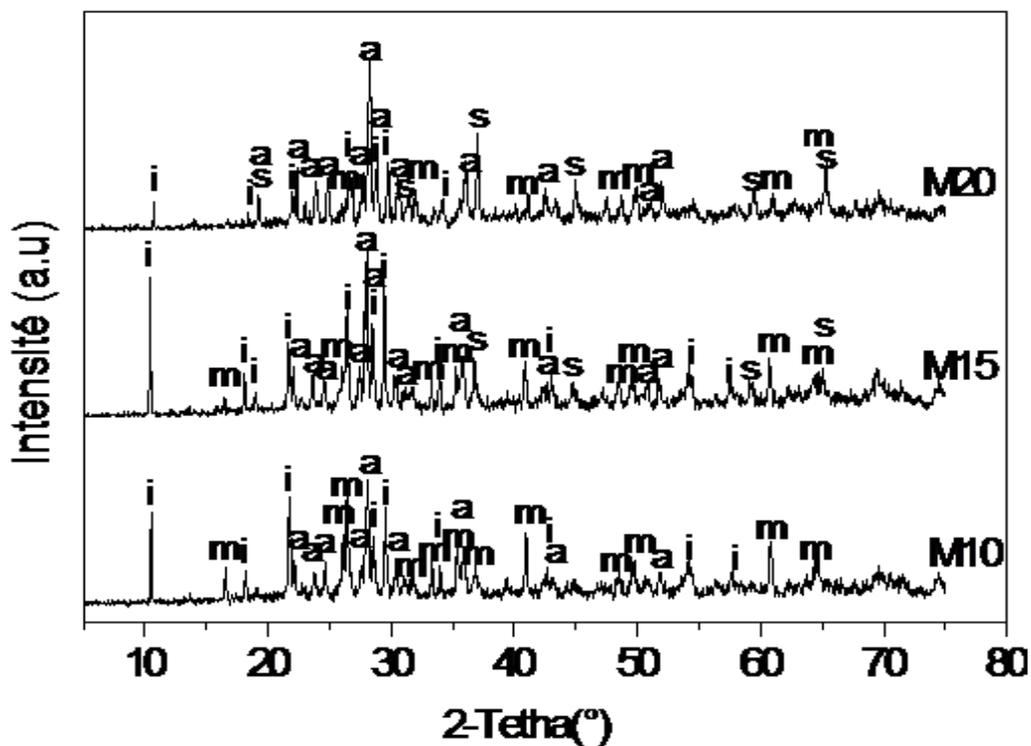


Figure 5.6 DRX des mélanges M10, M15 et M20 frittés à 1200°C, pendant 2h, (a : Anorthite, i : Indialite (α -cordierite), m : Mullite, s : Spinelle).

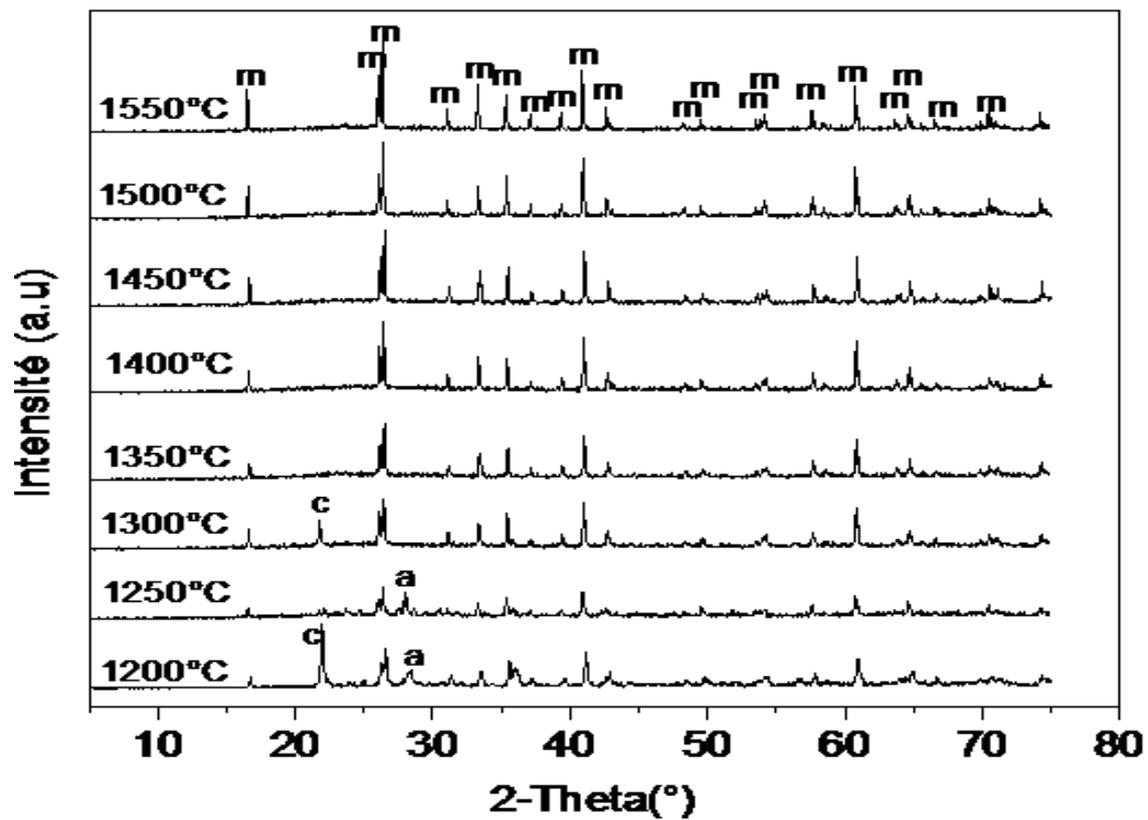


Figure 5.7 DRX du mélange M5 fritté entre 1200°C-1550°C, pendant 2h, (a : Anorthite, c : Cristobalite, m : Mullite).

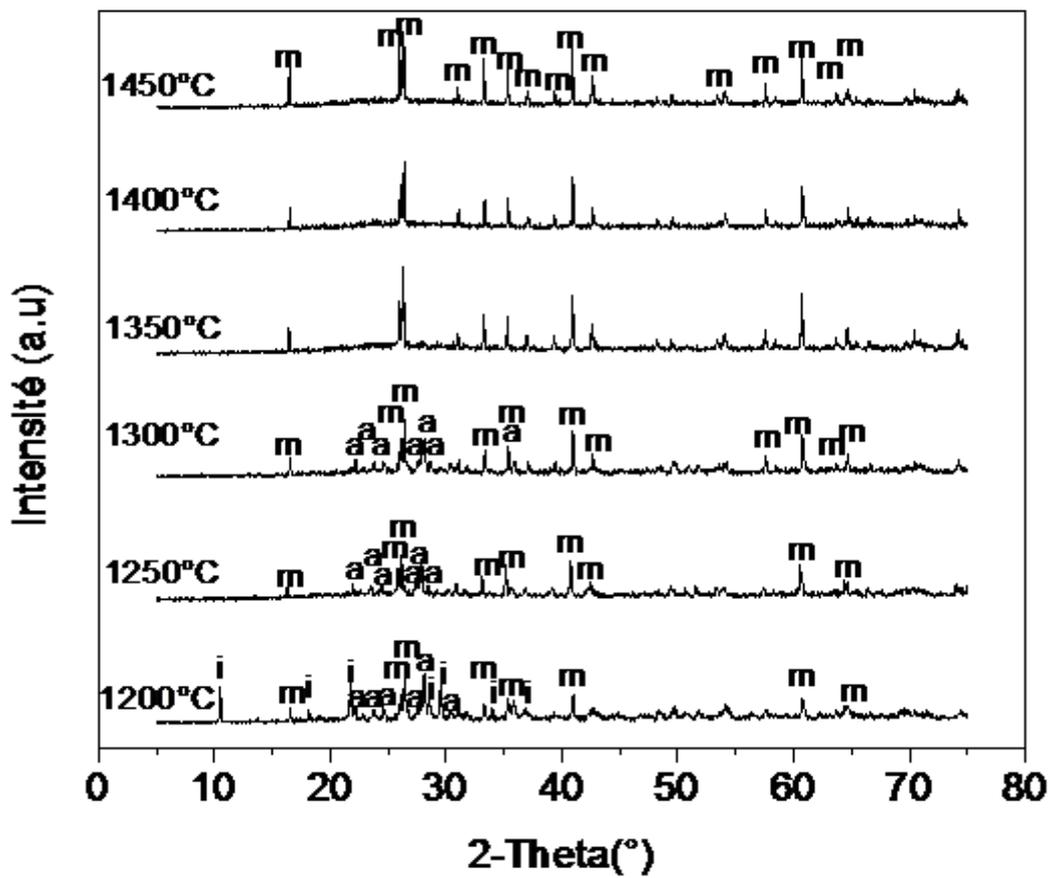


Figure 5.8 DRX du mélange M10 fritté entre 1200°C-1450°C, pendant 2h, (a : Anorthite, i : Indialite (α -cordierite) , m : Mullite).

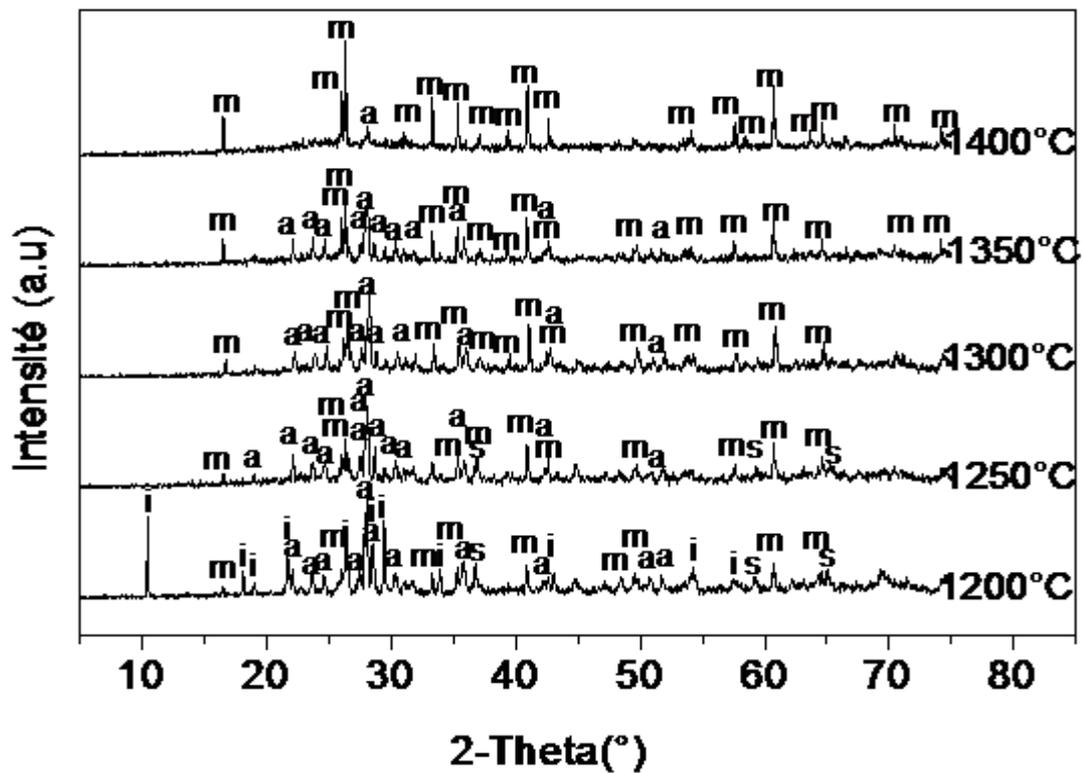


Figure 5.9 DRX du mélange M15 fritté entre 1200°C-1400°C, pendant 2h, (a : Anorthite, i : Indialite (α -cordierite), m : Mullite).

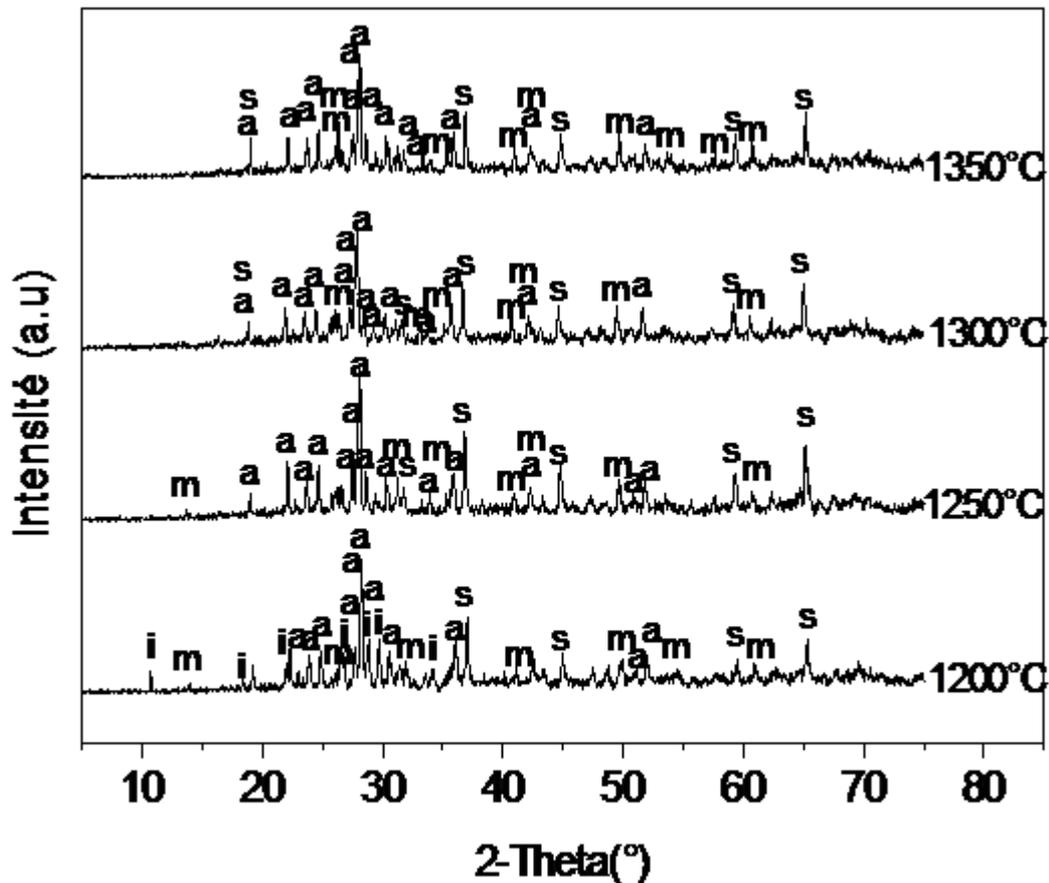


Figure 5.10 DRX du mélange M20 fritté entre 1200°C-1350°C, pendant 2h, (a : Anorthite, i : Indialite (α -cordierite) , m : Mullite, s : Spinelle).

5.4.2 Quantification de la phase vitreuse

La figure 5.11 montre la cinétique de dissolution sélective des différents mélanges M5, M10 M15 et M20 frittés, respectivement, aux températures 1500°C, 1400°C, 1350°C et 1300°C. Cette cinétique présente deux stades de dissolution. Le premier, rapide, est attribué à la dissolution des phases vitreuses alors que le deuxième correspond à la dissolution des phases cristallines. Le taux de la phase vitreuse se détermine par l'extrapolation du deuxième stade à l'instant $t=0$. La figure 5.12 donne la variation du taux de la phase vitreuse en fonction du taux de dolomite. On remarque que pour les faibles taux (5 et 10%) de dolomite, le taux de la phase vitreuse est significatif : 19% et 23% respectivement. Ce taux de phase vitreuse diminue avec l'augmentation de la teneur en dolomite. Cela peut être expliqué par le fait que

pour 5% et 10% de dolomite, la température de frittage est suffisamment haute pour que l'anorthite se dissolve ce qui augmente le taux de la phase vitreuse. Dans ce cas, cette dernière correspond à la cristobalite transformée et l'anorthite dissoute. Pour 15 et 20% de dolomite, la température de frittage n'est pas aussi haute, 1350 °C et 1400 °C, respectivement, les mélanges n'ont pas encore libéré la silice vitreuse étant donné que l'anorthite persiste à cette température avec la phase spinelle.

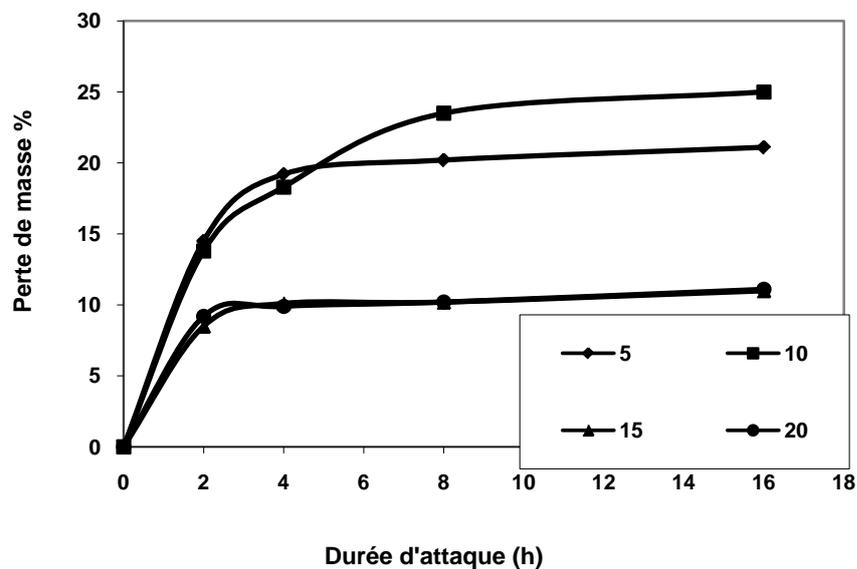


Figure 5.11 Cinétique de dissolution de la phase vitreuse des différents mélanges M5, M10, M15 et M20 dans une solution d'acide HF dilué à 2 %.

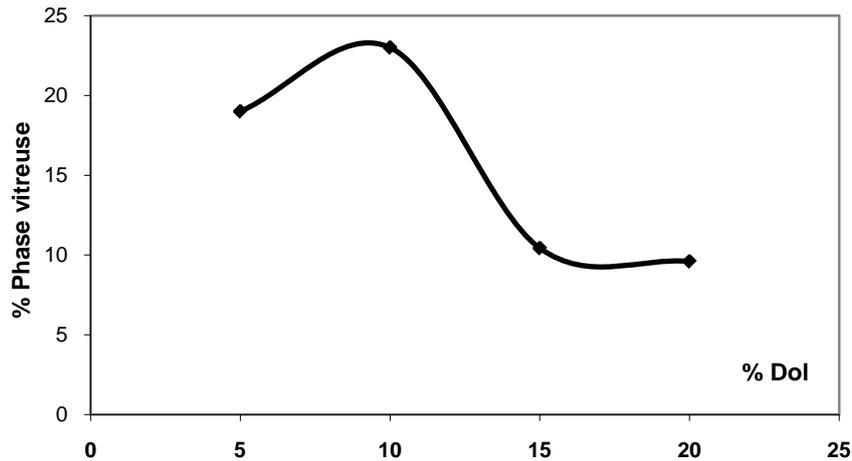


Figure 5.12. Variation du taux de la phase vitreuse pour les différents mélanges M5, M10, M15 et M20 après frittage.

5.4.3 Propriétés physiques et mécaniques

5.4.3.1 Analyse du retrait

La figure 5.13 présente l'évolution du retrait longitudinal en fonction de la température de frittage (1200°C-1550°C) des différents échantillons (5-20% Poids de dolomite). On remarque que le processus de frittage se manifeste déjà à 1200°C. Les courbes montrent que le frittage des échantillons est accompagné d'un léger gonflement à 1200°C pour les fortes teneurs de dolomite (15 et 20%), négligeable pour 10% et absent à 5%. Ce gonflement est suivi d'un retrait continu et très significatif aux températures supérieures. Ce dernier peut être attribué à la formation de l'indialite [106] qui apparaît à un stade précoce du frittage. La diffraction des rayons X ne montre la formation de l'indialite que dans les cas des mélanges 10-20% dolomite et à 1200°C exclusivement. Le retrait général qui suit ce gonflement correspond au frittage réaction tels que l'effet fondant du MgO et CaO active les réactions avec la masse active de la chamotte. Ce retrait peut être dû aussi à un nouveau réarrangement de la mullite dans le flux total des mélanges. On observe des modifications des pics de diffraction relatifs à la mullite aux hautes températures de frittage (*figures 5.9 et 5.10*).

On remarque aussi que l'ajout de dolomite augmente le taux de densification des échantillons. La courbe relative à 5% dolomite présente une lenteur significative comparativement avec celles des autres teneurs (*figure 5.13*). Cela prouve que cet ajout active la densification des échantillons et par conséquent fait diminuer la température de frittage. D'autre part, il diminue sensiblement le retrait. La figure 5.14 présente la variation de la température optimale de frittage et la valeur maximale du retrait en fonction de la teneur en dolomite. On remarque que l'augmentation de l'ajout en dolomite abaisse à la fois la température de frittage ainsi que le retrait. Seulement son effet sur l'abaissement de la température de frittage est le plus remarquable. Cela revient au fait que la viscosité de la phase amorphe, gouvernant le frittage, diminue aussi.

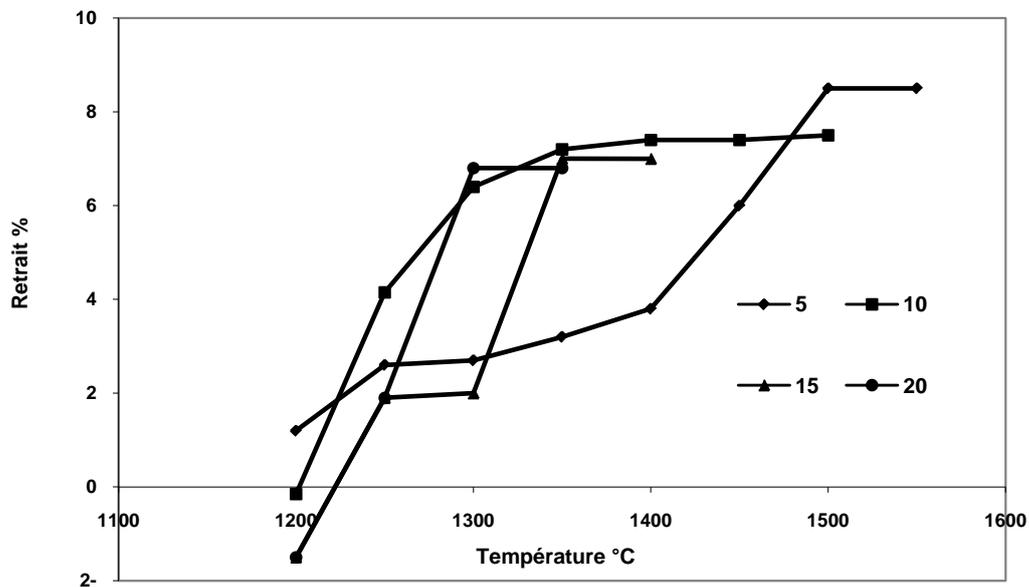


Figure 5.13 Variation du retrait en fonction de la température de frittage des différents mélanges M5, M10, M15 et M20.

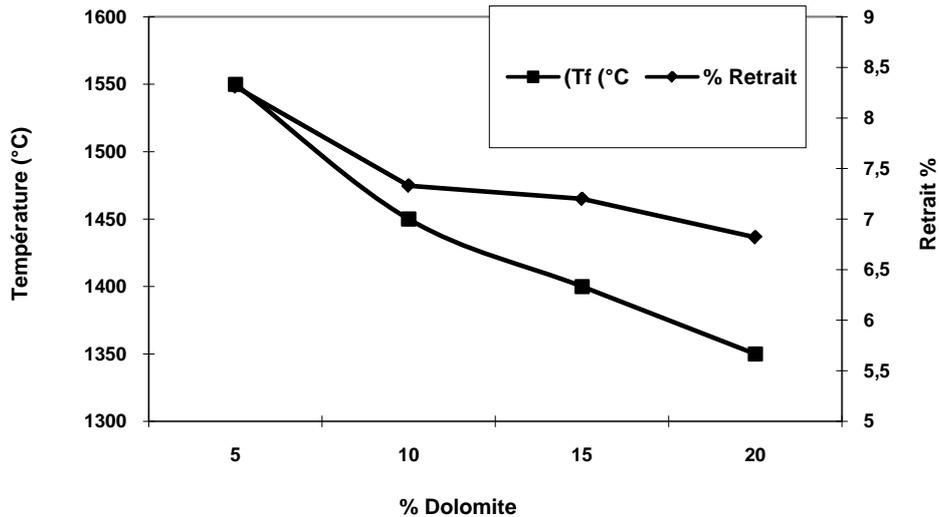


Figure 5.14 Variation de la température de frittage et du retrait maximal en fonction du taux de dolomite.

5.4.3.2 Densité apparente

La figure 5.15 donne la variation de la densité apparente en fonction de la température de frittage pour différentes teneurs de dolomite. L'augmentation de la densité présente une différence nette entre la courbe de 5% dolomite et celles des mélanges riches en dolomite (15% et 20%). En effet, les courbes des mélanges riches en dolomite présentent une densification rapide telle que la densité maximale est obtenue à 1350°C et 1400°C pour les teneurs 20% et 15% respectivement. Au contraire, la courbe relative à 5% dolomite présente deux stades d'évolution : une chute de densité entre 1200°C et 1350°C suivie par une augmentation continue au-delà de 1350°C. Le deuxième stade est attribué à la densification continue analogue à celle des mélanges riches en dolomite où la densité maximale est atteinte à 1550°C. La chute de densité au premier stade peut être attribuée à un réarrangement de la dolomite entre les grains de la chamotte avant amorçage du frittage proprement dit. L'évolution de la densité pour le mélange 10% dolomite présente un compromis entre les deux stades d'évolution observés pour 5% dolomite.

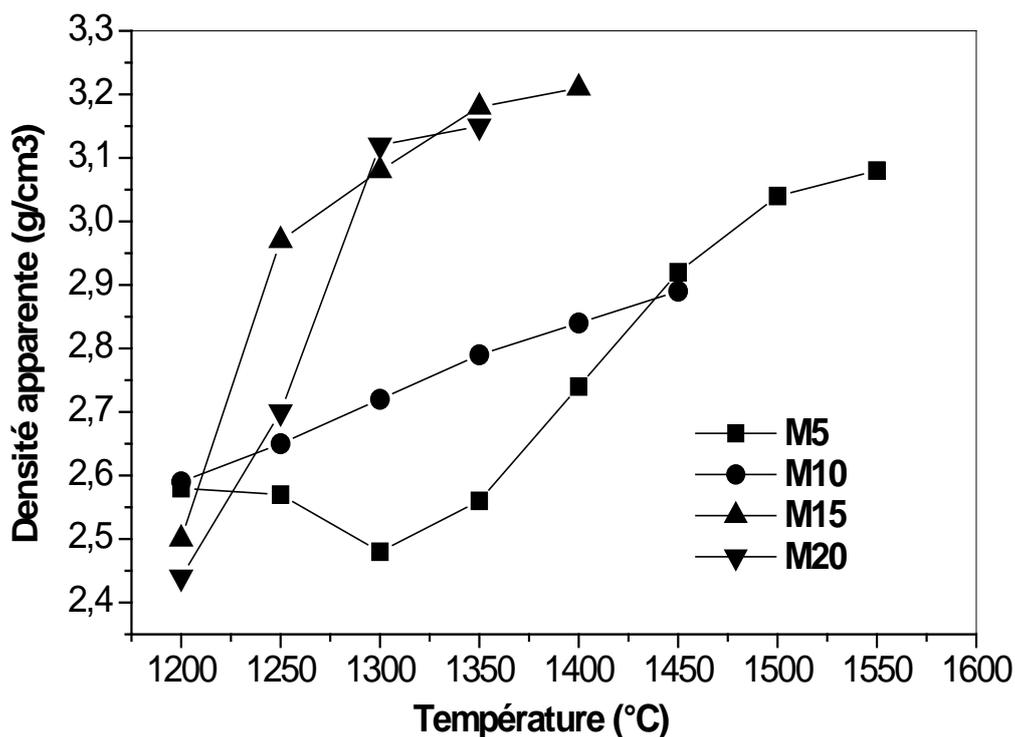


Figure 5.15 Variation de la densité apparente des mélanges M5, M10, M15 M20 en fonction de la température de frittage.

5.4.3.3 Porosité apparente

La figure 5.16 montre l'évolution de la porosité ouverte en fonction de la température de frittage pour les différents mélanges. On remarque que la porosité chute en fonction de la température de frittage. A part, l'évolution de la porosité du mélange 5% dolomite, les évolutions des autres mélanges sont sensiblement similaires. Cependant, les températures d'obtention des porosités seuil sont 1300°C, 1350°C et 1400°C pour les mélanges M20, M15 et M10 respectivement. L'évolution du mélange M5 présente un retard important quant à la chute de la porosité. La température correspondant à la porosité seuil est repoussée à plus de 1500°C. Une fois encore, on confirme l'activation du frittage par ajout de la dolomite.

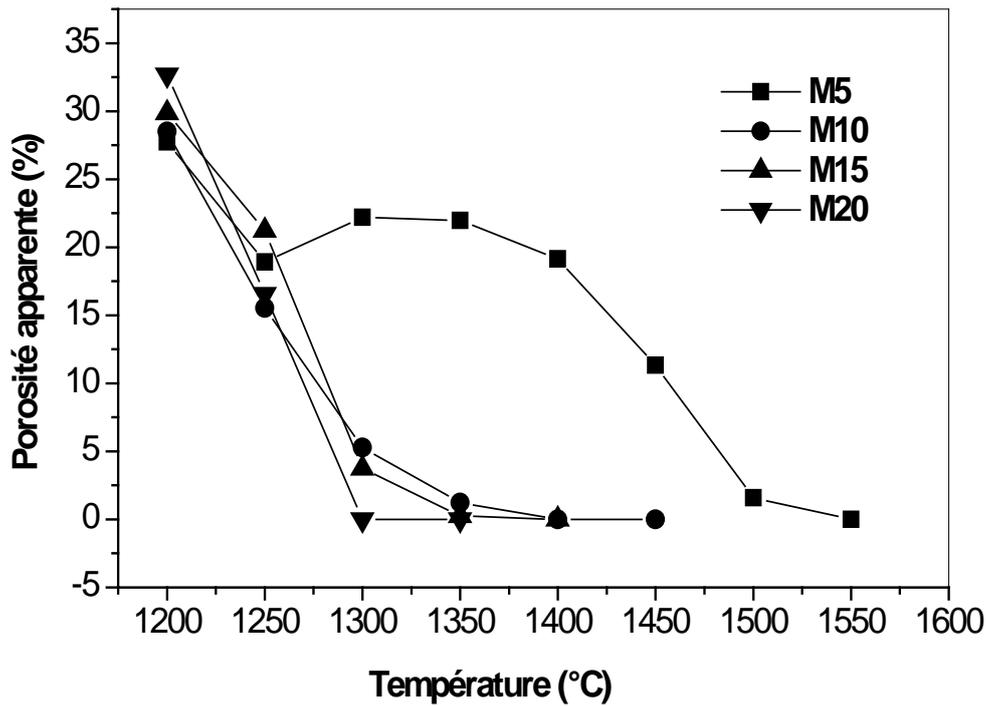


Figure 5.16 Variation de la porosité apparente des mélanges M5, M10, M15 et M20 en fonction de la température de frittage.

5.4.3.4 Micro dureté, Module de rupture et Module de Young

La figure 5.17 montre l'évolution de la micro dureté Hv en fonction du taux de la dolomite. Cette dernière s'améliore avec l'augmentation du taux de dolomite. Cela est dû à la formation et la croissance des phases anorthite et spinelle avec l'augmentation du taux de dolomite [107]. Dans ce cas la céramique obtenue est polyphasique. La figure 5.18 montre que, contrairement à la microdureté, le module de rupture σ_R et le module de Young E diminuent avec l'ajout de dolomite. Cela est dû à la dévitrification de la céramique, par croissance de la phase anorthite caractérisée par ses faibles propriétés mécaniques. Par conséquent la diminution de la phase vitreuse gouverne les propriétés mécaniques.

On doit noter cependant que les valeurs de la micro dureté, le module de rupture et le module de Young sont très intéressants. Ils sont comparables aux résultats avancés par la littérature dans le domaine des vitrocéramiques [14-15, 48, 62,70, 99,106-108].

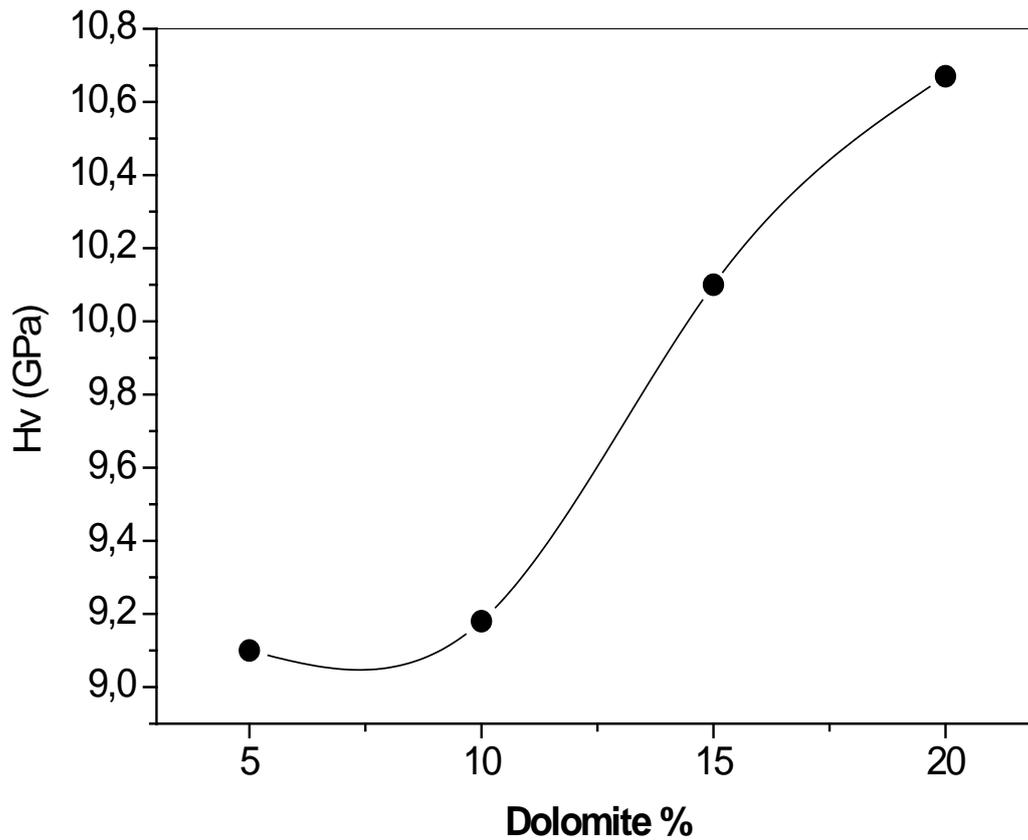


Figure 5. 17 Variation de la micro dureté pour les différents taux de dolomite.

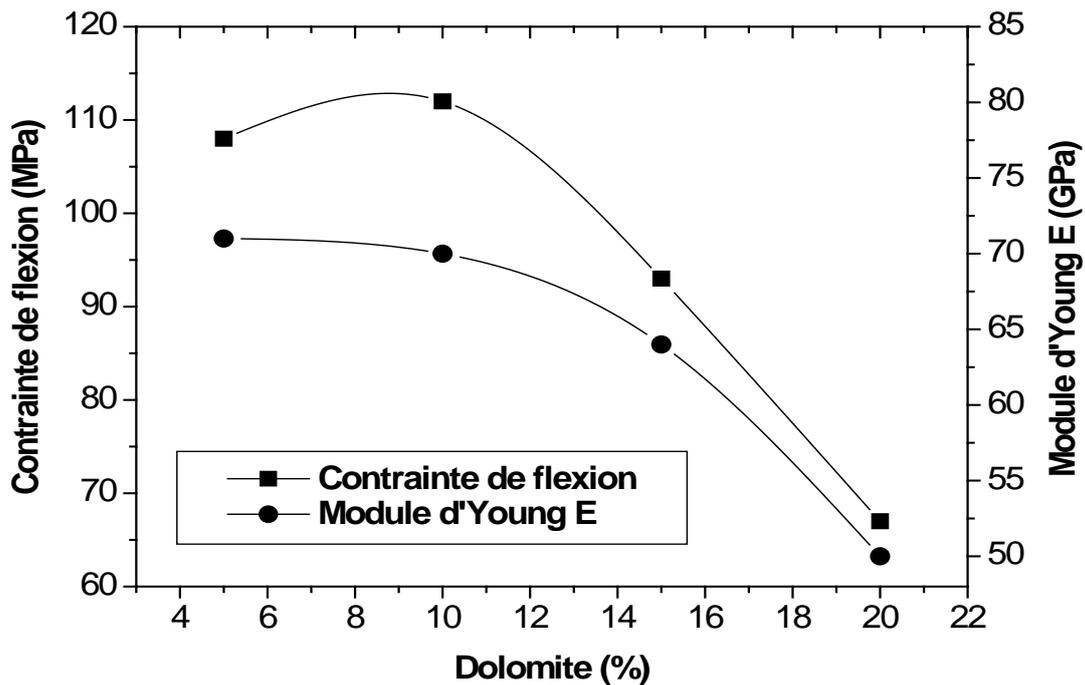


Figure 5.18 Variation de la conainte de flexion et du module d' Young E pour les différents taux de dolomite.

5.4.4 Analyse microstructurale

La série des micrographies électroniques (*figure 5.19*) montre la microstructure des mélanges complètement frittés. Pour le mélange M5, la microstructure présente de la mullite en aiguilles majoritaire, signe de la mullite primaire formées au sein du kaolin, mouillée dans une phase amorphe initialement de la cristobalite. Au fur et à mesure que la teneur en dolomite augmente, la mullite prend la forme d'aiguilles minces et se noie de plus en plus dans l'anorthite lamellaire et la phase spinelle (Al_2O_3 , MgO). A ce dernier stade, la mullite devient une phase minoritaire devant la croissance de l'anorthite et la phase spinelle. Ce résultat confirme l'atténuation continue des pics de la mullite par diffraction des rayons X à haute température des mélanges riches en dolomite (*figures 5.9 et 5.10*). On doit rappeler que

les échantillons riches en dolomite prennent une teinte bleuâtre traduisant la présence de spinelle.

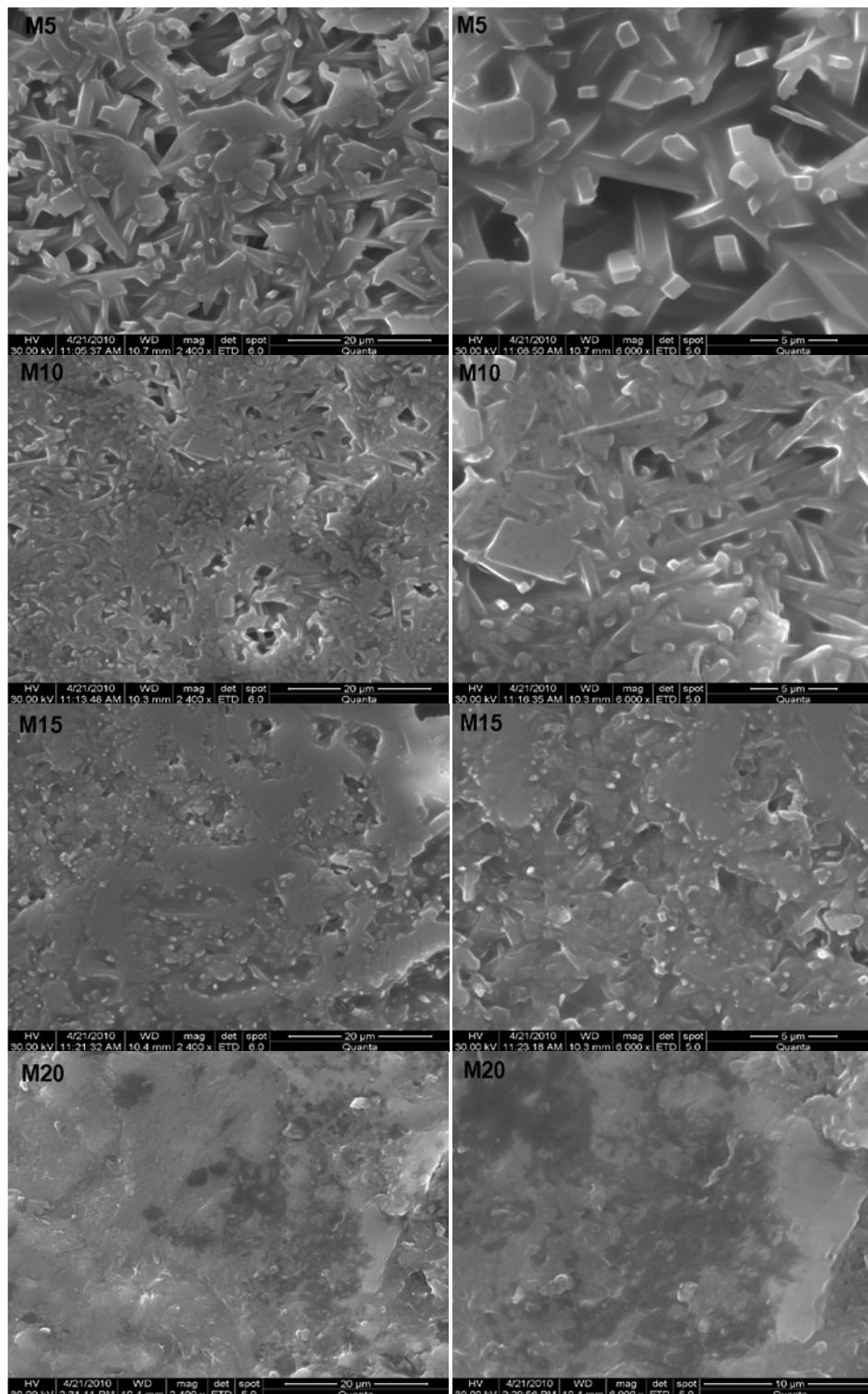


Figure 5.19 Micrographes MEB des mélanges frittés pendant 2h : M5 à 1550°C, M10 à 1450°C, M15 à 1400°C et M20 à 1350°C.

CONCLUSION

GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Le travail entrepris est centré sur l'effet des ajouts de la dolomite sur le frittage de la chamotte du kaolin DD3. De cette étude, on peut tirer les conclusions suivantes :

- L'ajout de la dolomite active le frittage de la chamotte par l'activation de la formation de la mullite et l'abaissement de la température de frittage et la réduction de la durée de maintien en température.
- Plus la teneur de la dolomite est importante, plus les réactions deviennent très complexes telles qu'on relève la formation fréquente de l'anorthite alors que lorsque la teneur de la dolomite augmente, on remarque l'apparition de l'indialite à basse température (1200°C) et la phase spinelle.
- Aux faibles teneurs de dolomite (5% Poids) la mullite est le composé principal de la céramique alors qu'aux fortes teneurs de la dolomite, sa quantité commence à diminuer et elle est noyée dans les autres phases. Cependant, on remarque que la phase amorphe est significativement réduite : 9% en masse.
- La dolomite a un effet important sur la densification de la chamotte, tels que la densité a atteint 3.21g/cm^3 alors que la porosité est presque nulle. Ceci confirme l'effet fondant des composés de la dolomite.
- L'ajout important de dolomite (>10%) conduit à une diminution de la résistance mécanique et le module d'élasticité. Par contre, la microdureté augmente sensiblement.

References bibliographiques

- [1] Lee, W. E. and Moore, R. E., Evolution of *in Situ* Refractories in the 20th Century, *Journal of American Ceramic Society*, Vol. 81, No. 6, pp. 1385-1410, 1998
- [2] Karakus, M., Moore, R. E., Cathodoluminescence (CL) Microscopy Application to Refractories and Slags, *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, Vol. 1, No.1, pp11-29, 2002.
- [3] Haussonne J.M., Carry,C., Bowen, P., Barton, J. *Traité des matériaux*, Tome 16, céramiques et verres', Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1^e Ed, 2005.
- [4] Lehman, R.L.; et. al. "Materials" Mechanical Engineering Handbook, Ed. Frank Kreith Boca Raton: CRC Press LLC, 1999
- [5] Monolithic Refractories, Handbook of Refractory Practice, 1st Ed, Harbison-Walker Pittsburgh: Indresco inc., 1992.
- [6] Weawer, E.P., Alley, R.W., Engel, A.J., 'High-Technology Castables' in 'Advances in Ceramics', edited by R.E Fischer, Columbus Ohio, The American ceramic society, 1985, Vol. 13, p 219-229.
- [7] Charles A. S., 'Refractories Handbook', Marcel Dekker, Inc., 2004.
- [8] H.H Murray, Traditional and new applications for kaolin, and palygorskite: a general overview, *Appl. Clay Sci.* 17 (2000) 207-221.
- [9] F. Bergaya, B.K.G. Theng et G. Lagaly, "Handbook of Clay Science", 2006.
- [10] G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Editions Septima, Paris, 1979 .
- [11] M. Rautureau, S. Caillère et S. Hénin, "Les argiles", édition Septima, 2004.
- [12] A. Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Academic Press, Inc., 1996.
- [13] A. Meunier, *Clays*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [14] C.Y. Chen, G.S. Lan, W.H.Tuan, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powders compacts, *Ceram. Int.* 26 (2000) 715-720.
- [15] C.Y. Chen, W.H.Tuan, The processing of kaolin powder compact, *Ceram. Int.* 27 (2001) 795-800.
- [16] A. Baronnet, "Minéralogie", édition Dunod, Collection géosciences, 1988.
- [17] C. Bich, "Contribution à l'Etude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique", Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon, 2005.

- [18] P. A. Ciullo, *Industrial Minerals and Their Uses*, Noyes Publications, 1996.
- [19] A. Chakri, *Elaboration et caractérisation des briques réfractaires de chamotte à partir des matières premières locales*, magister thesis, University of Sétif, Algeria, 1995.
- [20] F. Gridi-Bennadji, *Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite*, Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges, 2007.
- [21] W. D. Kingery, H. K. Bowen, D. R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, 2nd edition, J. Wiley & Sons, 1976.
- [22] T. Imai, T. Yamamoto, K. Urabe, H. Nakano, M. Ohyanagi, *Structural Change of Fired Halloysite of the Democratic and People's Republic of Algeria*, *Journal the Ceramic Society of Japon*, 113 [9] 620-625 (2005).
- [23] H.A. Yeprem, E. Türedi, S. Karagöz, *A quantitative-metallographic study of the sintering behaviour of dolomite*, *Mater. Charact.* 52 (2004) 331–340.
- [24] M. Rabah, E.M.M. Ewais, *Multi-impregnating pitch-bonded Egyptian dolomite refractory brick for application in ladle furnaces*, *Ceram. Int.* 35 (2009) 813–819.
- [25] R.J. Reeder, H.R. Wenk, *Structure refinements of some thermally disordered dolomites*, *Am. Mineral.* 68 (1983) 769–776.
- [26] R.J. Reeder, S.A. Markgraf, *High-temperature crystal chemistry of Dolomite*, *Am. Mineral.* 71 (1986) 795–804.
- [27] Africaver, *Document technique d'analyse chimique de la dolomie*, Jijel, 2000, Algérie.
- [28] F. Bouzerara, A. Harabi, S. Achour, A. Larbot, *Porous ceramic supports for membranes prepared from kaolin and dolomite mixtures*, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 1663–1671.
- [29] G.W. Brindley, M. Nakahira, *Kinetics of dehydroxylation of kaolinite and halloysite*, *J. Am. Ceram. Soc.* 40 (1957) 346±350.
- [30] G.W. Brindley, M. Nakahira, *The kaolinite-mullite reaction series: I, a survey of outstanding problems*, *J. Am. Ceram. Soc.* 42(1959) 311±314.
- [31] G.W. Brindley, M. Nakahira, *The kaolinite-mullite reaction series: II, metakalin*, *J. Am. Ceram. Soc.* 42 (1959) 314±318.
- [32] M. Bellotto, A. Gualtieri, G. Artioli, S.M. Clark, *Kinetics study of the kaolinite-mullite reaction sequence. I kaolinite dehydroxylation*, *Physics and chemistry of minerals*, 1995, vol. 20, p207-214.
- [33] G.W. Brindley, J. Lemaitre, *Thermal oxidation and reduction reactions of clay minerals*,

Mineralogical society,6.(1987). pp320-367.

[34] R. Pampuch, "Le mécanisme de déshydratation des hydroxydes et des silicates phylliteux", Bull. Group.Fran. Argil. 23, 107-118, 1971.

[35] T.W. Davies, R.M. Hooper, Structural changes in kaolinite caused by rapid dehydroxylation, Journal of Materials Sciences Letters, 1985, Vol.4, pp.39-42.

[36] K. Okada, N. Otsuka, J. Osaka, Characterization of spinel phase formed in the kaolin-mullite thermal sequence, J. Am. Ceram. Soc. 69 (1986) c251±c253.

[37] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, I. Aksay, Spinel phase formation during 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series, J. Am. Ceram. Soc. 70 (1987) 837±842.

[38] W.E. Lee , G.P. Souza, C.J. McConville, T. Tarvornpanich, Y. Iqbal, Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 465–471

[39] H. Schneider, S. Komarneni, 2006.Mullite. John Wiley& Sons.

[40] H. Schneider, J. Schreuer, B. Hildmann, Structure and properties of mullite—A review, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 329–344

[41] W.E. Lee, G.P. Souza, C.J. McConville, T. Tarvornpanich, Y. Iqbal, Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, Journal of the European Ceramic Society 28 (2008) 465–471

[42] N.Montoya , F. J. Serrano, M. M. Reventós, J. M. Amigo, J. Alarcón, Effect of TiO₂ on the mullite formation and mechanical properties of alumina porcelain, Journal of the European Ceramic Society 30 (2010) 839–846.

[43] M. Kolli, Elaboration et caractérisation thermomécaniques de réfractaires à base de kaolin DD3, Thèse de Doctorat en Sciences, 2008. Université de Sétif.

[44] I. A . Aksay, D. M. Dabbs, M. Sarikaya, Mullite for structural, electronic, and optical applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1991, **74**, 2343–2356.

[45] L. Gao, X. Jin, H.Kawaoka, T. Sekino, K. Niihara, Microstructure and mechanical properties of SiC–mullite nanocomposite prepared by spark plasma sintering. *Mater. Sci. Eng.*, 2002, **A334**, 262–266.

[46] R. Riedel, L.Toma, C. Fasel, G. Miehe, Polymer-derived mullite–SiC-based nanocomposites, Journal of the European Ceramic Society 29 (2009) 3079–3090

[47] M. Abbasi, A. Salahi, M. Mirfendereski, T. Mohammadi , A. Pak, Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of oily waste waters using mullite ceramic membranes, *Desalination* 252 (2010) 113–119.

- [48] V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, Mullite from clay-reactive alumina for insulating substrate application, *Applied Clay Science* 25 (2004) 29–35
- [49] Y. Dong, X. Feng, X. Feng, Y. Ding, X. Liu, G. Meng, Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash, *Journal of Alloys and Compounds* 460 (2008) 599–606.
- [50] H.R. Rezaie, W.M. Rainforth, W.E. Lee, 1997, Mullite evolution in ceramics derived from kaolinite, kaolinite added α -Al₂O₃ and sol-gel precursors. *Trans.Br.Ceram.Soc.* 96, 181–187.
- [51] A. Aras, The change of phase composition in kaolinite-and illite -rich clay-based ceramic bodies, 2004, *Applied Clays Science*, 24, 257–269.
- [52] A. Esharghawi, C. Penot, F. Nardou, Elaboration of porous mullite-based materials via SHS reaction, *Ceramics International* 36 (2010) 231–239.
- [53] J. Bai, Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α -Al₂O₃, *Ceramics International* 36 (2010) 673–678.
- [54] R. J. Angel, C. T. Prewitt, Crystal structure of mullite: a re-examination of the average structure. *Am. Miner.*, 1986, **71**, 1476–1482.
- [55] W.E Lee, Y. Iqbal, Influence of mixing on mullite formation in porcelain, *Journal of the European Ceramic Society*, 21 (2001) 2583–2586.
- [56] M. J. Ribeiro, D. U. Tulyagavov, J. M. Ferreira, J. A. Labrincha, High temperature mullite dissolution in ceramic bodies derived from Al-rich sludge, *Journal of the European Ceramic Society* 25 (2005) 703–710
- [57] J. Meng, S. Cai, Z. Yang, Q. Yuan, Y. Chen, Microstructure and Mechanical Properties of Mullite Ceramics Containing Rodlike Particles, *Journal of the European Ceramic Society* 18 (1998) 1107–I 114
- [58] J. Martín-Márquez, J. M. Rincón, M. Romero, Mullite development on firing in porcelain stoneware bodies, *Journal of the European Ceramic Society*, Received 9 July 2009; received in revised form 3 December 2009; accepted 4 January 2010.
- [59] O. San, C. Özgür, Investigation of a high stable-cristobalite ceramic powder from CaO–Al₂O₃–SiO₂ system, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2945–2949
- [60] C.H Chao, H.Y Lu, Stress-induced $\beta \rightarrow \alpha$ cristobalite phase transformation in (Na₂O+Al₂O₃)-codoped silica, *Materials Science and Engineering A328* (2002) 267–276
- [61] J. Rösler, H. Harders, M. Bäker, *Mechanical Behaviour of Engineering Materials*, Springer 2007, pp 383–486
- [62] V. Viswabaskaran, F.D. Gnanam, M. Balasubramanian, Mullitisation behavior of calcined clay-alumina mixtures, *Ceram. Int.* 29 (2003) 561–571.

- [63] F. Sahnoune, M. Chegaar, N. Saheb, P. Goeuriot, F. Valdivieso, Algerian kaolinite for mullite formation, *Applied Clay Science* 38 (2008) 304-310.
- [64] M.G.M.U. Ismail, H. Tsunatori, Z. Nakai, 1990. Preparation of MgO-doped, mullite by sol– gel method; powder characteristics and sintering. *J. Mater. Sci.* 25, 2619– 2625.
- [65] A.Yamuna, S. Devanarayanan, M. Lalithambika, Phase-pure mullite from kaolinite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 2002, **85**, 1409–1413.
- [66] J. Li, H. Lin, J. Li, J. Wu, Effects of different potassium salts on the formation of mullite as the only crystal phase in kaolinite, *Journal of the European Ceramic Society* 29 (2009) 2929–2936.
- [67] B. Bagchi, S. Das, A. Bhattacharya, R. Basu, P. Nandy, Mullite phase enhancement in Indian kaolins by addition of vanadium pentoxide, *Applied Clay Science* 47 (2010) 409–413
- [68] F. Gridi-Bennadji, J. Zimova, J.P. Laval, P. Blanchart, Mullite interaction with bismuth oxide from minerals and sol–gel processes, *Ceramics International* 36 (2010) 129–134
- [69] J. Banjuraizah, H. Mohamad, Z. A. Ahmad, Thermal expansion coefficient and dielectric properties of non-stoichiometric cordierite compositions with excess MgO mole ratio synthesized from mainly kaolin and talc by the glass crystallization method, *Journal of Alloys and Compounds*, Received 23 November 2009, Received in revised form 3 January 2010 Accepted 4 January 2010
- [70] T. Toya, Y. Tamura, Y. Kameshima, K. Okada, Preparation and properties of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics from kaolin clay refining waste (Kira) and dolomite, *Ceramics International* 30 (2004) 983–989
- [71] H.G. Wiedemann, G. Bayer, Note on the thermal decomposition of dolomite, *Thermochimica Acta*, 121 (1987) 479-485
- [72] H. Hashimoto, E. Komaki, F. Hayashi, T. Uematsu, Partial Decomposition of Dolomite in CO₂, *Journal of solid state chemistry* 33, 181-188 (1980)
- [73] K.J.D. MacKenzie, R.H. Meinhold, Thermal decomposition of dolomite (calcium magnesium carbonate) studied by ²⁵Mg solid-state nuclear magnetic resonance, *Thermochimica Acta*, 230 (1993) 331-337
- [74] R.M. McIntosh, J.H. Sharp and F.W. Wilburn, The thermal decomposition of dolomite, *Thermochimica Acta*, 165 (1990) 281-296
- [75] M. Samtani, D. Dollimore, F.W. Wilburn, K. Alexander, Isolation and identification of the intermediate and final products in the thermal decomposition of dolomite in an atmosphere of carbon dioxide, *Thermochimica Acta* 367±368 (2001) 285±295
- [76] M.W. Barsoum, *Fundamentals of ceramics*, © IOP Publishing Ltd 2003.

- [77] M.N. Rahman, *Ceramic Processing and Sintering*, 2nd edition, Marcel Dekker Inc.
- [78] K. H. Gee and E. F. Osborn, *Bull. Earth Miner. Sci. Exp. Stn., Pa. State Univ.*, **85** [Pt. II] 23-51 (1969).
- [79] A. T. Prince, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37** [9] 402-408 (1954).
- [80] E. F. Osborn and A. Muan, Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania; private communication, 1960.
- [81] E. F. Osborn and A. Muan, Pennsylvania State University, State College, Pennsylvania; private communication, 1960.
- [82] B. Hallstedt, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** [1] 193-198 (1995).
- [83] Schwartz K B, Leong B D, McCornille R L, *Physics and Chemistry of minerals* 20 (1994) p(563-474), Webmineral.com.
- [84] Horvath I., *Thermochimica Acta*, Vol. 85, 193 – 198, 1985
- [85] R. Bejjaoui, A. Benhammou, L. Nibou, B. Tanouti, J.P. Bonnet, A. Yaacoubi, A. Ammar, Synthesis and characterization of cordierite ceramic from Moroccan stevensite and andalusite, *Applied Clay Science*, 49(2010) 336-340
- [86] Eugenio García, J. Ramón Gancedo, Mercedes Gracia, Effect of cycled combustion ageing on a cordierite burner plate, *Materials Characterization* xx (2010)
- [87] M. Valášková, G. Simha Martynková, B. Smetana, S. Študentová, Influence of vermiculite on the formation of porous cordierites, *Applied Clay Science* 46 (2009) 196–201
- [88] Johar Banjuraizaha, Hasmaliza Mohamad, Zainal Arifin Ahmadb, Effect of melting temperatures on the crystallization and densification of 2.8MgO·1.5Al₂O₃·5SiO₂ glass–ceramic synthesized from mainly talc and kaolin, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), 1874-1879
- [89] A. Yamuna, R. Johnson, Y.R. Mahajan, M. Lalithambika, Kaolin-based cordierite for pollution control, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 65–73
- [90] S. Kurama, H. Kurama, The reaction kinetics of rice husk based cordierite ceramics, *Ceramics International* 34 (2008) 269–272
- [91] Francisco Jose Torres, Javier Alarco'n, Effect of MgO/CaO ratio on the microstructure of cordierite-based glass-ceramic glazes for floor tiles, *Ceramics International* 31 (2005) 683–690.
- [92] Peterson R C, Larger G A, Hitteman R L, *American mineralogist* 76(1991) p1455-1458, Webmineral.com.
- [93] Raymond P. Racher, Robert W. McConnell, Andreas Buhr, Magnesium Aluminate Spinel Raw Materials for High Performance Refractories for Steel Ladles, Almatix Inc. 501 West Park Road, Leetsdale, PA 15056, USA.

- [94] M.F. Zawrah, H. Hamaad, S. Mekey, Synthesis and characterization of nano MgAl₂O₄ spinel by the co-precipitated method, *Ceramics International* xxx (2006) xxx–xxx
- [95] H.S. Tripathia, B. Mukherjeea, S. Dasb, M.K. Haldara, S.K. Dasa, A. Ghosha, Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity, *Ceramics International* 29 (2003) 915–918.
- [96] Zhihui Zhang, Nan Li, Effect of polymorphism of Al₂O₃ on the synthesis of magnesium aluminate spinel, *Ceramics International* 31 (2005) 583–589.
- [97] A. Ghosh, Ritwik Sarkar, B. Mukherjee, S.K. Das, Effect of spinel content on the properties of magnesia–spinel composite refractory, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2079–2085.
- [98] Foit F F, Pencor D R, *American Mineralogist* 58(1973) p665-675, Webmineral
- [99] S. Kurama, E.Ozel, The influence of different CaO source in the production of anorthite ceramics, *Ceramics International*, 35 (2009) 827-830.
- [100] V.M.F. Marques, D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, J.M.F. Ferreira, Low temperature production of glass ceramics in the anorthite–diopside system via sintering and crystallization of glass powder compacts, *Ceramics International* 34 (2008) 1145–1152.
- [101] V.M.F. Marques, D.U. Tulyaganov, S. Agathopoulos, V.Kh. Gataullin, G.P. Kothiyal, J.M.F. Ferreira, Low temperature synthesis of anorthite based glass-ceramics via sintering and crystallization of glass-powder compacts, *Journal of the European Ceramic Society* 26 (2006) 2503–2510.
- [102] M.U. Taksrian, N. Dermikol, Capoglu, Influence of mixing/milling on sintering and technological proprieties of porcelained stoneware, *Ceramics International* 32(2006) 325-330.
- [103] T. Toya, Y.Kameshima, A.Yasumori, K. Okada, Preparation and properties of CaO–MgO–Al₂O₃–SiO₂ glass-ceramics from wastes (Kira) of silica sand an clay refining, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (2004) 2367–2372.
- [104] J. F. Shackelford, W. Alexander, *Materials Science and Engineering Handbook*, Third edition, CRC Press LLC, 2001.
- [105] Ezequiel Cruz Sánchez, Enrique Torres M., Cesar Diaz, Fumio Saito, Effects of grinding of the feldspar in the sintering using a planetary ball mill, *Journal of Materials Processin Technology*, 152 (2004) 284-290.
- [
- [106] G.H. Beall, Refractory glass-ceramic based on alkaline earth aluminosilicates, *J. of the Europ. Ceram. Soci.* 29 (2009) 1211-1219.
- [107] F.H. Margha, S.A.H.M. Abel-Hameed, S. Kato, S. Satokawa, T. Kojima, Effect of ZrO₂ Addition on Vickers Hardness of Modified Baslt Glass-Ceramics, *J. Ceram. Soc. Japan* 115, 429 - 433 (2007).

[108] M. Olivera, J.M.F. Ferreira, Structural and mechanical characterization of MgO-, CaO- and BaO- doped aluminosilicate ceramics, *Mat. Sci. and Eng. A* 344 (2003)