

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université Abderrahmane Mira-Bejaia



Faculté de la Technologie  
Département de Génie des Procédés  
Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des  
Procédés (LTMGP)

## *Mémoire de Magister*

*Filière: Génie des Procédés*

*Option : Génie Chimique*

Présenté par

**Melle AIT OUAKLI Nabila**

*Thème*

**Modélisation et élaboration des matériaux hybrides de kaolin et de polymères. Application aux céramiques réfractaires.**

Soutenu le : 21 Novembre 2010

### **Devant le jury :**

**Président :** BOUNOUALA Mohamed, Pr., Université Badji Mokhtar-Annaba  
**Examineur :** BOUKERROUI Abdelhamid, M. C. A., Université A. Mira-Béjaia  
**Examineur :** BEZZI Nacer, M. C. A., Université A. Mira-Béjaia  
**Rapporteur:** MERABET Djoudi, Pr., Université A. Mira-Béjaia  
**Invité :** MOUSSACEB Karim, M.C.B., Université A. Mira-Béjaia  
**Invitée:** BELKACEMI Hayet, M.C.B., Université A. Mira-Béjaia

2009-2010

## Résumé

Les propriétés mécaniques de la céramique sont les critères privilégiés de l'évaluation de ses qualités à l'échelle de l'industrie. A cet effet, une nouvelle technique qui consiste à améliorer la résistance mécanique, en renforçant la structure de la céramique par un apport en polymères. L'ajout de ces derniers, tels que le polyéthylène glycol (PEG1500 et 6000) au kaolin (KT3B), permet d'aboutir à un matériau hybride, dont les propriétés mécaniques et thermiques (la dureté, résistance à la rupture en flexion et en compression) sont nettement améliorées. Un bon renforcement nécessite l'existence d'interactions entre les phases organique et inorganique, engendrées par « la méthode sol-gel ». La caractérisation, par DRX, MEB, IRFT, de ces kaolins hybrides, nous a permis de mettre en évidence l'intercalation du polymère dans l'espace inter-feuillet de la kaolinite. La formulation du cru optimisé, pour la conception des céramiques réfractaires hybrides, repose sur une méthodologie de calcul de mélange et une analyse mathématique de régression linéaire multiple (MLRA), qui ont abouti à un mélange cru de 80% en kaolin hybride et 20% en sous produits siliceux GW1 et GW2, respectivement pour PEG1500 et PEG6000 (entre 10% et 16% de polymère). Le matériau hybride obtenu, après cuisson à 1200°C et à 1500°C du mélange cru, est une céramique réfractaire composée essentiellement de mullite ( $2\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pure et ordonnée (DRX), avec l'existence d'autres phases amorphes enrichies en carbone, issues de la décomposition pyrolytique du polymère. Les propriétés mécaniques (la micro-dureté Vickers, la flexion et la compression), électriques et chimiques ont été améliorées et optimisées pour les céramiques hybrides avec 14% à 16% de PEG.

**Mots clés :** Kaolin, hybride, sol gel, céramique, résistance mécanique, régression linéaire. Modélisation, polymère.

## Abstract

The mechanical properties of ceramics are the preferred criteria of evaluation of his qualifications across the industry. For this purpose, a new technique of improving strength, strengthening the structure of the ceramic by a contribution of polymers. The addition of these, such as polyethylene glycol (PEG1500 and PEG6000) with kaolin (KT3B) can lead to a hybrid material, whose mechanical and thermal properties (hardness, tensile strength and flexural composition) are significantly improved. A good building requires the existence of interaction between organic and inorganic phases, caused by Sol-gel method. The characterization by DRX, SEM, FTIR, these kaolin hybrid allowed us to demonstrate the intercalation of polymer into inter-sheet of the kaolinite. The optimized formulation of thought, for the design of refractory ceramic hybrid, based on a methodology for calculating the mixture and a mathematical analyses of multiple linear regression (MLRA), wich resulted in a raw mixture of 80% kaolin and 20% hybrid underground siliceous products GW1 and GW2, respectively, for PEG 1500 and PEG6000(between 10% and 16% polymer).

The hybrid material obtained after firing at 1200°C and 1500°C of raw mix, is a refractory ceramic composed mainly of mullite ( $2\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) clean and orderly(XRD), with the existence of other amorphous phases enriched carbon from the pyrolytic decomposition of the polymer. The mechanical properties (micro-durty Vickers hardness, bending and compression), electrical and chemical properties have been improved and optimized for hybrid ceramics with 14% to 16% of PEG

**Key words:** Kaolin, hybrid, sol-gel, ceramic, mechanical strength, linear regression Modeling

## ***Remerciements***

Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au Laboratoire de Technologie des Matériaux et de Génie des Procédés (LTMGP) de l'Université A/Mira de Bejaia.

Je tiens à remercier mon directeur de thèse, Monsieur le professeur **MERABET Djoudi** de m'avoir donné sa confiance pour mener à bien ce travail. J'ai particulièrement apprécié le soutien qu'il a pu m'apporter et les moyens matériels et scientifiques qu'il sait mettre à disposition

J'exprime ma profonde gratitude à ma co-promotrice Mme **BELKACEMI Hayet**, Docteur à l'université de béjaia, pour les précieux conseils qu'elle a pu m'apporter en co-cadrant ce travail, pour sa disponibilité et pour la confiance qu'il m'a témoignée.

Je ne cesserai de remercier Mr **MOUSSACEB Karim** Docteur à l'université de Béjaia, pour ses conseils et aide précieux.

Mes vifs remerciements à Mr **BOUNOUALA Mohamed**, Professeur à l'université de Annaba, qui nous à fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens également à remercier les membres du jury qui ont accepté de juger ce travail à savoir : Mr **BOUKERROUI Abdelhamid**, Maître de conférences à l'université de Bejaia et Mr **BEZZI Nacer**, Maître de conférences à l'université de Bejaia.

Mes remerciements s'adressent également aux personnes qui ont apporté leur concours pour la réalisation de ce mémoire. Nous pensons en particulier à Mr. **Y.MOUASDIN** de l'université de Jijel qui nous a réalisé les tests mécaniques. Que mes dames **BRADAI** et **BENAMOR**, messieurs **MAMMASSE** et **BENIDIRI** de l'université de Béjaia soient aussi remerciés pour leurs contributions dans la réalisation des techniques de BET, MEB et DRX.

Je tiens aussi à remercier particulièrement le magasinier du hall de technologie pour son aide et sa gentillesse.

Mes plus grands remerciements s'adressent à toute l'équipe de LTMGP, enseignants, chercheurs et techniciens pour leur vif dévouement : chacun a toujours mis en avant ses compétences et son enthousiasme pour contribuer de près ou de loin à l'accomplissement de ce travail.

Enfin, j'exprime ma profonde reconnaissance envers tous ceux et celles qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.

*Je dédie ce travail*

*A*

- *Mes chers parents auxquels je dois tous,*
- *Mes chers frères « Arif, Yamine, Faiçal, A-Rahman »*
- *Mes chers soeurs« Keltoum, Hassiba, Wissam »*
- *Mon fiancé «OUARET Yacine et sa famille »*
- *Mes fidèles amis (es) de toujours,*

## *Sommaire*

---

# *Sommaire*

Liste des symboles

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION GENERALE ..... 01

## **CHAPITRE I**

### **LES ARGILES ET LES CERAMIQUES**

<b>I.1. Les argiles</b> .....	<b>03</b>
I.1.1. Introduction .....	03
I.1.2. Classification des argiles .....	03
I.1.3. Les différents types de minéraux argileux .....	04
I.1.3.1. Le kaolin .....	04
I.1.3.1.1. Structure du kaolin .....	04
I.1.3.1.2. Propriétés des kaolins industriels .....	05
I.1.3.2. les illites .....	06
I.1.3.3. les Smectites .....	07
I.1.3.4. les chlorites .....	07
I.1.3.5. La vermiculite .....	08
I.1.3.6. Les argiles fibreuses .....	08
I.1.4. Propriétés des minéraux argileux .....	08
I.1.5. Domaines d'utilisation des argiles .....	10
I.1.5.1. Domaine du papier .....	11
I.1.5.2. Domaine médical .....	11
I.1.5.3. Domaine de construction .....	11
I.1.5.4. Domaine des peintures .....	11
I.1.5.5. Domaine des plastiques et polymères .....	11
I.1.5.6. Argile et l'industrie de la céramique .....	12
<b>I.2. Céramiques réfractaires</b> .....	<b>12</b>
I.2.1. Définition des céramiques réfractaires .....	12
I.2.2. Structure des réfractaires .....	13
I.2.3. Compositions chimiques .....	13
I.2.4. Classification des céramiques réfractaires selon leurs procédés de fabrication .....	14

I.2.4.1. Réfractaires façonnés denses .....	14
I.2.4.2. Réfractaires non façonnés (norme ISO 1927) .....	15
I.2.5. Propriétés générales des céramiques réfractaires .....	16
I.2.5.1. Propriétés thermiques .....	17
I.2.5.2. Propriétés mécaniques .....	17
I.2.5.3. Facteurs mécaniques divers .....	20
I.2.5.4. Propriétés chimiques .....	21
I.2.5.5. Propriétés diélectriques .....	22
I.2.5.6. Propriétés optiques .....	22
I.2.6. Procédé de fabrication des céramiques réfractaires .....	23

## CHAPITRE II

### LES POLYMERS ET LES HYBRIDES

<b>II.1. Les polymères .....</b>	<b>26</b>
II.1.1. Introduction .....	26
II.1.2. Définition d'un polymère .....	26
II.1.3. Le cycle de vie des polymères .....	27
II.1.4. Classification des polymères .....	28
II.1.4.1. Selon l'origine .....	28
II.1.4.2. Selon la nature .....	28
II.1.4.3. Selon la structure .....	29
II.1.4.4. Selon les propriétés thermiques .....	29
II.1.5. Propriétés des Polymères .....	30
II.1.5.1. Propriétés chimiques .....	30
II.1.5.2. Propriétés mécaniques .....	30
II.1.5.3. Autres propriétés .....	30
II.1.6. Synthèse des polymères .....	31
II.1.6.1. Polymérisation en chaîne (Polyaddition) .....	31
II.1.6.2. Polycondensation .....	31
II.1.7. Domaine d'utilisation des polymères .....	32
<b>II.2. Les matériaux hybrides organique-inorganiques: application aux céramiques réfractaires .....</b>	<b>32</b>
II.2.1. Historique .....	32
II.2.2. Définition des matériaux hybrides .....	33

II.2.3. Classement des matériaux hybrides.....	33
II.2.4. Les différents types d'hybrides polymères-argiles .....	34
II.2.5.Méthodes de synthèses des matériaux hybrides .....	34
II.2.5.1.Intercalation de polymère .....	34
II.2.5.2.La polymérisation in-situ .....	35
II.2.5.3. Méthodes sol gel.....	36
II.2.5.3.1.Sol .....	36
II.2.5.3.2. gel .....	36
II.2.5.3.3.Les avantages de la méthode sol gel .....	38

## CHAPITRE III

### MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALES ET TECHNIQUES

#### D'ANALYSES

<b>III.1. Matériels et Réactifs .....</b>	<b>39</b>
III.1.1.Matériels utilisés .....	39
III.1.2. Réactifs .....	40
III.1.2.1. Produits chimiques .....	40
III.1.2.2. Substances organiques : Polyéthylène glycol (PEG 1500 et PEG 6000) .....	40
III.1.2.3.Les Substances inorganiques .....	41
III.2. Préparation mécanique des matières premières inorganiques(KT3B,GW1,GW2 .....	41
<b>III.3. Synthèse des kaolins hybrides (KHi, KHi*) par voie sol gel .....</b>	<b>43</b>
III.3.1. Destruction de la matière organique .....	43
III.3.2. Protocole expérimental de la synthèse .....	43
<b>III.4.Elaboration d'un modèle mathématique et un programme de calcul de mélanges crus des matières premières ( KHi ou KHi*, GW1, GW2) .....</b>	<b>45</b>
<b>III.5.Elaboration des céramiques hybrides réfractaires, à partir des mélanges crus ( KHi ou KHi *, GW1, GW2) .....</b>	<b>46</b>
III.5.1. Compositions des mélanges de crus.....	46
III.5.2 Calcul des compositions chimiques théoriques des mélanges crus (kaolin, hybride , GW1 , GW2) .....	46
III.5.3.Protocole expérimental de l'élaboration des céramiques hybrides réfractaires et mode de cuisson .....	47
III.5.3.1. Réalisation des pastilles, des carreaux et des éprouvettes .....	47

III.5.3.2. Mode de cuisson des pastilles, des carreaux et des éprouvettes .....	48
<b>III.6.Caractérisation des matières premières, les hybrides, les mélanges crus et les céramiques hybrides .....</b>	<b>49</b>
III.6.1 Taux d'humidité .....	49
III.6.2. La perte au feu .....	49
III.6.3. Diffraction des rayons X (DRX) .....	50
III.6.4.Spectrophotométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) .....	51
III.6.5.Microscopie Electronique à Balayage MEB couplé à l'EDX .....	51
III.6.6.Analyse thermique ( thermogravimétrie :ATG, DTG) .....	52
III.6.7.Caractérisation texturale : Détermination de la surface spécifique.....	52
<b>III.7. Propriétés des céramiques hybrides .....</b>	<b>55</b>
III.7.1.Propriétés chimiques .....	55
III.7.1.1.Taux d'absorption d'humidité .....	55
III.7.1.2.Résistance chimique aux acides et aux bases fortes.....	56
III.7.2. Propriétés mécaniques.....	56
III.7.2.1. La micro dureté par micro-indentation Vickers .....	56
III.7.2.2.Résistance à la rupture en flexion .....	57
III.7.3. Propriétés électriques .....	58
III.7.3.1.La Capacité et permittivité électrique .....	58
III.8. Détermination des compositions chimiques des hybrides, des mélanges crus et des céramiques hybrides .....	58
III.8.1.Dosage par gravimétrie .....	59
III.8.2. Dosage par spectrophotométrie UV-visible .....	59
III.8.3. Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique SAA .....	60

## CHAPITRE IV

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

<b>VI.1. Caractérisation physico-chimiques des kaolins hybrides (KHi,KHi*) et les matières premières KT3B,GW1,GW2 .....</b>	<b>62</b>
VI.1.1. Détermination des taux de l'humidité et les pertes au feu .....	62
VI.1.2.Detérmination des compositions chimiques en oxydes des hybrides .....	65
VI.1.3. Détermination des surfaces spécifiques (Sp) par la méthode du bleu de méthylène ...	69
VI.1.4. Caractérisation minéralogique par diffractions des rayons X. ....	70

VI.1.4.1. Caractérisation des matières première KT3B, GW1 et GW2 .....	70
VI.1.4.2. Caractérisation des kaolins hybrides (KHi , KHi*) .....	71
VI.1.5. Analyse par spectroscopie IRTF .....	77
VI.1.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) .....	79
VI.1.7. Analyse thermique de KHi et KHi* .....	80
<b>VI.2. Quantification des matières premières (KHi ou KHi*, GW1, GW2) à céramique réfractaire hybride .....</b>	<b>82</b>
VI.2.1. Méthodologie .....	82
VI.2.1.1. Approche mathématique théorique .....	82
VI.2.1.2. Critères statistiques .....	83
VI.2.1.3. Algorithme de calcul de mélange .....	83
VI.2.2. Sélection de variantes optimales à partir de logiciel de calcul de mélange .....	84
<b>VI.3. Elaboration, caractérisation et propriétés des céramiques hybrides.....</b>	<b>94</b>
VI.3.1 Introduction .....	94
VI.3.2. Compositions des mélanges crus en kaolin hybride et en sous produits GW1, GW2) .....	94
VI.3.3. Réalisation des pastilles et carreaux céramiques hybrides.....	95
VI.3.4. Influence de la température de cuisson sur la couleur des pastilles.....	96
VI.3.5. Influence de la température de cuisson sur l'aspect physique des pastilles réfractaires .....	97
VI.3.6. La Composition chimique théorique et expérimentale des mélanges cru et les Céramiques Hybrides .....	103
<b>VI.3.7. Caractérisation des céramiques hybrides élaborées .....</b>	<b>107</b>
VI.3.7.1. Caractérisation minéralogique par DRX.....	107
VI.3.7.2. Analyse par FTIR des céramiques hybrides .....	110
VI.3.7.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage couplé à l'EDX.....	113
VI.3.7.4. Caractérisation texturale et détermination de la surface spécifique par BET .....	118
<b>VI.3.8. Propriétés des céramiques réfractaires hybrides.....</b>	<b>120</b>
VI.3.8.1. Propriétés chimiques .....	120
VI.3.8.1.1. Absorption d'humidité .....	120
VI.3.8.1.2. Résistance chimique aux acides et aux bases fortes .....	125
VI.3.8.2. Propriétés mécaniques .....	129
VI.3.8.2.1. Micro-dureté par micro-indentation Vickers ou le comportement élastoplastique des céramiques réfractaires .....	129

VI.3.8.2.2.Résistance à la rupture en flexion .....	132
VI.3.8.3. Propriétés électrique.....	135
VI.3.8.3.1. Capacité et permittivité électrique .....	135
CONCLUSION GENERALE.....	137
PERSPECTIVES	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

## *Liste des symboles et abreviations*

---

## ***LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS***

**ENOF** : Entreprise Nationale des Produits Non Ferreux.

**KT3B** : Kaolin traité 3 blanc (produit marchand de kaolin).

**PEG** : Polyéthylène glycol.

**GW1 et GW2** : sous produits de Kaolin siliceux de traitement du kaolin.

**KT3BT** : Kaolin traité par le peroxyde d'hydrogène.

**KHi, KHi\***: Kaolins hybrides avec PEG 1500 et PEG6000 respectivement.

**CRU** : Mélanges crus.

**CR** : Céramiques.

**PF** : La perte au feu.

**DRX** : Diffraction à rayon X.

**FTIR** : Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier.

**ATG / DTG** : Analyse thermogravimétrique, Différentiel thermogravimétrique.

**MEB** : Microscopie Electronique à balayage.

**M** : Masse molaire (g/mole).

**d** : Distance inter feuillettes (Å ou nm).

**$\lambda$**  : Longueur d'onde (Å ou nm).

**2 $\theta$** : Angle de diffraction en (°) .

**E** : Module d'Young ou module d'élasticités (MPa).

**$\sigma_y$**  : Contrainte au seuil (MPa).

**$\epsilon_b$**  : Elongation à la rupture en (%).

**SP** : Surface spécifique de la particule argileuse (m<sup>2</sup>/g).

**$\alpha$**  : Pente de la droite transformée par BET.

**$\beta$**  : Ordonnée à l'origine de la droite transformée par BET.

**V<sub>ads</sub>** : Volume adsorbé (cm<sup>3</sup>/g) d'azote N<sub>2</sub>.

**V<sub>M</sub>** : Volume molaire (l/mol).

**V<sub>p</sub>**: Volume poreux (cm<sup>3</sup>/g).

**BET** : Brunauer –Emett- Teller.

**CEC** :Capacité d'échange cationique.

## *Liste des figures*

---

## ***LISTE DES FIGURES***

<b>Figure I . 1 :</b>	Feuillet de type 2:1 ou T:O:T .....	3
<b>Figure I . 2 :</b>	Photo montrant différents aspects du kaolin .....	4
<b>Figure I . 3 :</b>	Structure minéralogique de la kaolinite .....	5
<b>Figure I . 4 :</b>	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux .....	5
<b>Figure I . 5 :</b>	Structure minéralogique des illites.....	6
<b>Figure I . 6 :</b>	Structures minéralogiques des Smectites .....	7
<b>Figure I . 7 :</b>	Structure minéralogiques des chlorites .....	7
<b>Figure I . 8 :</b>	Représentation schématique de l'augmentation de l'espace interfoliaire, des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en sites échangeables .....	9
<b>Figure I . 9 :</b>	Distribution des charges autour d'une cristallite de kaolinite.....	9
<b>Figure I . 10 :</b>	Distribution des charges autour d'une cristallite de smectites.....	9
<b>Figure I . 11 :</b>	la structure de l'alumine- $\alpha$ .....	13
<b>Figure I . 12 :</b>	Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine- $\alpha$ (vecteurs de base $a_i$ ) et de la maille hexagonale .....	13
<b>Figure I . 13 :</b>	Différentes géométrie d'essais mécaniques.....	17
<b>Figure I . 14 :</b>	Schématisation d'un essai de flexion pour la détermination du module d'Yong.....	18
<b>Figure I . 15 :</b>	(a) Schématisation d'un essai de traction pure, (b) Courbes contraintesdéformations .....	18
<b>Figure I . 16 :</b>	Schéma technologique des étapes de la fabrication des céramiques .....	25
<b>Figure II . 1 :</b>	Enchaînement répété de monomères pour former un polymère .....	27
<b>Figure II . 2 :</b>	Principales étapes de formation d'un polymère.....	27
<b>Figure II . 3 :</b>	Structure des thermo-polymères.....	29
<b>Figure II . 4 :</b>	Schéma simplifié des trois mécanismes de formation d'un hybride organique inorganique.....	34
<b>Figure II . 5 :</b>	Organigramme d'intercalation de polymère.....	35
<b>Figure II . 6 :</b>	intercalation de petite molécule organique dans les feuillets d'argile.....	35
<b>Figure II . 7 :</b>	Principe de polymérisation in situ d'un monomère dans un matériau inorganique.....	35
<b>Figure II . 8 :</b>	Organigramme de polymérisation in situ .....	36

<b>Figure II . 9 :</b>	Organigramme de polymérisation sol gel.....	37
<b>Figure II . 10 :</b>	Schéma simplifié de la méthode sol/gel .....	38
<b>Figure III . 1 :</b>	Schéma de montage utilisé pour de la synthèse de kaolin hybride.....	44
<b>Figure III . 2 :</b>	Organigramme des étapes de l'élaboration des pastilles, éprouvette Carreaux et cylindres réfractaires, des mélanges de matières premières et des hybrides .....	48
<b>Figure III . 3 :</b>	Schéma du montage de test de l'absorption d'eau par les pastilles réfractaires.....	55
<b>Figure III . 4 :</b>	Schéma d'un montage de l'essai de flexion à trois points.....	57
<b>Figure III . 5 :</b>	Montage de pont du type Schering .....	58
<b>Figure IV . 1 :</b>	Variation de l'humidité et la perte au feu des hybrides KHi en fonction du taux de PEG 1500 et PEG 6000. ....	64
<b>Figure IV . 2 :</b>	Arrangement des chaînes polymères dans les espaces inter foliaires de kaolin KT3BT .....	67
<b>Figure IV . 3 :</b>	Teneurs en éléments majeurs : %SiO <sub>2</sub> et %Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> des KHi et KHi* .....	68
<b>Figure IV . 4 :</b>	Teneurs en éléments mineurs et à l'état de traces des KHi et KHi* .....	68
<b>Figure IV . 5 :</b>	variation de la surface spécifique en fonction du taux intercalé de KHi et K*Hi .....	69
<b>Figure IV . 6 :</b>	Diffractogramme X de la poudre KT3B brute .....	71
<b>Figure IV . 7 :</b>	Diffractogramme X du sous produits GW1 .....	71
<b>Figure IV . 8 :</b>	Diffractogramme X du sous produits GW2. ....	72
<b>Figure IV . 9 :</b>	Diffractogrammes X des kaolins KT3B non traité, KT3BT, KT3B Prélevé .....	73
<b>Figure IV . 10 :</b>	Diffractogrammes X des polymères, a) PEG1500 ; b)PEG6000. ....	74
<b>Figure IV . 11 :</b>	Diffractogrammes X des hybrides KHi avec le PEG 1500 .....	75
<b>Figure IV . 12 :</b>	Diffractogrammes X des hybrides KHi avec le PEG 6000 .....	75
<b>Figure IV . 13 :</b>	Spectres infrarouges des hybrides KHi avec le PEG1500 .....	77
<b>Figure IV . 14 :</b>	Spectres infrarouges des hybrides KHi* avec le PEG6000 .....	78
<b>Figure IV . 15 :</b>	Observations microscopiques par MEB de l'hybride KH6 (14%-PEG1500) .....	79
<b>Figure IV . 16 :</b>	Courbes ATG de KT3B prélevé et les hybrides KH6 et KH12* .....	80
<b>Figure IV . 17 :</b>	Organigramme résumé de déroulement du programme de quantification	93
<b>Figure IV . 18 :</b>	Présentation des photos de pastilles céramiques cuites CR7 à 1200°C et 1500°C .....	97

<b>Figure IV . 19 :</b> Histogramme des retraits en % des pastilles céramiques hybrides après cuisson à 1200°C et 1500°C.....	101
<b>Figure IV . 21 :</b> Courbes de variation des teneurs expérimentales des oxydes en fonction du taux de PEG des céramiques hybrides après cuisson à 1500°C .....	106
<b>Figure IV . 22 :</b> Courbes de variation des teneurs expérimentales des oxydes en fonction du taux de PEG dans des mélanges crus .....	106
<b>Figure IV . 23:</b> Diffractogrammes X des céramiques hybrides cuites à 1500°C .....	120
<b>Figure IV . 24 :</b> DiffractogrammesX des céramiques hybrides CR7 et CR13 ciutes à 1500°C.....	121
<b>Figure IV . 25 :</b> DiffractogrammesX des céramique CR8 cuites à 1200°C et à 1500°C .	121
<b>Figure IV . 26 :</b> Spectres infrarouges des céramiques hybrides à base de KHi ( PEG1500 ) .....	123
<b>Figure IV . 27 :</b> Spectres infrarouges de la céramique CR14 ciute à 1200°C et à 1500°C .....	111
<b>Figure IV . 28 :</b> Spectres IRTF des céramiques hybrides CR0, CR8, CR14 ciutes à 1200°C.....	112
<b>Figure IV . 29 :</b> Micrographies par MEB de la céramique hybride après cuisson .....	114
<b>Figure IV . 30 :</b> Micrographie par MEB couplé à l'EDX de la céramique hybride CR7 (14% - PEG1500) ciute à 1500°C avec un grossissement x3000 .....	115
<b>Figure IV . 31 :</b> Spectres électroniques par microanalyse EDX de trois zones $Z_1$ , $Z_2$ , $Z_3$ de la céramique hybride CH7(14% de PEG1500) après cuisson à 1200°C.....	116
<b>Figure IV . 32 :</b> Analyse par BET de la céramiques de référence CR0 et de l'hybride CR7 avec 14% de PEG1500 après cuisson à 1500°C .....	118
<b>Figure IV . 33:</b> Courbes d'absorption d'humidité des céramiques hybrides et référence cuit à 1500°C , a)Céramique avec PEG1500 . b) Céramique avec PEG6000 .....	125
<b>Figure IV . 34 :</b> Courbe de micro-dureté par micro-indentation Vickers des céramiques réfractaires hybrides et référence. ....	131
<b>Figure IV . 35 :</b> Micrographie par microscopie optique polarisant avec un grossissement x100, d'une empreinte par micro-indentation Vickers, de la céramique hybride CR7 (14% de PEG1500) cuit à 1200°C. ....	132
<b>Figure IV . 36 :</b> Histogrammes montrant la résistance en flexion à trois points des céramiques hybrides réfractaires par rapport à la céramique de référence .....	134
<b>Figure IV . 37 :</b> Variation de la capacité électrique en fonction des compositions des céramiques.....	136



## *Liste des tableaux*

---

# ***LISTE DES TABLEAUX***

<b>Tableau I.1:</b> Dimensions, surfaces spécifiques et CEC des principales argiles.....	10
<b>Tableau I.2:</b> la température de cuisson de quelques réfractaires.....	24
<b>Tableau II.1 :</b> Classification structurale des matériaux hybrides organiqueinorganiques.....	33
<b>Tableau III.1 :</b> Composition chimique en oxydes du kaolin KT3B.....	41
<b>Tableau III.2 :</b> Composition chimique en oxydes des sous produits de kaolin .....	41
<b>Tableau III.3 :</b> Les pourcentages en masses en kaolin (KT3B) et en polymère (PEG 1500 ) PEG6000) dans les mélanges hybrides. ....	45
<b>Tableau IV.1:</b> L'humidité et pertes au feu (PF) des hybrides KHi et KHi* .....	63
<b>Tableau IV.2 :</b> Compositions chimiques théoriques en oxydes des hybrides .....	66
<b>Tableau IV.3:</b> Variation de la surface spécifique en fonction du taux de polymère .....	69
<b>Tableau IV.4:</b> Proportion des matières premières et critères statistiques .....	85
<b>Tableau IV.5 :</b> Compositions chimiques théoriques des crus à céramiques réfractaires hybrides .....	86
<b>Tableau IV.6:</b> Compositions chimiques théoriques des céramiques réfractaires hybrides ...	87
<b>Tableau IV.7 :</b> La composition des mélanges crus en kaolin KT3B hybride et sous produits. .....	95
<b>Tableau IV.8 :</b> Les retraits des diamètres des pastilles céramiques hybrides.....	98
<b>Tableau IV.9 :</b> Les retraits des épaisseurs des pastilles céramiques hybrides.....	99
<b>Tableau IV.10:</b> Les pertes en masses des pastilles céramiques hybrides .....	100
<b>Tableau IV.11:</b> Compositions chimiques théoriques des mélanges de crus. ....	103
<b>Tableau IV.12:</b> Compositions chimiques expérimentales des mélanges crus .....	104
<b>Tableau IV.13 :</b> Compositions chimiques des céramiques hybrides et de référence à 1500°C .....	105
<b>Tableau IV.14 :</b> Surfaces spécifiques et paramètres BET des échantillons CR0 et CR7 Cuits à 1500°C .....	119
<b>Tableau IV.15 :</b> Retrait des diamètres des pastilles réfractaires après l'absorption de l'eau distillée .....	120
<b>Tableau IV.16:</b> Retraits des épaisseurs des pastilles céramiques après l'absorption de l'eau distillée .....	121
<b>Tableau IV.17:</b> Les pertes en masses des pastilles céramiques après l'absorption de l'eau distillée .....	122
<b>Tableau IV.18 :</b> les surfaces horizontales initiales des pastilles céramiques.....	123

<b>Tableau IV.19:</b> les variations des quantités d'eau absorbées par unité des surfaces des pastilles céramiques.....	124
<b>Tableau IV.20 :</b> variation des poids, de diamètres et d'épaisseurs des pastilles céramiques cuits à 1200°C après l'attaque acide .....	126
<b>Tableau IV.21 :</b> variation des poids, de diamètres et d'épaisseurs des pastilles céramiques cuits à 1500°C après l'attaque acide .....	127
<b>Tableau IV.22 :</b> Perte en poids des pastilles céramiques hybrides cuites à 1200°C et 1500°C après l'attaque basique .....	128
<b>Tableau IV.23 :</b> micro-duretés des céramiques hybrides et de référence cuite à 1500° avant le polissage .....	130
<b>Tableau IV.24 :</b> micro-duretés des céramiques hybrides et de référence cuites à 1200°C et à 1500°C après le polissage .....	130
<b>Tableau IV.25 :</b> Résistances à la rupture en flexion des céramiques hybrides cuites à 1500°C .....	133
<b>Tableau IV.26 :</b> Capacité, facteur de perte et permittivité diélectrique de céramiques hybrides Cuites à 1500°C.....	135

## *Introduction générale*

---

## ***INTRODUCTION GENERALE***

Les matériaux nano composites organiques /inorganiques sont l'enjeu d'un développement industriel majeur depuis les années 1950, tirant bénéfice de l'association au niveau moléculaire de leurs composantes. Ils sont aujourd'hui couramment employés dans des applications de surfaces comme: les peintures, les revêtements de surfaces, les adhésifs et les verres de spécialité [1]. La nature développe en effet une remarquable diversité d'organismes mettant à profit les effets d'une telle synergie: coquillages, os, dents, etc.

Ces matériaux présentent des propriétés mécaniques uniques du point de vue de leur ténacité, de leurs résiliences, de leur résistance à la flexion, et ce pour des teneurs extrêmement faibles en phases organiques [2].

Les matériaux développés à partir de ces recherches concernent à ce jour les domaines d'applications variés tels que la mécanique, l'optique, le développement des membranes. Cette démarche ouvre également des perspectives pour l'innovation de nouveaux matériaux céramiques, dont il s'agit d'améliorer la qualité de la matière première principalement. L'industrie des céramiques utilise comme matière première les argiles, et essentiellement le kaolin qui entre à plus de 50 % dans la composition des céramiques, celle-ci requière une granulométrie variant entre 63 et 40  $\mu\text{m}$  [3].

Les propriétés les plus recherchées des céramiques à base de kaolin sont, leurs tenue en température (mullite, cordiérite, magnésie) généralement supérieure à 1500°C, en combinant des propriétés réfractaires avec une bonne stabilité chimique, notamment en environnement oxydant (éléments exposés à de hautes températures, couches de protection thermique, etc.), pour leur résistance au fluage (en raison de leur structure, les céramiques tendent à moins souffrir de dislocations), leur résistance chimique (milieux agressifs acides, basiques ou à l'humidité), leur dureté plus élevée que celle des métaux, et pour leur isolation électrique (très grande gamme de constantes diélectriques) [4]. Néanmoins, ces matériaux présentent souvent une résistance mécanique [5] peu élevée. Pour améliorer cette propriété très importante, dans le cas de matériaux destinés à la construction et aux revêtements, il est nécessaire d'ajouter des renforts tels que des polymères [6], pour augmenter leur résistance en flexion et en compression et améliorer la micro-dureté des matériaux [7]. Dans cette optique, nous avons voulu créer une nouvelle céramique réfractaire hybride, à matrice de kaolin renforcée par du polyéthylène glycol 1500 et 6000, synthétisée par voie sol gel. Car cette

méthode, ouvre la perspective de générer une gamme importante de matériaux multifonctionnels [2].

La problématique de ce travail est de développer une nouvelle génération de matériaux hybrides (kaolin / polymère) par voie sol-gel susceptibles d'être compétitifs, d'améliorer les propriétés chimiques, mécaniques, électriques des céramiques, comme axe principal de notre recherche.

La démarche suivie dans ce mémoire est organisée en quatre chapitres, avec des annexes y afférents.

Les deux premiers chapitres sont la partie introductive et bibliographique, le premier est consacré aux notions générales sur les argiles et les céramiques, leur propriétés et leurs différents domaines d'applications, ainsi qu'aux différents travaux de la littérature se rapportant à l'élaboration des céramiques réfractaires. Le deuxième Chapitre est l'étude des méthodes de synthèse des polymères et des matériaux hybrides organiques-inorganiques, et principalement à l'obtention des deux types de réseaux: inorganique (voie sol-gel) et organique. L'accent étant mis pour ce dernier sur la méthode de synthèse par voie sol-gel.

Dans le troisième chapitre, sont présentées les techniques utilisées dans le cadre de cette étude, sans omettre d'exposer les divers appareils utilisés pour caractériser les matériaux hybrides et céramiques. Les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux qui s'en suivent sont largement détaillés pour une bonne quantification des résultats obtenus.

Le quatrième chapitre comporte la présentation et la discussion des différents résultats obtenus concernant:

- La synthèse des kaolins hybrides (kaolin/polymère) par voie sol-gel et la caractérisation physico-chimique de ces hybrides ainsi que les kaolins de référence, par les différentes techniques (DRX, spectrométrie IRTF, MEB, BET).

- La Modélisation et l'optimisation des proportions des kaolins hybrides et des sous produits, en utilisant un programme de calcul de mélange de crus afin qu'ils répondent par leurs compositions chimiques aux normes américaines.

- L'élaboration des céramiques hybrides à partir de ces kaolin hybrides synthétisés et des sous produits (GW1 et GW2), la caractérisation de ces derniers par différentes techniques d'analyse, l'étude des propriétés mécaniques ( la flexion et la dureté), électriques et chimiques ( l'absorption de l'eau et la résistances au acides), nous permet de vérifier si notre matériau élaboré répond aux exigences de la norme américaine. Enfin, nous terminons notre étude par une conclusion générale résumant l'ensemble des données expérimentales obtenues et les perspectives.

## *Chapitre I : les argiles et les céramiques*

---

## I. LES ARGILES ET LES CERAMIQUES

### I.1. Les argiles

#### I.1.1. Introduction

L'argile est l'une des matières premières les plus utilisées depuis la plus haute antiquité, et le mot argile vient du grec "*argilos*" dérivé des argos, qui veut dire blanc ou du latin "*argilla*".

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde, se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces spécifiques qu'elles développent, la présence des charges électriques à la surface, et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie. Ils confèrent aux argiles des propriétés hydrophiles [7].

Généralement, l'argile est une roche sédimentaire, composée de minéraux spécifiques, tels que les silicates d'aluminium plus au moins hydratés, qui présentent une structure feuilletée (phyllosilicates) qui explique leur plasticité, ou bien une structure fibreuse qui explique leurs qualités d'absorption [8,9].

#### I.1.2. Classification des argiles

La classification des argiles repose sur l'utilisation des critères suivants [8, 10, 11] :

- Type de feuillets 2:1 (figure I.1) ou 1:1;
- Charge globale du feuillet;
- Nature des cations interfoliaires;

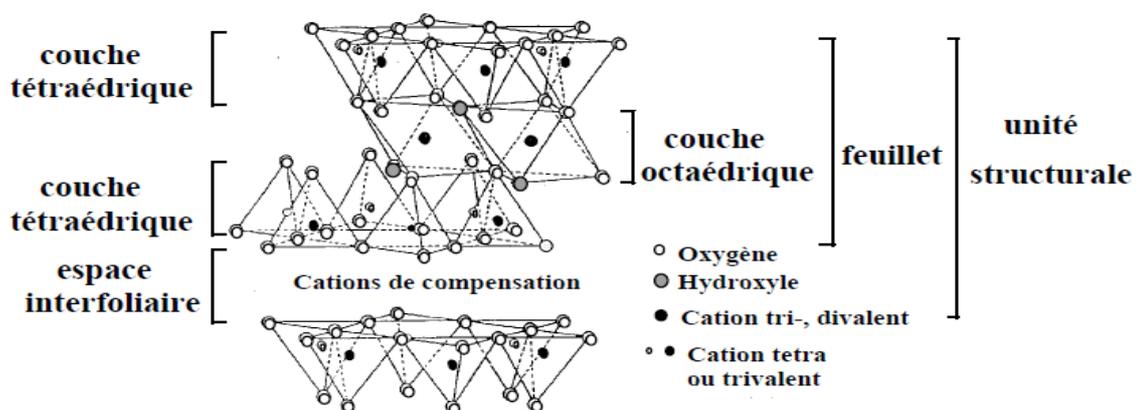


Figure I .1: Feuillet de type 2:1 ou T:O:T [10].

### I.1.3. Les différents types de minéraux argileux

Il existe différents types d'argiles qui sont classés selon leur minéralogie :

#### I.1.3.1. Le kaolin

Le terme kaolinite est dérivé du terme kaolin, qui est une racine du mot chinois "kaoling" et signifie haute colline, faisant référence au village du même nom [12], situé à proximité d'un terrain granitique altéré, d'où est extraite cette argile.

Le kaolin est une matière première, produit fini ou synthétique, qui se présente sous différentes formes et aspects (figure I.2) : poudres blanches friables, ou sous forme de vermicelles (produit fini),... etc.



**Figure I.2:** Photo montrant différents aspects du kaolin, 1) Roche ; 2) poudre de tout-venant ; 3) poudre finie mise sous forme vermicelles [13].

##### I.1.3.1.1. Structure du kaolin

La kaolinite présente une structure minéralogique de type 1:1, avec une distance basale d'environ  $7\text{\AA}$  (figure I.3), et de type di-octaédrique (un site octaédrique sur trois reste vacant) [12]. Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire. La formule structurale  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques [12].

Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdre composé de motifs répétés d'atomes de silicium entourés chacun par quatre atomes d'oxygènes, et d'une couche d'octaèdre d'hydroxyde d'aluminium (figure I.4). Les faces basales sont donc de deux types, constituées, soit d'atomes d'oxygène organisés en réseau hexagonal, soit de groupements OH en assemblage compact [14, 15].

La kaolinite présente un système cristallographique triclinique de groupe spatial C1. Par conséquent, les paramètres cristallographiques de la maille, d'après l'affinement structural, sont les suivants :

$$\begin{array}{lll}
 a \approx 5,16\text{\AA} & b \approx 8,95\text{\AA} & c \approx 7,41\text{\AA} \\
 \alpha \approx 91,7^\circ & \beta \approx 104,9^\circ & \gamma \approx 89,9^\circ
 \end{array}$$

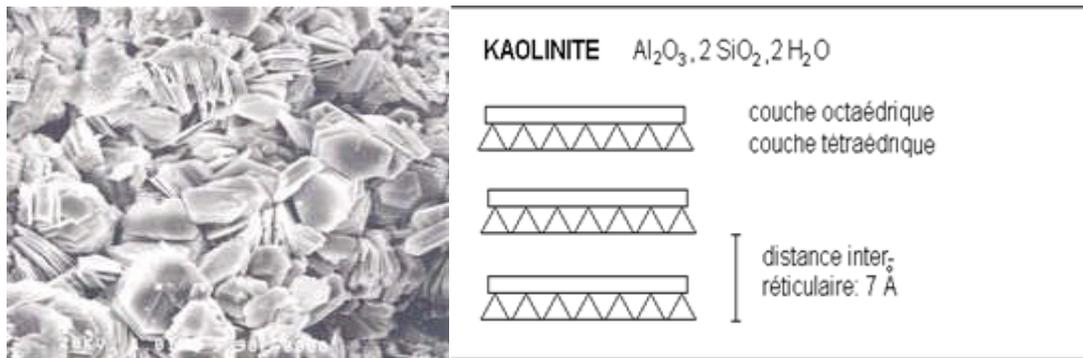


Figure I.3 : Structure minéralogique de la kaolinite [16].

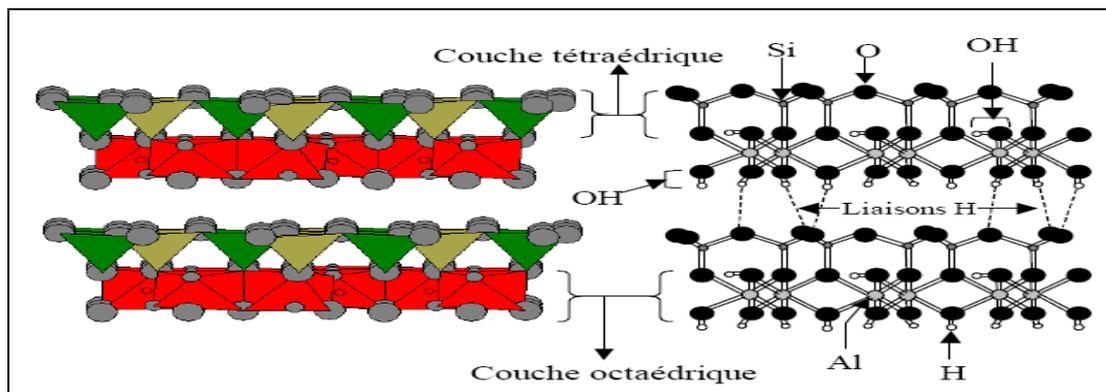


Figure I.4 : Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux (Cas de la kaolinite) [17].

#### I.1.3.1.2. Propriétés des kaolins industriels

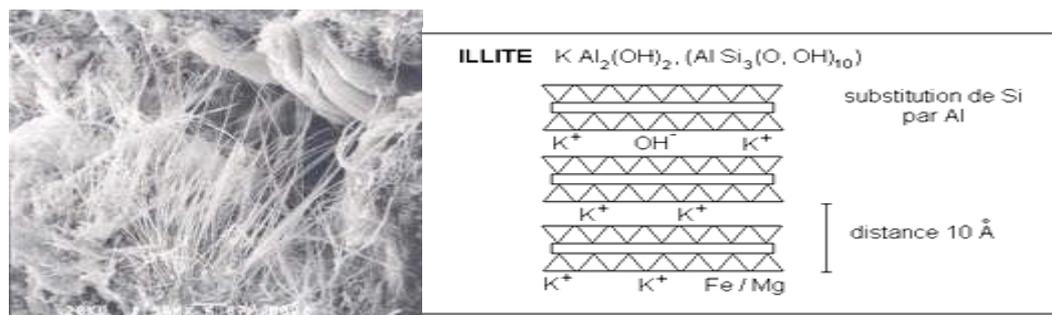
Les propriétés souhaitées et les niveaux d'exigence varient d'une industrie à une autre; le comportement rhéologique et la couleur sont très importants pour l'industrie de la céramique. Dans l'industrie du papier, le quartz et les éléments colorants ne sont pas désirés [18]. Une bonne connaissance de la relation entre les propriétés et les rôles des composants du kaolin industriel sont indispensables pour la maîtrise et le contrôle de la qualité des produits commercialisés [19]. Parmi les principales propriétés recherchées, on cite :

- **La couleur :** Le kaolin a habituellement une couleur blanche ou proche du blanc. Cependant, la plupart du temps, le kaolin est associé à une quantité mineure de minéraux auxiliaires contenant des éléments de transition, tels que le fer et le titane dans des oxydes, hydroxydes, les oxy-hydroxydes, les sulfures et les carbonates [20-21]. Le critère de sélection des produits est l'indice de blancheur qui doit être le plus élevé possible (>90%).

- **La Cristallinité :** Le niveau de l'organisation structurale de la kaolinite est un paramètre utile dans l'industrie du kaolin. Diverses relations ont été employées pour déterminer des « indices de cristallinité » [22], à partir des diagrammes de diffraction X, de courbes d'analyses thermiques différentielles ou de spectres infrarouges [23]. Les relations entre les propriétés cristallographiques et les propriétés morphologiques de la kaolinite, ont été étudiées par Aparicio et al. (2004). Ils montrent que la cristallinité diminue lorsque la surface spécifique augmente [18].
- **Propriétés thermiques :** La kaolinite est un minéral réfractaire (La température pyroscopique ou de résistance thermique de l'ordre de 1800°C). Mais en association avec des minéraux comme les micas, les feldspaths ou les carbonates, la température d'apparition d'une phase liquide lors du frittage se trouve être abaissée [19].
- **La dureté :** La kaolinite est tendre avec une dureté entre 1 et 2 (en moyenne 1.5) sur l'échelle de Mohs. Ce qui signifie, que les kaolins relativement purs ne sont pas abrasifs. Cette propriété est très importante dans beaucoup d'applications industrielles. Puisque le kaolin est plus tendre que presque toutes les matériaux avec lesquels il entre en contact, l'usure et l'abrasion de l'équipement sont minimales. La présence de quartz résiduel dans un kaolin industriel modifie bien évidemment ce paramètre [24].

### I.1.3.2. Les illites

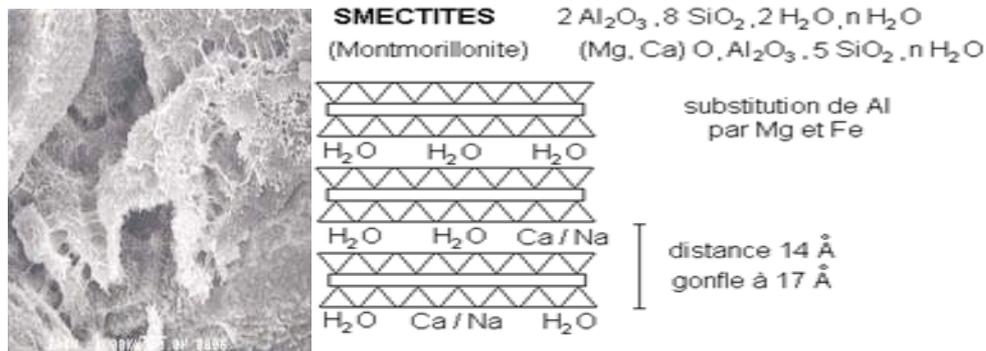
Ce sont des argiles composées de l'association d'une couche octaédrique (O) (alumineuse) et de deux couches tétraédriques (T) (siliceuses) espacées par une distance basale d'environ 10 Å. Néanmoins, il peut y avoir des substitutions (remplacement de Si par Al). Des cations ( $K^+$ ) sont adsorbés dans l'espace inter-foliaire, afin de compenser le déséquilibre des charges. L'illite a une capacité d'échange cationique faible. Il n'y a pas d'hydratation des espèces interfoliaires [15-16]. C'est le minéral ubiquiste par excellence. Sa structure (figure I.5) est proche de la muscovite (plus d'eau, moins de  $K^+$ ).



**Figure I.5 :** Structure minéralogique des illites [16].

### I.1.3.3. Les smectites

Les Smectite et les montmorillonites, sont généralement calciques, plus rarement sodiques. Les feuillets des smectites peuvent s'intercaler régulièrement ou irrégulièrement avec d'autres feuillets. Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches (figure I.6) tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2 :1) de type T:O:T [25, 26].

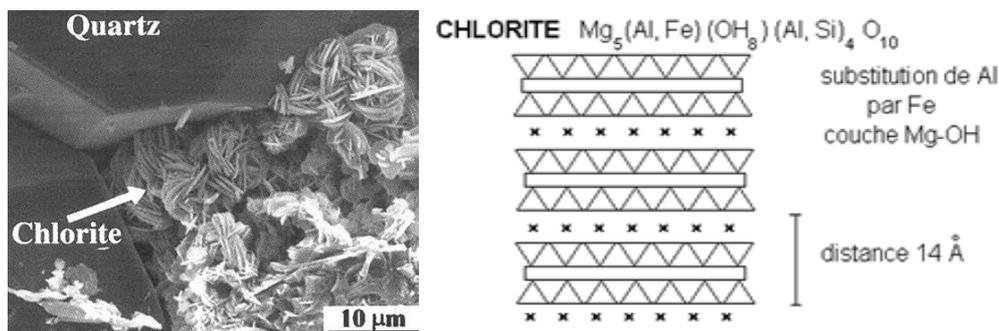


**Figure I.6:** Structure minéralogique des Smectites [16].

### I.1.3.4. Les chlorites

Les chlorites existent en plus grands cristaux dans les roches magmatiques, elles se sont également formées pendant la diagenèse des roches sédimentaires.

On les trouve en éléments détritiques dans les sols sous climat peu agressif, leur espace inter-foliaire est plus important, de distance basale estimée à 14Å° (figure I.7) et garni par une couche composée de Mg et OH. L'atome d'aluminium (Al) est remplacé localement par un atome de fer (Fe) [25, 26].



**Figure I.7:** structure minéralogiques des chlorites [16].

### **I.1.3.5. La vermiculite**

Fréquente dans les sols de la zone tempérée. La couche octaédrique contient du Fer (Fe) et du Magnésium (Mg). La vermiculite est proche des illites et les chlorites mais présente des propriétés gonflantes [25].

### **I.1.3.6. Les argiles fibreuses**

Les feuillets sont discontinus et forment des rubans. Les principaux types sont la sépiolite et l'attapulгите ou paligorskite. On les trouve dans les milieux confinés [24, 26].

## **I.1.4. Propriétés des minéraux argileux**

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales:

### **I.1.4.1. La capacité d'échange cationique CEC**

Elle mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Les atomes de valence substitués dans les couches octaédriques ou tétraédriques par d'autres atomes de valence inférieure, créent dans le feuillet une charge globale négative [25]. La compensation de cette charge est assurée par des cations échangeables, localisés dans l'espace interfoliaire ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ...). Le nombre et la nature du cation compensateur caractérisent l'argile. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de cations extérieurs, qu'il est possible de substituer aux cations échangeables de 100g d'argile. Elle s'exprime généralement en milliéquivalent [27].

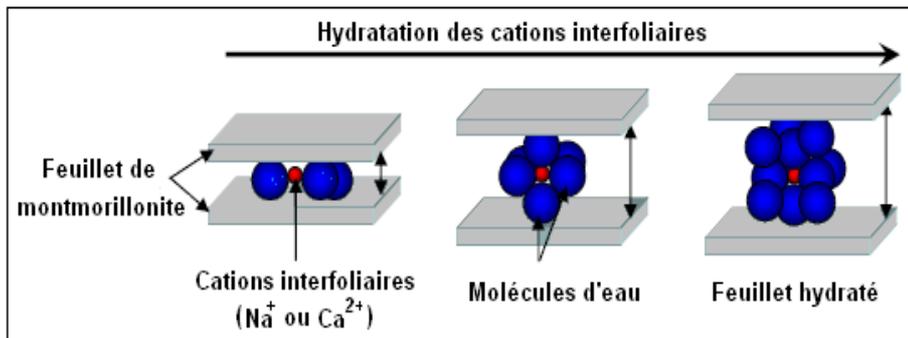
### **I.1.4.2. La surface spécifique des minéraux argileux**

La surface spécifique des argiles est définie comme étant la surface totale (surface externe et interne des feuillets) par unité de masse du solide accessible aux atomes et aux molécules. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la quantité de substance adsorbée à la surface du matériau par constitution d'une seule monocouche de molécules adsorbées [7, 24,26].

### **I.1.4.3. Degré d'hydratation**

Le degré d'hydratation varie d'une famille argileuse à une autre. Certains minéraux argileux ont la capacité d'incorporer dans leur structure des molécules d'eau, qui modifient la dimension de la couche en provoquant son gonflement (figure I.8). Les smectites, vermiculites et les minéraux interstratifiés offrent des capacités d'expansion beaucoup plus importantes que

celles des autres espèces argileuses. L'incorporation d'eau est réversible à la pression atmosphérique et dépend de la température et de la pression de vapeur [24].



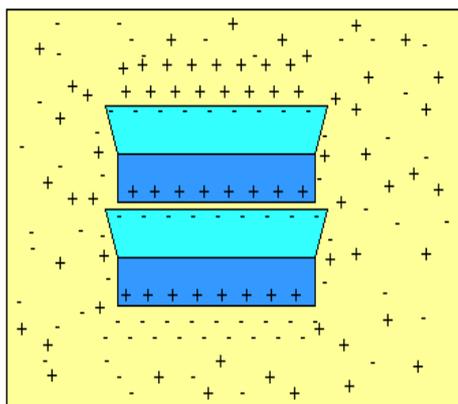
**Figure I.8:** Représentation schématique de l'augmentation de l'espace interfoliaire, des phases argileuses gonflantes par hydratation des cations en sites échangeables [28].

#### I.1.4.4. Charge des surfaces argileuses

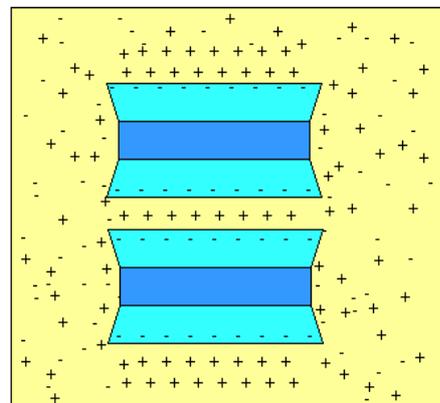
Les minéraux argileux se caractérisent par une surface électriquement chargée et non neutre. Il existe deux types de charge [25,29] :

- **une charge permanente ou structurale** : liée aux substitutions ioniques de  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  pour le tétraèdre (T), et de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$  pour l'octaèdre (O), qui développent un excédent de charge de signe négatif;

- **une charge de surface variable selon le pH du milieu**: liée aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux ou suite à l'adsorption de surfactants, de signe + ou -.



**Figure I.9 :** Distribution des charges autour d'une cristallite de kaolinite [25].



**Figure I.10 :** Distribution des charges autour d'une cristallite de Smectite [25].

Pour la kaolinite de structure 1:1, les ions positifs sont attirés à la surface basique du tétraèdre (bleu-clair) de l'oxygène. En même temps, des ions négatifs sont attirés à la surface octaédrique (bleu-foncé) d'hydroxyle chargée positivement (figure I.9).

Alors que la structure de forme 2:1 de vermiculite ou de smectite, la plupart du temps les ions positifs sont attirés vers les oxygènes des surfaces basiques du tétraèdre chargées négativement (bleu-clair, figure I.10).

Les principales caractéristiques des trois types d'argiles sont résumées dans le tableau I.1 suivant :

**Tableau I.1** : Dimensions, surfaces spécifiques et CEC des principales argiles [29].

Non	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule ( $\mu\text{m}$ )	Épaisseur d'une particule ( $\mu\text{m}$ )	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	CEC (meq)
Kaolinite	1 :1	100-200	0.1-4	1-10	10-20	3-15
Smectite	2 :1	1-10	0.1	0.001	700-840	80-150
Illite	2 :1	1	0.1-1	0.003-0.01	65-100	10-40

### I.1.5. Domaines d'utilisation des argiles

Les argiles jouent un rôle significatif dans une gamme variée de produits et les applications augmentent sans cesse dans l'industrie des matériaux et de l'environnement. On donne quelques domaines d'applications illustrant le rôle des argiles.

#### I.1.5.1. Domaine du papier

Le plus grand utilisateur du kaolin est l'industrie du papier où il est employé comme matériau de remplissage (charge) dans la masse du papier et comme revêtement (couchage) de surface. Les propriétés qui sont importantes pour le fabricant de papier sont la dispersion, la rhéologie, l'éclat, la blancheur, l'indice de réfraction, la douceur, l'adhésivité, la résistance de la pellicule à la rupture, la réceptivité à l'encre, et la qualité d'impression. L'utilisation du kaolin dans ce domaine permet de réduire la quantité de pâte à papier, assez chère [22].

#### I.1.5.2. Domaine médical

Les argiles étaient employées déjà par les égyptiens pour leur effet bactéricide, pour la conservation des momies. Elles sont surtout largement utilisées pour leurs propriétés d'adsorption (élimination de toxines ou de gaz). Les pharmaciens n'hésitent pas à utiliser

directement des argiles pour des pansements intestinaux (attapulgite, beidellite) ou dérivés d'argiles (Smecta<sup>TM</sup> dérivé de Smectite) [30].

### **I.1.5.3. Domaine de construction**

La majorité des gisements d'argile se composent de mélange d'argiles et de minéraux non argileux. L'argile n'est généralement pas commercialisée à l'état brut, cependant elle peut être employée telle qu'elle, principalement dans l'industrie du bâtiment ou dans la fabrication de ciment [30-31].

### **I.1.5.4. Domaine des peintures**

Le kaolin est le plus utilisé dans ce domaine en raison de son inertie chimique, de son opacité et de son pouvoir suspensif qui permet d'améliorer les propriétés d'écoulement. Il intervient souvent comme adjuvant des pigments blancs du dioxyde de titane, pour abaisser les coûts. La granulométrie a une très grande influence sur la réalisation d'un type précis de peinture. Le kaolin grossier est utilisé pour produire les peintures mates, et les kaolins fins sont utilisés pour fabriquer les peintures brillantes [22,30-31].

### **I.1.5.5. Domaine des plastiques et polymères**

L'utilisation des argiles (kaolins) dans le domaine des plastiques permet d'obtenir des surfaces plus lisses, une meilleure stabilité dimensionnelle et une meilleure résistance aux acides.

Dans la fabrication du PVC, le kaolin agit comme agent de renforcement car il augmente la durabilité du plastique. Le remplacement d'une partie de la charge des polymères par des nano kaolin peut améliorer la propriété des retardateurs de flamme [28].

### **I.1.5.6. Argile et l'industrie de la céramique**

L'argile est utilisée depuis l'antiquité par les potiers, du fait qu'elle se façonne aisément avec l'eau puis durcit en séchant sans perdre sa cohésion, ni s'écrouler en poudre. Les belles poteries et porcelaines existent depuis la nuit des temps et font partie de la technologie ancienne en constante évolution. Cependant, par carbonituration en présence de sources de carbone et d'azote, de nouvelles céramiques techniques à base d'argiles ont fait leur apparition dans la technologie moderne [25,32-33].

Les kaolins sont utilisés dans la fabrication de briques réfractaires utilisées dans les hauts fourneaux de l'industrie sidérurgique. Celles contenant une teneur en  $Al_2O_3$  comprise entre

10% et 45 %, forment après cuisson la mullite ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ) qui est l'élément réfractaire. Ces produits présentent une très forte conductibilité thermique et donc une très bonne résistance aux chocs thermiques, si la teneur en alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  est supérieurs à 90%. Ils ont une faible mouillabilité par les métaux fondus, et présentent une bonne résistance aux attaques chimiques [4].

## I.2. Céramiques réfractaires

### I.2.1. Définition des céramiques réfractaires

Le mot céramique vient du grec *Keramikos* et signifie argile ou terre potier, c'est l'art de façonner l'argile d'en fixer les formes par la cuisson, il désigne des matériaux non organiques, non métalliques, formés ou consolidés à haute température [34].

Le matériau réfractaire est un terme technique signalant une résistance à la fusion à haute température ( $\geq 1500$  °C) et présentant des résistances élevées à une influence chimique, physique ou biologique, qui est propre à chaque domaine technologique. Ils sont notamment utilisés dans, les hauts-fourneaux, les fours d'usines chimiques et de raffineries, les fours des industries verrières et céramiques, les fours élaborant les matériaux réfractaires eux-mêmes. La plupart d'entre eux sont des matériaux silico-alumineux [34,35].

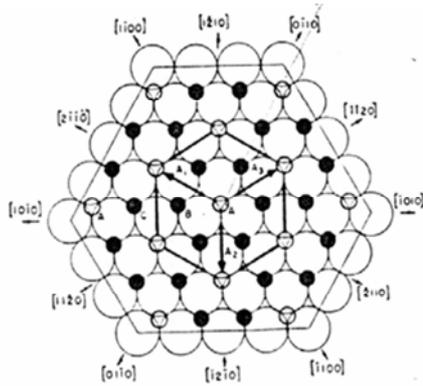
La définition conventionnelle adoptée internationalement fait référence à la résistance pyroscopique (la résistance pyroscopique est la température à laquelle une éprouvette conique faite du matériau à étudier s'affaisse d'une valeur donnée) des produits réfractaires. C'est-à-dire à leur ramollissement en fonction de la température. La définition ISO (International Standard Organization) (R836-68) est la suivante : « un réfractaire, matière réfractaire ou produit réfractaire, est constitué de matières et produits non métalliques (mais n'excluant pas ceux contenant un constituant métallique) dont la résistance pyroscopique est équivalente à 1500 °C au minimum » [34-35].

### I.2.2. Structure des réfractaires

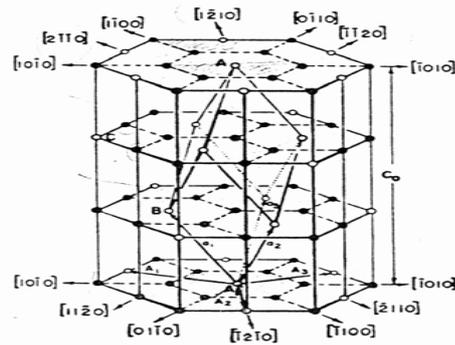
La structure des réfractaires peut être cristalline ou amorphe et cela est due à l'empilement des atomes.

La structure cristalline se subdivise en deux catégories :

- ✓ La structure simple : se caractérise par une disposition cubique
- ✓ La structure complexe : se caractérise par un empilement hexagonal (l'alumine)



**Figure I.11 :** la structure de l'alumine- $\alpha$  (réseau d'ions oxygène avec les ions aluminium en petits cercles pleins et les sites vides en petits cercles vides) [36].



**Figure I.12 :** Représentation de la maille primitive rhomboédrique de l'alumine- $\alpha$  (vecteurs de base  $a_i$ ) et de la maille hexagonale [36].

### I.2.3. Compositions chimiques

Les céramiques réfractaires sont des silicates d'aluminium dont le pourcentage d'oxyde alcalins et alcalinoterreux (Ca, Mg, K, Na, Ba) est inférieur à 18 %.

Au-delà de 1000°C, elles recristallisent et forment la cristobalite (silice cristalline). Cette dévitrification s'accroît avec la température [34].

- ✓ La magnésie (MgO) est utilisée comme matériau réfractaire dans les fours.
- ✓ Chaux, alumine, zircon, chromite ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ) ou olivine ( $(\text{MgFe})_2\text{SiO}_4$ ) sont parfois utilisés comme éléments réfractaires pour des moules dans la fabrication par moulage.

Ce sont peut être aussi des combinaisons d'oxydes :

- ✓ Kaolin (silice-alumine), argiles (silice-alumine-chaux), qu'on retrouve dans les céramiques, à commencer par les simples briques jusqu'aux faïences et porcelaines.
- ✓ Chromite (oxyde chromique-oxyde de fer).
- ✓ Une gamme de corps carbonés répond à ces exigences : graphite, carbure.

La norme ISO 1109 classe les matériaux réfractaires selon la teneur du constituant principal [34,37] :

-Réfractaires aluminosilicates : alumineuses, argileux, silico-argileux et siliceux.

- Réfractaires basiques : produits de magnésie, de magnésie-chrome, chrome- magnésie, de chromite, de fortérite et de dolomie.

- Réfractaires spéciaux : à base de carbone, de graphite, de zircon, de carbure de silicium, de carbures, de nitrures, de borures.

#### **I.2.4. Classification des céramiques réfractaires selon leurs procédés de fabrication**

La norme ISO 2246 donne, en complément, des précisions sur le procédé de fabrication [34,37] :

##### **I.2.4.1. Réfractaires façonnés denses**

Pour ce type de céramique, on peut distinguer:

###### **I.2.4.1.1. Réfractaires aluminosilicates**

- ✓ Les réfractaires de silice ( $\%SiO_2=93\%$ ), Ils sont élaborés à partir de quartzites : frittage, cristobalite et puis trydimite, présentant un point sensible vers  $200^\circ C$  (transition quartz  $\alpha \rightarrow \beta$ ), et une rigidité à chaud jusqu'à  $1600^\circ C$ .
- ✓ Les réfractaires argileux et silico-argileux : ( $\%Al_2O_3=10\%-45\%$ ), ils sont élaborés à partir d'argile réfractaire et de chamottes. Après cuisson, la mullite ( $2SiO_2 \cdot 3Al_2O_3$ ) est l'élément réfractaire. La présence des impuretés dans les argiles a pour conséquence la formation d'une phase vitreuse intergranulaire dès  $900-1000^\circ C$  [32,38].
- ✓ Les réfractaires alumineux : ( $\%Al_2O_3 > 45\%$ ), Ils sont formés de la mullite après cuisson, ils présentent une bonne résistance aux attaques chimiques [32].

###### **I.2.4.1.2. Réfractaires basiques**

Ces matériaux sont qualifiés en raison du caractère basique très développé, on peut distinguer [32]:

- ✓ Les réfractaires magnésie-chrome et chrome-magnésie, l'ajout de chromite abaisse le module d'élasticité et augmente la résistance aux chocs thermiques, la magnésie assure une bonne résistance à la corrosion.
- ✓ Les réfractaires forterite  $2MgOSiO_2$  : présente une température de fusion voisine de  $1900^\circ C$ . En combinaison avec la fayalite  $2Fe_2O_3SiO_2$ , la température de fusion est abaissée à  $1200^\circ C$ .

### I.2.4.1.3. Réfractaires spéciaux

- ✓ A base de zircon  $ZrO_2$  : ils sont caractérisés par une bonne réfractarité (la température de fusion du zircon est de  $2700^\circ C$ ) et stabilité chimique. Ils sont utilisés pour la réalisation des fours de verrerie [32,38].
- ✓ A base de zircon  $ZrO_2 SiO_2$  : ces matériaux présentent une bonne résistance aux chocs thermiques, leur température est limitée à  $1600^\circ C$ . Ils sont inattaquables par la plupart des acides, sauf l'acide fluorhydrique HF. Ils sont cependant sensibles aux bases, on les met en forme par pressage ou par coulage, on les fritte à une température inférieure  $1600^\circ C$  [32,38].
- ✓ A base de carbone ou de graphite : ces matériaux se subliment vers  $3500^\circ C$  sans fusion à température inférieure. Ils sont inertes chimiquement, et ils présentent un très faible coefficient de dilatation thermique et une très bonne conductivité thermique. De plus, ils sont caractérisés par une bonne stabilité dimensionnelle [32,38].

### I.2.4.2. Réfractaires non façonnés (norme ISO 1927)

Ils diffèrent des céramiques réfractaires façonnées, parce que ils sont des produits broyés, de granulométrie moyenne comprise entre 5 et  $10 \mu m$ . Il s'agit de produits non cuits à l'emploi, ils frittent lors de leur première mise en température, ils contiennent un liant organique, hydraulique ou chimique. Ils sont employés comme matériaux jointoiment (enduits et revêtement des surfaces) des [34,37]:

- ✓ bétons à liant hydraulique (à base de ciment).
- ✓ bétons à liant chimique.

#### I.2.4.2.1. Réfractaires électro-fondus

Leur technique de préparation consiste à faire fondre un mélange réfractaire dans un four électrique à arc ( $1900^\circ C$ - $2400^\circ C$ ) puis à le couler dans un moule où il se solidifie, généralement un recuit à  $900/1000^\circ C$  est effectué afin de résorber les tensions mécaniques internes, enfin la céramique est rectifiée mécaniquement [32,38].

Ces matériaux sont caractérisés par une grande stabilité aux températures élevées, leur grande compacité qui leur donne une grande résistance mécanique et grande sensibilité aux chocs thermiques. Parmi ces matériaux [32,38]. on cite :

- ✓ Les produits à base de mullite.
- ✓ Les produits à base d'alumine.

#### I.2.4.2.2. Réfractaires isolants

Le pouvoir isolants de ces matériaux est donné par leur porosité élevée, ces matériaux ont une masse volumique relativement faible et sont mécaniquement et chimiquement peu résistants, on peut distinguer [34,37]:

- ✓ Les matériaux façonnés (briques, plaques).
- ✓ Les matériaux non façonnés (poudres, bétons).
- ✓ Les matériaux fibreux céramiques.

#### I.2.5. Propriétés générales des céramiques réfractaires

Une céramique est un matériau en général poly-cristallin, à liaison ionique et/ou covalente, élaboré à partir de poudres minérales et rendu cohérent par l'action de la chaleur ou d'un réactif chimique.

Les principales propriétés thermiques, mécaniques, physiques et chimiques des céramiques sont dominées par la nature de leurs liaisons atomiques, de leurs structures cristallines et de leurs microstructures.

##### I.2.5.1. Propriétés thermiques

- a-** La réfractarité : Elle correspond à la résistance du matériau à subir une fusion à haute température. C'est par définition la température pyroscopique ou minimale pour qu'un matériau solide et réfractaire puisse se liquéfier (1500°C) [39].
- b-** Conductivité thermique : c'est la capacité d'un matériau de transmettre un flux de chaleur par unité de surface. Les réfractaires ayant des structures simples ont une conductivité forte, et ceux ayant des structures complexes ont des conductivités faibles [40] .
- c-** Dilatation thermique : la dilatation thermique d'un matériau est due à l'amplitude des vibrations atomiques de la structure, qui augmente sous l'effet de la température. Le coefficient de dilatation linéaire  $\alpha$  ( $K^{-1}$ ) est donné par la relation suivante :

$$\alpha = \Delta L / L_0 \Delta \theta \quad (\text{I.1})$$

Où,  $L_0$  : la longueur initiale du matériau.

$\Delta \theta$  : l'écart de température ou le pas de variation de la température en degré C.

La structure des céramiques ioniques, comme les oxydes, est la cause d'une forte dilatation thermique. On citera pour cela les oxydes, tels  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Zr}_2\text{O}_3$  qui ont une forte dilatation due à la température. Cela explique leur très mauvaise tenue aux chocs thermiques, par contre cette dilatation sera beaucoup plus faibles pour les céramiques covalentes (non oxydées) [37,40,41] .

Le choc thermique est due essentiellement aux contraintes thermiques qui interviennent quand le matériau est soumis à des différences de températures entre la surface de la pièce et l'intérieur, qui peuvent générer des forces de contraintes s'exerçant sur le matériau, en entraînant sa dislocation lors du refroidissement. De ce fait, la résistance aux chocs thermiques est d'autant meilleure que le coefficient de dilatation est faible [40-41].

### I.2.5.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des réfractaires limitent le domaine de leur application. Leur principale faiblesse réside dans une prédisposition aux ruptures brutales (figure I.13) à caractère fragile, assorties d'une très faible absorption de l'énergie [42].

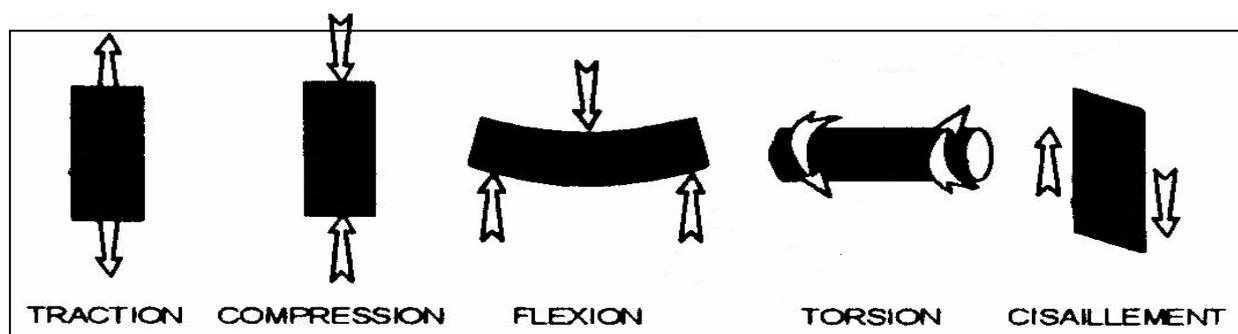
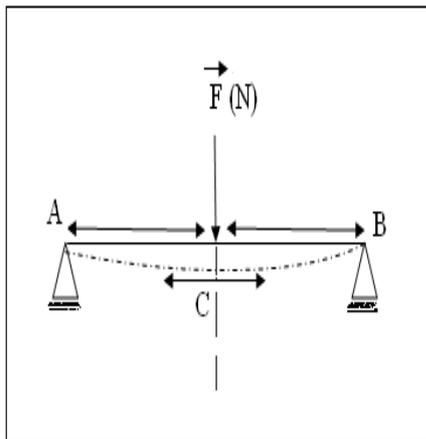


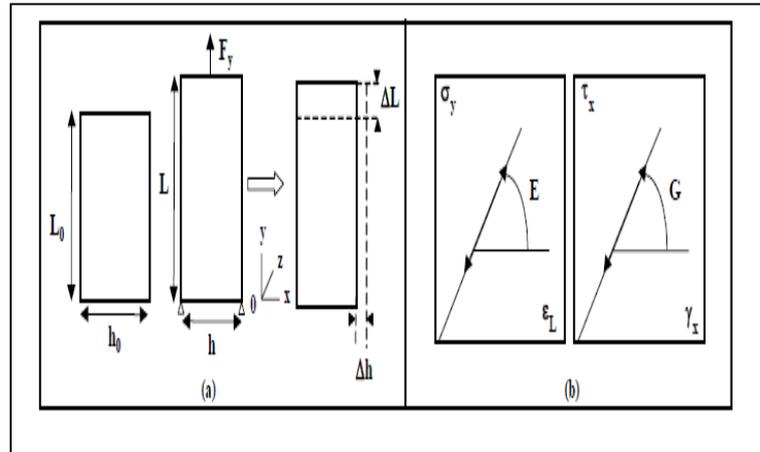
Figure I.13: Différentes géométries d'essais mécaniques [42].

#### a- Module d'Yong :

Lorsqu'un solide est soumis à une sollicitation de flexion pure  $X$  dans la direction  $C$ , on observe une elongation  $\Delta L$  selon cette direction (figure I.14).



**Figure I.14:** Schématisation d'un essai de flexion pour la détermination du module d'Young [42].



**Figure I.15 :** (a) Schématisation d'un essai de traction pure (b) Courbes contraintes-déformations [42].

Le module de Young (E) est le facteur de proportionnalité entre la contrainte  $\sigma_y$  (figure I.15) et la déformation  $\varepsilon_y$  exprimées par les relations:

$$\varepsilon_y = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (\text{I.2})$$

$$E = \frac{\sigma_y}{\varepsilon_y} = \frac{F_y}{S_0} \cdot \frac{L_0}{\Delta L} \quad (\text{I.3})$$

### b- Rupture fragile des céramiques réfractaires

Une rupture fragile découle de la formation et de la propagation de fissures dans la section transversale d'un matériau, selon une direction perpendiculaire à la charge appliquée. La mesure de la résistance à la rupture d'un matériau céramique comportant une fissure s'évalue à l'aide du facteur critique d'intensité de contrainte en déformation plane (la ténacité)  $K_{IC}$  qui est définie selon l'expression suivante [37]:

$$K_{IC} = Y \times \sigma \times \sqrt{(\pi a)} \quad (\text{I.4})$$

Où, Y : est un paramètre sans dimension variant selon la géométrie de l'éprouvette et de la fissure.

$\sigma$ : représente la contrainte appliquée.

a : correspond à la longueur d'une fissure interne.

Cette relation signifie que sous une contrainte  $\sigma$ , il y a propagation brutale et instable d'une fissure à partir d'un défaut critique de taille (2a). La rupture d'un matériau réfractaire résulte de la propagation lente de fissures.

La rupture peut se traduire non seulement sous l'effet de la contrainte mais aussi sous l'effet de l'humidité (corrosion)[34].

La résistance à la rupture est en fonction de la probabilité de la présence d'un défaut susceptible d'amorcer une fissure. Cette probabilité diffère d'une éprouvette à une autre d'un même matériau et dépend de la technique de fabrication employée.

La taille et le volume de l'éprouvette influent aussi sur la résistance à la rupture, plus la taille de l'éprouvette est grande, plus la présence d'un défaut est probable et plus la résistance à la rupture est faible [42].

En revanche, la présence de défauts n'entraîne aucune amplification des contraintes de compression. C'est pourquoi, les céramiques fragiles sont quelques dix fois plus résistantes à une compression qu'à une traction et sont donc habituellement employées lors de l'application de charge de compression [8,34].

### C- Comportement contrainte-déformation

#### ✓ Résistance en flexion

Le comportement contrainte déformation, des céramiques fragiles ne peut pas être établi à l'aide des essais en traction à cause de leurs faibles résistances. On a recourt donc généralement à un essai de flexion transversale, lors duquel une tige à section transversale rectangulaire ou circulaire subit une flexion de rupture, après avoir été soumise à un chargement de trois ou quatre points [43].

Au point de chargement, la partie supérieure est exposée à une compression, tandis que la partie inférieure subit une torsion. Dans le cadre de l'essai de flexion, la contrainte de rupture est appelée résistance en flexion, module de rupture ou résistance à la rupture, et constitue un important paramètre d'ordre mécanique pour les céramiques fragiles [41-43].

- Lorsque la section transversale est rectangulaire, la résistance en flexion  $\sigma_{Rf}$  se calcule à l'aide de l'équation suivante :

$$\sigma_{Rf} = \frac{3}{2} \times \frac{F_f \times L}{b \times d^2} \quad (\text{I.5})$$

Avec :

- $F_f$  : est la charge de rupture.
- $L$  : distance entre les points d'appuis.
- $b$  : la longueur de section transversale.
- $d$  : la largeur de la section transversale.

- Lorsque la section transversale est circulaire l'équation devient :

$$\sigma_{Rf} = \frac{F_f \times L}{\pi R^2} \quad (\text{I.6})$$

**Avec : R** : le rayon de l'éprouvette.

#### d- Comportement élastique

Le comportement des céramiques à température ambiante est de type linéaire élastique jusqu'à la rupture. Elle présente un module d'élasticité très élevé et des déformations élastiques extrêmement restreintes [37, 44 - 45].

### I.2.5. 3. Facteurs mécaniques divers

#### a- Porosité

Après le compactage des poudres selon la forme voulue, des pores, ou espaces vides entre les particules de poudres demeurent présents. Le traitement thermique subséquent favorise l'élimination de la plus grande partie de cette porosité, mais il s'avère que cette élimination est souvent incomplète et que le matériau conserve une certaine porosité résiduelle. Or toute porosité résiduelle altère les propriétés élastiques et la résistance en flexion du matériau car les pores réduisent l'aire transversale sur laquelle est appliquée une charge, et ils accentuent la concentration de contrainte [5,46].

Pour les céramiques comme pour tous les matériaux, il existe une relation décroissante entre la porosité et la résistance mécanique, de la forme suivante :

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-nP) \quad (\text{I.7})$$

**Avec**  $\left\{ \begin{array}{l} \mathbf{n} : \text{nombre entier allant de 4 à 7.} \\ \mathbf{P} : \text{fraction du volume total, constituée par des pores.} \\ \mathbf{\sigma_0} : \text{Résistance mécanique du matériau à porosité nulle [47].} \end{array} \right.$

Une porosité de 10% en volume entraîne une diminution de la résistance en flexion de 50% par rapport à la valeur mesurée pour le même matériau non poreux [46-47].

#### b- La dureté

La dureté d'un matériau est une propriété mécanique qu'il est parfois important de prendre en considération. Elle exprime la résistance d'un matériau soumis à une déformation plastique (par exemple, une petite indentation ou rayure) [45,48].

#### I.2.5.4. Propriétés chimiques

La passivité chimique des céramiques, par rapport aux agents atmosphériques, tels que l'eau et l'air, ainsi qu'aux acides et aux bases faibles est bien connue, car les archéologues trouvent encore de nos jours des céramiques intactes, servant à la vie quotidienne et datant de millénaires [32].

##### a) Absorption de l'humidité :(norme EF EN-99)

L'absorption de l'humidité est l'augmentation de masse exprimée en pourcentage de la masse du matériau sec des carreaux de dimensions et de poids précis, qui après détermination de la masse sèche, sont placés dans l'eau et pesés à nouveau, après avoir retiré l'excès d'eau, au bout d'une durée déterminée selon la norme[37].

##### b) Résistance aux bases fortes (KOH ou NaOH) : (norme EF EN-106)

Cet essais nous ont permis de déduire, la résistance des carreaux d'un matériau, vis-à-vis des bases fortes à température ambiante, en se basant sur le principe des normes européennes et françaises (EN-122 ; AFNOR), pour la détermination de la résistance chimique des carreaux et des dalles de sol [50].

##### c) Résistance aux acides forts (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) : (norme EN-106)

La norme européenne permet aussi de déterminer la résistance chimique, en général de la céramique et des carreaux aux acides forts et de les faire classer selon leurs résistances aux acides forts et à la corrosion [50].

#### I.2.5.5. Propriétés diélectriques

Les paramètres électriques des céramiques sont liés à leurs propriétés ou aux combinaisons de celles-ci : rigidité diélectrique, résistivité, permittivité diélectrique et facteur de pertes.

Les propriétés diélectriques d'un matériau sont une conséquence des déplacements à courte distance des charges électriques, sous l'effet d'un champ électrique, continu ou alternatif. Le déplacement des charges électriques a pour conséquence, le stockage d'une certaine quantité d'électricité. De ce fait, chaque matériau est caractérisé par sa capacité C (exprimé en farads (F)) donnée par la loi suivante [51] :

$$C = \frac{Q}{V} \quad (I.8)$$

Où, Q : la quantité d'électricité stockée (exprimée en coulombs (C)).

V : la différence de potentiel exprimée en volte (V).

Lorsque deux électrodes de surface  $S$  sont séparées d'une distance  $e$ , la quantité d'électricité stockée est proportionnelle à la surface et au gradient de tension  $V / e$ , existant entre les deux électrodes avec un coefficient de proportionnalité  $\varepsilon_0$  appelé permittivité [48,52] (constante diélectrique du vide) qui est égale à :

$$\text{On a alors :} \quad \varepsilon_0 = (36\pi)^{-1} \times 10^{-1} = 8,854 \times 10^{-12} \times F \times m^{-1} \quad (\text{I.9})$$

$$Q = \varepsilon_0 \times (V / e) \times S$$

$$C_0 = \frac{Q}{V} \quad (\text{I.10})$$

$$C = \varepsilon \frac{S}{e} = \varepsilon_r \times \varepsilon_0 \times \frac{S}{e}$$

$C$  : la capacité

$\varepsilon$  : est la permittivité diélectrique du matériau.

### I.2.6. Propriétés optiques :

Elles définissent l'ensemble des comportements que manifeste un matériau après avoir été exposé à un rayonnement électromagnétique dont la longueur d'onde se situe dans la partie visible du spectre électromagnétique [48].

Les céramiques, comme tous les matériaux présentent certaines propriétés qui sont liées à leur capacité d'absorption, réflexion et de transmission de la lumière [5].

### I.2.7. Procédés de fabrication des céramiques réfractaires

L'organigramme général de fabrication d'une céramique réfractaire comporte les étapes suivantes :

**1. Le choix des matières premières:** elles sont constituées d'oxydes, de carbonate, d'argile,...etc. Ces matières premières sont mélangées et calcinées pour former la phase recherchée [34-35,41].

**2. Préparation mécanique des mélanges:** Cette étape a pour effet de broyer les matières premières et de mélanger les différents constituants : matériaux de base, chamottes, liants organiques, ajouts divers. C'est au cours de cette opération que sont dispersés les agglomérats de grains [37,41].

**3. Chamottage et matières calcinées :** C'est l'étape où la poudre (mélange) est transformée en matériau qui est l'élément constitutif principal de la céramique. Elle consiste à subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont, par diffusion en phase solide, réagir et former la phase cristalline recherchée [37,41].

**4. Mise en forme:** La mise en forme consiste à placer les grains de matériaux les uns à coté des autres et les maintenir en place par un liant organique en un agglomérat de structure parfaitement définie. Le choix de la méthode de mise en forme dépend essentiellement de la structure du composant à réaliser. La mise en forme peut se faire selon les techniques suivantes [41] :

- Le coulage : consiste à injecter une barbotine contenant le moins d'eau possible dans des moules en plâtres.
- L'extrusion : utilisée pour la mise en forme de pièces de section régulières, un piston force la pâte à travers une buse de sortie dont la forme correspond au profil désiré.
- Le pressage uniaxial : qui peut se faire à sec, semi sec ou humide, et pour lequel une pression est appliquée à la poudre atomisée par un piston plongeant dans une matrice, elle est utilisée pour la fabrication en grande séries de pièces de mêmes formes.

**5. Frittage :** C'est l'ensemble des phénomènes, thermiquement activés, transformant un empilement plus ou moins compact de particules en un objet consolidé pourvu des propriétés souhaitées. Il existe plusieurs techniques de frittage:

- **Frittage naturel :** Il est effectué par simple chauffage à haute température d'une poudre comprimée, la pièce garde une porosité assez importante [37,40].
- **Frittage sous charge:** C'est une combinaison de pressage et de frittage au cours de laquelle on fait subir simultanément à un moule en graphite, la température nécessaire pour le frittage et une forte pression, la porosité de la pièce sera nulle [41-53].
- **Frittage réactif:** ce procédé exploite des réactions chimiques au sein d'un comprimé poreux porté à une température donnée, la porosité de la pièce est très importante. Les mécanismes de frittage constituent une approche simplifiée de l'opération de cuisson qui est faite à des températures différentes selon les propriétés du produit fabriqué. les températures de cuisson de quelques produits sont représentées dans le tableau I.2.

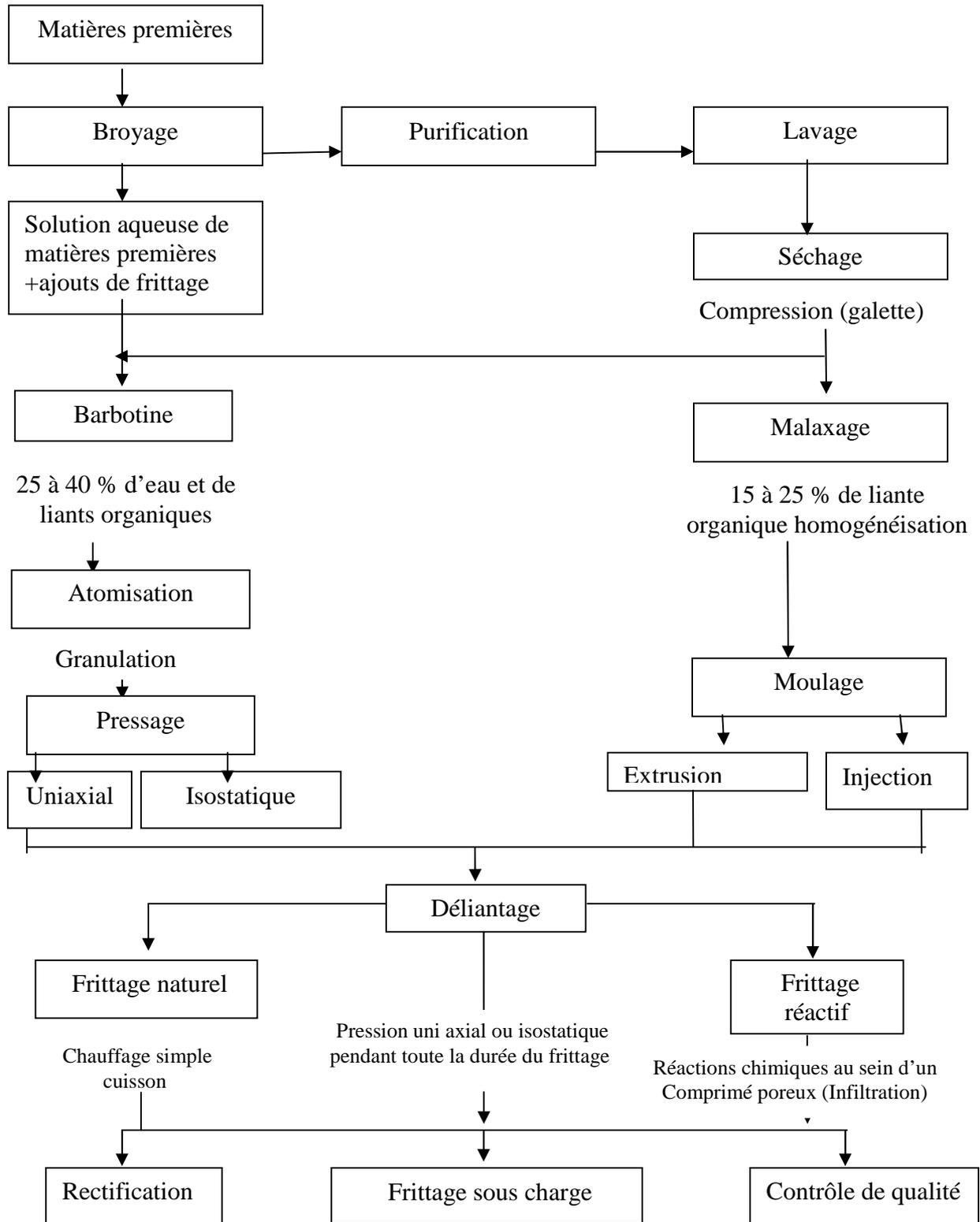
**Tableau I.2:** la température de cuisson de quelques réfractaires [41].

Composant	Température de cuisson ( en °C)	Composant	Température de cuisson ( en °C)
Terres cuites	900 -1050	Vitrious	1200 - 1300
Poteries :		Porcelaines	1300 - 1450
- horticoles	900 - 1050		
- culinaires	1000 - 1100		
- décoratives	900 - 1100		
Faïences	950 - 1200	Dolomie	1700
Grés	1100 - 1200	Carbure de silicium	2200- 2500

## 6. Finition

C'est l'étape où se fait le contrôle de qualité de la pièce qui a acquis ces propriétés définitives après la cuisson. Pour évaluer ses performances, la céramique subira des contrôles dimensionnels et microstructuraux (taille des grains, structure des joints de grains, porosité) ainsi qu'une détection des défauts éventuels (hétérogénéité, microfissures, impuretés...)[42].

L'organigramme de fabrication des céramiques est schématisé comme suit :



**Figure I.16:** Schéma technologique des étapes de la fabrication des céramiques [41].

## *Chapitre II : les polymères et les hybrides*

---

## II. LES POLYMERES ET LES HYBRIDES

### II.1. Les polymères

#### II .1.1. Introduction

Le concept des polymères à moins d'un siècle, car pendant longtemps les chimistes n'ont pas admis qu'une molécule pouvait atteindre une dimension telle qu'elle pouvait être évaluée à l'échelle macroscopique [53].

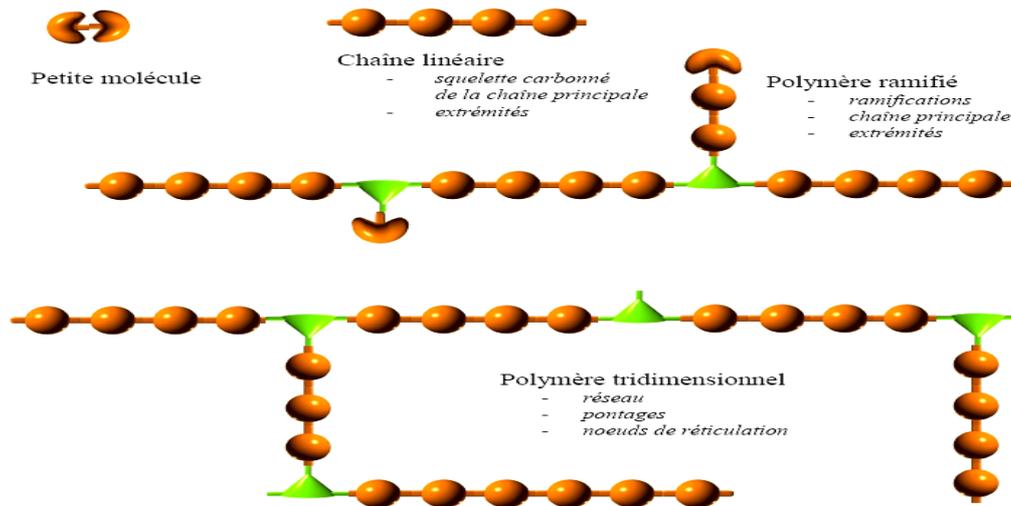
#### II .1.2. Définition d'un polymère

Un polymère est une macromolécule, organique ou inorganique, constituée de l'enchaînement répété d'un même motif, les monomères (du grec monos: un seul ou une seule, et méros : partie) reliés les uns aux autres par des liaisons covalentes.

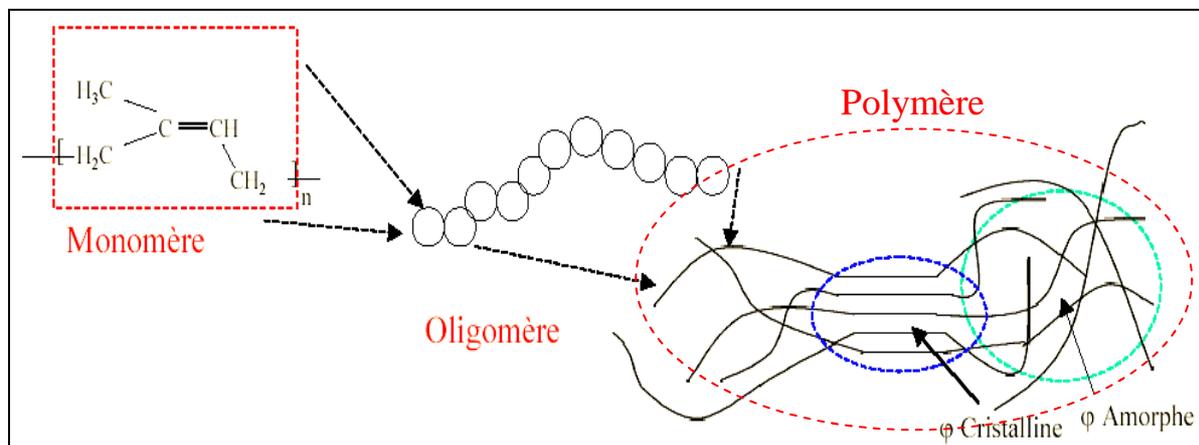
Dans la macromolécule suivante :  $\dots A-A-A-A-A-A \dots = [-A-]_n$ , l'unité constitutive est A ; elle est formée d'un groupe d'atomes qui se répète. A l'échelle moléculaire, quelques centaines de nm, la plupart des macromolécules se présentent sous forme de « fils long et souples ». Les réactions chimiques permettant de passer d'un monomère A à la macromolécule  $[-A-]_n$  s'appellent polymérisation [52-56]. Ainsi, l'éthylène  $CH_2 = CH_2$  (monomère) conduit par polymérisation avec l'ouverture de la double liaison au polyéthylène (polymère)  $[CH_2 - CH_2 -]_n$ .

La macromolécule peut comporter jusqu'à 50000 atomes de carbone et pour de nombreux polymères commerciaux, la masse molaire peut atteindre  $1\ 000\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Certaines macromolécules deviennent ainsi visibles à l'œil nu (matériaux réticulés par exemple). On appelle fonctionnalité le nombre de liaisons que le groupement d'atomes est capable d'établir avec un autre groupement. Quand les motifs associés sont identiques, on parle d'homopolymère. Sinon, ce sont des copolymères : bipolymères, terpolymères sont les plus communs [56-60]. La figure suivante représente les formations des polymères à partir des monomères (figure II.2).



**Figure II.1 :** Enchaînement répété de monomères pour former un polymère [57].



**Figure II.2 :** Principales étapes de formation d'un polymère [58].

### II.1.3. Le cycle de vie des polymères

#### a) Elaboration

Les polymères sont synthétisés en reliant entre elles par des liaisons covalentes, de petites molécules appelées monomères [54].

#### b) Formulation

Après leur synthèses, les polymères ne sont jamais utilisés tels quels, on leur ajoute à diverses substances qui modifient leur comportement, en remplissant différentes fonctions :

- *stabilisants*: le polymère pur est fragile, il peut subir sous l'action de divers agents (chaleur, lumière, eau, radiations ionisantes, action mécanique lors de transformations) des réactions de dégradations, qui se traduisent par une modification de la structure chimique ou

la modification de la masse molaire. Pour cela, l'emploi des stabilisants permet de limiter ces phénomènes de dégradations [54-56].

- **Additifs** : pour faciliter la transformation tels que les lubrifiants.
- **Colorants**: pigments minéraux (oxyde de titane) ou organique (noir de carbone).
- **plastifiants**: pour rendre le matériau plus souple et malléable.

#### c) Mise en œuvre

Elle peut se faire à partir de poudre (revêtements), de solution ou d'émulsions (colles...), de l'état fondu, de l'état caoutchoutique ou de l'état solide (usinage des pièces mécaniques) [54].

### II.1.4. Classification des polymères

Les polymères peuvent être classés selon différents critères:

#### II.1.4.1. Selon l'origine

- a) Origine animale: ADN, ARN.
- b) Origine végétale: le caoutchouc, la cellulose, l'amidon [54-58].
- c) Origine synthétique: ce sont des polymères obtenus par synthèse avec les réactions de polymérisations et de polyadditions [53-54].

#### II.1.4.2. Selon la nature

##### a) Polymères minéraux

Ce sont des polymères obtenus par l'enchaînement des hétéroatomes. Exemples: le graphite, les polysulfures [55,57].

##### b) Polymères organiques

Nous parlerons ici uniquement des polymères organiques, c'est à dire ceux réalisés à partir de monomères composés d'atomes utilisés en chimie organique: C, H, O, et N principalement, ainsi que d'autres éléments comme les halogènes (F, Cl, Br, I) ou le soufre et le phosphore. Exemple: les polyoléfines –  $(CH_2 - CR_2)_n$  – [55,57].

##### c) Polymères mixtes organométalliques

Il existe d'autres polymères où l'atome de carbone est remplacé par le silicium Si, les silicones et les polyorganosilicés.

### II.1.4.3. Selon la structure

#### a) Polymères monodimensionnels

- Les homopolymères linéaires comme le polyéthylène à haute densité (PEHD) [55,59].
- Les homopolymères ramifiés comme le polyéthylène à basse densité (PEBD) [56,59].

b) **Les polymères bidimensionnels** : ce sont en général, des polymères naturels tels que la laine, le coton, ....etc. [55,59].

c) **Les polymères tridimensionnels** : ce sont des polymères ou les chaînes sont liées entre elles par des ponts (liaisons de réticulations) pour former un réseau tridimensionnel (résine époxyde,....etc) [58,59].

### II.1.4.4. Selon les propriétés thermiques

a) **Les thermoplastiques** : ils acquièrent par chauffage une fluidité suffisantes, pour être transformés sans modification de leur structure chimique, et donc à priori de façon réversible aux phénomènes de dégradation (polyéthylène, polypropylène, des polyamides) [54,59].

b) **Les thermodurcissables**: qui durcissent sous l'action de la chaleur ou par ajout d'un additif. On inclut dans cette famille tout polymère qui subit une transformation irréversible. On cite comme exemple, les résines poly époxydes, certains polyuréthanes et polyesters,... etc [54,59].

c) **Les élastomères**: qui sont déformables de manière réversible (allongement réversible important): caoutchouc naturel et le polybutadiène [57,60].

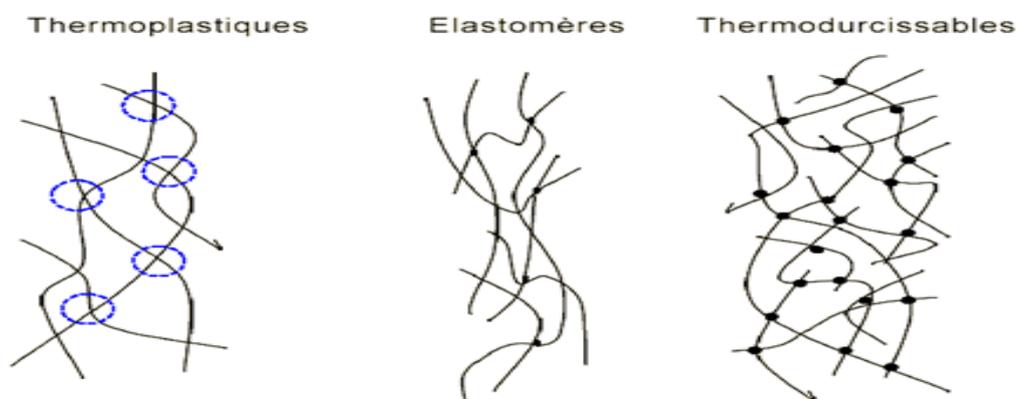


Figure II.3 : Structure des thermo-polymères [58].

## II.1.5. Propriétés des Polymères

### II .1.5.1.Propriétés chimiques

La présence de fonctions chimiques sur les molécules leur attribue des propriétés spécifiques et des aptitudes à réagir avec d'autres molécules. Leur réactivité est due à la présence des fonctions alcools, acides, amines ou aldéhydes qui réagissent facilement grâce à leur site nucléophile et électrophile [54, 60-61].

La présence de certaines insaturations et des groupements hydroxyles sur les chaînes alkyles des triglycérides, permet leur fonctionnalisation et conduit à la formation de polyuréthanes, polyamides ou polyesters [60-61].

Une autre particularité des polymères est l'existence de stéréo-isomères due à la présence de carbone asymétrique sur certains monomères comme l'acide lactique [59].

### II .1.5.2.Propriétés mécaniques

Le succès des polymères provient en première partie de la facilité avec laquelle on peut leur donner des formes voulues, Ils sont très malléables, très plastiques (plasticité varie dans une large gamme), rigides et durs [54, 56 , 59].

Les propriétés mécaniques décrivent leur comportement vis à vis à des sollicitations mécaniques, telles que la pression, l'étirement, la torsion, le frottement et le choc sous l'effet de la pesanteur. Certains polymères seront appréciés, pour leur bonne stabilité dimensionnelle (les polyesters aromatiques) mais les autres, comme les élastomères, seront recherchés pour leur élasticité qui leur confère une excellente capacité d'absorption des chocs. On les emploie dans les pneus, les semelles de chaussures, les matelas et les fibres textiles [59,61].

### II .1.5.3.Autres propriétés

**-Propriétés optiques:** Transparence (étuis de CD, bouteilles d'eau), translucidité, opacité, coloration [54,62].

**-Propriétés électriques et électro-optiques:** Les polymères sont largement utilisés comme isolants électriques. En particulier, dans les circuits électroniques et les gaines de câbles électriques. Il existe aussi des polymères conducteurs, soit à l'état intrinsèque, soit parce qu'ils sont chargés de particules de carbone conductrices [54, 62].

### II.1.6.Synthèse des polymères

On peut distinguer deux méthodes différentes pour la synthèse des polymères:

#### II.1.6.1. Polymérisation en chaîne (Polyaddition)

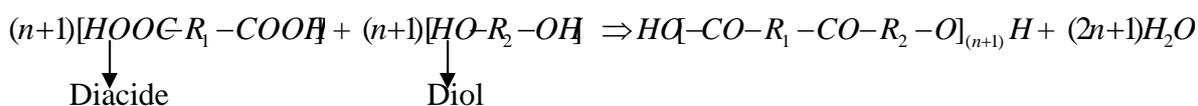
Ce type de réaction nécessite la présence de centres actifs. Ceux-ci peuvent être créés soit par voie in situ, sous l'influence d'une forme d'énergie externe (chaleur, radiations lumineuses ou ultraviolettes) soit à partir d'un composé réactif ou amorceur, que l'on ajoute au milieu réactionnel [54-61], les étapes à suivre sont :

- **Amorçage:** est une étape de transfert qui nécessite un centre actif pour amorcer la polymérisation [55-56].
- **Propagation:** elle correspond à la croissance de la chaîne, construction de la chaîne pas à pas, pour avoir des macromolécules sous forme active, elle est très rapide. Le nombre d'occurrence de la réaction de propagation gouverne le degré de polymérisation ou le nombre de séquences de la chaîne formée et donc la masse molaire du polymère formé [57-60].
- **Terminaison:** elle correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes, par désactivation des centres actifs. La proportion relative de ces deux modes de recombinaison, dépend de l'encombrement stérique des sites actifs. C'est-à-dire de l'accessibilité des sites ioniques ou radicalaires et du type de monomère employé [59].

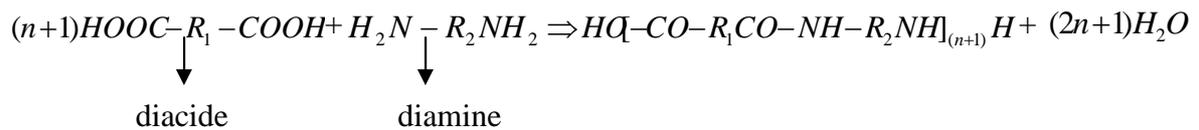
#### II.1.6.2. Polycondensation

Ce type consiste en l'union de molécules polyfonctionnelles, par les réactions chimiques habituelles d'estérification et d'anhydrification. C'est une série de réactions de condensation répétées, entre des monomères ayant au moins deux groupements fonctionnels. Elle implique l'élimination de petites molécules, par simple chauffage ou en présence d'un catalyseur convenable. On distingue deux types de polycondensation [54,56]:

- La polycondensation par synthèse de polyesters à partir d'un diacide et d'une diamine:



- La polycondensation par synthèse de polyamides à partir d'un diacide et d'une diamine:



- Celles pour lesquelles il n'y a pas formation d'un produit secondaire de la réaction, et donc aucune variation de composition stœchiométrique du système au cours de la polymérisation [56,57,60, 62].

### II.1.7. Domaine d'utilisation des polymères

Les polymères ont envahi tous les domaines de notre vie quotidienne. C'est pourquoi, les exemples ci- dessous n'offrent qu'une vue très partielle de la réalité [54], on peut citer:

- vêtements et textiles: fibres textiles naturelles et synthétiques.
- maroquinerie chaussure: skaï, mousses isolantes.
- Ameublement: skaï, colles, vernis, mousses.
- Articles ménagers : poubelles, vaisselles.
- Sports et loisirs : cannes à pêche, DVD, coques de bateau.
- Emballage alimentaire (pots de yaourt, bouteilles).
- Transports (réservoir d'essence).
- Industrie électrique et électronique: (façade de téléviseurs).
- Industrie chimique (cuves, tuyauterie).
- Agriculture: (irrigation, arrosage). Hygiène (verres de lunettes, lentilles de contact).

## II.2. Les matériaux hybrides organique-inorganiques: application aux céramiques réfractaires

### II.2.1. Historique

Les matériaux hybrides organique-inorganiques sont l'enjeu d'un développement industriel majeur depuis les années 1950. Tirant bénéfice de l'association au niveau moléculaire de leurs deux composantes, ils sont aujourd'hui couramment employés dans des

applications de surface comme: les peintures, les revêtements des surfaces (anticorrosion), les adhésifs, les verres de spécialité (photochromiques, antireflets) [63-64].

En 1992, les premiers guides d'ondes à base de matériaux organique-inorganiques ont été fabriqués par Krug et al, le procédé a été repris à partir de 1994 par une équipe de l'école polytechnique de Montréal et de l'Université de McGill [65].

Des travaux ont montré l'efficacité d'une composition basée sur un mélange de metha cryloxypropyltrime thoxysilane (MAPTMS) et de propoxyde de zirconium pour la réalisation des circuits optiques intégrés 3D [66,67-68].

### II.2.2. Définition des matériaux hybrides

Un matériau hybride est un système dans lequel coexistent à la fois des espèces organiques et inorganiques. La nature hybride de ces matériaux leur confère non seulement des propriétés intermédiaires entre le minéral et l'organique mais également des comportements nouveaux [69]. Ces matériaux sont formés d'une matrice et d'un renfort, la matrice peut être constituée d'une matière métallique, céramique ou polymère [70]. Le renfort assure la tenue mécanique de la matrice et peut se présenter sous forme de particules ou fibres en plus faibles quantités que la matrice [31].

### II.2.3. Classement des matériaux hybrides

La structure des matériaux hybrides peut être subdivisée en deux classes et cela en fonction des modes d'arrangement entre la phase organique (O) et la phase inorganique (I).

**Tableau II.1** : Classification structurale des matériaux hybrides organique-inorganiques [73-74].

Classe	Interactions entre O et I	Structure
<b>Classe I</b>	-Faibles: interactions électrostatiques	-Incorporée: O dans I ou I dans O
<b>Classe II</b>	-Fortes: liaisons covalentes -Fortes et faibles: liaisons covalentes, ionique ou de coordination et interactions électrostatiques	-Greffée: O-I -Greffée et Incorporée: I et/ou O dans O-I

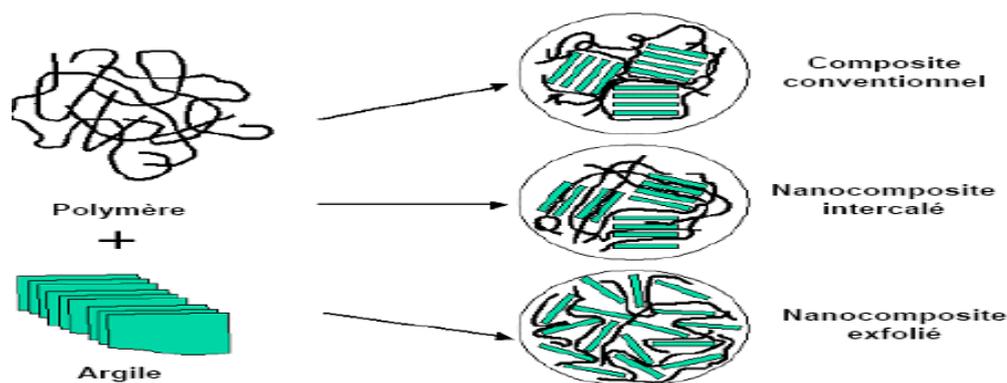
### II.2.4. Les différents types d'hybrides polymères-argiles

Selon le mode d'interactions entre la phase organique (O) et la phase inorganique (I) [73], on peut distinguer trois types d'hybrides et de nano composites:

**a- Les nanocomposites conventionnels:** dans lesquels le polymère ne s'insère pas dans les galeries interfoliaires [73,75].

**b- Les nanocomposites intercalés:** dans lesquels la distance interfoliaire a été augmentée par l'insertion de polymère : mais l'empilement et la disposition spatiale des feuillets restent face à face à des distances nettement plus élevées pouvant atteindre des valeurs de 30 Angströms [74].

**c- Les nanocomposites exfoliés:** dans lesquels des feuillets sont individualisés et totalement séparés et dispersés (modification de la l'empilement et de la structure cristallographique).



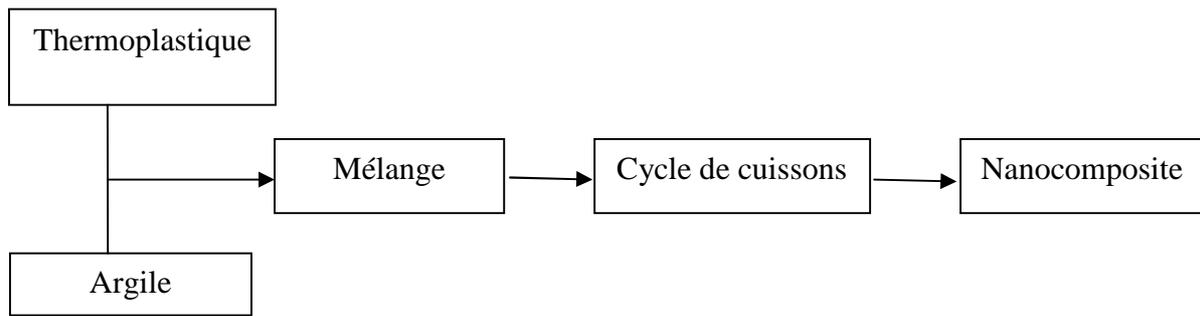
**Figure II .4 :** Schéma simplifié des trois mécanismes de formation d'un hybride organique-inorganique [73].

### II.2.5. Méthodes de synthèses des matériaux hybrides

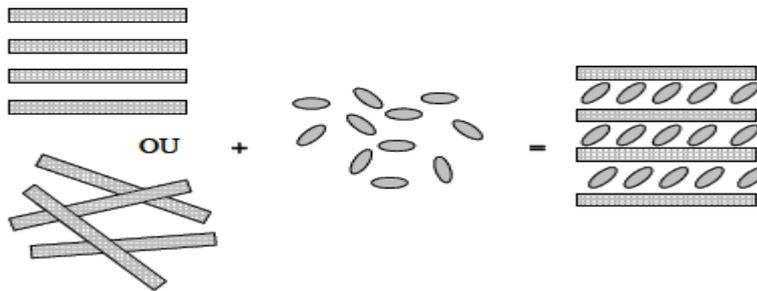
Plusieurs méthodes d'élaboration des nanocomposites polymère-argile peuvent être utilisées. Mais, on distingue les trois modes de mise en œuvre les plus communs [1]:

#### II.2.5.1. Intercalation de polymère

Dans cette méthode, l'argile est mélangée avec un polymère liquide ou dissout dans un solvant [76]. L'idée est d'optimiser les intercalations polymère-argile : les chaînes des polymères ont une perte considérable d'entropie de conformation.



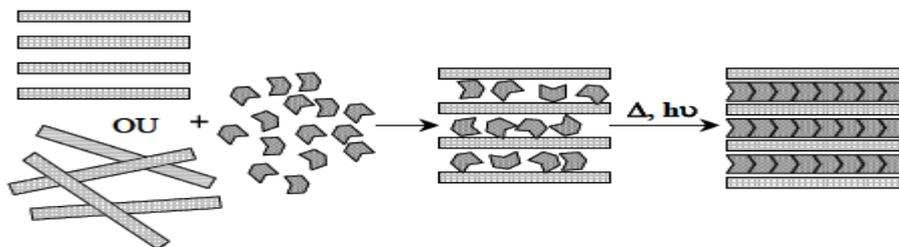
**Figure II.5:** Organigramme d'intercalation de polymère [25].



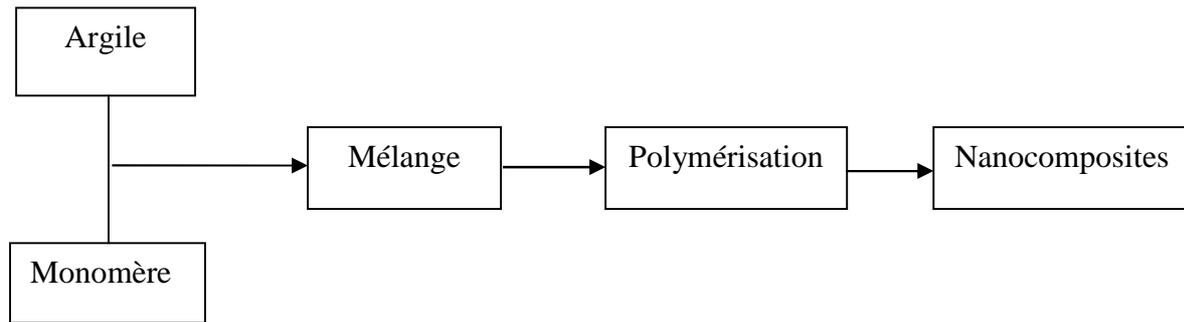
**Figure II.6 :** intercalation de petite molécule organique dans les feuillets d'argile [1].

### II.2.5.2. La polymérisation in-situ

La polymérisation in-situ a été la première méthode utilisée pour synthétiser des hybrides polymère-argile à base de polyamide [1]. Elle consiste à mélanger intimement des molécules de monomères et des feuillets d'argile. Le principe de cette méthode se base sur deux étapes: la première étape consiste à intercaler le monomère dans l'interfeuille d'argile. Cette étape peut être réalisée en utilisant une méthode directe d'intercalation, et une fois les monomères insérés dans les espaces interfoliaires, leur polymérisation est activée thermiquement, chimiquement ou même par excitation par des rayonnements UV [76, 78].



**Figure II.7:** Principe de polymérisation in situ d'un monomère dans un matériau inorganique [1].



**Figure II.8 :** Organigramme de polymérisation in situ [25].

### II.2.5.3. Méthodes sol gel

Cette méthode consiste globalement à faire précipiter des oxydes, à partir d'une solution colloïdale de précurseurs moléculaires (dit sol). Son intérêt est donc de permettre la synthèse à température ambiante de matériaux de grande homogénéité [84].

#### II.2.5.3.1. Sol

Un sol est défini comme une suspension de particules solides dans un solvant. En fonction de la taille des espèces, il s'agira d'un sol vrai (espèces moléculaires), ou d'une solution colloïdale (particules chargées de l'ordre d'une centaine d'angströms) [69].

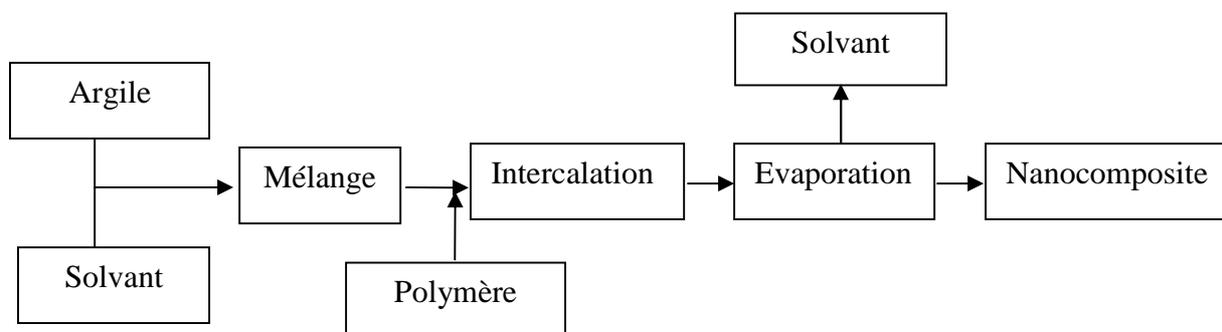
Un sol est dit stable s'il ne se forme pas d'agrégats dans le temps; les interactions (électrostatiques, chimiques et physiques) entre les espèces solvatées et les molécules de solvant sont plus importantes que les interactions entre les espèces, empêchant ainsi toute agrégation, précipitation ou floculation [65, 81].

#### II.2.5.3.2. gel

Un gel est défini comme un système biphasé dans lequel les molécules de solvant sont emprisonnées dans le réseau solide. Lorsque le liquide est l'eau, on parle d'un aquagel ou hydrogel. Si c'est de l'alcool on parle d'alcogel. Selon les conditions de préparation, la nature de la cohésion entre les particules constituant le matériau est différente. Deux types de gels sont distingués:

- les gels physiques (déstabilisation d'une solution colloïdale): le système est figé par des interactions électrostatiques. Sous l'effet d'une action mécanique (agitation),
- les gels chimiques (voie polymérique): les particules constituant le réseau solide sont liées par des liaisons chimiques. L'état sol est alors irréversible, ces gels font appel aux précurseurs

tels que les alcoolates ou les alcoxydes. Leur formule chimique est  $M(OR)_n$ , où le substituant OR est un groupement organique hydrolysable et M un métal. Ils se présentent sous forme liquide miscible dans un solvant organique adapté à cet effet [65,81].

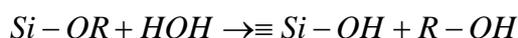


**Figure II.9:** Organigramme de polymérisation sol gel [25].

La réactivité de la partie inorganique est due à la présence des groupements alcoxy (OR') qui conduisent à un réseau minéral par procédé sol-gel. C'est un procédé de synthèse à basse température, qui nous permet de passer de l'état sol à l'état gel par les deux réactions d'hydrolyse et de condensation [84-85], telles que:

#### ➤ L'hydrolyse

Cette réaction consiste en la formation de groupements silanols (Si-OH) par hydrolyse des groupements alcoxyde (Si-OR) suivant cette réaction [84-85]:

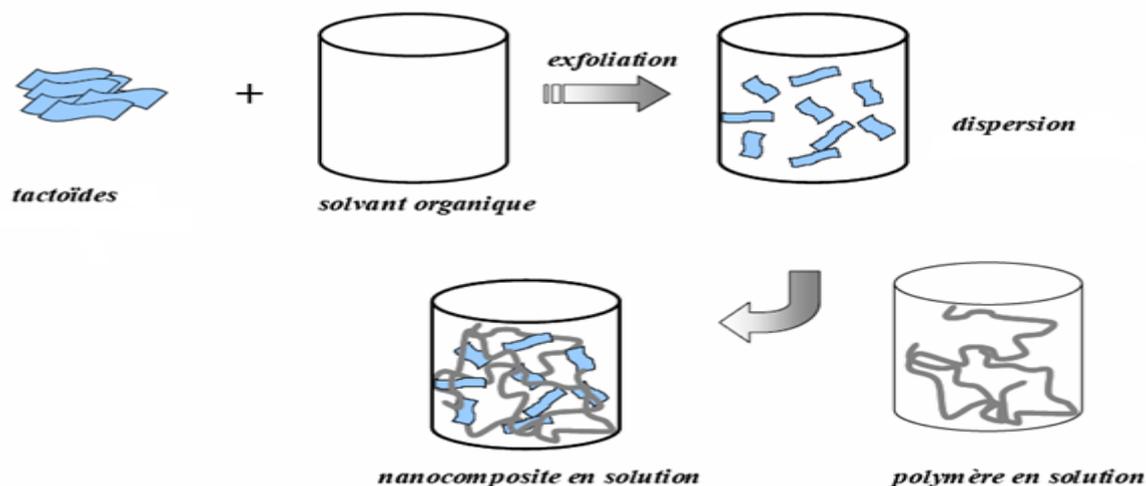


#### ➤ La condensation

Cette étape est celle de la formation des groupements siloxanes (Si-O-Si) par réactions de condensation, qui peuvent avoir lieu soit entre les groupements hydroxyles et alcoxydes (on parle alors d'alcoxolation), soit entre groupements hydroxyles (on parle alors d'oxolation). Les sous produits de ces réactions sont l'alcool et l'eau [86-87].



Cette méthode, dont le procédé est schématisé sur la figure II.10, consiste à dissoudre d'une part le polymère en milieu solvant selon le procédé habituel, et d'autre part à faire une dispersion d'argile dans ce même solvant. Ensuite, on mélange le tout pour obtenir le nanocomposite. L'intérêt d'une telle méthode est de disperser l'argile dans un solvant adapté, ce qui, grâce à son pouvoir de gonflement, facilite la dispersion des feuillets [84].



**Figure II.10:** Schéma simplifié de la méthode sol/gel [74].

### II.2.5.3.3. Les avantages de la méthode sol gel

- La synthèse sol-gel conduit à l'élaboration à basse température, de solides inorganiques (minéraux) amorphes, transparents et denses dans lesquels des espèces moléculaires organiques peuvent être introduites [69].
- La richesse des précurseurs sol-gel permet le développement de nouveaux matériaux hybrides organique-inorganiques, dont les propriétés optiques peuvent être contrôlées à volonté. En effet, suivant la nature des alkoxydes utilisés, il est aisé de maîtriser les interactions entre le réseau polymérique de la matrice sol-gel, et le système moléculaire en fonction du domaine d'application du matériau [85].
- Les procédés sol-gel permettent l'obtention de matériaux sous de très diverses formes: films, fibres, monolithes ou poudres submicroniques.
- Lors de la transition sol-gel, le contrôle de la viscosité permet le tirage de fibres par simple extrusion et selon une technologie voisine de celle utilisée pour les fibres synthétiques [69].

*Chapitre III : Mise en œuvre expérimentale et  
techniques d'analyses*

---

### III. MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET TECHNIQUES D'ANALYSES

Ce chapitre à pour objectif de présenter le matériels utilisé dans le cadre de cette étude sans omettre, bien sur, d'exposer les diverses techniques utilisées, soit pour caractériser les matériaux hybrides et céramiques hybrides, ou bien les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux appliqués par la suite pour une quantification et estimation précises des résultats obtenus.

#### III.1. Matériels et Réactifs

##### III.1.1. Matériels utilisés

- **Broyeur** : un broyeur planétaire à billes de marque FRITSCH a été utilisé avec une vitesse de rotation de 300 tr/mn et une durée de broyage de 20 min.
- **Tamiseuse** : l'opération de tamisage a été réalisée à l'aide d'une tamiseuse de marque FRITSCH équipée d'une série de tamis de norme AFNOR de différentes ouvertures de mailles (2mm → 0,04 mm).
- **Four** : les pertes au feu et la cuisson des pastilles ont réalisées dans un four de marque NABERTHERM, munit d'une sonde de contrôle de température permettant d'atteindre des températures maximales de l'ordre de 1500°C. Les échantillons disposés dans des creusets en porcelaine, ont été introduits dans le four et chauffés sous atmosphère.
- **Une plaque chauffante mené d'un agitateur** : pour la synthèse des hybrides par voie sol gel, les mélanges hétérogènes sont soumis à une agitation mécanique avec un agitateur de marque BS (VELP SCIENTIFICA) et à une température fixe(50°C) .
- **Balance analytique** : toutes les pesées ont été réalisées avec une balance analytique de marque SCALTEC SBC32, de précision  $\pm 0,1\text{mg}$ .
- **pH-mètre** : le pH des solutions aqueuses est ajusté par ajout d'acide chlorhydrique ou de soude et contrôlé à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA pH211, auquel est raccordée une électrode combinée en verre.
- **Un Réacteur mené d'un réfrigérant** : C'est un ballon à tricol de 1L, dans lequel se déroule la synthèse des hybrides.
- **Une presse hydraulique** : le pressage des pastilles est réalisé à partir d'une presse permettant d'exercer des pressions de 3 tonnes.

### III.1.2. Réactifs

#### III.1.2. 1. Produits chimiques

- Peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) à 20V (BIOCHEM).
- Acide chlorhydrique (HCl), pureté 36%, (ORGANICS).
- Ethanol ( $C_2H_5OH$ ), pureté 99,5%, pureté 99,5% (BIOCHEM).
- Acétone ( $C_3H_6O$ ), pureté 99,78%, (BIOCHEM).
- Nitrate d'argent ( $AgNO_3$ ), pureté 99,5% (CHEMINOVA).
- Diméthyle sulfo-oxyde  $C_2H_6OS$  (DMSO) de type (PROLABO).
- Ammonium hydroxide ( $NH_4OH$ ), pureté 25%-28 % (BIOCHEM).
- Acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ), 96%-98% (BIOCHEM).
- Acide nitrique ( $HNO_3$ ), 52,5% (BIOCHEM).
- Molybdates d'ammonium  $(NH_4)_6MO_7O_{24}4H_2O$  (BIOCHEM).

#### III.1.2.2. Substances organiques : Polyéthylène glycol (PEG 1500 et PEG 6000)

- **Propriétés physiques et chimiques du PEG1500**

Le PEG 1500 est un polymère sous forme solide de couleur blanche avec une masse molaire de 1500 g/mol. Son pH approximatif dans une solution aqueuse est entre 5 et 7,5. Le PEG 1500 est soluble dans l'eau et les solvants organiques, mais il est insoluble dans les hydrocarbures aliphatiques, sa viscosité est d'environ 30 MPa.s et sa densité est de 1,208 g/ml [54,59 ,89].

- **Propriétés physico-chimiques du PEG 6000**

Le PEG 6000 est un polymère qui se trouve sous un état physique écaillé de couleur crème qui tend vers le blanc. Il a une masse molaire de 6000 g/mol, son point de solidification est de 56°C et celui d'ébullition est de 149°C. le PEG 6000 a une pression de vapeur < 0,13 h Pa à T= 25°C et une densité apparente de 309,35 kg/m<sup>3</sup>[54,59].

#### III.1.2.3. Les Substances inorganiques

- **Le kaolin KT3B**

C'est un produit fini issu du traitement chimique par blanchissement avec le dithionite de sodium et l'acide sulfurique concentré, du kaolin tout-venant. Il provient du gisement de TAMAZERT de El-Milia (près de Jijel) [88], sa composition chimique à été donnée par la fluorescence X et présenté dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Composition chimique en oxydes du kaolin KT3B.

Oxyde	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%SiO <sub>2</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%K <sub>2</sub> O	%TiO <sub>2</sub>	%CaO	%MgO	%Na <sub>2</sub> O	%PF
<b>KT3B</b>	33,9	48,6	0,90	2,70	0,21	0,06	0,80	0,08	10,8

- **Les sous produits finis GW1 et GW2**

Ce sont des sables de faibles granulométries (<100µm), pauvres en silice et riches en alumine. Ils constituent la sous verse des classifications à coupures très fines de la deuxième phase de concentration [88]. Les compositions chimiques de ces produits ont été déterminées par la fluorescence à rayon X et présentées dans le tableau III.2.

**Tableau III.2** : composition chimique en oxydes des sous produits de kaolin GW1 et GW2.

Oxydes	%SiO <sub>2</sub>	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	%TiO <sub>2</sub>	%CaO	%MgO	%K <sub>2</sub> O	%Na <sub>2</sub> O	%PF
<b>GW<sub>2</sub></b>	57,82	27,73	1,44	0,58	0,16	0,58	4,11	0,05	6,96
<b>GW<sub>1</sub></b>	62,35	23,73	1,49	0,63	0,12	0,54	5,22	0,28	5,5

### III.2.Préparation mécanique des matières premières inorganiques (KT3B,GW1, GW2)

Les kaolins participent à la mise en forme des pièces céramiques et en plus elles jouent un rôle prépondérant dans la rhéologie des barbotines. Dans l'industrie céramique toute catégorie confondus (dalle de sol, porcelaine, sanitaire, etc...) on utilise des matières premières broyées, la granulométrie de ses poudres minérales varient entre 0,063 mm et 0,040 mm [90] mais vue que cette dernière granulométrie est la plus demandée dans l'industrie des matériaux céramiques réfractaires, on la choisit dans notre étude et cela pour toutes les matières premières utilisées, kaolins hybrides ainsi les mélanges crus

La préparation mécanique peut être divisée en quatre étapes qui sont :

#### a) Broyage

Cette opération sert à réduire les dimensions des grains de la matière première, à une granulométrie assez fine de l'ordre de quelques micromètres (40µm), à l'aide d'un broyeur planétaire ou manuellement en utilisant un mortier en porcelaine. On récupère l'échantillon dans des sachets hermétiquement fermés.

**b) Homogénéisation**

C'est un procédé mécanique qui sert à homogénéiser la matière première solide pour qu'elle soit plus représentative de l'échantillon.

**c) Quartage**

Un procédé typique pour les lots moyens de poudres (1Kg) plus ou moins grossière ; C'est la méthode du cône et de la division en quartiers. Dans ce cas, la poudre est étalée en un tas conique ou de forme circulaire et de même épaisseur (de l'ordre de la dimension du plus gros grain) qu'on aplatit, puis on divise en quartiers de mêmes dimensions. Les deux quartiers opposés sont ensuite mélangés à nouveau puis remis sous la même forme conique, et par la suite subdivisés à leur tour en quartiers. On refait la même opération jusqu'à avoir un échantillon représentatif, de masse vérifiant la loi de Richards [91], et exprimée par l'inégalité suivante :

$$Q_i \geq kd^2 \quad \text{(III.1)}$$

$$m_i \leq \frac{Q_i}{kd^2} \quad \text{(III.2)}$$

$$m_i = 2^n \quad \text{(III.3)}$$

$$n = \frac{\ln(m_i)}{\ln 2}$$

Où,  $Q_i$ : est la masse initiale de l'échantillon à quarter.

$m$  : masse à analyser représentative après  $n$  quartages de l'échantillon initial.

$d$  : diamètre moyen du plus gros grain.

$k$  : coefficient de répartition de la minéralisation et d'hétérogénéité de la matière.

$n$  : est le nombre de quartages.

**e) Tamisage**

Le tamisage permet de séparer les matières sous forme de poudre en fraction granulométriques, définies par la côte de la maille carrée du tamis (ouverture du tamis). En pratique, la détermination de la distribution granulométrique se fait par classement dimensionnel, à travers une série de tamis d'ouvertures de mailles décroissantes, placés de manière à constituer une colonne (tour de 5 tamis au maximum). Si la série est constituée de  $n$  tamis, elle donne lieu à  $n+1$  tranche granulométrique [91].

### III.3. Synthèse des kaolins hybrides (KHi, KHi\*) par voie sol gel

La qualité d'un kaolin est liée à son humidité, sa perte au feu et surtout son taux de matière organique tel que ce dernier empêche les processus d'échange cationique, anionique ainsi toute modification du kaolin, pour cette raison l'élimination des matières organiques est nécessaire pour assurer les processus d'intercalation du polymère (PEG1500 et PEG6000) dans l'argile (kaolin) ainsi que la transformation organophile de la kaolinite, par ajout du DMSO[92].

#### III.3.1. Destruction de la matière organique

Dans un bécher d'un litre, on introduit environ 200g de KT3B (de granulométrie 0,040mm tel que ce choix étant fixé d'avance vu que c'est la granulométrie la plus demandée dans l'industrie des matériaux céramiques) [93], auxquels on ajoute 400 ml de peroxyde d'hydrogène à 20 V préalablement préparé à partir de la dilution de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentré à 30V. Puis, on procède à une attaque acide à froid, jusqu'à disparition de la mousse. Si celle-ci persiste, on doit chauffer le mélange dans un bain de sable, pour terminer la réaction. Dans le cas contraire, on renouvelle plusieurs fois l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, avec un volume plus réduit, de sorte à faire disparaître totalement la mousse. Le pH de la suspension finale est acide, par conséquent il doit être ramené à une valeur de pH neutre ou légèrement basique (pH = 8), avec une solution de NH<sub>4</sub>OH à 10% ajoutée goutte à goutte. Par la suite, on filtre la suspension au dessus d'un erlen, on lave plusieurs fois avec l'eau distillée au dessus du papier filtre. Le résidu de kaolin récupéré, purifié des matières organiques est séché à 105°C pendant 24h [15].

Après séchage, les résidus de kaolins doivent être broyés et tamisés (<40µm) [94], puis conservés dans des sachets en plastiques. On notera qu'après le précédent traitement, le kaolin est désigné par : KT3B<sub>T</sub>.

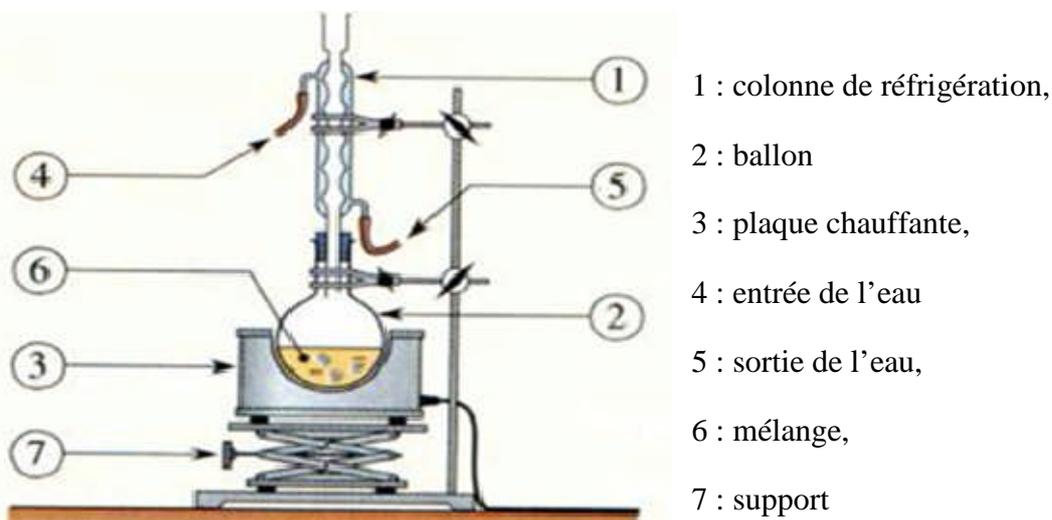
#### III.3.2. Protocole expérimental de la synthèse

Pour la synthèse des kaolins hybrides (kaolin/polymère), nous avons essayé d'intercaler le PEG 1500 et le PEG 6000, entre les feuillets de la kaolinite (KT3B<sub>T</sub>) par la voie sol-gel, les solvants organiques utilisés sont l'acétone et l'éthanol, le DMSO est ajouté en faible quantité, comme catalyseur [92].

Pour réaliser et détaillée nos expériences, on a suivi ces étapes:

- Dans un réacteur, on a introduit une quantité de 60g de kaolin (KT3B<sub>T</sub>) de granulométrie 0,040mm et 100 ml d'un mélange éthanol-acétone (50/50) ml, avec une faible quantité de DMSO (5ml) qui joue un rôle de catalyseur. La suspension est d'abord dispersée par agitation magnétique continue et modérée, pendant une durée de 4 heures sous une température de 50°C. On notera qu'on effectue un prélèvement de 2ml de la suspension après 4 heures d'agitation (juste avant l'ajout du polymère) dont ce prélèvement est filtré, étuvé à 50°C pendant 24 heures puis broyé (0,040mm), ensuite la poudre obtenue été analysée par DRX.
- Dans un bécher de 50ml, on a fait dissoudre au préalable le polymère (PEG1500 ou PEG 6000 à différents taux de 0% à 20% par rapport à la masse du kaolin) dans 20ml d'éthanol, avant de l'introduire dans le réacteur après l'écoulement des quatre heures d'agitation. La réaction est maintenu pendant 12 heures au maximum.
- Après 12 heures d'agitation (à la fin de la réaction), le mélange est filtré puis séché dans une étuve pendant 48h à une température de 50°C environ, cette température a été choisit de tel manière d'éviter la décomposition et les changements de transitions de phases du polymère
- Enfin, après séchage, le mélange (le matériau hybride) est broyé et tamisé avec un tamis de 40 µm d'ouverture de maille [94].

Le schéma de notre montage est donné par la figure III.1.



**Figure III.1:** Schéma de montage utilisé pour la synthèse de kaolin hybride.

On notera qu'a partir de 60g de kaolin, KT3B<sub>T</sub> (traités avec le peroxyde d'hydrogène), on a ajouté les taux de polymère par rapport à la masse fixe du kaolin : 4 ; 6 ; 8 ; 10 ; 12 ;14 ;16 ;18 et 20% de PEG1500 ou PEG6000.

Dans le tableau III.3 qui suit, on a donné les estimations théoriques en teneurs des hybrides de 4% à 20% en polymère, une fois les calculs des taux en matières inorganique/organique ont été refaits par rapport à 60g de kaolin.

**Tableau III.3 :** Les pourcentages en masses en kaolin (KT3B) et en polymère (PEG 1500, PEG6000) dans les mélanges hybrides.

Echantillon Hybride	Masse de kaolin (g)	Masse de Polymère (g)	Masse totale Du mélange (g)	Pourcentage En masse Du kaolin (%)	Pourcentage En masse Du polymère (%)
KT3B <sub>T</sub>	60	0	60	100	0
KH1 (4%)	//	2.4	62.4	96.15	3.85
KH2 (6%)	//	3.6	63.6	94.34	5.66
KH3 (8%)	//	4.8	64.8	92.59	7.41
KH4 (10%)	//	6	66	90.91	9.09
KH5 (12%)	//	7.2	67.2	89.29	10.71
KH6 (14%)	//	8.4	68.4	87.72	12.28
KH7 (16%)	//	9.6	69.6	86.21	13.79
KH8 (18%)	//	10.8	70.8	84.75	15.25
KH9 (20%)	//	12	72	83.33	16.67

On notera que :

**KT3B** : kaolin produit fini.

**KT3B<sub>T</sub>** : kaolin traité par le peroxyde d'oxygène.

**KHi** : kaolin hybride i avec un taux de PEG 1500, i = 1 à 9

**KHi\*** : kaolin hybride i avec un taux de PEG 6000.

#### III.4. Elaboration d'un modèle mathématique et un programme de calcul de mélanges crus des matières premières ( KHi ou KHi\*, GW1, GW2)

Les difficultés expérimentales lors de la préparation des mélanges crus, montrent clairement la nécessité d'introduire une méthode de calcul de mélanges, d'une part dans le but d'améliorer l'homogénéisation de ce dernier, et d'autre part afin d'assurer la constitution d'un cru qui répond le plus aux normes américaines pour la fabrication de la céramique réfractaire [93]. Dans notre étude, le mélange de crus est : (kaolin hybride KHi (KHi\*)), sous produits GW1 et GW2). La question qui reste posée est alors : « quelles sont les compositions en kaolin, ou bien en hybride, en sous-produits GW1 et GW2, qu'il faudra mélanger à l'état de crus, pour aboutir à un nouveau matériau céramique hybride, qui répond aux normes américaines ».

Le modèle proposé dans notre étude a été inspiré de la recherche bibliographique, mais il a été largement amélioré par Mr MOUSSACEB[95] (modèle mathématique appliquée aux mélanges de crus de ciments). Par conséquent, le programme utilisé est adapté au cas des mélanges des kaolins hybrides et sous-produits, en introduisant cependant quelques nouvelles propriétés et paramètres, ainsi que des modifications afin d'assurer sont déroulement selon les données du problème.

$$Y_{ik} = \sum_{j=1}^{J=m} C_{ij} f_j (X) \quad (\text{III.4})$$

**Y<sub>i</sub>** : représente la composition chimique analysée d'une poudre minérale (mélange cru).

**X = X (i, j)** : proportions théoriques des oxydes qui forment les phases minéralogiques.

**C<sub>j</sub>** : les quantités réelles des matières qui constituent la poudre minérale analysée, pour notre étude ce sont : kaolin brute, kaolin hybride KHi, sous produits GW1 et GW2.

k= 0 à 9, est l'itération correspondante à l'hybride telle que k=0 est relative au produit fini de référence KT3B, et k = 1 à 9, pour les hybrides relatifs à des taux en polymère variant de 4% à 20% avec un pas de 2%.

### **III.5. Elaboration des céramiques hybrides réfractaires, à partir des mélanges crus ( KHi ou KHi \*, GW1, GW2)**

#### **III.5.1. Compositions des mélanges de crus**

Après avoir optimisé et modélisé les compositions des mélanges de crus (kaolins, hybrides, GW1, GW2) et en se basant sur les résultats du modèle précédent, nous avons préparé un nombre important de mélanges crus, de masses équivalentes à environ 60g, tels que leurs compositions chimiques en oxydes (%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %SiO<sub>2</sub>) répondent à la norme américaine pour la céramique réfractaire (%SiO<sub>2</sub>: 65-50 ; %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 35-25%) [93,96].

Une série de mélanges de crus a été préparée ainsi à partir de 80 % de kaolin hybride (à différents taux de PEG) et de 20% de sous produits GW1 (10%) et GW2 (10%) en pourcentage équivalents.

#### **III.5.2. Calcul des compositions chimiques théoriques des mélanges crus (kaolin, hybride , GW1 , GW2)**

Après la détermination des compositions chimiques expérimentales des kaolins hybrides, on peut déterminer les compositions chimiques théoriques des mélanges de crus.

- **Modèle de calcul:**

Pour calculer les teneurs en oxydes des compositions des mélanges de matières premières et des hybrides, pour les différents réfractaires à élaborer, on utilise la formule générale suivante :

$$X_1(\text{GW1}) + X_2(\text{GW2}) + X_3 (\text{KH}_k) = 100\% = \sum X_j. \quad (\text{III.5})$$

Où,  $X_j$ ; tel que  $j=1$  à  $3$ , est la fraction ou le pourcentage pondéral de la matière première de kaolin de KT3B ou des  $\text{KH}_i$ , et des sous produits GW1 et GW2.

On utilise les formules suivantes pour trouver la teneur globale en oxydes dans les mélanges crus:

$$Y_1 = (X_1 \cdot (\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ de GW1})) + (X_2 \cdot (\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ de GW2})) + (X_3 \cdot (\% \text{Al}_2\text{O}_3 \text{ de KH}_k))$$

$$Y_2 = (X_1 \cdot (\% \text{SiO}_2 \text{ de GW1})) + (X_2 \cdot (\% \text{SiO}_2 \text{ de GW2})) + (X_3 \cdot (\% \text{SiO}_2 \text{ de KH}_k))$$

$$Y_3 = (X_1 \cdot (\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ de GW1})) + (X_2 \cdot (\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ de GW2})) + (X_3 \cdot (\% \text{Fe}_2\text{O}_3 \text{ de KH}_k))$$

$$Y_4 = (X_1 \cdot (\% \text{TiO}_2 \text{ de GW1})) + (X_2 \cdot (\% \text{TiO}_2 \text{ de GW}_2)) + (X_3 \cdot (\% \text{TiO}_2 \text{ de KH}_k))$$

$$Y_5 = (X_1 \cdot (\% \text{CaO de GW1})) + (X_2 \cdot (\% \text{CaO de GW2})) + (X_3 \cdot (\% \text{CaO de KH}_k))$$

$$Y_6 = (X_1 \cdot (\% \text{MgO de GW1})) + (X_2 \cdot (\% \text{MgO de GW2})) + (X_3 \cdot (\% \text{MgO de KH}_k))$$

$$Y_7 = (X_1 \cdot (\% \text{K}_2\text{O de GW1})) + (X_2 \cdot (\% \text{K}_2\text{O de GW2})) + (X_3 \cdot (\% \text{K}_2\text{O de KH}_k))$$

$$Y_8 = (X_1 \cdot (\% \text{Na}_2\text{O de GW1})) + (X_2 \cdot (\% \text{Na}_2\text{O de GW2})) + (X_3 \cdot (\% \text{Na}_2\text{O de KH}_k))$$

$$Y_9 = (X_1 \cdot (\% \text{PF de GW1})) + (X_2 \cdot (\% \text{PF de GW2})) + (X_3 \cdot (\% \text{PF de KH}_k))$$

$Y_i$ , tel que  $i=1$  à  $9$ , sont les teneurs globales des oxydes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  et  $\text{PF}$  dans les mélanges.

$X_j$  sont les proportions en matières premières, tels que  $j= 1$  à  $3$

### III.5.3. Protocole expérimental de l'élaboration des céramiques hybrides réfractaires et mode de cuisson

L'élaboration des différentes céramiques consiste à réaliser des échantillons de taille et de forme plus ou moins variables, tels que des pastilles ( $\varnothing=13\text{mm}$  ;  $e= 5\text{mm}$ ), des éprouvettes rectangulaires ( $8\text{cm} \times 2\text{cm} \times 2\text{mm}$ ) et des carreaux ( $8\text{cm} \times 8\text{cm} \times 2\text{mm}$ ) à partir des mélanges de crus. L'organigramme (figure III.2) nous montre toutes les étapes à suivre pour réaliser ces réfractaires [47].

#### III.5.3.1. Réalisation des pastilles, des carreaux et des éprouvettes

##### a) Réalisation des pastilles

Après avoir bien mélangé dans un mortier par malaxage et broyage de chacune des compositions de crus, on presse une quantité d'environ  $1\text{g}$  de chacun des mélanges dans un moule pour infrarouge en acier inoxydable, sous une pression comprise entre  $4$  et  $5$  tonnes, à l'aide d'une presse hydraulique de puissance maximale de  $12$  tonnes. Les pastilles obtenues

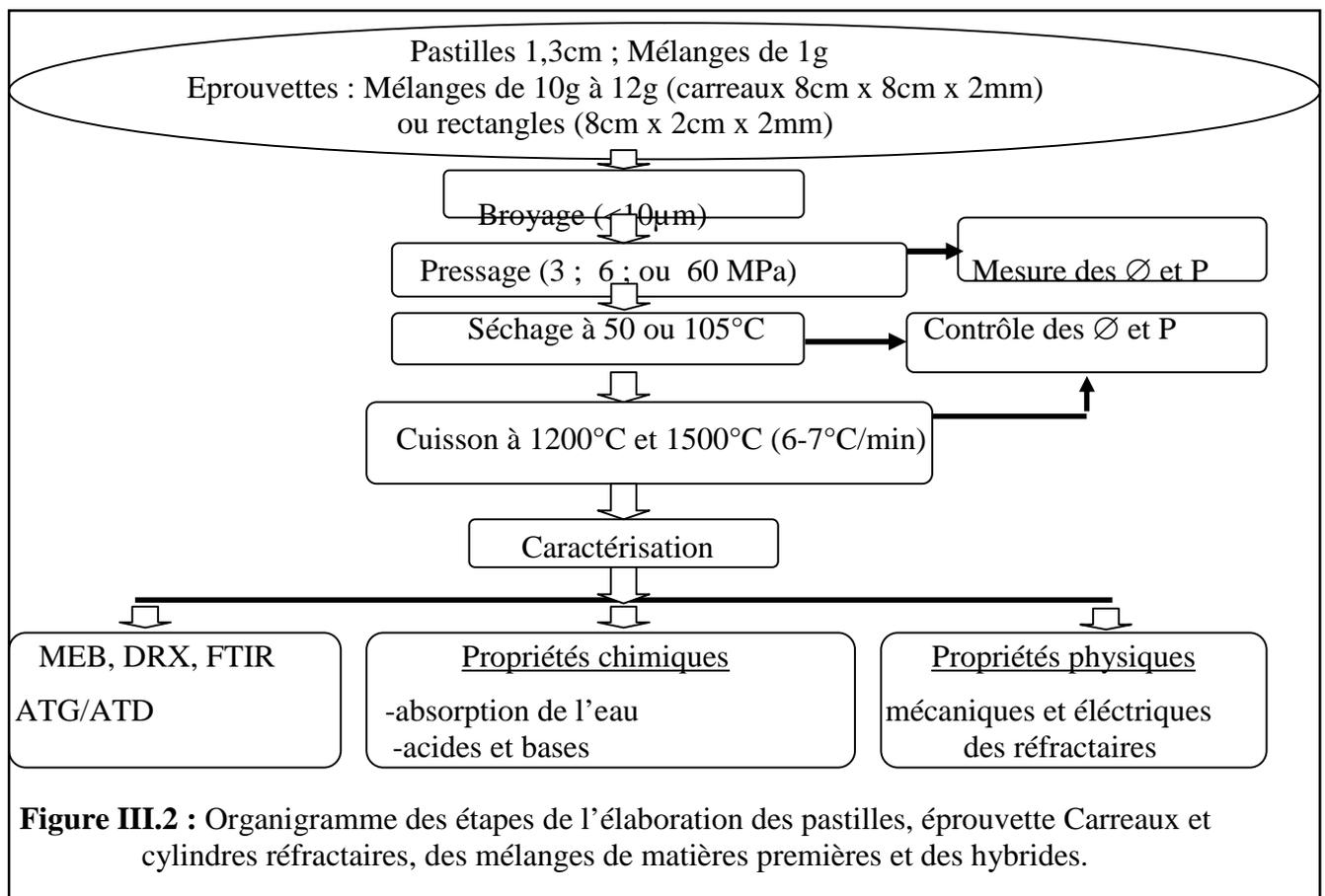
auront un diamètre de 1,31cm et une épaisseur d'environ 0,5 cm. Les pastilles sont destinées aux essais de traitement thermique et aux tests de résistance chimique [47].

### b) Réalisation des carreaux et des éprouvettes rectangulaires

Les carreaux et les éprouvettes sont réalisés avec les mêmes compositions que celles des pastilles, en utilisant des masses de 30 g en mélanges de crus et des moules en acier de dimensions respectivement (8cm x 8cm x 2mm) et ( 8cm x 2cm x 0,2 cm). Ces éprouvettes de céramiques seront destinées aux tests électriques et mécaniques (résistances à la flexion, à la compression et micro-dureté Vickers).

#### III.5.3.2. Mode de cuisson des pastilles, des carreaux et des éprouvettes

Après la pesée et la mesure des dimensions (diamètres, épaisseurs, longueurs) des échantillons crus, avant et après leurs séchages pendant 24h dans une étuve à une température de 105°C, les différents échantillons seront cuites à deux températures (1200°C et 1500°C) dans un four à moufle programmé en température. Les étapes de réalisation et de la cuisson sont présentées dans l'organigramme qui suit ( figure III.2) :



### III.6. Caractérisation des matières premières, les hybrides, les mélanges crus et les Céramiques hybrides

#### III.6.1 Taux d'humidité

##### a. Principe et mode opératoire

L'humidité est la quantité d'eau (eau libre) contenue dans un échantillon en poudre, dont l'évaporation est obtenue par séchage à 105°C pendant 24 heures.

Une prise d'essai de 1g de chaque matière première (KT3B, KT3BT, KHi, KHi\*) a été séchée dans une étuve de type Mamert à 105°C pendant 24 heures.

##### b. Expression des résultats

Le taux d'humidité est exprimé par la relation :

$$\% H_2O = \frac{P_1 - P_2}{P_1} \times 100 \quad (\text{III.6})$$

$P_1$  : poids de l'échantillon initial qui est égale à 1g.

$P_2$  : Poids de l'échantillon après séchage à 105°C après 24 heures.

#### III.6.2. La perte au feu

##### a. Principe et mode opératoire

La perte au feu est la quantité de matière qui est volatilisée lors de sa mise au four à une température de 1050°C pendant 1heure, ces matières volatilisées sont principalement l'eau de constitution, les carbonates, les sulfures, les matières organiques... etc [15].

La perte au feu (PF) est réalisée sur une prise d'essai de 1g dans un creuset en porcelaine séchée préalablement à 105°C pendant 24h, puis pesé ( $P_2$ ). En suite, on introduit l'échantillon séché dans un four programmé comme suit :

- Montée de la température ambiante jusqu'à 1050°C pendant 2h (pas de 9°C/min).
- Palier maintenu à 1050°C durant 1h.

On pèse le poids final  $P_3$  après refroidissement dans un dessiccateur.

##### b.Expression des résultats

Les pertes au feu sont calculées par la relation suivante:

$$S = \frac{P_2 - P_3}{P_2} \times 100 \quad (\text{III.7})$$

$$\%PF = S \times \frac{100 - \%H_2O}{100} \quad (\text{III.8})$$

**P<sub>2</sub>**: C'est le poids de l'échantillon après séchage à 105°C.

**P<sub>3</sub>**: C'est le poids de l'échantillon après calcination à 1050°C.

Les taux d'humidités et les pertes au feu sont calculés en utilisant les formules précédentes pour les kaolins bruts et traité, les sous produits (GW1 et GW2), le kaolin hybride et les mélanges crus des différentes matières premières.

### III.6.3. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse non destructive utilisée pour l'identification et la détermination qualitatives des différentes formes cristallines présentes dans un échantillon solide

Le principe général de la méthode consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à suivre l'intensité de ces rayons qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maximums dans certaines directions ; on parle alors du phénomène de diffraction. On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation  $2\theta$  du faisceau ; les résultats sont représentés sur des diffractogrammes [97,98].

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique, structure, des cristaux. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondantes aux distances entre les plans d'empilements. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire ou  $d_{hkl}$ , ou les indices  $hkl$  désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg [97]:

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (\text{III.9})$$

Avec :

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de RX incident ( $\lambda_{Cu_{k\alpha 1}} = 1,54 \text{ \AA}$  (raie  $k_{\alpha 1}$  du cuivre)).

$\theta$  : l'angle de diffraction d'un plan inter-réticulaire (en rd).

$d_{hkl}$  : distance interarticulaire (en  $\text{Å}$ ).

$n$  : ordre de réflexion.

Les analyses de diffraction des rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre de poudre de type PANALYTICAL, sur des échantillons poudres (séchés et broyés (40 $\mu$ m)) pour les kaolins hybrides, kaolin brut, kaolin traité et les mélanges crus. Pour les échantillons céramiques, l'analyse a été effectuée sur les pastilles cuites à différentes températures et à l'état solide.

Les diffractogrammes X ont été enregistrés avec un balayage du Gonio de 0° à 80° (2 $\theta$ ).

#### **III.6.4. Spectrophotométrie infrarouge par transformée de Fourier (FTIR)**

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est une technique d'analyse qualitative et quantitative, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet, grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, de caractériser et d'identifier en même temps des fonctions chimiques présentes dans le matériau [97]. Les spectres IR constituent de véritables « empreintes digitales de la matière ».

Les analyses ont été faites sur des échantillons pastillés, préparés après broyage-mélange intime avec une poudre de KBr dont l'échantillon ne représente que 2% .

Les spectres IRTF des échantillons ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier de marque SHIMADZU FTIR 8400, sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 4  $\text{cm}^{-1}$  [98].

#### **III.6.5. Microscopie Electronique à Balayage MEB couplé à l'EDX**

Le principe de cette méthode consiste à utiliser des électrons émis par la surface d'un solide, lorsqu'elle est bombardée par un faisceau d'électrons dont l'énergie est de l'ordre de quelques keV. Le faisceau d'électrons émis par un filament de tungstène est d'abord accéléré puis concentré sur une partie de la surface d'un matériau. Un dispositif intermédiaire permet au faisceau de balayer la surface à examiner. Au point d'impact, plusieurs rayonnements sont émis, mais seuls les électrons secondaires et rétro diffusés contribuent à la formation de l'image et de la topographie de l'échantillon. Cette technique apporte des informations sur la morphologie des minéraux et des matériaux, des produits de calcination et des hydrates formés au cours du durcissement par chauffage [98-99]. Le couplage de cette technique avec l'EDX, nous a permis de déterminer la composition chimique de nos échantillons (hybrides, crus et céramiques)

Les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées avec un microscope de type FEI Quanta 200, les échantillons hybrides sont analysés à l'état

poudre(40 $\mu$ m) mais celles de céramiques sont analysés en état solide (pastille) après le polissage de la surface des pastilles correspondantes afin d'exposer le maximum de la couche superficielle de la céramique aux électrons incidents.

### III.6.6. Analyse thermique (thermogravimétrie : ATG, DTG)

La thermogravimétrie est une étude quantitative qui consiste à suivre la variation de la masse d'un matériau en fonction de la température, sous atmosphère contrôlée. Cette variation de masse nous renseigne sur les transformations éventuelles subies par le matériau; par exemple une perte de masse (décomposition, transformation de phase) ou un gain de masse (fixation de gaz ou oxydation), La dérivée de la thermogravimétrie (DTG) consiste à suivre la vitesse de dégradation des échantillons en fonction de la température [100].

Les mesures ont été réalisées sur les échantillons broyées (40 $\mu$ m) d'environ 20 mg de KT3B prélevé, KH(14%) et KH\*(14%), sous atmosphère d'azote, dans un domaine de température allant de la température ambiante jusqu'à 800°C avec une montée de 20 °C.mn<sup>-1</sup>, à l'aide d'un appareil de marque SETARAM TG-DTA92 qui est piloté par un micro ordinateur permettant de contrôler les paramètres de chauffage et d'enregistrer puis de sauvegarder les résultats obtenus.

### III.6.7. Caractérisation texturale : Détermination de la surface spécifique

La texture d'un solide précise la morphologie interne des particules qui le composent, elle est définie par sa surface spécifique, son volume poreux total, la forme et la taille de ses pores et la distribution poreuse [102]. La connaissance de ces caractéristiques est particulièrement importante pour expliquer le phénomène d'intercalation des polymères ainsi la résistance d'un matériau.

Toutes les mesures des surfaces spécifiques reposent sur un même principe : on se place expérimentalement dans les conditions où la substance adsorbée forme une couche mono- moléculaire, la surface spécifique est déterminée généralement par deux méthodes physico-chimiques, qui sont la mesure des surfaces par l'isotherme d'adsorption (BET) et par la méthode du bleu de méthylène [9].

#### A. Méthode du bleu de méthylène

- Principe et mode opératoire

Le principe de cette méthode consiste à déterminer la quantité nécessaire du bleu de méthylène, pour recouvrir une couche mono moléculaire, des surfaces externe et internes des particules fines d'argile en suspension dans l'eau.

Elle permet d'apprécier la surface spécifique totale des microparticules [103].

Une masse d'environ 1g d'échantillon (KHi, KHi\* et KT3B<sub>T</sub>) finement broyé et tamisé (40µm) à été versé dans un bécher de 100 ml. On a lui ajouté 20 ml d'eau distillée, pour réaliser d'abord une suspension par agitation continue pendant quelques minutes. Ensuite, cette dernière été dosée par une solution de bleu de méthylène à 10g/l, le dosage été poursuivi jusqu'à la persistance de l'aurole bleue claire, qui entoure le dépôt central de la tache formée sur le papier Wattman.

#### • Expression des résultats

La surface globale est en relation directe avec le volume du bleu de méthylène ajouté.

Sachant que par définition, la surface globale est proportionnelle à la masse du bleu de méthylène adsorbé par une surface S d'un matériau donnée :

D'après la théorie : 1g de bleu de méthylène est adsorbé par 2093m<sup>2</sup> du matériau. Une masse M de bleu de méthylène sera par conséquent adsorbée par une surface S, qui représentera la surface globale de recouvrement des minéraux. Il reste à déterminer la masse M de bleu de méthylène dans le volume du titrant V, dans notre expérience on a utilisé du bleu de méthylène de concentration de 10g/l. Or dans un volume de bleu de méthylène utilisé on obtiendra une masse M en (g) calculée comme suit :

$$M = \frac{10 \times V}{1000} \quad \text{(III.10)}$$

Donc la formule de la surface spécifique globale est :

$$SS = 2093 \times M \quad \text{(III.11)}$$

On a utilisé cette méthode pour déterminer les surfaces spécifiques des kaolin de références (KT3B), les kaolins traités (KT3B<sub>T</sub>) et les kaolins hybrides (KHi, KHi\* ).

#### B. Méthode BET

La surface spécifique d'une poudre représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Elle peut être déterminée expérimentalement par application de la théorie BET, aux résultats de l'isotherme d'adsorption. C'est-à-dire, à

partir de la capacité de recouvrement  $V_m$  moléculaire, par un gaz inerte pour recouvrir la surface avec une couche mono moléculaire. Dans le cas où le gaz adsorbé est l'azote, l'équation BET est utilisée sous la forme suivante [104-105].

$$\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)} = \frac{1}{C.V_m} + \frac{C-1}{C.V_m} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{III.12})$$

Avec,

$V_{ads}$  : Volume de vapeur adsorbé par 1g de solide sous une pression  $P$ ;

$P$  : Pression d'équilibre du gaz adsorbé

$P_0$  : Pression de vapeur à saturation à la température de l'essai en mm de Hg;

$V_m$  : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono-moléculaire d'adsorbat. Il est exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$  d'adsorbant;

$C$  : Constante caractéristique du système gaz – solide étudié. Elle est liée à la chaleur différentielle d'adsorption ( $E_1$ ) et à la chaleur latente de liquéfaction de l'adsorbat ( $E_L$ ) par la relation suivante :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R.T}\right)$$

$R$ , étant la constante des gaz parfait et  $T$  la température absolue.

L'équation de BET n'est applicable que sur certain domaine de pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 où les courbes théoriques et pratiques concordent.

D'après la relation (III.12), on reporte graphiquement les valeurs de  $\frac{P}{V_{ads}(P_0 - P)}$  en fonction

de  $P/P_0$ , on obtient une droite de type  $Y = \alpha x + \beta$  dont la pente est  $\alpha$  et l'ordonnée à l'origine c'est  $\beta$ , ces deux paramètres permettent de déterminer les valeurs de  $V_m$  et la constante  $C$  tel

que  $(V_m = \frac{1}{\alpha + \beta} \text{ et } C = \frac{\alpha}{\beta} + 1)$ . Connaissant  $V_m$ , on peut déterminer la surface spécifique BET

( $S_{BET}$ ) du matériau en utilisant la relation suivante [104-105]:

$$S_{BET} = \sigma \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (\text{III.13})$$

Avec,

$N$  : Nombre d'Avogadro ( $6,025 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$V_M$  : Volume molaire de l'azote (22,4 l/mol)

Pour l'azote à 77°K, la valeur admise de  $\sigma$  est de  $16,2 \text{ \AA}^2$  et par conséquent :

$$S_{BET} = 4,356 \cdot V_m \quad (\text{III.14})$$

Les mesures des surfaces spécifiques par cette méthode ont été réalisées sur des échantillons céramiques hybrides finement broyés (jusqu'à 0,040mm) à l'aide d'un appareil de modèle Quantachrome NovaWin2, il nous donne les valeurs des volumes  $V(\text{cc/g})$  de gaz adsorbé correspondant à chaque valeur  $P/P_0$  imposé, par balayage entre 0,05 et 0,985.

### III.7. Propriétés des céramiques hybrides

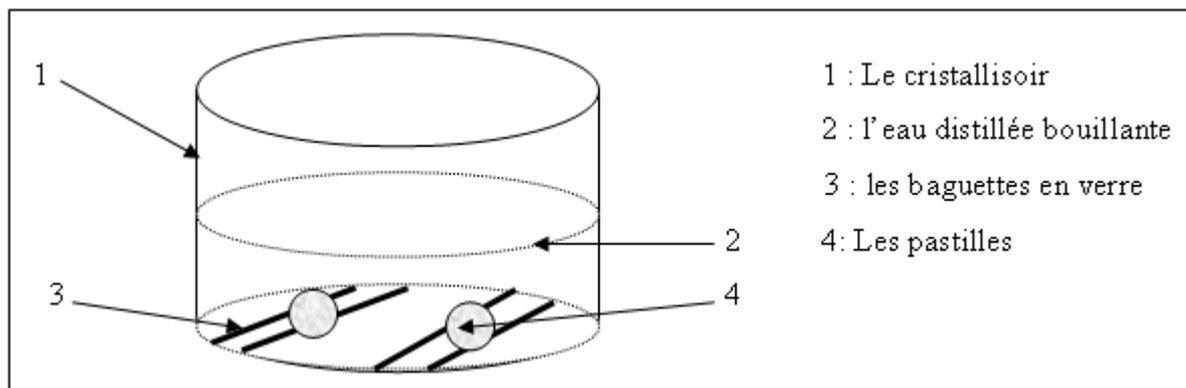
#### III.7.1. Propriétés chimiques

##### III.7.1.1. Taux d'absorption d'humidité

- **Principe et mode opératoire**

Cet essai permet de déterminer le taux d'humidité absorbée après immersion des pastilles cuites à 1500°C, dans l'eau distillée portée à ébullition, pendant des durées déterminées (30mn, 60mn, 180mn, 480mn) selon la norme NF B 10-613.(1925) [106].

Dans un cristallisateur en verre (figure III.3) à moitié remplie avec de l'eau distillée et portée au préalable à ébullition, on à immerger les pastilles réfractaires, après les avoir pesées et déterminé leurs dimensions en utilisant un pied à coulisse. Après l'écoulement de 30mn, les pastilles sont séchées avec du papier absorbant, pesées et mesurées puis remises à nouveau dans le cristallisateur pour un second temps d'immersion. Cette opération doit se répéter pour chacun des temps écoulés qui suivent le premier (60mn, 180mn, 480mn).



**Figure III.3:**Schéma du montage de test de l'absorption d'eau par les pastilles réfractaires

- **Méthode de calcul**

A fin de calculer la masse d'eau absorbée par les pastilles, on doit utiliser la formule suivante:

$$P = P_i - P_f \quad (\text{III .15})$$

Où, **P** : représente la masse d'eau absorbées.

**P<sub>i</sub>** : représente la masse initiale des carreaux.

**P<sub>f</sub>** : représente la masse des carreaux après chaque temps d'immersion, après essuyage.

### III.7.1.2. Résistance chimique aux acides et aux bases fortes

Le test effectué répond à la norme française AFNOR NF EN 106 [106], exigée pour la céramique et dalles de sol, qui consiste en une immersion des pastilles réfractaires pesées et mesurées, dans un bécher qui contient une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 70% en volume d'acide concentré de densité 1,84. On laisse le bécher couvert pendant huit jours, après cela, on retire les pastilles, on les pèse puis on mesure leurs dimensions.

### III.7.2. Propriétés mécaniques

#### III.7.2.1. La micro dureté par micro-indentation Vickers

La technique de la micro-indentation est largement répandue, elle est utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau, telles que sa dureté, son module d'élasticité ou encore sa résistance à la fissuration [5].

L'instrumentation qui a été utilisée pour réaliser les essais d'indentation est un appareil de marque ZWICK équipé d'un indenteur munit d'une pointe de diamant en forme pyramidale (ou indenteur Vickers) à base carrée, l'angle entre les deux faces triangulaires opposées est de 136° et entre les deux arêtes opposées de 148°[48]. Il est doté d'une gamme de charge de 0,3 à 30Kg. Après pénétration de la pointe de diamant à la surface de la céramique, l'empreinte laissée par l'indenteur à la surface est de forme hexagonale de diagonale d. L'observation de l'empreinte est faite grâce à un microscope optique avec un grossissement 20 x 10 (100 fois). La micro-dureté Vickers HV de la céramique hybride est calculée avec la formule d'ANSTIS :

$$HV = 0,189 \frac{F}{d^2} \quad \text{(III.16)}$$

F : force ou charge appliquée en kgf

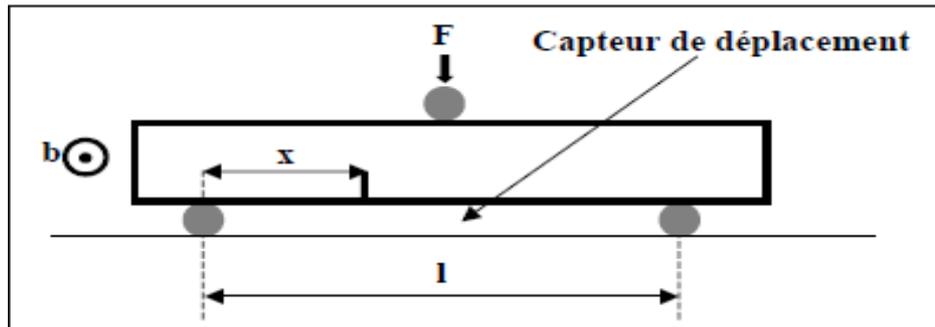
d: diagonale de l'indentation ou de l'empreinte hexagonale en mm.

Les échantillons, après avoir été bien polis à la surface avec un papier verre de 1200 à 4000, le polissage doit être affiné avec une pâte diamantée jusqu'à 1 µm, à l'aide d'une polisseuse, pour obtenir des micro indentations. Ce test à été réalisé sur des éprouvettes céramiques (hybrides) cuites à 1200°C et à 1500°C, pour préciser l'effet de la température de cuisson et du taux de polymère dans les hybrides, sur la micro- dureté. Aussi, on doit examiner l'influence du polissage et de l'état de surfaces (non polies ou polies) sur ce paramètre [107].

#### III.7.2.2. Résistance à la rupture en flexion

Les essais de flexion ont été réalisés avec un appareil de flexion à trois points de type ZPM 256 soft, dont la vitesse de balayage est de 100 mm/mn et d'une force maximale de

1800 N. Ce test à été réalisé sur des éprouvettes de céramiques hybrides et celles de référence le test repose sur deux appuis simples distants de L, et la charge F est appliquée au milieu de la travée [44,74] (figure III.4).



**Figure III.4 :** Schéma d'un montage de l'essai de flexion à trois points [36].

Rappelons que pour un essai de flexion à trois points, en mode tension compression, la contrainte à la rupture  $\sigma$  d'une éprouvette de section rectangulaire ( $b \times h$ ), peut s'écrire (modèle élastique) par la loi de HOOK:

-la contrainte de rupture est donnée par :

$$\sigma_R = \frac{3.F.X}{b.h^2} \quad (\text{III.17})$$

-la déformation est donnée par :

$$\varepsilon = \frac{12h^2}{L^3} \quad (\text{III.18})$$

-Le module d'Young E est calculé suivant la formule:

$$E = \frac{FL^3}{4Xbh^3} \quad (\text{III.19})$$

Avec,

F : La charge appliquée (N) , b : la largeur de l'éprouvette en mm, h: la hauteur en mm,

X : La distance séparant la section de rupture de l'appui le plus proche ( $x < l/2$ ) en mm,

$\varepsilon$  : La déformation,  $\sigma$ : la contrainte à la rupture, L : la longueur de l'éprouvette en mm

E : le module d'Young en  $\text{N/mm}^2$  (GPa)

### III.7.3. Propriétés électriques

#### III.7.3.1. La Capacité et permittivité électrique

Ce test à été réalisée au laboratoire de haute tension (université de Béjaia) avec un appareil de mesure électrique, doté d'un montage de pont de type Schering, dans lequel deux bras sont capacitifs (l'un d'eux étant constitué de l'éprouvette), les deux autres étant résistants, par comparaison avec une capacité d'étalonnage  $C_e$  qui est égale à 999,99 pf [34 ,37]. Les échantillons qui ont été soumis aux test électrique sont les céramiques hybrides sous formes des éprouvettes de dimation (4cm x 4cm x 0,2 cm).

Dans le cas (purement théorique) d'un diélectrique parfait, la permittivité relative  $\epsilon_r$  se définit par la relation suivante :

$$\epsilon_r = \frac{C_x}{C_e} \quad (\text{III.20})$$

$\epsilon_r$  : La permittivité relative,

$C_x$  : Capacité de l'échantillon (pF), elle est donnée directement par l'appareil.

$C_e$  : Capacité d'étalonnage du pont (pF)

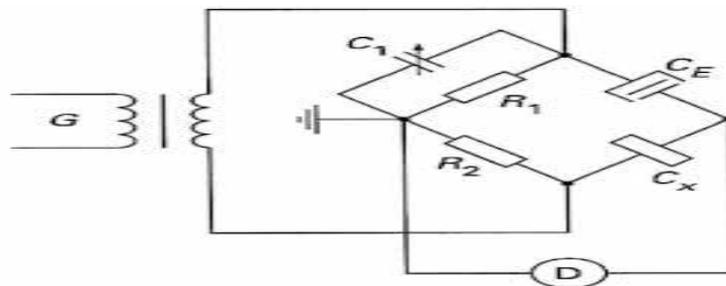


Figure III.5 : montage de pont du type Schering [34].

### III.8. Détermination des compositions chimiques des hybrides, des mélanges crus et des céramiques hybrides

Afin de déterminer les compositions chimiques de nos échantillons, et de faire une comparaison par rapport aux résultats théoriques, on a utilisé la méthode de la mise en solution par attaque triacide (HCl-HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) [108]. Parmi les éléments analysés, nous avons ciblé en majeure partie les oxydes : SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, et TiO<sub>2</sub>. Les constituants volatils autres les carbonates et l'eau de constitution ainsi que les matières organiques, ont été évalués par la mesure de la perte au feu ( PF).

Pour réaliser l'analyse chimique de nos échantillons, nous devons procéder à la mise en solution de chaque échantillon de kaolin hybride, céramique et cru pour avoir une dissolution complète de ces dernières, d'ailleurs Nous appliquons une méthode [108] très efficace de mise en solution des silicates d'aluminium, qui est l'attaque triacide (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), permettant de solubiliser pratiquement tous les minéraux tels que les argiles, les feldspaths, les carbonates, etc .. Sauf SiO<sub>2</sub> du quartz, celui la peut se déterminé par.

- Les compositions en SiO<sub>2</sub> sont déterminées par la méthode gravimétrie.
- Les compositions en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO, CaO, MgO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, sont déterminées par la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).
- Les compositions en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sont déterminées par la spectrophotométrie UV-visible.

### III.8.1. Dosage par gravimétrie

Cette méthode est utilisée pour la quantification des éléments insolubles (SiO<sub>2</sub> du quartz) grâce à la pesée avec une précision de  $\pm 0,1$ mg, de la masse des échantillons de poudre avant mise en solution, et après séchage des résidus après l'attaque triacide. La différence des masses par rapport à la masse de la prise d'essai, aboutit à la détermination du taux de SiO<sub>2</sub> insoluble (quartz) et en l'occurrence à la composition en silice. De plus, lorsque cette teneur est additionnée de celle de SiO<sub>2</sub> solubilisée (quartz soluble, argiles et feldspaths), qui sera déterminée ultérieurement par spectrophotométrie, on obtient la teneur globale en SiO<sub>2</sub> de chacun des échantillons mis en solution [108].

### III.8.2. Dosage par spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les cations présents en solution, lorsque ces derniers sont capables d'absorber des photons, dans la gamme de longueurs d'onde balayée de 400nm à 800nm située dans le domaine du visible [97]. Cette technique sera appliquée pour déterminer les compositions chimiques, en aluminium, en silice (solubilisé), et en chrome total sous forme de chrome hexavalent des échantillons de kaolin de référence, de kaolin hybride, des mélanges de crus et des céramiques hybrides.

Le spectrophotomètre utilisé au cours de cette étude est un appareil à mono faisceau de marque UVSCAN 50, piloté par un ordinateur à lecture directe des densités optiques: une source de lumière de radiations du visible est émise en direction de la chambre d'analyse, dans laquelle est disposée une cuve contenant la solution de l'échantillon à doser. Un monochromateur placé dans le trajet optique, permet de sélectionner une longueur d'onde

spécifique du rayonnement absorbé par l'élément à doser, grâce à un réseau de diffraction. Une subdivision du faisceau incident par réflexion sur deux miroirs distincts, aboutit à la séparation en deux faisceaux. L'un est dirigé vers la cuve de référence contenant seulement le solvant (ou le blanc), l'autre traverse l'échantillon à analyser [97,100].

Deux photorécepteurs permettent de mesurer l'intensité lumineuse de chacun des deux faisceaux. L'absorbance (A) de la solution est ensuite calculée à partir de l'équation :

$$A = -\text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (\text{III.21})$$

$I_0$ : l'intensité du faisceau de référence ou incident

I : l'intensité transmise au détecteur du faisceau traversant l'échantillon.

Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}}$  correspondant au maximum d'absorption de l'élément. La valeur de  $\lambda_{\text{max}}$  est déterminée après balayage en longueurs d'ondes de la région du spectre comprise entre 400 et 800 nm, effectué sur un échantillon en solution [97].

Les résultats des concentrations des différents échantillons en éléments chimiques, sont obtenus grâce à l'établissement au préalable d'une courbe d'étalonnage propre à chaque élément analysé. Les échantillons les plus concentrés sont dilués avant leur dosage. Le seuil limite de détection dépend du type d'élément et de la méthode de dosage. Pour l'UV-Visible, il est rare de pouvoir des éléments à l'état de trace, les éléments décelables doivent avoir des teneurs de l'ordre de quelques ppm (mg/l).

### III.8.3. Dosage par spectrophotométrie d'absorption atomique SAA

La spectrophotométrie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative, qui convient beaucoup plus à la détermination des teneurs en éléments traces. Elle présente de nombreux avantages: haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé (moins d'interférences), rapidité, faible quantité de solution nécessaire (1 ml de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

Cette technique sera utilisée pour déterminer la composition en  $\text{Na}^{2+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans les échantillons de kaolin de référence, des hybrides, des mélanges de crus et des céramiques hybrides [97].

Le spectrophotomètre utilisé au cours de cette étude est un spectrophotomètre de marque SHIMADZU de modèle 8500 piloté par un ordinateur à lecture directe des absorbances et des concentrations des échantillons analysées. Les échantillons sont analysés à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\text{max}}$  correspondant au maximum d'absorption de chaque

élément, telles que celles-ci sont connues pour chaque élément à doser, sous une température de flamme d'air/acétylène de l'ordre de 2500°C. Les résultats des concentrations des échantillons, en différents éléments chimiques, sont obtenus grâce à l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

## *Chapitre IV : Résultats et discussions*

---

## IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

L'objectif de ce chapitre est d'exposer les résultats obtenus au cours de notre étude, il est subdivisé essentiellement en trois parties :

La première partie est consacrée aux résultats de la caractérisation des kaolins hybrides KHi, KHi\* synthétisés par voie sol-gel ainsi qu'aux matières premières KT3B, GW1 et GW2.

La deuxième partie présente les résultats de la modélisation et le déroulement du programme qui lui est associé, dans le but d'optimiser et de contrôler la composition du mélange du cru constitué du kaolin hybride et des deux sous-produits (GW1 et GW2), destiné à l'élaboration d'une céramique réfractaire qui répond à la norme américaine [93].

La troisième partie est consacrée aux résultats de caractérisation et les propriétés des céramiques hybrides réfractaires élaborées à partir des kaolins hybrides synthétisés par voie sol gel [83].

### IV.1. Caractérisations physico-chimiques des kaolins hybrides (KHi, KHi\*) et des matières premières KT3B, GW1 et GW2

La qualité et les caractéristiques physico-chimiques d'une matière sont liées à la composition chimique et minéralogique de celles-ci, les paramètres les plus visés sont : l'humidité et la perte au feu, les teneurs en oxydes ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....), ainsi que la surface spécifique.

Afin de déterminer les caractéristiques du kaolin hybride, du kaolin de référence et traité, différentes techniques d'analyses physico-chimiques ont été employées, à savoir la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge IRTF, l'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse thermique ATG/ATD.

#### VI.1.1. Détermination des taux d'humidité et des pertes au feu

La perte au feu permet l'estimation de la quantité en matière volatile (organiques, eau de constitution, carbonates, etc..) existant dans les poudres hybrides (KHi, KHi\*) ainsi que dans le kaolin de référence traité KT3BT.

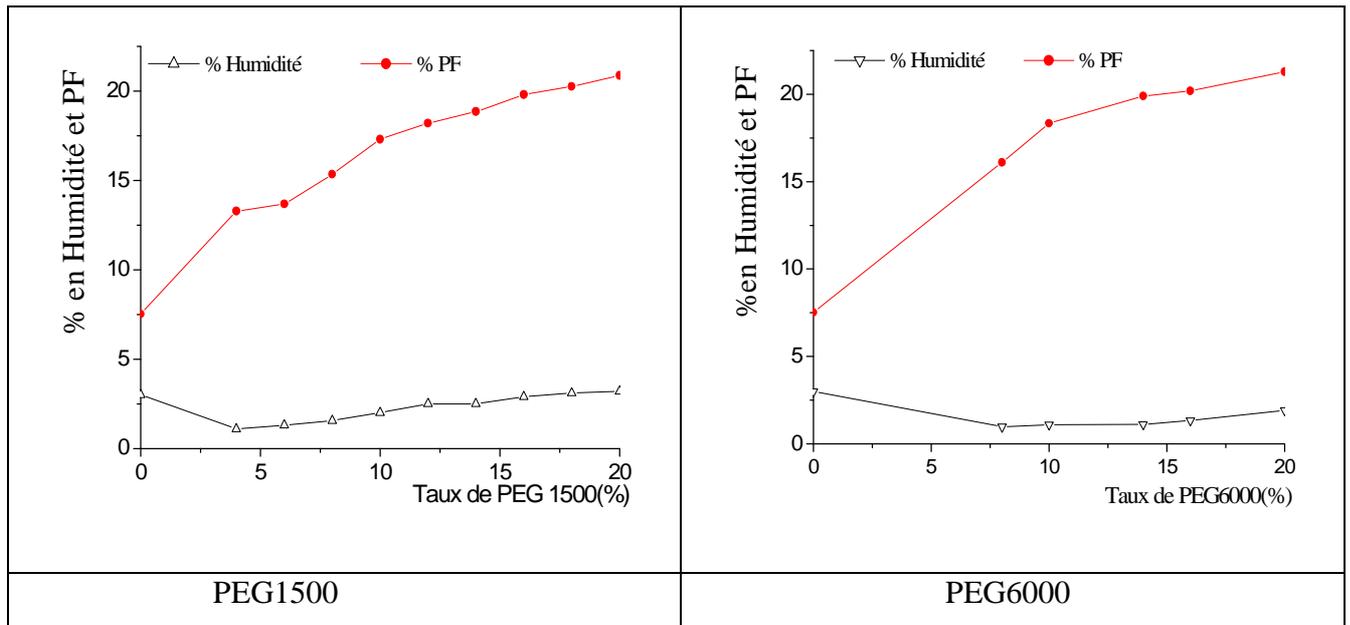
La détermination du taux d'humidité à 105°C, nous indique la quantité d'eau (eau libre ou d'hydratation) contenue dans nos échantillons en poudre. Une étude comparative qui consiste à

évaluer le taux d'humidité et de la perte au feu des différents échantillons, a été faite par comparaison des hybrides de PEG1500 avec les hybrides de PEG6000, pour bien comprendre le phénomène d'intercalation du polymère et d'exfoliation des feuillets de la kaolinite.

Les résultats de l'humidité et des pertes au feu sont regroupés dans le tableau IV.1 et leur tracé dans la figure IV.1.

**Tableau IV.1:** l'humidité et les pertes au feu (PF) des hybrides *KHi* et *KHi\**.

PEG1500			PEG6000		
Kaolin Hybride <b>KHi</b>	Humidité %	(PF) %	Kaolin Hybride <b>KHi*</b>	Humidité %	PF %
KT3B	2.88	11	KT3B	2.88	11
KT3BT	3.0	7.52	KT3BT	3.0	7.52
KH1 (4%)	1.1	13.28	-	-	-
KH2 (6%)	1.3	13.68	-	-	-
KH3 (8%)	1.56	15.34	KH10* (8%)	0.98	16.09
KH4 (10%)	2	17.3	KH11*(10%)	1.09	18.33
KH5 (12%)	2.5	18.2	-	-	-
KH6 (14%)	2.5	18.85	KH12*(14%)	1.12	19.89
KH7 (16%)	2.9	19.8	KH13*(16%)	1.34	20.18
KH8 (18%)	3.1	20.25	-	-	-
KH9 (20%)	3.2	20.87	KH14*(20%)	1.92	21.29



**Figure IV.1:** Variation de l'humidité et de la perte au feu des hybrides, en fonction du taux de PEG1500 et de PEG6000.

- **Interprétation des résultats**

Après le séchage à 105°C pendant 24h, les pertes en masses obtenues sont différentes d'un hybride à un autre. Les pourcentages de l'humidité des hybrides KHi (PEG1500) sont plus élevés par rapport aux valeurs des taux d'humidité de KHi\*(PEG6000).

Ces écarts sont dus à la quantité d'eau physisorbée qui est évaporée lors du séchage, ainsi qu'aux nombres de molécules d'eau qui ont été échangées lors de l'intercalation des deux polymères, PEG1500 et PEG6000, dans les feuilles de la kaolinite [92].

On constate une nette augmentation de la perte au feu des hybrides synthétisés, par rapport au kaolin de référence et traité à l'eau oxygénée. Cette augmentation est fonction du taux de polymère intercalé. Elle est essentiellement due à la décomposition du polymère et aussi aux matières volatiles qui sont généralement: l'eau de constitution qui se dégage vers 500°C, essentiellement de la kaolinite, et des minéraux hydratés tels que les micas (muscovite) vers 760°C, et le CO<sub>2</sub> dégagé par décomposition des carbonates entre 600°C et 800°C [7].

D'autres minéraux moins volatils, tels que les sulfures et les métaux lourds, peuvent se décomposer à leur tour à une température plus élevée et qui avoisine 1000°C [78] (à la limite maximale 1050°C fixée pour la mesure de la perte au feu).

Les variations des PF sont croissantes avec l'augmentation du taux de polymère, pour les deux d'hybrides (KHi et KHi\*). Cependant, les valeurs de la PF des hybrides avec PEG6000 sont plus élevées, que celles des hybrides avec PEG1500, pour le même taux de 16% en polymère, la valeur de la PF de KH7 (16%) est 19,8% et celle de KH13\* (16%) est légèrement plus élevée de 20,8%.

Ces écarts entre les valeurs respectivement des deux polymères ne sont pas très importants. Ils sont dus aux différences des poids moléculaires de même qu'aux longueurs des chaînes des polymères, qui sont 4 fois plus importants pour PEG6000. Ce dernier est intercalé en quantité inférieur à celle du PEG1500 dans les feuillets de la kaolinite, néanmoins il exerce plus d'effets et de contraintes stériques lors de l'intercalation, en induisant des modifications plus sensibles de la structure du feuillet, en aboutissant à l'exfoliation [78].

On notera également des effets distincts lors de la calcination des deux types d'hybrides à 1050°C, qui ont pour conséquence des écarts entre les valeurs des pertes au feu respectivement pour les deux polymères.

#### **IV.1.2. Détermination des compositions chimiques en oxydes des hybrides**

Afin de déterminer la composition chimique des kaolins hybrides et de référence, des analyses chimiques par des méthodes de dosage, comprenant au préalable une mise en solution par attaque acide [108] des échantillons finement broyés, ont été appliquées à cet effet. La détermination des compositions chimiques est faite grâce aux méthodes de dosage suivantes:

- l'UV-visible (dosage de l'aluminium).
- le dosage gravimétrique (la silice insoluble, principalement le quartz).
- la SAA : (dosage de CaO, Na<sub>2</sub>O, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, et MnO).

Les résultats obtenus, après le calcul, sont exprimés par les taux des différents oxydes et sont données dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2 : Compositions chimiques en oxydes des hybrides (KHi et KHi\*) et de KT3BT**

		Oxydes (%)									
Kaolins hybrides	%PEG	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	PF %	
KT3BT	0	45,14	31,86	0,83	0,056	0,48	0,076	0,216	0,035	7,52	
PEG1500	KH4	10	42,02	29,41	0,71	0,051	0,228	0,068	0,210	0,0019	17,30
	KH5	12	41,62	27,45	0,64	0,049	0,199	0,062	0,186	0,0009	18,20
	KH6	14	40,30	26,79	0,61	0,047	0,192	0,059	0,179	0,0007	18,85
	KH7	16	38,99	25,86	0,59	0,046	0,180	0,055	0,172	0,0006	19,80
	KH8	18	38,22	25,17	0,57	0,043	0,177	0,051	0,160	0,0005	20,25
	KH9	20	37,53	24,54	0,52	0,039	0,173	0,048	0,132	0,0004	20,87
PEG 6000	KH11*	10	42,51	31,17	0,68	0,054	0,207	0,065	0,126	0,0023	18,33
	KH12*	14	40,56	28,95	0,55	0,049	0,195	0,063	0,109	0,0013	19,89
	KH13*	16	39,98	27,58	0,54	0,042	0,187	0,057	0,105	0,0010	20,18
	KH14*	20	36,92	24,54	0,54	0,042	0,170	0,053	0,083	0,0009	21,29

- **Interprétation des résultats**

D'après les résultats de l'analyse chimique, on constate une décroissance de toutes les teneurs soit des principaux éléments (%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, %SiO<sub>2</sub>) (figure IV.3), ou bien des éléments mineurs et même celles à l'état de trace (figure IV.4), lorsque le taux en polymère augmente de 0% à 20% pour les deux types d'hybrides (avec PEG1500 et PEG6000).

On remarquera aussi que toutes les valeurs des teneurs en oxydes des hybrides KHi sont différentes de celles des hybrides KHi\*. Ces résultats sont dus aux différences des caractéristiques d'ordre structurales et physico-chimiques, existant entre les deux polymères, PEG1500 et PEG 6000.

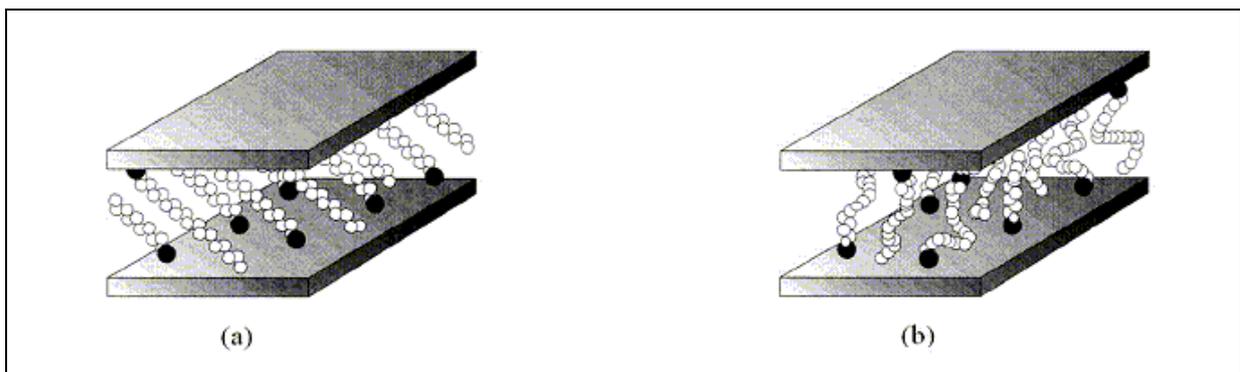
Une chute considérable des teneurs de K<sub>2</sub>O et de MnO qui passent respectivement de 0,216% et 0,035% pour le kaolin de référence traité KT3BT, à 0,132% et 0,0004% pour KH9, tandis que la teneur en oxyde de potassium atteint un seuil minimal de 0,083% alors que la teneur d'oxyde de manganèse est de 0,0009% pour KH14\*.

Ces diminutions brusques sont dues au phénomène d'intercalation du PEG dans la kaolinite et dans la muscovite, qui entraîne l'exfoliation des minéraux argileux dans les échantillons des hybrides, contenant plus de polymère.

De ce fait, la substitution du potassium  $K^+$  (un cation de rayon plus important est moins solvaté, ce qui induit une forte attraction entre les feuilles due à un effet de charge excédentaire exercée par l'ion libre) et du manganèse, lors de la diffusion du polymère au sein de l'espace interfeuille de la kaolinite, lorsque celle-ci est dispersée dans un solvant tel que l'éthanol, l'acétone et le DMSO, peu modifier la surface de la couche octaédrique beaucoup plus hydrophile, en une surface organophile [110].

D'après des travaux plus récents [110-111], la fixation des oxygènes des fonctions éthers du polymère, sur les sites octaédriques de la kaolinite, induit un arrangement des chaînes carbonées dans les galeries de la kaolinite, telle que l'organisation soit de type pseudo trimoléculaire, favorisée en des raisons de l'existence d'encombrements stériques, pour de faibles quantités en polymère (figure IV.2.a).

Lorsque la quantité en polymère devient plus importante, l'arrangement serait de type paraffinique (figure IV.2.b), en particulier pour les polymères possédant de longues chaînes carbonées [111].



**Figure IV.2** Arrangement des chaînes polymères dans les espaces interfoliaires du kaolin KT3BT, a) Arrangement pseudotrimoléculaire, b) Arrangement paraffinique [111].

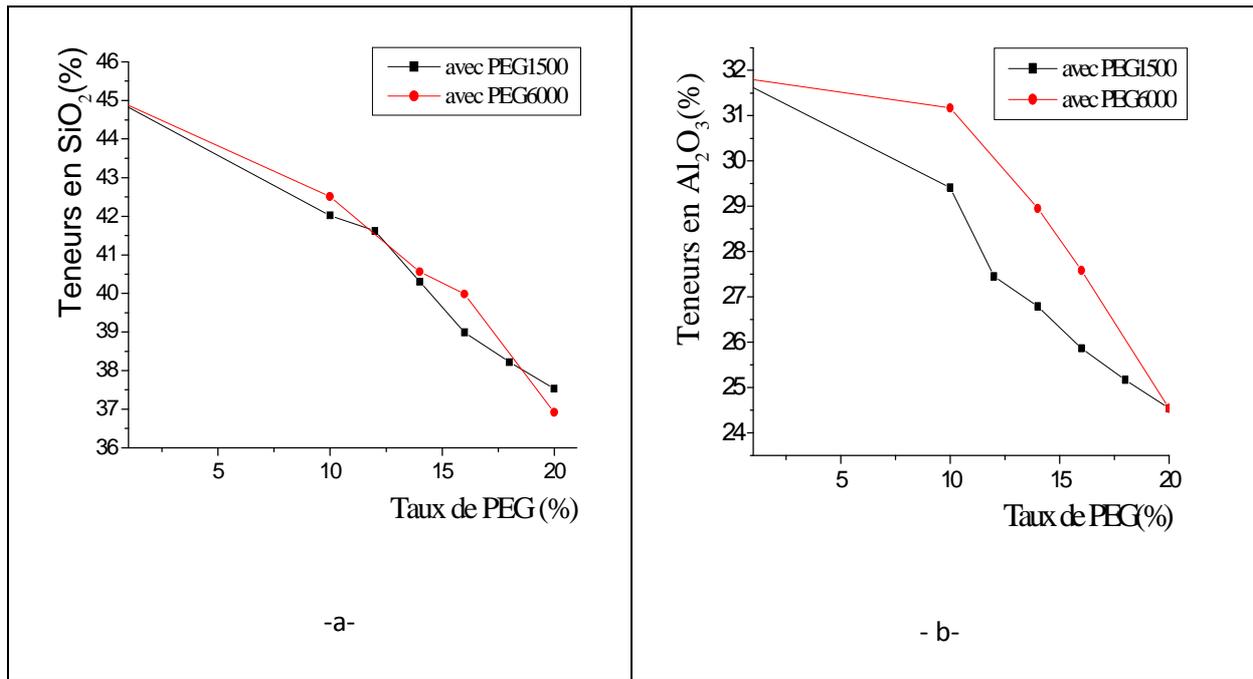


Figure IV.3 : Teneurs en éléments majeurs des hybrides KHi et KHi\*:

a : Teneurs en %SiO<sub>2</sub>, b : Teneurs en %Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

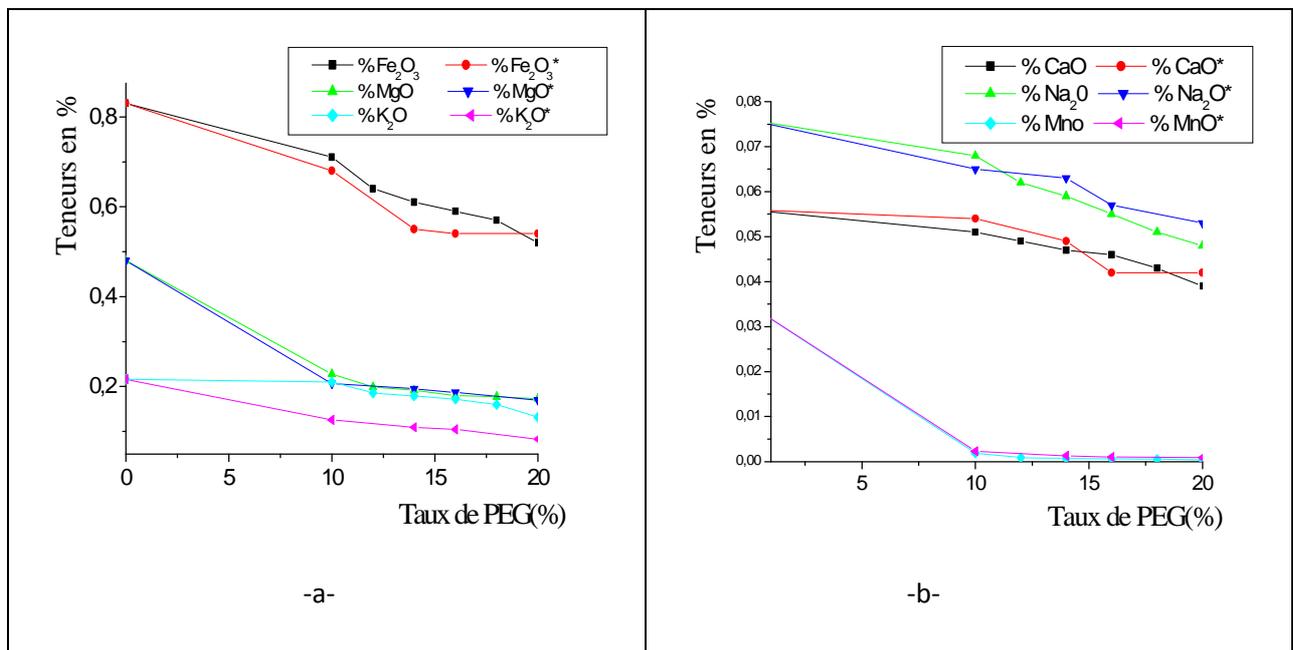


Figure IV.4: Teneurs en éléments mineurs et à l'état de traces des KHi et KHi\* :

a : Teneurs en éléments mineurs des hybrides.

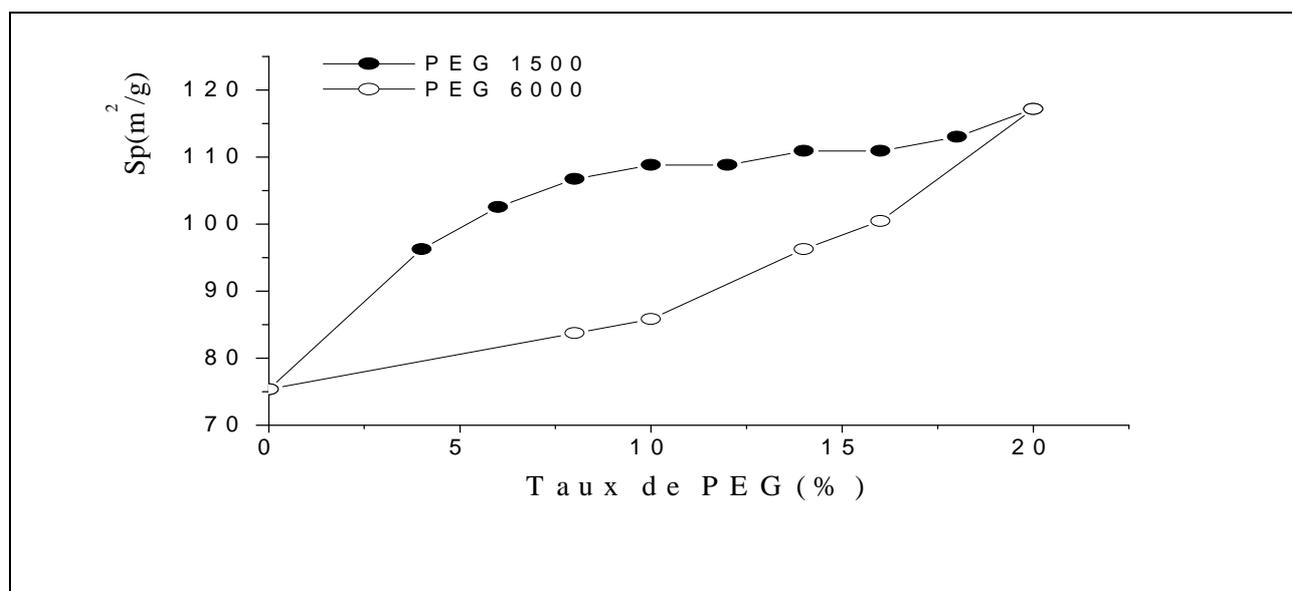
b : Teneurs en éléments à l'état de trace des hybrides.

### IV.1.3. Détermination des surfaces spécifiques (Sp) par la méthode du bleu de méthylène

Pour la mesure de la surface globale et du pouvoir d'adsorption des poudres d'échantillons d'hybrides et de kaolin de référence, les volumes de titrage par la solution de bleu de méthylène nous ont permis de calculer les surfaces spécifiques. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau IV.3, et représentés par les courbes de la figure IV.5.

**Tableau IV.3:** Variation de la surface spécifique en fonction du taux de polymère

PEG 1500			PEG 6000		
Kaolin Hybride	Volume du bleu de méthylène (ml)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> / g)	Kaolin Hybride KHi	Volume du bleu de méthylène ( ml)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> / g)
KT3BT	3,6	75,348	KT3BT	3,6	75,348
KH1 (4%)	4,6	96,278	-	-	-
KH2 (6%)	4,9	102,557	-	-	-
KH3 (8%)	5,1	106,743	KH11* (8%)	4	83,72
KH4 (10%)	5,2	108,836	KH12* (10%)	4,1	85,813
KH5 (12%)	5,2	108,836	-		
KH6 (14%)	5,3	110,929	KH13* (14%)	4,6	96,278
KH7 (16%)	5,3	110,929	KH14* (16%)	4,8	100,464
KH8 (18%)	5,4	113,022	-	-	-
KH9 (20%)	5.6	117,208	KH15* (20%)	5,6	117,208



**Figure IV.5:** Variation de la surface spécifique en fonction du taux de polymère des hybrides KHi et KHi\*.

- **Interprétation des résultats**

Les courbes de la figure IV.5 illustrent les variations des surfaces spécifiques en fonction du taux de polymère ajouté. D'une part, elles montrent que la surface spécifique augmente avec l'accroissement du taux de polymère. Le phénomène est plus important pour de faibles quantités de polymère variant de 0% à 12%, puis les valeurs tendent à se stabiliser avec de faibles augmentations de la surface spécifique pour des quantités de polymère comprises entre 14% et 16%, qui reaugmentent à nouveau entre 16% et 20% pour les hybrides avec PEG1500.

Ceci s'explique par l'intercalation du PEG1500 qui rend l'espace entre les feuillets plus importants [2,16], en entraînant un pouvoir d'adsorption plus élevé. Une stabilité des variations des valeurs des surfaces spécifiques entre 14% et 16% en polymère, montre qu'il existe un domaine d'équilibre et de saturation de l'argile. Celle-ci entre dans une troisième phase, dans laquelle on assiste à une nouvelle augmentation entre 16% et 20%, due à l'apparition d'un phénomène d'exfoliation [83-84]. Cette dernière, a pour effet d'augmenter encore plus la surface de contact et d'adsorption du bleu de méthylène sur les feuillets.

Contrairement, les échantillons des hybrides avec PEG6000 sont caractérisés non seulement par des valeurs de surfaces spécifiques inférieures, respectivement à celles des hybrides avec PEG1500, mais aussi celles-ci augmentent continuellement avec l'augmentation du taux de polymère, jusqu'à atteindre une même valeur optimale de 117,208 m<sup>2</sup>/g pour les deux types d'hybrides.

#### **IV.1.4. Caractérisation minéralogique par diffractions des rayons X**

Une grande partie des connaissances acquises en matières d'arrangement atomique et moléculaire des solides, provient des études effectuées par diffraction des rayons X, qui subsiste en tant que technique très importante en matière d'investigation et de recherche dans la mise au point de nouveaux matériaux [107]. Par conséquent, on a appliqué cette méthode dans le but de caractériser la structure et l'évolution de certains paramètres cristallographiques, soit les matières premières de départ, ou bien des matériaux céramiques obtenus après cuisson essentiellement à deux températures, 1200°C et 1500°C.

##### **IV.1.4.1. Caractérisation des matières premières KT3B, GW1 et GW2**

La composition minéralogique qualitative des matières premières, KT3B, GW1 et GW2 broyées jusqu'à une granulométrie de 40 µm, est déterminée par la diffraction des rayons X (DRX). Les diffractogrammes X sont représentés sur les figures IV.6, IV.7, IV.8 respectivement.

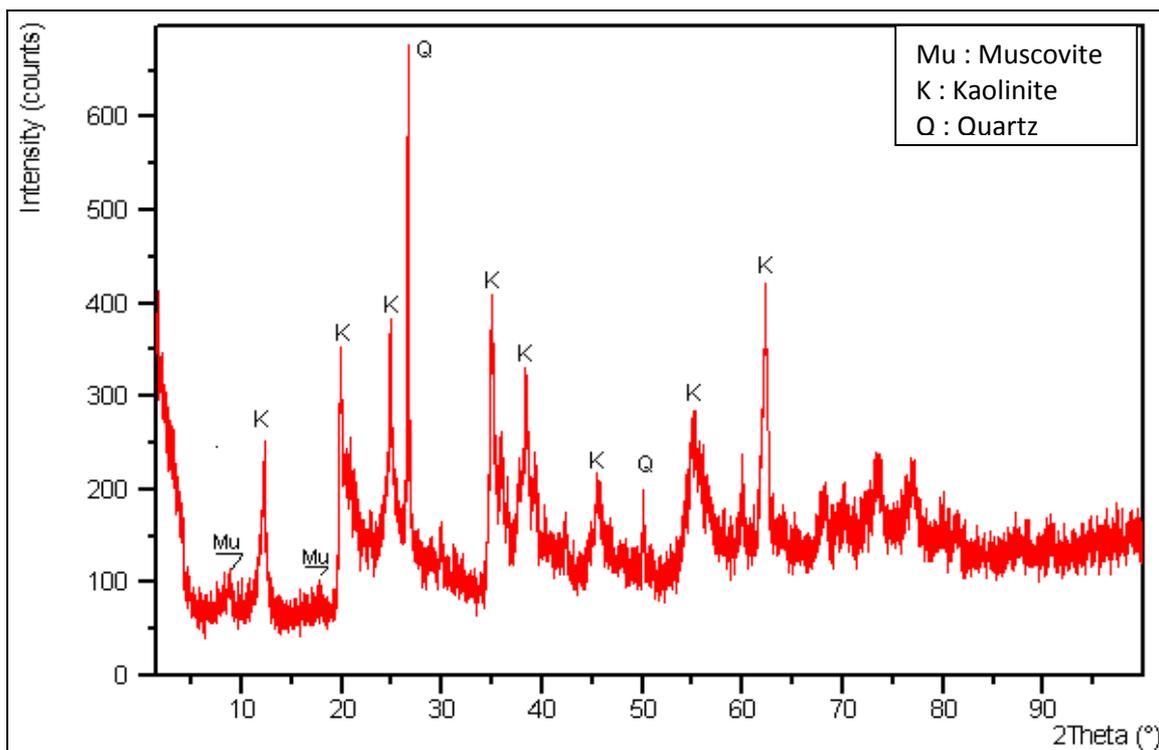


Figure IV.6: Diffractogramme X de la poudre de KT3B.

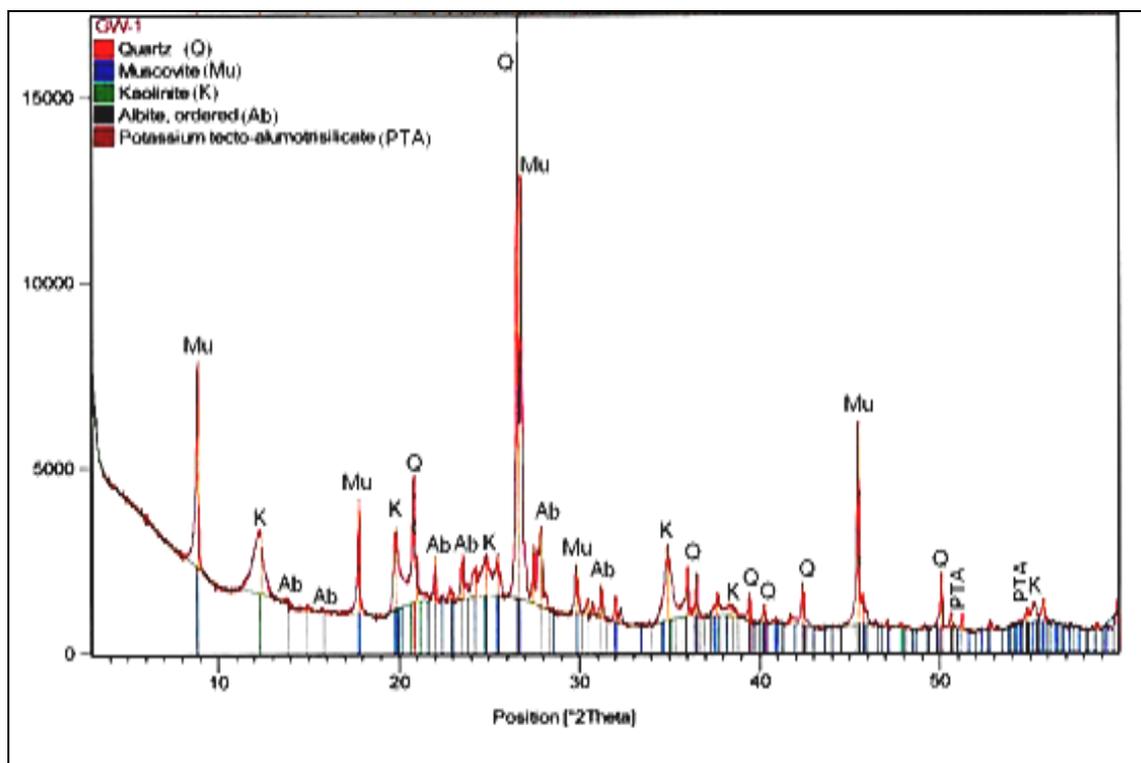


Figure IV.7: Diffractogramme X du sous produit GW1.

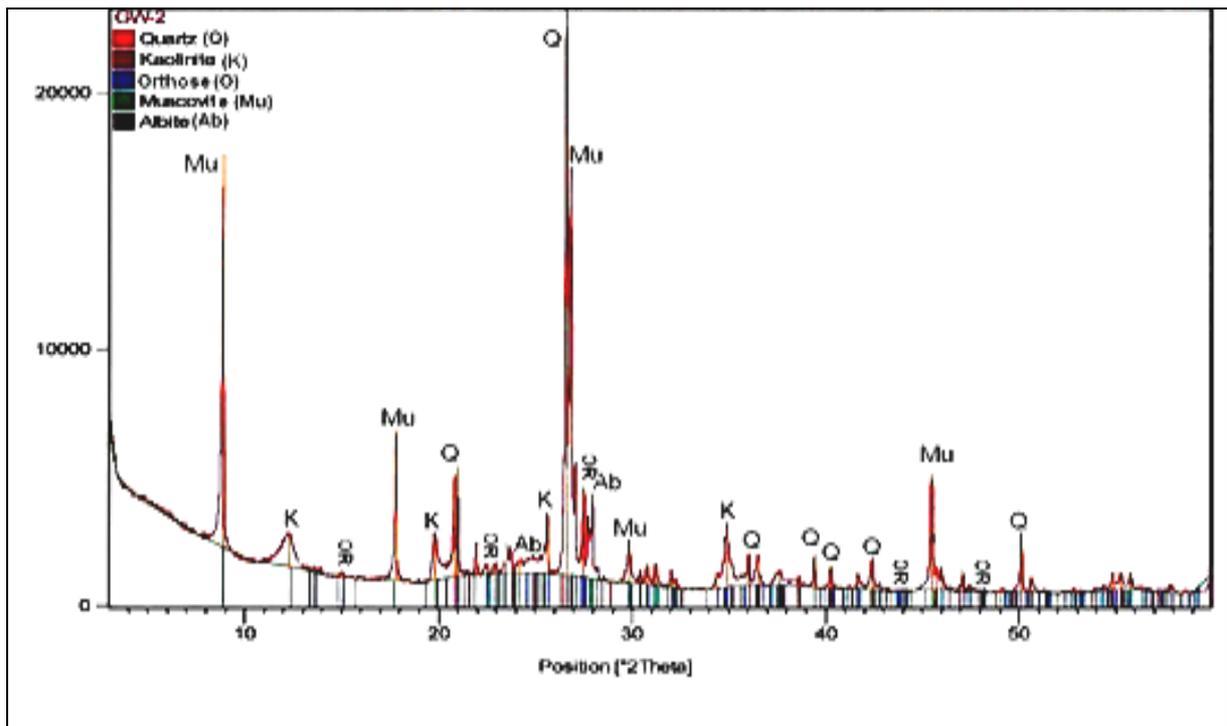


Figure IV.8: Diffractogramme X du sous produit GW2.

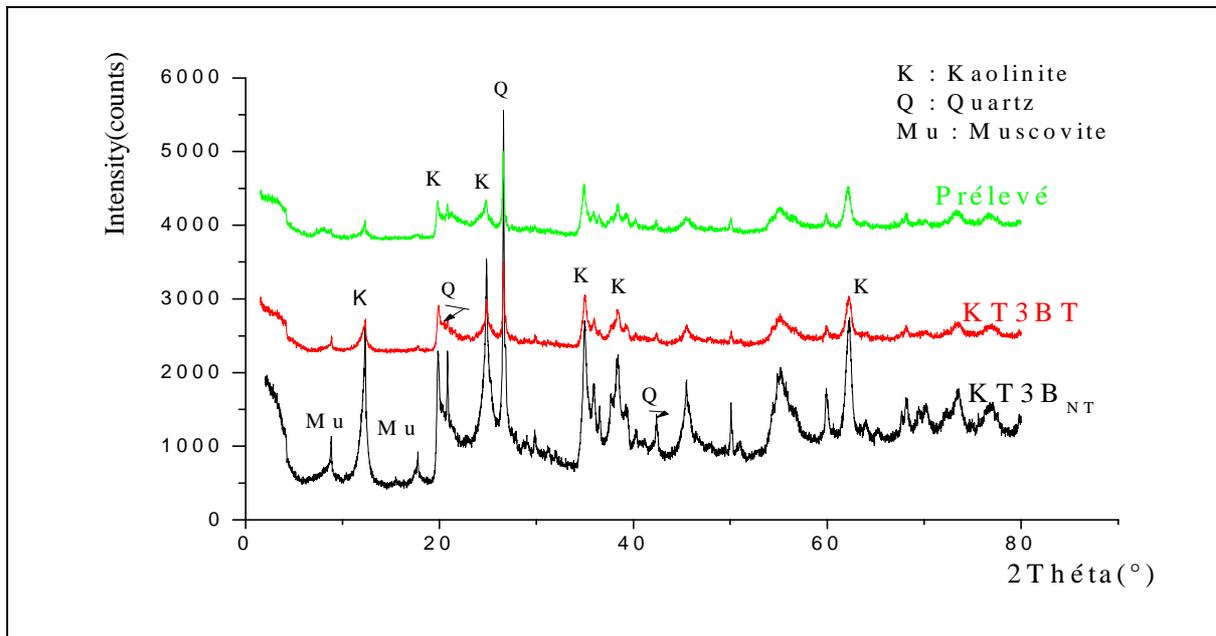
- **Interprétation des résultats**

- le diffractogramme X du kaolin KT3B présenté sur la figure IV.6, met en évidence l'existence d'une principale phase minéralogique, qui est la kaolinite. Cette dernière est caractérisée par ses pics de diffraction à  $2\theta$ :  $12,36^\circ$  ;  $20,38^\circ$  ;  $24,90^\circ$ , respectivement des plans de diffraction (001), (110), (002) [15, 30, 119]. La seconde phase, la plus importante, est le quartz, d'angle de diffraction  $2\theta = 26,7^\circ$  relatif au plan (101), ainsi que la muscovite correspondante à un angle  $2\theta = 8,86^\circ$  attribué au plan de diffraction (002) [15].
- Les diffractogrammes X de GW1 et GW2 présentés sur les figures IV.7 et IV.8 montrent que les sous produits GW1 et GW2 sont des mélanges complexes de plusieurs phases minéralogiques, dont principalement le quartz ( $2\theta = 26,7^\circ$ ), la muscovite ( $2\theta = 8^\circ$ ) et la kaolinite ( $12,36^\circ$ ), avec moins d'albite et de potassium tectosilicate qui sont toutes les deux des phases mineurs [94]. la présence du quartz est majoritaire dans les deux sous produits. Mais la différence entre ces deux sous produits, c'est que la proportion en kaolinite est plus importante dans GW1, tandis que la muscovite est moins importante.

#### IV.1.4.2. Caractérisation des kaolins hybrides (KHi, KHi\*)

##### ➤ Diffractogrammes X des kaolins hybrides avant l'ajout du polymère

Les analyses DRX ont été effectuées sur des poudres ( $< 40\mu\text{m}$ ) d'échantillons d'hybrides (synthétisés par voie sol-gel), et du kaolin traité avec le peroxyde d'hydrogène (KT3BT), ainsi que sur le prélèvement effectué après quatre heures d'agitation du kaolin dans l'éthanol, l'acétone et le DMSO. Les différents échantillons doivent au préalable séchés à  $50^\circ\text{C}$  pendant 24h au moins afin d'évaporer tout le solvant. Les diffractogrammes X obtenus sont représentés dans la figure IV.9.



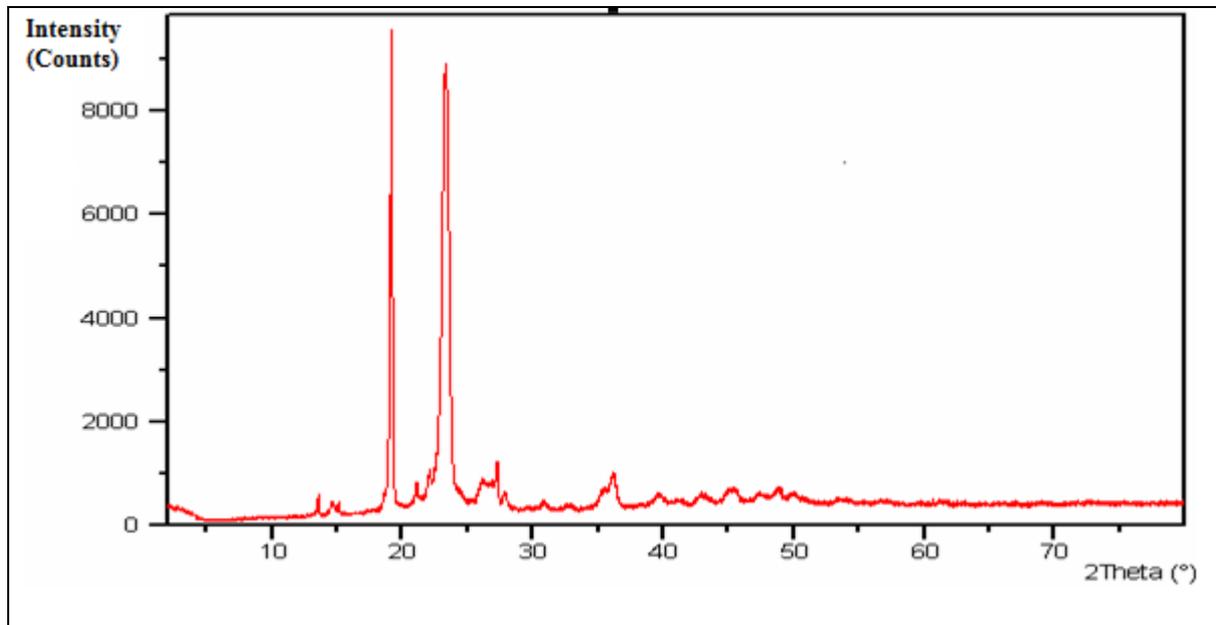
**Figure IV. 9 :** Diffractogrammes X des kaolins KT3B, KT3BT et prélevé après 4 heures d'agitation.

##### • Interprétation des résultats

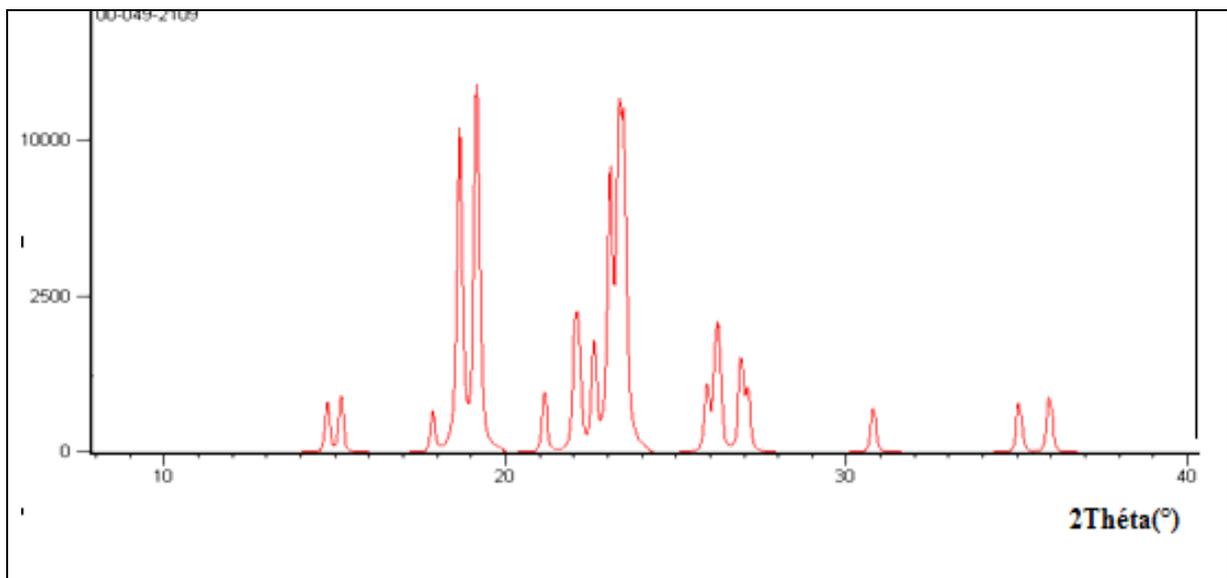
Les diffractogrammes X obtenus de la figure IV.9 montrent l'effet du traitement du kaolin KT3B par le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), et celui de la dispersion pendant 4H du kaolin dans l'éthanol et l'acétone, contenant 5% de DMSO introduit en tant que catalyseur, qui est mis en évidence par l'apparition des modifications des signaux, soit par la diminution des intensités ou bien par le changement des positions des pics de diffraction, en particulier ceux attribués à la kaolinite ( $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{H}_2\text{O}$ ) [88].

On peut dire que l'ajout d'une faible quantité de DMSO a rendu l'argile plus organophile [16,92], ce qui favorise considérablement l'intercalation du polymère dans les feuilles de la kaolinite de même que ceux de la muscovite [7].

➤ *Diffractogrammes X des polymères PEG 1500 et PEG 6000*



-a-



-b-

**Figure VI.10** : Diffractogrammes X des polymères, a) PEG1500 ; b)PEG6000.

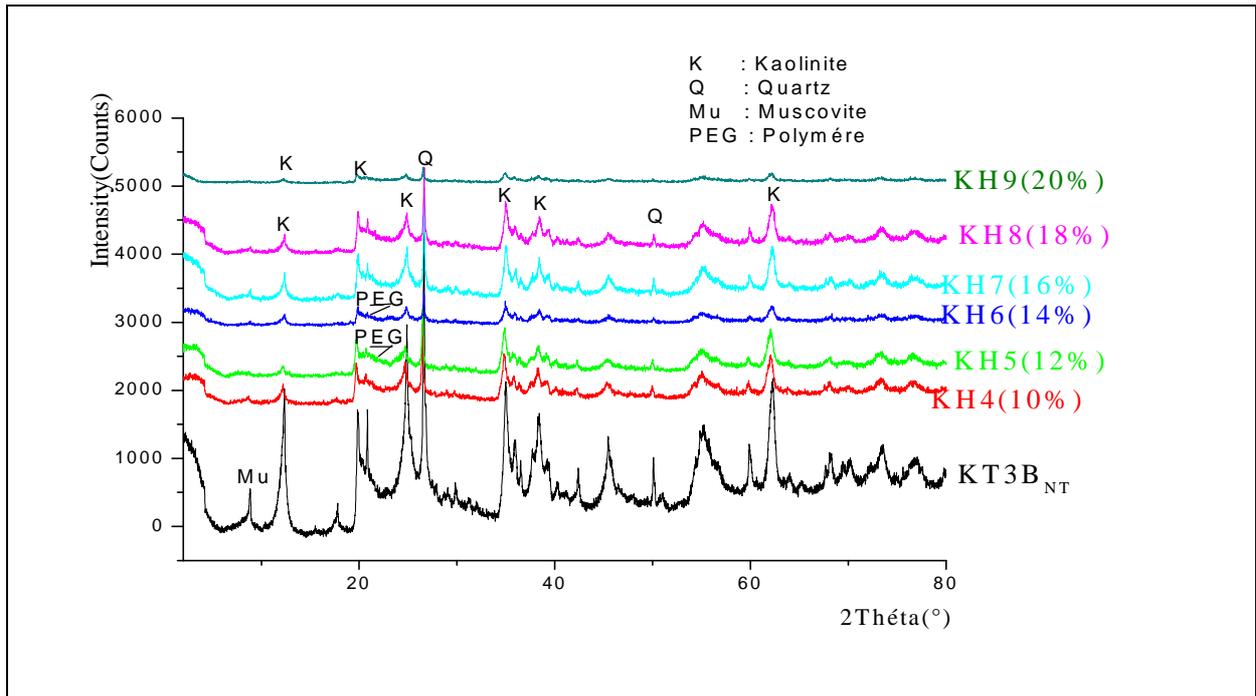
• **Interprétation des résultats**

Les diffractogrammes X des figures (IV.10.a et IV.10.b) des deux échantillons de polymères purs de PEG1500 et PEG6000 montrent des structures semi-cristallines similaires.

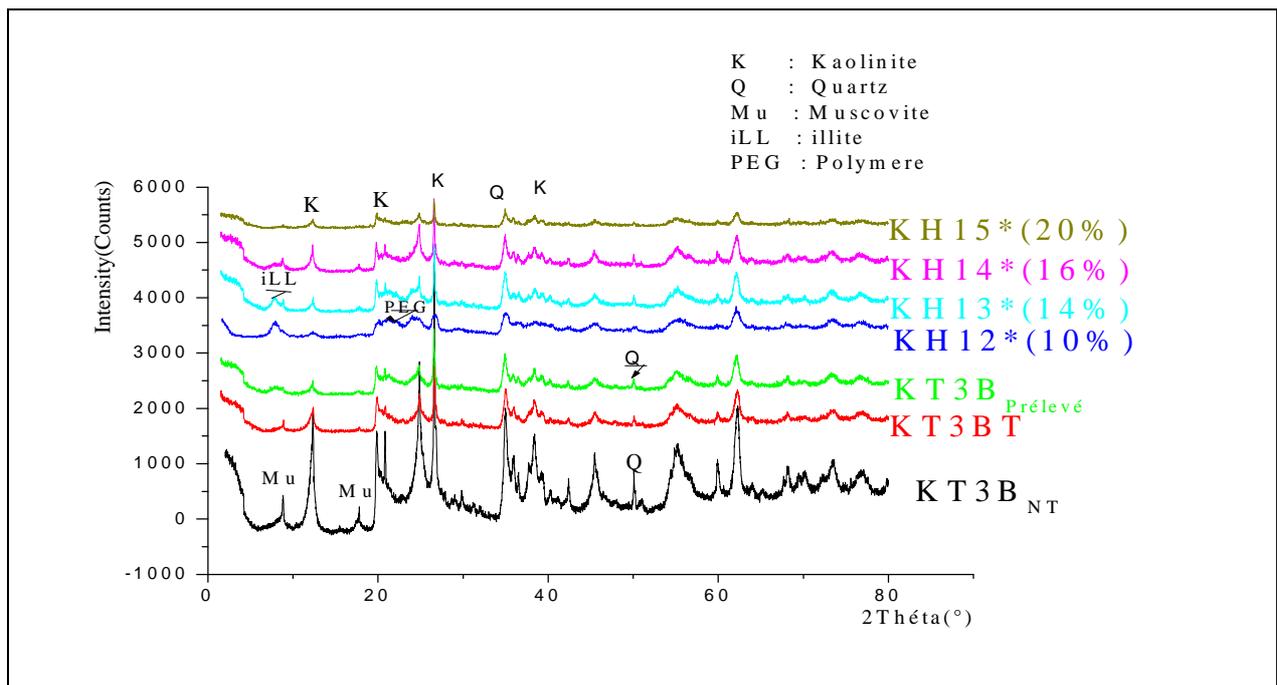
On notera l'existence des mêmes principaux pics de diffraction, situés successivement à 2θ d'environ 19° et 23°, d'intensités respectives 100% et 86%. Cependant, il existe d'autres pics

supplémentaires non négligeables, plus particulièrement sur le diffractogramme X du PEG6000, situés à des angles  $2\theta$  égales à  $18,9^\circ$  et  $23,4^\circ$ , d'intensités plus élevées attribués à une chaîne plus longue. Ce qui s'explique par un accroissement plus important du réseau cristallin du PEG6000, en formant des cristallites de dimensions plus importantes [55, 57].

➤ *Diffractogrammes X des hybrides KHi et KHi\**



**Figure IV.11:** Diffractogrammes X des hybrides KHi avec le PEG 1500.



**Figure IV.12:** Diffractogrammes X des hybrides KHi\* avec le PEG 6000.

- **Interprétation des résultats**

Les diffractogrammes X des figures IV.11 et IV.12, nous montrent une diminution de l'intensité du pic le plus caractéristique attribué à la kaolinite ( $2\theta = 12,31^\circ$ ) du plan de diffraction (001), correspondant à une distance basale  $d_{001}$  estimée à  $7,15\text{Å}$ , de même que pour les pics qui se situent à  $19,85^\circ$  et à  $24,85^\circ$ , cette diminution est due à l'exfoliation d'une forte proportion de la kaolinite [88, 92].

On constate également une augmentation progressive de la distance interlamellaire avec le rehaussement du taux de polymère de 14% à 16% pour les échantillons hybrides de PEG1500 (KHi). Ce qui montre aussi l'intercalation du PEG dans l'espace interfoliaire, par sa fixation du groupement OH (pontage hydrogène) en bout de chaîne sur les sites octaédriques [78,80]. Cette distance interlamellaire, pouvant atteindre une valeur de  $11,04\text{ Å}$  correspond à un déplacement du pic de diffraction vers un angle  $2\theta=8^\circ$ , due à l'organisation des chaînes hydrocarbonées dans l'espace entre les feuillets de l'argile, qui dépend en grande partie de la longueur de la chaîne et de la concentration du polymère introduit [25, 92].

L'apparition du pic du PEG ( $2\theta=23^\circ$ ) dans les spectres des hybrides confirme l'intercalation de ce dernier dans le kaolin.

Les diminutions des intensités des pics caractéristiques de la kaolinite ainsi que de la muscovite ( $6\text{SiO}_2, 3\text{Al}_2\text{O}_3, \text{K}_2\text{O}, 2\text{H}_2\text{O}$ ) [7], montrent l'existence d'une exfoliation pratiquement totale des argiles renfermées par les hybrides (KH9 et KH15\*), après intercalation du DMSO et du polymère dans les espaces interfoliaires [92]. Par ailleurs, les deux principaux pics situés à  $2\theta : 20,83^\circ$  et  $26,59^\circ$ , attribués respectivement aux plans de diffractions (100) et (011) du quartz tendent aussi à disparaître, par diminution considérables de leurs intensités respectives. Ce qui met en évidence la formation d'une phase amorphe par dissolution du quartz, due à la dispersion du polymère dans la suspension des échantillons de kaolin, sous l'action chimique du PEG1500, le quartz se transforme en un gel par formation de liaisons covalentes ou semi-covalentes, entre les oxygènes de  $\text{SiO}_2$  et les groupements hydroxyles (OH) du PEG [25,76,92].

On conclue que l'ajout du PEG6000 et du PEG1500 de longueur de chaîne et de poids distincts (ceux de PEG6000 sont 4 fois supérieurs à ceux de PEG1500) aboutit à des hybrides de même type et de même caractéristiques cristallographiques, et leurs domaines d'optimisation des différents paramètres physicochimiques correspondent pratiquement aux mêmes taux de polymère, qui se situent dans l'intervalle [10% - 20%].

#### IV.1.5. Analyse par spectroscopie IRTF

La spectrométrie infrarouge permet de reconstituer la nature chimique d'une substance minérale ou organique, par identification de ses propres bandes d'absorptions IR, présentes sur le spectre infrarouge [70].

Afin d'identifier les groupements chimiques existant dans les échantillons de kaolin, et des hybrides KHi et KHi\* à différents taux de polymères, nous avons réalisé une série de spectre que nous avons comparé par la suite. Les figures IV.13 et IV.14 représentent les spectres IR respectivement des hybrides avec PEG1500 et PEG6000.

L'identification des différents signaux de vibrations a été effectuée à partir des tables d'identification infrarouge, ainsi qu'à partir des données relevées dans la littérature sur les hybrides dérivés des phyllosilicates [76 -77, 80].

##### ➤ Spectres IR des hybrides avec PEG1500 (KHi)

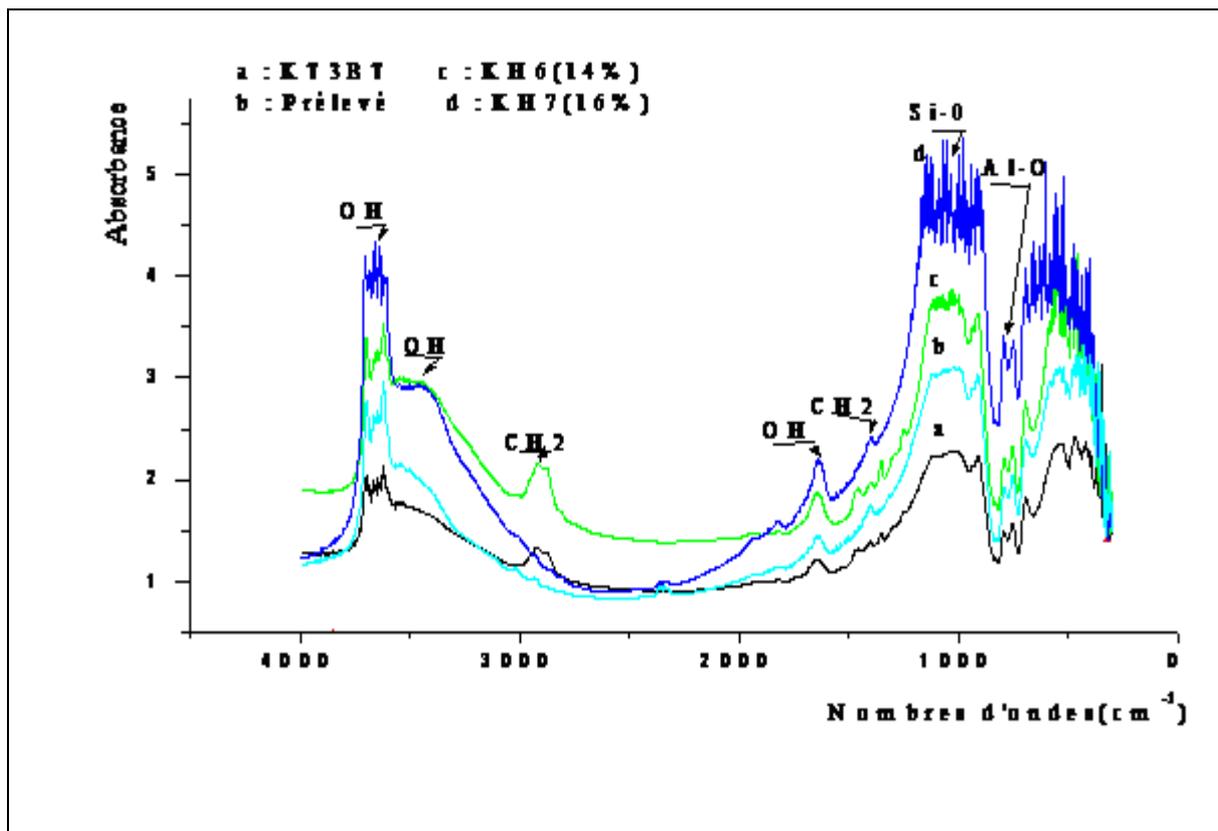


Figure IV.13 : Spectres infrarouges des hybrides KHi avec PEG1500

➤ Spectres IR des hybrides avec PEG6000 (KHi\*)

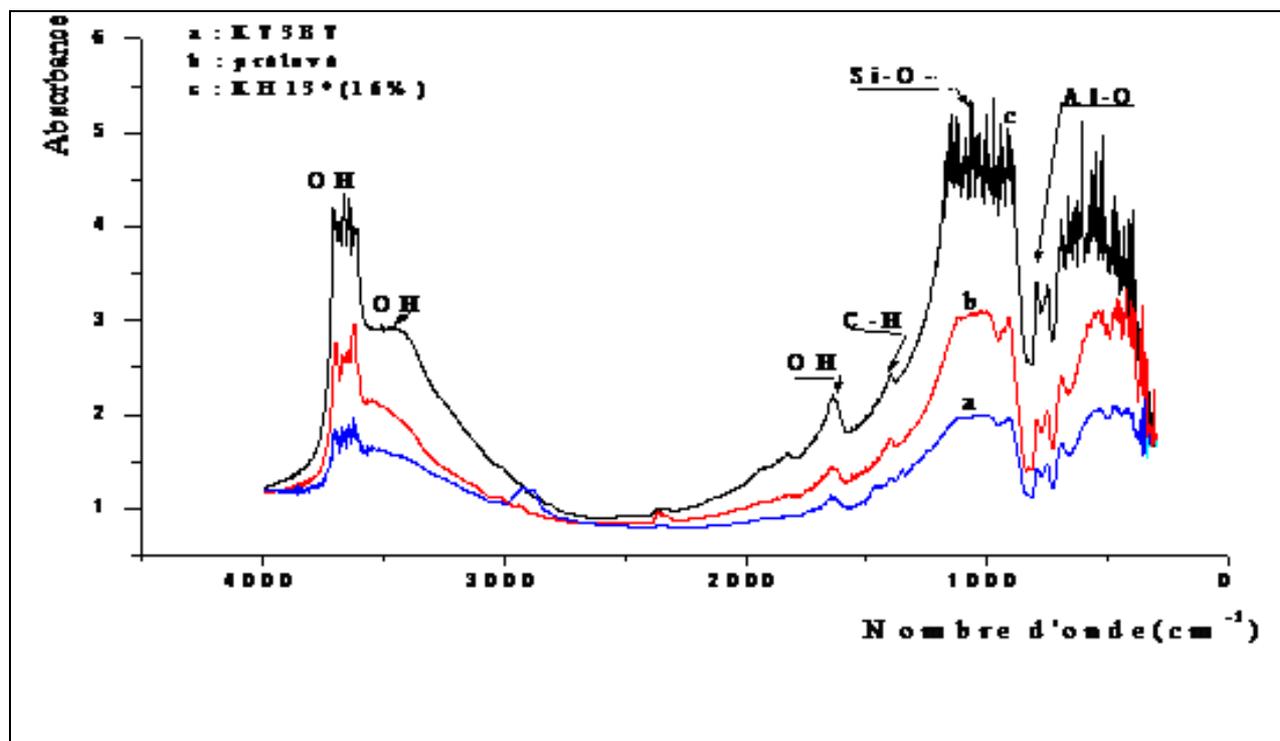


Figure VI.14: Spectres infrarouges des hybrides KHi\* avec le PEG6000

• Interprétation des résultats

L'examen des spectres infrarouges (figures IV.13 et IV.14) met en évidence les bandes d'absorption que nous présentons comme suit :

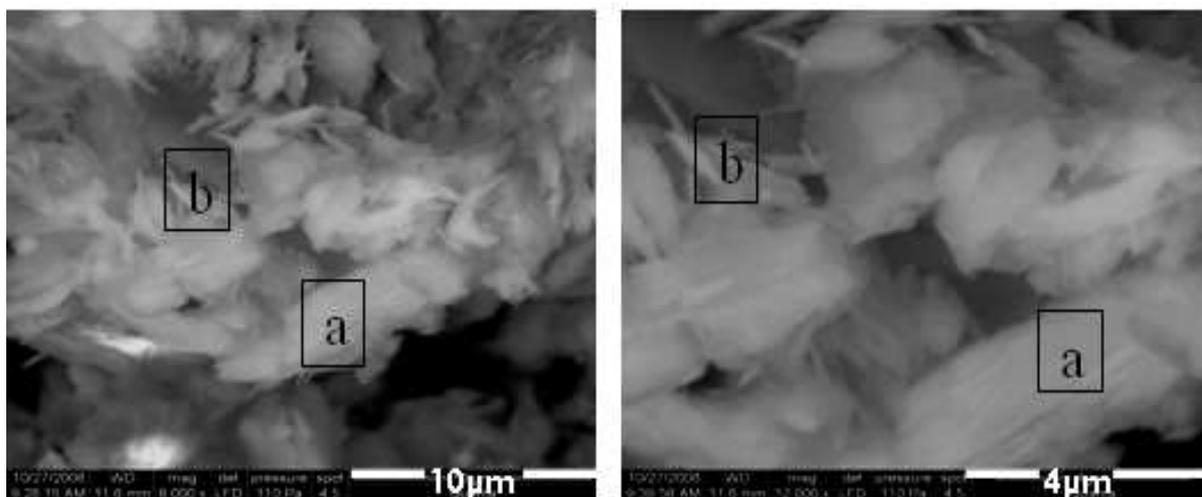
- ✓ Les bandes situées entre  $3400-3800\text{cm}^{-1}$  et  $1550\text{ cm}^{-1}$ , correspondantes aux vibrations d'élongations des groupements OH de la couche octaédrique [25, 64], on comparant celles de référence à celles des hybrides, on remarque que les intensités de ces bandes augmentent pour le cas de l'hybride KH6 (16%-PEG1500) et KH13\*(16%-PEG6000) par rapport à celle de référence KT3BT. Ce résultat est due à l'augmentation du taux de polymère dans le kaolin, qui se fixe par liaisons aux sites octaédriques de la kaolinite, en provoquant un net changement de leurs aspects (fusion des 3 bandes OH en pratiquement une seule bande à environ  $3600-3700\text{ cm}^{-1}$ ) [92] et de leurs positions (léger décalage de la bande OH vers des nombres d'ondes supérieurs) dans les hybrides avec 16% de PEG.
- ✓ Une augmentation très nette des intensités des deux bandes Si-O et Al-O, respectivement à  $1200\text{ cm}^{-1}$  et à  $900\text{ cm}^{-1}$ , dans les hybrides par rapport au kaolin traité de

référence, montre l'effet de la substitution à la fois sur l'oxygène situé dans le site tétraédrique lié au silicium, et sur le groupement hydroxyle (OH) du site octaédrique associé à l'aluminium, par l'oxygène de la fonction éther et du groupement hydroxyle (OH) en bout de chaîne du polymère PEG de formule  $(HO (CH_2CH_2O)_nH)$  [80-81].

- ✓ L'ajout des polymères (PEG1500 et PEG6000) fait apparaître les 2 bandes d'élongation asymétrique et symétrique de  $CH_2$  à  $3000-2900\text{cm}^{-1}$  et de déformation à  $1400\text{cm}^{-1}$  [76,92], ce qui témoigne de l'existence d'une intercalation du polymère dans la phase argileuse en particulier dans la kaolinite, et les intensités de ces bandes sont relativement plus élevées dans le cas de l'hybride avec 14% de PEG1500.

#### IV.1.6. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage nous a permis de visualiser la morphologie de l'hybride KH6 à 14% de PEG 1500 finement broyé. Les images obtenues sont représentées sur la figure IV.15.



-1-

-2-

**a** : grain de kaolinite intercalé par PEG montrant un empilement de feuillets très espacés.

**b** : ensemble de feuillets parfaitement séparés et orientés aléatoirement provenant de kaolinite exfoliée.

**Figure IV.15** : Observations microscopiques par MEB de l'hybride KH6 (14%-PEG1500),

1) Avec un grossissement x6000 jusqu'à  $10\mu\text{m}$  ;

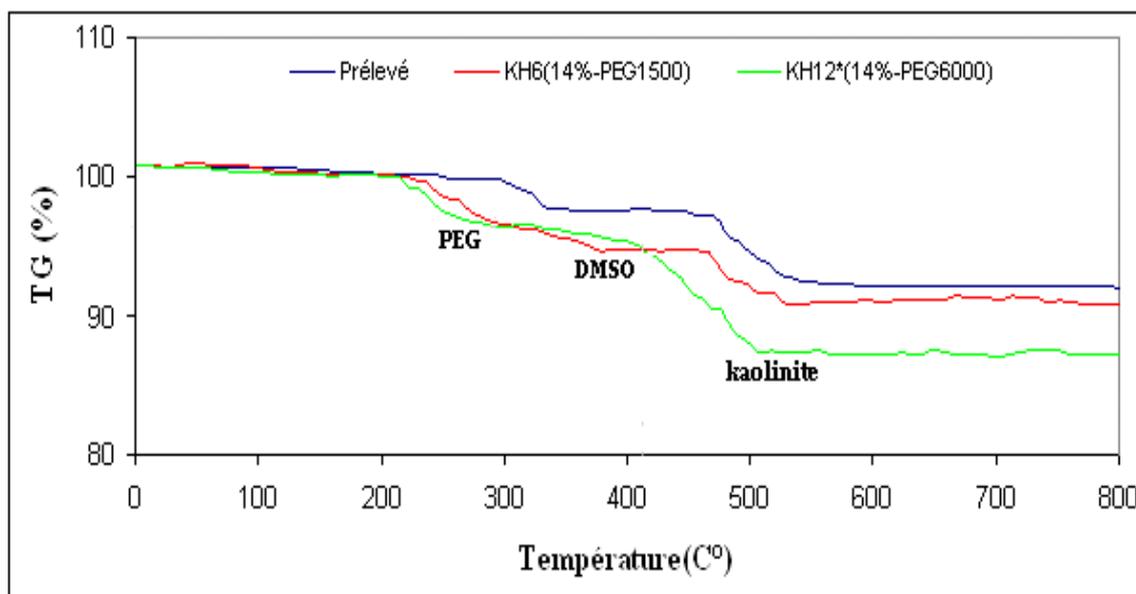
2) Avec un grossissement plus fort x12000 jusqu'à  $4\mu\text{m}$  ;

L'observation microscopique par MEB (figure IV.15) révèle la coexistence d'une structure intercalée et exfoliée de la kaolinite, au sein d'un même échantillon d'hybride KH6 (14% de PEG1500), comme le montre les feuillets du grain de kaolinite au point (a), intercalés

par les chaînes de PEG1500 en forme de fibres qui augmentent les distances inter feuillets. Par ailleurs on observe tout autour, dans un plus fort grossissement x12000 jusqu'à une dimension de 4 $\mu$ m, des feuillets de kaolinite exfoliés et délamérés au point(b), disposés aléatoirement et orientés dans les différentes directions de l'espace, et qui sont totalement individualisés [92,110]. Par conséquent, il s'en suit que ces observations concordent avec les résultats obtenus par la diffraction des rayons X.

#### IV.1.7. Analyse thermique de KHi et KHi\*

Afin de connaître le comportement thermique des hybrides, lors de la calcination jusqu'à 1000 °C, et déduire ainsi l'action du PEG1500 et du PEG6000 sur la structure et la morphologie du kaolin KT3BT, des analyses thermiques (ATG) ont été réalisées sur les mêmes types d'échantillons que précédemment. Les thermogrammes obtenus sont illustrés par la figure IV.16



**Figure IV.16 :** Courbes ATG de KT3B prélevé et des hybrides KH6 (14%PEG1500) et KH12\* (14% PEG6000).

- **Interprétation des résultats**

Les analyses thermogravimétriques nous ont également permis de comparer les stabilités thermiques des hybrides synthésisés par voie sol-gel suivant les différents types et les taux de polymères incorporées. On remarque sur le thermogramme du kaolin de référence prélevé après l'ajout du DMSO et 4h d'agitation, essentiellement 2 paliers endothermiques successifs, situés à 300-400°C et à 500-550°C et attribués respectivement aux pertes de masses 2% et 8% dues à la

décomposition du DMSO et au départ de l'eau de constitution de la kaolinite (déshydroxylation) par formation de la métakaolinite ( $2\text{SiO}_2, \text{Al}_2\text{O}_3$ ) [1, 2, 117]. Par contre, on notera pour les deux échantillons hybrides KH6 et KH12\*, l'apparition d'un nouveau processus endothermique à 250-300°C correspond à une perte de masse de 4% en plus des deux autres, correspondant à la décomposition du PEG1500 et 6000 [92].

L'analyse ATG, nous montre que les échantillons KH6 et KH12\* sont thermiquement stables entre 0 et 200°C. Cependant, une probable première dégradation de la partie organique a lieu à partir de 220°C jusqu'à 300 °C pour KH12\* et jusqu'à 380°C pour KH6 mais pour KT3B prélevé, on remarque une stabilité jusqu'à 250°C. Ce qui met en évidence l'insertion du polymère dans l'argile [2, 92, 16]. La deuxième dégradation, observée à une Température plus importante ( $420^\circ\text{C} < T < 500^\circ\text{C}$ ) pour KH12\* et ( $480^\circ\text{C} < T < 530^\circ\text{C}$ ) pour KH6, est attribuée aux molécules fortement liées à la surface par les forces électrostatiques pouvant être celles du PEG, ainsi qu'à l'eau de constitution [25, 31, 58].

Malgré que les auteurs n'ont pas encore élucidé la cause de l'évolution des processus de dégradations, mais la perte de masse globale enregistrée entre 0 C°et 800 °C, qui est estimée à 8% pour KT3B prélevé, 9% pour KH6 et 12% pour KH12\*, nous a permis de constater que la différence des pertes en masses est due à l'ajout du polymère (0%- 14%) au kaolin KT3B prélevé et la longueur de chaîne de ce dernier, plus celle-ci est longue plus la perte en poids est élevée [ 32, 92, 105].

## IV.2. Quantification des matières premières (KHi, KHi\*, GW1, GW2) pour l'élaboration de la céramique réfractaire hybride

Le concept du calcul des mélanges, est parmi les outils mathématiques les plus largement utilisés pour la formulation d'un produit. L'objectif visé, dans cette partie, est l'optimisation des proportions ( $C_j$ ) des trois matières premières, participant à la réalisation du cru destiné pour la fabrication d'une céramique réfractaire hybride.

L'optimisation des proportions vise à améliorer les résistances mécaniques des matériaux céramiques hybrides. Pour ce faire, nous nous sommes orientés vers l'adaptation d'un programme de gestion de la qualité et de quantification des minéraux, qui est disponible au niveau du laboratoire de technologie des matériaux de l'université Abderrahmane MIRA- Béjaia [95]. A cet effet, le programme de calcul a subi plusieurs ajustements et modifications afin de l'adapter à de nouvelles contraintes liées, soit au type de matières premières utilisées en prenant en considération l'ajout d'un certain taux en polymère (PEG), ou bien aux matériaux à élaborer qui doivent se plier à une norme.

### IV.2.1. Méthodologie

#### IV.2.1.1. Approche mathématique théorique

La meilleure approche mathématique dans la modélisation des phénomènes physico-chimiques, est l'utilisation du modèle linéaire général (MLG) [114,115] qui est

de la forme suivante :  $y = \sum_{j=1}^m C_j f_j(X)$ . La procédure d'élaboration du modèle qui décrit

l'évolution de la composition chimique de cru (normes américaines) en fonction des compositions chimiques des trois matières premières, est déterminée par la régression linéaire multiple (RLM- Méthode des moindres carrés) [116]. Elle consiste à minimiser la

quantité  $e$  :  $e = \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2$ . Pour ce faire, on suppose que l'évolution de la composition

chimique dans le cru en fonction de la composition chimique des trois matières premières est linéaire par rapport aux coefficients ( $C_j$ ) du modèle. Le système linéaire obtenu est de

la forme suivante : 
$$\sum_{j=1}^m a_{kj} * C_j = b_k \quad (\text{IV.1})$$

Avec ;  $a_{kj} = \sum_{i=1}^n f_j(X_{(j,i)}) * f_k(X_{(k,i)})$  ;  $b_k = \sum_{i=1}^n y_i * f_k(X_{(k,i)})$  ;

e : est l'erreur entre la composition chimique du cru  $y(i)$  et celle déterminée par le modèle général ;  $\hat{y}(i)$  et  $f_j(X)$  : composition chimique en oxydes des trois matières premières (KT3BH, GW1 et GW2). Une contrainte supplémentaire a été rajoutée au système

linéaire;

$$\sum_{j=1}^m C_j = 100\% \quad (\text{IV.2})$$

La résolution du système obtenu est assurée par l'algorithme de GAUSS [117,118, 119].

#### IV.2.1.2.Critères statistiques

La validité du modèle choisie est assurée par des critères statistiques tels que :

➤ le coefficient de corrélation ( $R^2$ );  $R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (y'_i - \bar{y})^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}$  (IV.3)

➤ la variance résiduelle;  $Sr^2 = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y')^2$  (IV.4)

➤ le test de STUDENT [110-11] et le test de FISHER SNEDECOR ;

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 / (m-1)}{\sum_{i=1}^n (y_i - y')^2 / (n-m)} = \frac{\frac{R^2}{m-1}}{\frac{1-R^2}{n-m}} \quad (\text{IV.5})$$

Avec :

$\bar{y}$  : La moyenne arithmétique des  $y(i)$ , soit  $F(m-1, n-m, \alpha)$  est la fractile lue sur la table de fichier :

- Si  $F > F(m-1, n-m, \alpha)$  , on rejette l'hypothèse, le modèle est accepté,
- Si  $F < F(m-1, n-m, \alpha)$  , on accepte l'hypothèse, le modèle est rejeté.

#### IV.2.1.3.Algorithme de calcul de mélange

Le calcul des proportions des trois matières premières a été fait à partir des données des teneurs en oxydes et pertes au feu, respectivement des sous-produits GW1 et GW2 (Tableau III.1), des hybrides (Tableau III.2) et de la composition chimique du cru

répondant aux exigences de la norme américaine [93]. Le déroulement de l'algorithme consiste à varier en continu la composition chimique du cru en oxydes dans un intervalle normé. La réalisation d'un déphasage sur les oxydes d'une valeur minimale à une valeur maximale, restant toujours dans l'intervalle normé, donne lieu à plusieurs variantes. Le choix de la solution optimale est dicté par les critères statistiques.

#### IV.2.2. Sélection de variantes optimales à partir du logiciel de calcul de mélange

Le calcul des compositions chimiques théoriques (tableau IV.6) et des proportions des matières premières à céramique, a été fait à partir des données des teneurs en oxydes et pertes au feu, respectivement des sous-produits GW1 et GW2 (Tableau III.1) et des hybrides (Tableau III.2) mentionnées précédemment.

En général, après exécution du programme de calcul de mélange élaboré, plusieurs solutions ont été obtenues. Le choix de la solution optimale est porté sur la variante donnant les proportions de kaolin hybride (80%), de GW1 (10%) et de GW2 (10%). Ce choix est dicté par les critères statistiques, tableau IV.4.

Globalement, on constate que l'ensemble des solutions obtenues, pour chaque cas, constitue une zone de points représentant les mélanges, dans laquelle chaque solution est optimale. A l'extérieur de cette zone aucune solution n'est possible.

D'après les résultats obtenus, le modèle empirique qui découle est de la forme suivante:

$$\hat{y}(i) = c_1 * X(1,i) + c_2 * X(2,i) + c_3 * X(3,i) \quad (\text{IV.6})$$

avec :  $c_1=80$  ;  $c_2=10$  ;  $c_3=10$ ,  $X(j,i)$  : proportion de l'oxyde (i) dans la matière (j) ;  $\hat{y}(i)$  : proportion de l'oxyde (i) dans le cru.

La composition chimique théorique des céramiques réfractaires est obtenue par l'expression mathématique suivante:

$$CR(i) = \frac{Cru(i)}{100 - PF} * 100 \quad (\text{IV.7})$$

avec :  $CR(i)$  : pourcentage de l'oxyde (i) dans la céramique réfractaire hybride,  $Cru(i)$  : pourcentage de l'oxyde (i) dans le cru à céramique.

L'organigramme de déroulement du programme est donné par la figure IV.18. Les résultats obtenus sont présentés dans les tableaux IV.4, IV.5 et IV.6 suivants:

Tableau IV.4. Proportions des matières premières et critères statistiques.

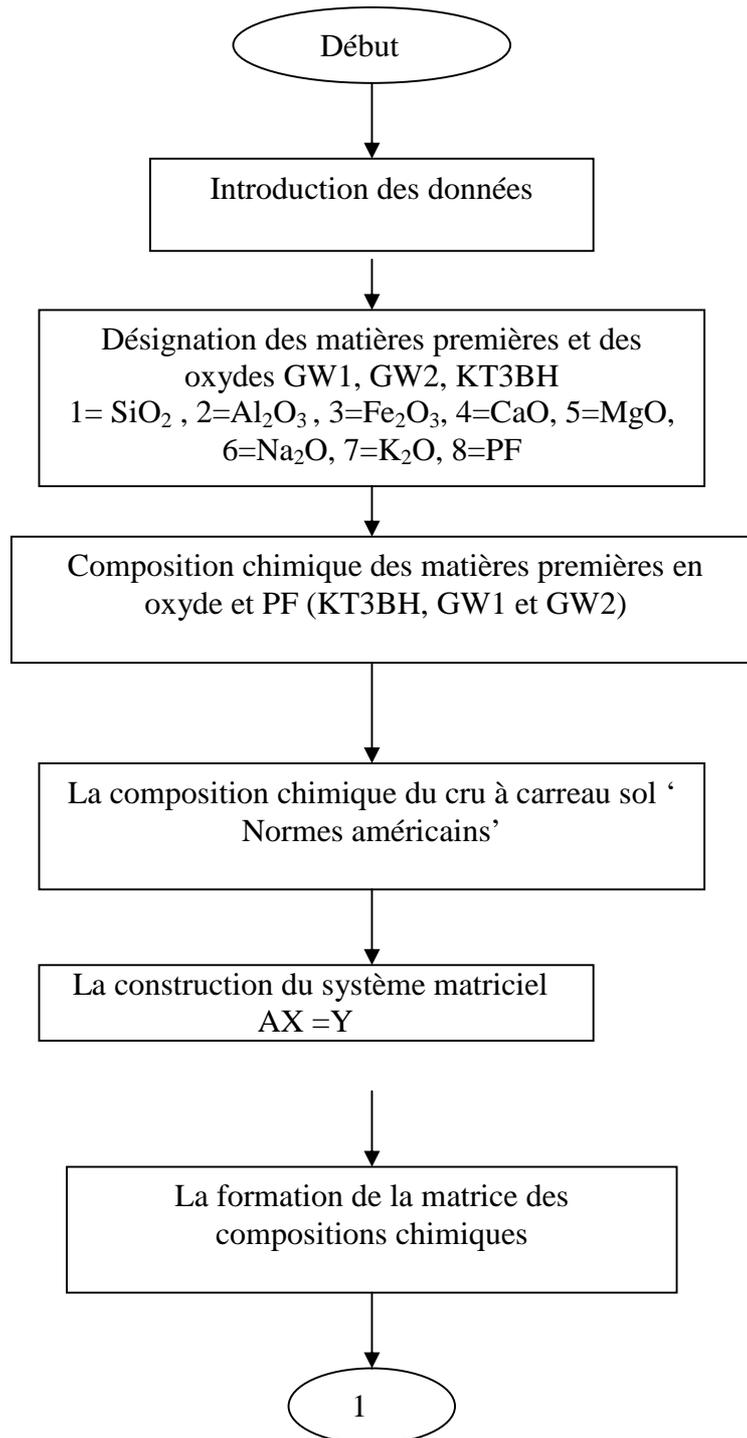
Polymère PEG1500		% en matières premières			Critères statistiques								
		KT3BH	GW1	GW2	R <sup>2</sup>	Variance résiduelle	Test de STUDENT Calculé			Test de STUDENT tabulé	FISHER Calculé	FISHER Tabulé	
							C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>				
CRU4	10	<b>80,09</b>	<b>09,99</b>	<b>09,95</b>	0,999	7,116e <sup>-4</sup>	237	8,06	9,04	T(n-m, α/2) = 2.36	1499200	f (n-m, m-1, α)= 4,74	
CRU5	12	<b>80,00</b>	<b>10,00</b>	<b>09,96</b>	0,999	1,202e <sup>-3</sup>	177	6,03	6,52		864113		
CRU6	14	<b>80,07</b>	<b>09,98</b>	<b>09,95</b>	0,999	4,010 e <sup>-4</sup>	309	10	12		2477604		
CRU7	16	<b>79,96</b>	<b>09,98</b>	<b>10,05</b>	0,999	7,832 e <sup>-5</sup>	729	23	28		1,21 e <sup>+7</sup>		
CRU8	18	<b>79,95</b>	<b>09,99</b>	<b>10,12</b>	0,999	4,830 e <sup>-3</sup>	93	3,5	4		256514		
CRU9	20	<b>79,93</b>	<b>10,18</b>	<b>10,00</b>	0,999	1,068e <sup>-3</sup>	190	5,84	6,50		842254		
Polymère PEG6000													
CRU11*	10	<b>80,11</b>	<b>09,93</b>	<b>09,95</b>	0,999	5,942e <sup>-4</sup>	280	9,52	10,72		1845010		
CRU12*	14	<b>80,24</b>	<b>10,00</b>	<b>09,94</b>	0,999	1,508 e <sup>-4</sup>	507	17	18		6711768		
CRU13*	16	<b>79,95</b>	<b>10,00</b>	<b>09,95</b>	0,999	3,830 e <sup>-3</sup>	94	3,5	4		256514		
CRU14*	20	<b>79,91</b>	<b>10,08</b>	<b>10,00</b>	0,999	1,068e <sup>-3</sup>	180	6,84	7,50		842254		

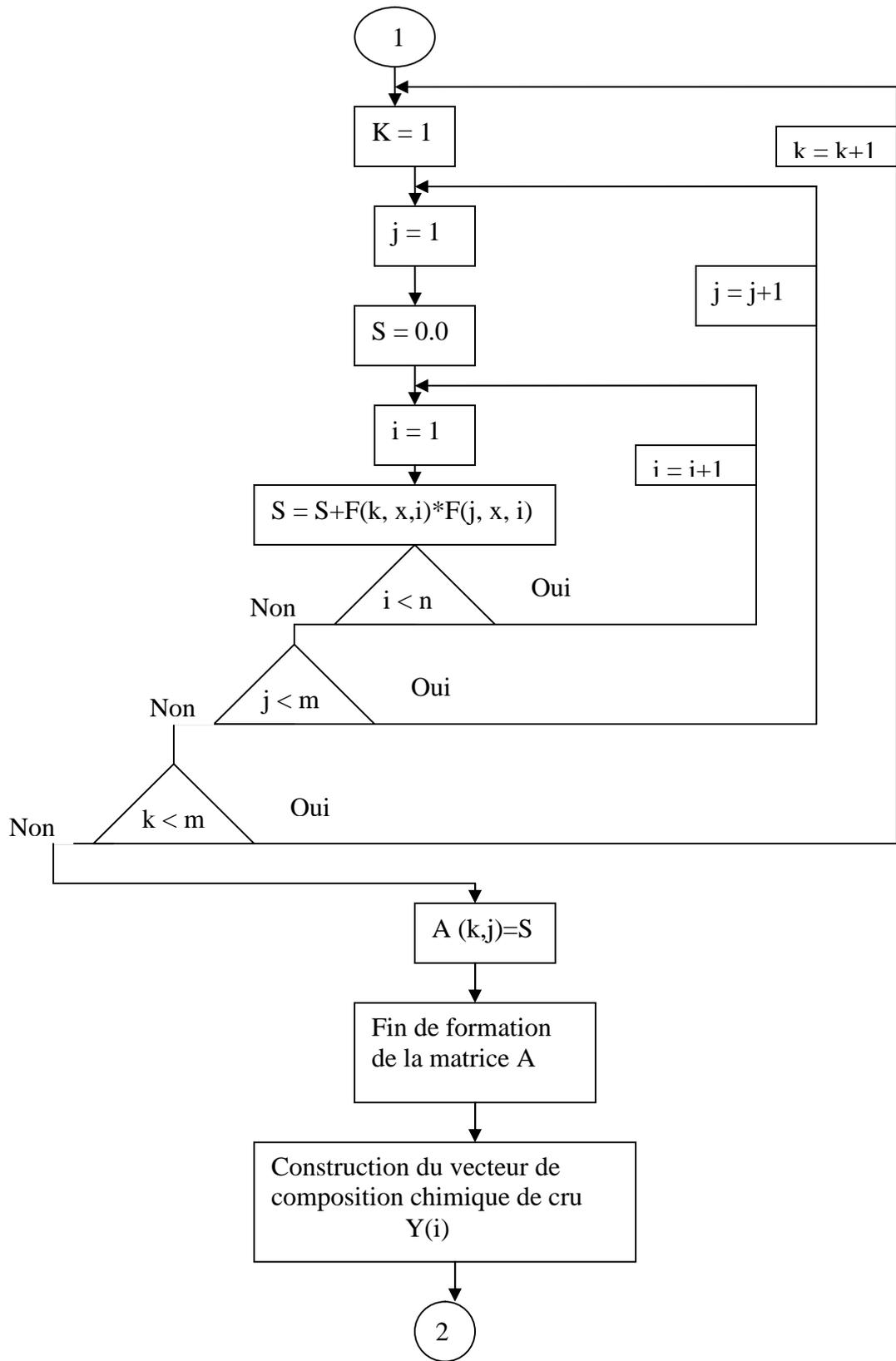
Tableau IV.5 : Compositions chimiques théoriques des crus à céramiques réfractaires hybrides

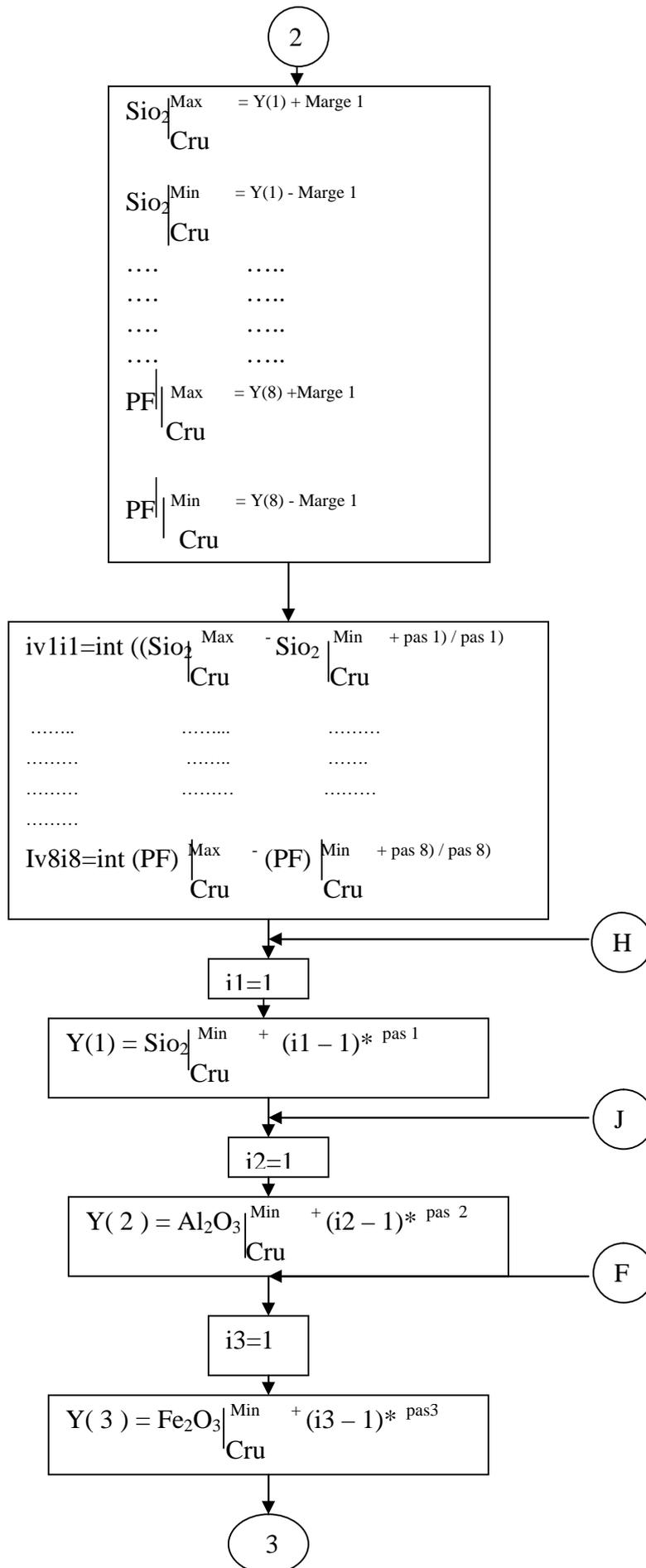
Polymère PEG1500		% en oxydes							
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	PF
CRU4	10	46,32	28,15	0,6673	0,0477	0,1877	0,0565	0,3837	16.42
CRU5	12	46.52	28.19	0.670	0.048	0.,187	0.056	0.393	17.57
CRU6	14	46.20	26.62	0.614	0.046	0.164	0.052	0.374	18.69
CRU7	16	45.15	26.09	0.590	0.045	0.159	0.049	0.368	19.77
CRU8	18	44.10	25.35	0.574	0.044	0.149	0.046	0.363	20.81
CRU9	20	43.48	24.80	0.558	0.041	0.147	0.041	0.353	21.83
Polymère PEG6000		% en oxydes							
CRU11*	10	44.89	29.60	0.646	0.050	0.171	0.054	0.326	13,45
CRU12*	14	46.92	27.82	0.542	0.046	0.161	0.052	0.312	14,72
CRU13*	16	45.36	26.72	0.534	0.041	0.155	0.048	0.309	14,83
CRU14*	20	42.44	24.29	0.534	0.041	0.141	0.044	0.291	15,86

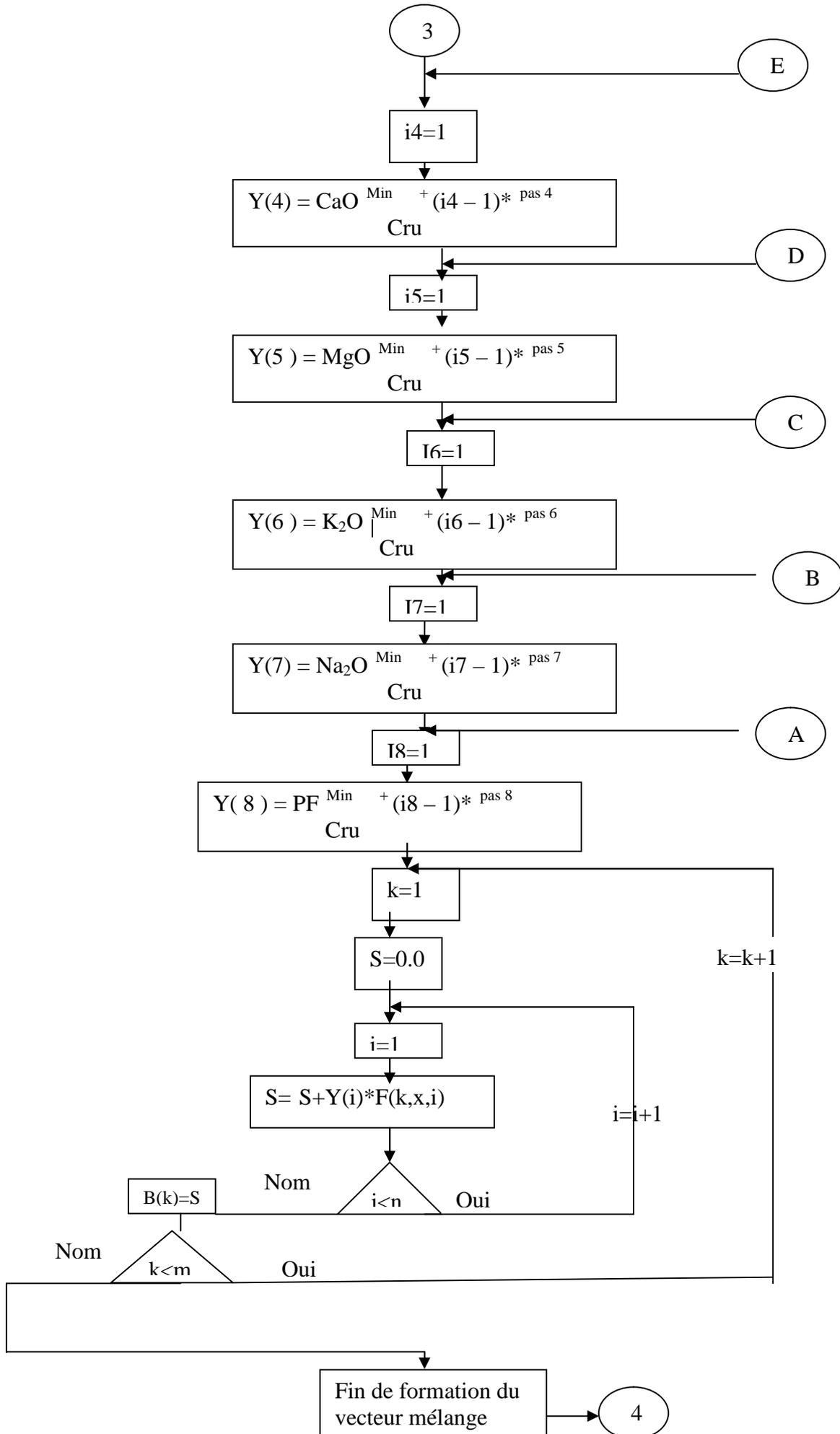
Tableau IV.6. Compositions chimiques théoriques des céramiques réfractaires hybrides

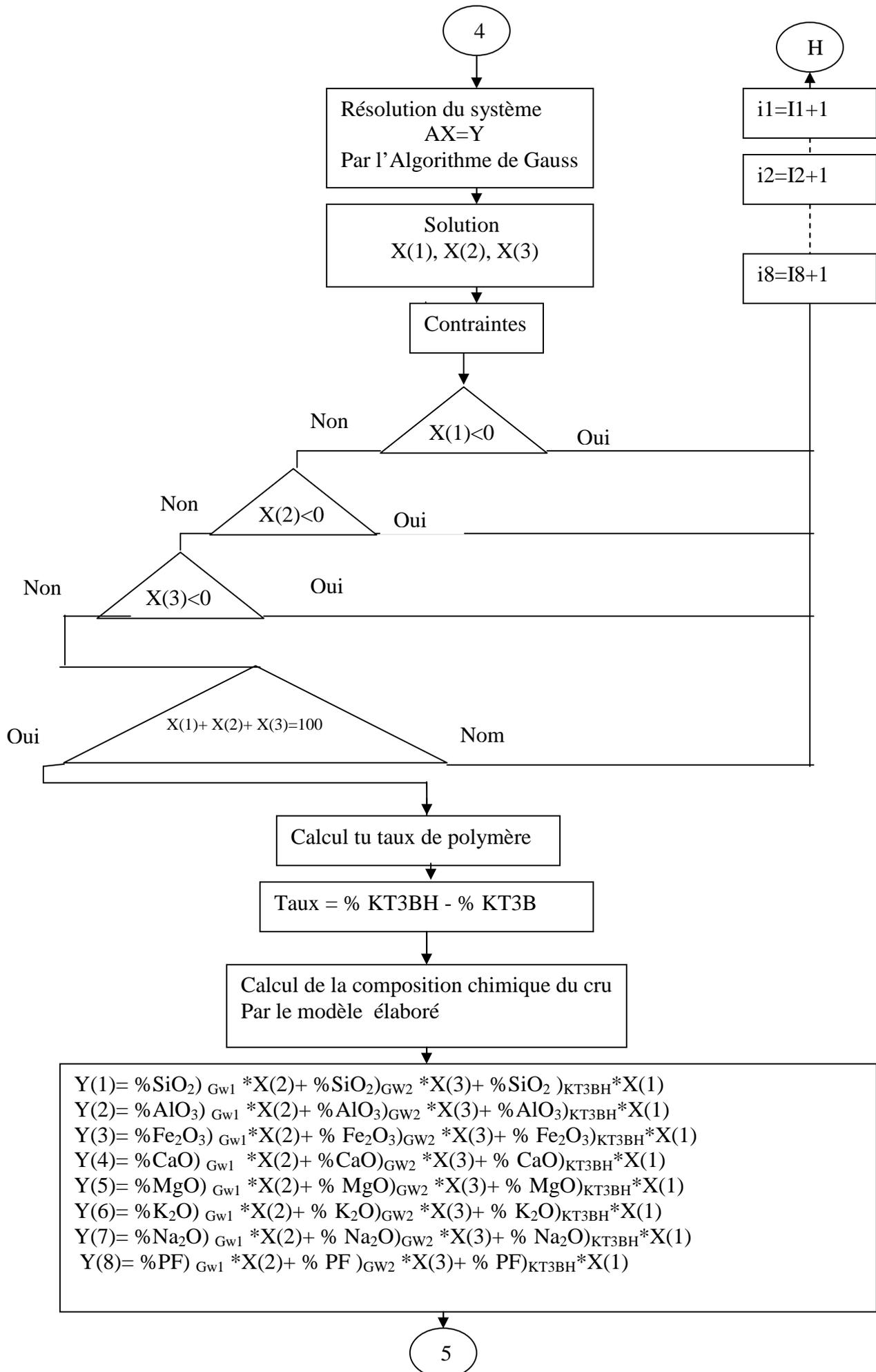
<i>Polymère PEG1500</i>		% en oxydes						
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
<i>CR5</i>	10	54,51	33,17	0,80	0,06	0,23	0,07	0,43
<i>CR6</i>	12	54,91	31,86	0,78	0,05	0,16	0,07	0,41
<i>CR7</i>	14	53,70	31,17	0,68	0,05	0,20	0,06	0,45
<i>CR8</i>	16	52,87	30,41	0,68	0,05	0,17	0,06	0,45
<i>CR9</i>	18	51,87	29,41	0,66	0,05	0,17	0,05	0,40
<i>CR10</i>	20	50,90	29,10	0,65	0,05	0,13	0,06	0,36
<i>Polymère PEG6000</i>		% en oxydes						
<i>CR11*</i>	10	53,83	34,09	0,74	0,06	0,20	0,06	0,36
<i>CR12*</i>	14	52,68	32,49	0,63	0,05	0,19	0,06	0,34
<i>CR13*</i>	16	52,26	31,22	0,58	0,04	0,19	0,06	0,35
<i>CR14*</i>	20	50,90	29,10	0,65	0,05	0,13	0,06	0,36

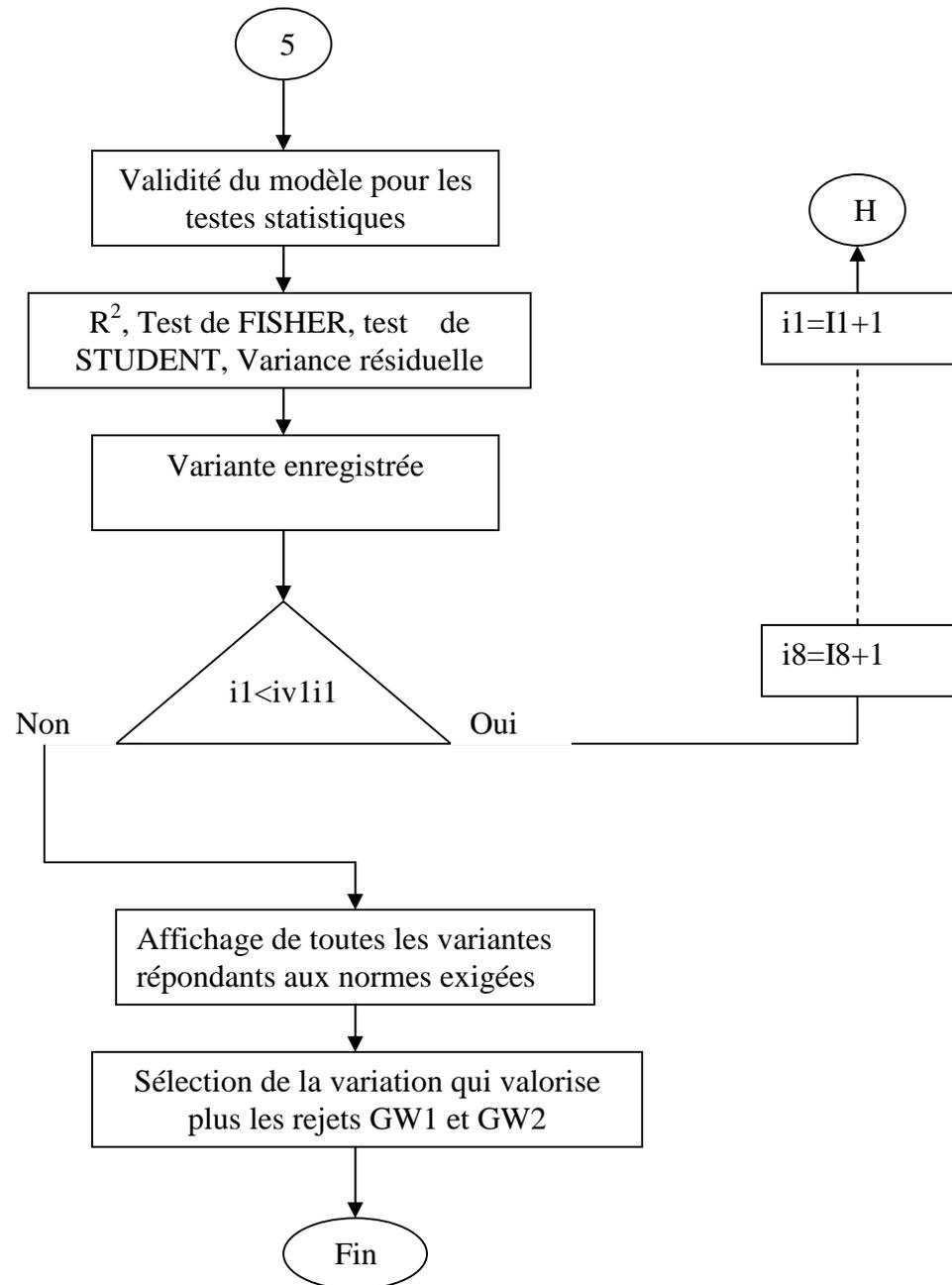












**Figure VI.17:** Organigramme résumé de déroulement du programme de quantification des matières premières (KHi ou KHi\*, GW1, GW2) pour vu d'obtention des mélanges Crus destinés à la réalisation des céramiques réfractaires.

### IV.3. Elaboration, caractérisation et propriétés des céramiques hybrides

#### IV.3.1. Introduction

Dans cette partie nous allons aborder le traitement des résultats expérimentaux des céramiques hybrides cuites à différentes températures (1200°C et 1500°C), élaborées à partir des mélanges crus, composant de 80% en kaolin hybride et 20% en sous produits ( 10% GW1, 10%GW2). Le choix de ces proportions à été dicté par le programme de calcul des mélanges en respectant les normes américaines pour la fabrication des céramiques réfractaires [93].

La caractérisation et la détermination des propriétés mécaniques, chimiques et électriques de ces céramiques hybrides, ont été réalisées et présentées pour but de tester la réfractérité et l'étude de l'influence de la composition et le type de polymère (PEG1500 et PEG6000) incorporées dans ces matériaux.

#### IV.3.2. Compositions des mélanges crus en kaolin hybride et en sous produits (GW1, GW2)

Une série de mélanges de crus, chacun d'eux de masse globale 72g ont été préparés avec les mêmes proportions, soit 80% en kaolin de référence KT3B ou bien en kaolins hybrides KHi (  $i=1$  à 14), et 20% en sous-produits correspondant à un mélange de 10% GW1 + 10% GW2. Ces derniers sont très riches en muscovite, ils ont été ajoutés pour l'amélioration de la fusion des matières premières lors de la cuisson [94]. Leurs teneurs non négligeables en alumine (21% à 25%) permettent d'obtenir des matériaux réfractaires, répondant à la norme américaine pour la fabrication de la céramique ( $45\% \geq \text{Al}_2\text{O}_3 \geq 25\%$ ) [93].

Les compositions en mélanges crus des réfractaires sont constituées essentiellement des hybrides KHi et KHi\* et des sous produits GW<sub>1</sub> et GW<sub>2</sub> pour les deux types de polymères, elles sont résumées dans le tableau IV.7.

**Tableau IV.7 :** La composition des mélanges crus en kaolin *KT3B*, hybrides et sous produits.

Type de polymère	Mélange CRU	Taux de l'hybride %	Kaolin hybride %	GW1 %	GW2 %
	CRU0	KT3B <sub>Ref</sub>	80	10	10
	CRU1	KT3BT	80	10	10
PEG1500	CRU2	KH1(4%)	80	10	10
	CRU3	KH2(6%)	80	10	10
	CRU4	KH3(8%)	80	10	10
	CRU5	KH4(10%)	80	10	10
	CRU6	KH5(12%)	80	10	10
	CRU7	KH6(14%)	80	10	10
	CRU8	KH7(16%)	80	10	10
	CRU9	KH8(18%)	80	10	10
	CRU10	KH9(20%)	80	10	10
PEG6000	CRU11	KH10*(8%)	80	10	10
	CRU12	KH11*(14%)	80	10	10
	CRU13	KH12*(16%)	80	10	10
	CRU14	KH13*(18%)	80	10	10
	CRU15	KH14*(20%)	80	10	10

### IV.3.3. Réalisation des pastilles et carreaux des céramiques hybrides

#### IV.3.3.1. Réalisation des pastilles

A partir des mélanges crus préparés pour les deux types de kaolin hybrides, on réalise des pastilles en utilisant des moules cylindriques en acier inoxydable, de dimensions (13mm x 5mm) pressées sous 4-5 tonnes à l'aide d'une presse hydraulique. Ces dernières serviront aux tests de l'absorption de l'eau et de la résistance chimique aux acides. Les pastilles

d'environ 1g, sont ensuite séchées à 105°C pendant 24h et pesées après séchage, leurs dimensions sont mesurées avec une précision de 0,01mm, à l'aide d'un pied à coulisse. Les différents échantillons sont ensuite cuits dans un four programmable à deux températures distinctes, 1200°C et 1500°C.

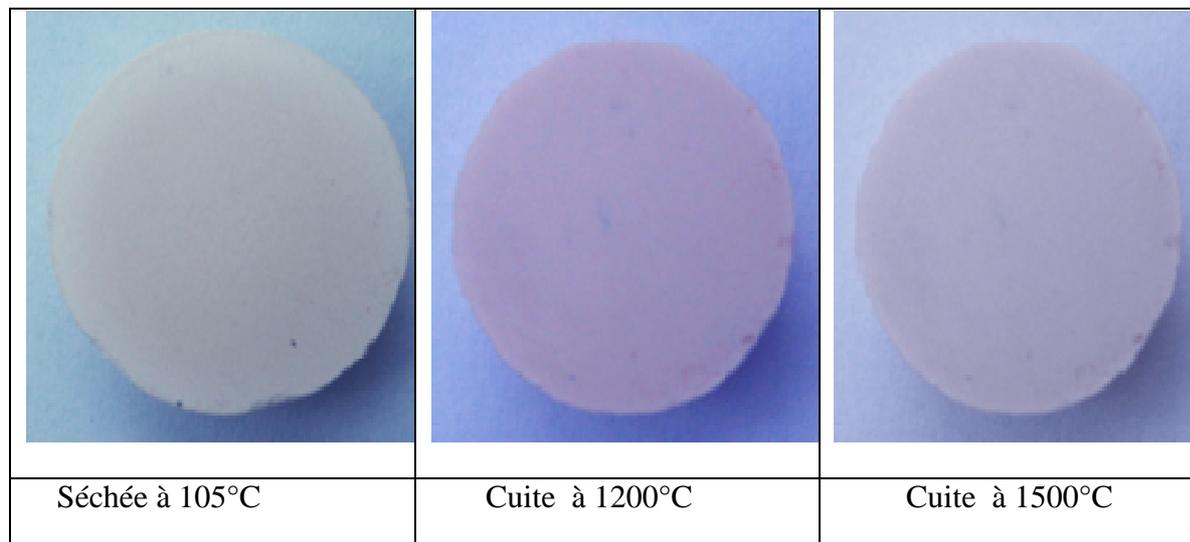
#### **IV.3.3.2. Réalisation des éprouvettes**

On applique le même mode que celui de la réalisation des pastilles, cependant on augmente la masse jusqu'à 30 g de mélange cru (80%-10%-10%), les éprouvettes sont ainsi obtenues par pressage unidirectionnel sous une pression plus élevée de l'ordre de 5 à 6 tonnes, à l'aide d'une presse hydraulique, en utilisant soit un moule en acier de forme rectangulaire et de dimensions (8 x 2 x 0,2)cm, destiné aux tests mécaniques (la micro-dureté Vickers, la flexion), ou bien un moule carré de dimensions (8 x 8 x 0,2)cm destiné aux tests électriques. la cuisson des carreaux et des éprouvettes est faite à deux températures différentes, 1200°C et 1500°C.

Après la cuisson à 1200°C et à 1500°C, les céramiques hybrides (pastilles), ont subi des transformations physico-chimiques divers liées aux transformations de phases et plus particulièrement il y a apparition de différentes couleurs selon la température de cuisson ainsi le type de l'hybride utilisée [21].

#### **IV.3.4. Influence de la température de cuisson sur la couleur des pastilles**

L'un des aspects les plus marquants des pastilles céramiques cuites est leur coloration. Le changement de couleur est sans doute influencé par certains ions métalliques présents en grande quantité (Si, Al), ou produite par des cations métalliques mineurs (Fe, Ca, Na, K) en particulier le fer qui est responsable de la formation d'une coloration rosâtre, ou bien à l'état de trace (Cr, Mn) en tant qu'impuretés. Ceux-ci se combinent entre eux par fusion pendant la montée de la température, et en particulier lorsqu'elle dépasse le seuil de 1000°C [15,90, 107].



**Figure IV.18 :** Présentation des photos d'une pastille céramique hybride CR7 (16% - PEG1500), séchée à 105°C, cuite à 1200°C et à 1500°C.

La couleur de la pastille passe du blanc (la couleur d'origine du kaolin blanc KT3B) à  $T = 105^{\circ}\text{C}$  à une couleur rose claire à  $T = 1200^{\circ}\text{C}$  qui est due à la décomposition de l'oxyde de fer en donnant du fer calcique, de couleur rose qui vire au rouge clair. Lorsque la température tend vers  $1500^{\circ}\text{C}$ , la couleur vire au gris clair. Ce changement de couleur est causé soit par la fusion du fer formé à  $1200^{\circ}\text{C}$ , ou bien à sa ré oxydation pour former d'autres phases plus stables à plus haute température [90,107].

#### IV.3.5. Influence de la température de cuisson sur l'aspect physique des pastilles réfractaires

Afin d'étudier l'effet de la température de cuisson sur l'aspect physique du matériau céramique hybride, une série de pastilles dont chacune d'elle de masse 1g et de diamètre 1,3cm a été réalisée à l'aide d'un moule cylindrique en acier inoxydable et d'une presse hydraulique (4 à 5 tonnes).

Ces pastilles sont pesées puis mesurées (épaisseur et diamètre) à l'aide d'un pied à coulisse. Pour cette essai, on a testé les céramiques hybrides dont le taux en polymère varie de 0% à 20%, et cela pour les deux types de kaolins hybrides ( KHi et KHi\*).

Après la cuisson, on notera des écarts soit du poids ou de dimensions et d'aspects, plus ou moins importants, entre les différentes pastilles. Certaines d'entre elles ont subi des gonflements, d'autres des pertes en poids, ainsi que des variations de diamètre et d'épaisseur, tels que des retraits ou des dilatations. Ces variations ont été déterminées après une comparaison faite sur l'ensemble des pastilles, avant et après cuisson à  $1200^{\circ}\text{C}$  et à  $1500^{\circ}\text{C}$ .

Les résultats obtenus des retraits de diamètre, d'épaisseur et des pertes en poids des pastilles après cuisson sont donnés respectivement par les tableaux IV.8, IV.9, IV.10, et les variations sont représentées par les histogrammes de la figure IV.19.

**Tableau IV.8 : Les retraits des diamètres des pastilles céramiques hybrides**

Pastilles Céramiques	Kaolins hybrides	Avant cuisson	Cuites à 1200°C			Cuites à 1500°C		
		Ø (cm)	Ø (cm)	ΔØ (cm)	ΔØ/Ø (%)	Ø (cm)	ΔØ (cm)	ΔØ/Ø (%)
<b>CR0</b>	KT3B <sub>Ref</sub>	1,31	1,28	0,03	2,29	1,27	0,04	3,05
<b>CR1</b>	KT3BT	0,30	0,29	0,01	3,33	0,29	0,01	3,33
<b>CR2</b>	KH1(4%)	0,30	0,29	0,01	3,33	0,29	0,01	3,33
<b>CR3</b>	KH2(6%)	1,31	1,25	0,06	4,5	1,24	0,07	5,34
<b>CR4</b>	KH3 (8%)	1,31	1,27	0,04	3,05	1,26	0,05	3,81
<b>CR5</b>	KH4 (10%)	1,31	1,28	0,03	2,29	1,27	0,04	3,05
<b>CR6</b>	KH5(12%)	1,31	1,29	0,02	1,52	1,28	0,03	2,29
<b>CR7</b>	<b>KH6(14)</b>	<b>1,31</b>	<b>1,29</b>	<b>0,02</b>	<b>1,52</b>	<b>1,29</b>	<b>0,02</b>	<b>1,52</b>
<b>CR8</b>	<b>KH7 (16%)</b>	<b>1,31</b>	<b>1,30</b>	<b>0,01</b>	<b>0,76</b>	<b>1,29</b>	<b>0,02</b>	<b>1,52</b>
<b>CR9</b>	KH8 (18%)	1,31	1,29	0,02	1,52	1,28	0,03	2,29
<b>CR10</b>	KH 9(20%)	1,31	1,29	0,02	1,52	1,28	0,03	2,29
<b>CR11</b>	KH10*(8%)	1,31	1,24	0,07	5,34	1,25	0,06	4,58
<b>CR12</b>	KH11*(10%)	1,31	1,23	0,08	6,10	1,23	0,08	6,10
<b>CR13</b>	KH12*(14%)	1,31	1,25	0,06	4,58	1,26	0,05	3,81
<b>CR14</b>	KH13*(16%)	1,31	1,24	0,07	5,34	1,23	0,08	6,10
<b>CR15</b>	KH14*(20%)	1,31	1,25	0,06	4,58	1,27	0,04	3,05

Tableau IV.9 : Les retraits des épaisseurs des pastilles céramiques hybrides.

Pastilles céramiques	Kaolins hybrides	Avant cuisson	Cuites à 1200°C			Cuites à 1500°C		
		Ep (cm)	Ep (cm)	$\Delta$ Ep (cm)	$\Delta$ Ep/Ep (%)	Ep (cm)	$\Delta$ Ep (cm)	$\Delta$ Ep/Ep (%)
<b>CR0</b>	KT3B <sub>Ref</sub>	0,30	0,28	0,022	6,66	0,28	0,02	6,66
<b>CR1</b>	KT3BT	0,30	0,29	0,01	3,33	0,29	0,01	3,33
<b>CR2</b>	KH1(4%)	0,30	0,29	0,01	3,33	0,29	0,01	3,33
<b>CR3</b>	KH2(6%)	0,19	0,18	0,01	5,26	0,18	0,01	5,26
<b>CR4</b>	KH3 (8%)	0,24	0,23	0,01	4,16	0,23	0,01	4,16
<b>CR5</b>	KH4 (10%)	0,25	0,24	0,01	4	0,24	0,01	4
<b>CR6</b>	KH5(12%)	0,28	0,27	0,01	3,57	0,27	0,01	3,57
<b>CR7</b>	KH6(14)	0,28	0,27	0,01	3,57	0,25	0,03	10,7
<b>CR8</b>	<b>KH7 (16%)</b>	<b>0,26</b>	<b>0,25</b>	<b>0,01</b>	<b>3,84</b>	<b>0,25</b>	<b>0,01</b>	<b>3,84</b>
<b>CR9</b>	KH8 (18%)	0,28	0,27	0,01	3,57	0,27	0,01	3,57
<b>CR10</b>	<b>KH 9(20%)</b>	<b>0,27</b>	<b>0,26</b>	<b>0,01</b>	<b>3,7</b>	<b>0,26</b>	<b>0,01</b>	<b>3,07</b>
<b>CR11</b>	KH10*(8%)	0,30	0,28	0,02	6,66	0,29	0,01	3,33
<b>CR12</b>	KH11*(10%)	0,25	0,24	0,01	4	0,24	0,01	4
<b>CR13</b>	KH12*(14%)	0,29	0,27	0,02	6,89	0,28	0,01	3,44
<b>CR14</b>	<b>KH13*(16%)</b>	<b>0,22</b>	<b>0,21</b>	<b>0,01</b>	<b>4,54</b>	<b>0,21</b>	<b>0,01</b>	<b>4,54</b>
<b>CR15</b>	KH14*(20%)	0,28	0,27	0,01	3,57	0,01	0,01	3,57

$\Delta$ Ep : représente les retraits des épaisseurs en cm.

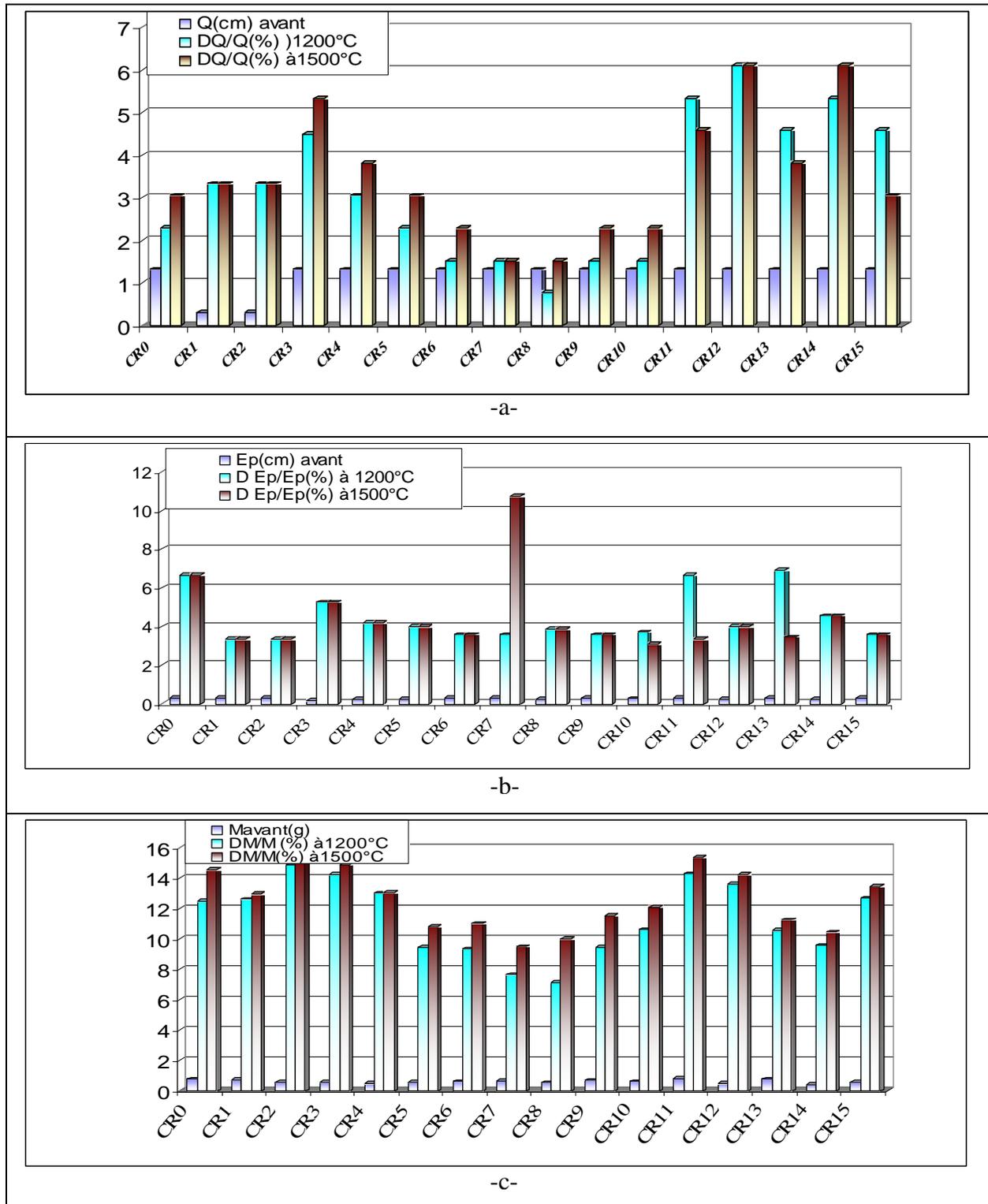
$\Delta$ Ep/Ep : représente les retraits des épaisseurs en %.

Tableau IV.10: Les pertes en masses des pastilles céramiques hybrides.

Pastille céramique	Kaolin hybride	Avant cuisson	Cuites à 1200°C			Cuites à 1500°C		
		M (g)	M (g)	$\Delta M$ (g)	$\Delta M/M$ (%)	M (g)	$\Delta M$ (g)	$\Delta M/M$ (%)
<b>CR0</b>	KT3B <sub>Ref</sub>	0,799	0,69	0,09	12,48	0,6833	0,116	14,54
<b>CR1</b>	KT3BT	0,764	0,66	0,09	12,58	0,6659	0,098	12,94
<b>CR2</b>	KH1(4%)	0,582	0,49	0,08	14,82	0,4949	0,087	15,01
<b>CR3</b>	KH2(6%)	0,576	0,49	0,08	14,23	0,4906	0,085	14,84
<b>CR4</b>	KH3 (8%)	0,498	0,43	0,06	12,97	0,4331	0,064	13,03
<b>CR5</b>	KH4 (10%)	0,606	0,54	0,05	9,43	0,5407	0,065	10,81
<b>CR6</b>	KH5(12%)	0,634	0,57	0,05	9,31	0,5650	0,069	10,98
<b>CR7</b>	<b>KH6(14%)</b>	<b>0,693</b>	<b>0,64</b>	<b>0,05</b>	<b>7,64</b>	<b>0,6273</b>	<b>0,065</b>	<b>9,48</b>
<b>CR8</b>	KH7 (16%)	0,543	0,50	0,03	7,12	0,488	0,054	9,98
<b>CR9</b>	KH8 (18%)	0,721	0,65	0,06	9,44	0,6384	0,082	11,48
<b>CR10</b>	KH9(20%)	0,621	0,55	0,06	10,58	0,5464	0,074	12,04
<b>CR11</b>	KH10*(8%)	0,812	0,69	0,11	14,26	0,6879	0,124	15,34
<b>CR12</b>	KH11*(10%)	0,509	0,44	0,06	13,56	0,4372	0,072	14,21
<b>CR13</b>	KH12*(14%)	0,79	0,7	0,08	10,54	0,7016	0,088	11,23
<b>CR14</b>	KH13*(16%)	0,42	0,3	0,04	9,56	0,3793	0,044	10,43
<b>CR15</b>	KH14*(20%)	0,60	0,5	0,07	12,65	0,5223	0,081	13,44

$\Delta M$  : représente les pertes en poids en g.

$\Delta M/M$  : représente les pertes en poids en %.



**Figure IV.19 :** Histogrammes des retraits en % des pastilles céramiques hybrides après cuisson à 1200°C et 1500°C, a) Les retraits en % des diamètres ; b) Les retraits en % des épaisseurs; c) les pertes en masses en %.

- **Interprétation des résultats**

D'après les résultats obtenus, on remarque des variations plus ou moins importantes des dimensions des pastilles après la cuisson à 1200°C et à 1500°C. Les diamètres, les épaisseurs, les poids et même l'état de surface des pastilles céramiques hybrides changent, qui deviennent plus lisses à 1200 °C et tendent à devenir plus rugueuses à 1500°C, avec apparition notamment des pores de diamètres plus ou moins importants, et uniformément répartis sur toute les surfaces des échantillons (pastilles, éprouvettes et carreaux). Ces différentes variations dépendent surtout de la composition et du taux de polymère intercalé dans le kaolin.

Les résultats des retraits des diamètres des pastilles céramiques (figure IV.20.a), nous montrent que les pastilles CR11, CR12, CR14, correspondant au céramiques hybrides avec PEG6000 possèdent des valeurs des retraits en diamètres les plus élevées, par rapport à celles des hybrides avec PEG 1500, sauf pour la céramique CR3, ainsi qu'à celle de la référence CR0. Ces résultats sont dus au degré d'intercalation et à l'importance de la longueur de la chaîne du polymère, qui ont une grande influence sur les variations des diamètres et des épaisseurs, attribuées aux transformations des structures cristallisées en structures plus amorphes [42, 45, 94].

Les pastilles qui n'ont pas subies de grands retraits des diamètres sont CR7, CR8, CR9 et CR10. La valeur minimale d'environ 1,52% correspond aux céramiques CR7 et CR8 avec respectivement 14% et 16% de PEG1500.

D'après l'histogramme de la figure IV.20.C, on remarque que les poids des pastilles diminuent et ces pertes en poids augmentent avec l'augmentation de la température de cuisson. Cela est expliqué par les valeurs des pertes au feu qui sont élevées, aux quelles contribuent les pertes en poids dues à l'évaporation de l'eau de constitution et aux décompositions des minéraux tels que les carbonates et les sulfures [43-44]. Les pertes en masses révèlent que les pastilles CR7 et CR8 n'ont pas subi de grandes pertes de masses après cuisson à 1200°C et à 1500°C, probablement en raison d'une bonne fusion des éléments inorganiques (silicium, aluminium) et organiques (carbone) entre eux, existant en équilibre dans des phases plus compacts et plus stables thermiquement.

Les pastilles dont le taux en polymère est inférieur à 10%, possèdent les valeurs les plus élevées, soit pour les retraits en diamètres ou pour les pertes en poids après cuisson à 1200°C et à 1500°C. Ce qui confirme les résultats des caractérisations des hybrides (DRX).

Ce qui nous a permis d'exclure pour la suite de notre travail, les céramiques hybrides dont le taux en polymère compris dans l'intervalle [0% - 8%].

#### IV.3.6. Composition chimique théorique et expérimentale des mélanges crus et des céramiques hybrides

Le calcul des compositions chimiques théoriques des mélanges de crus a été réalisée à partir des données expérimentales, des teneurs en oxydes et pertes au feu du kaolin de référence ainsi que des kaolins hybrides, et des sous-produits GW1 et GW2 respectivement. Le même mode de calcul a été utilisé pour les deux types de mélange cru, soit pour celles à base de KHi ou à base de KHi\*, les résultats sont rassemblés dans le tableau IV.11.

Les compositions chimiques réelles des mélanges crus (tableau IV.12) ainsi celles des céramiques hybrides cuites à 1500°C (tableau IV.13), quant à elles ont été déterminées expérimentalement après l'attaque triacide avec les méthodes : La spectrophotométrie UV-visible, la spectrophotométrie d'absorption atomique SAA et par gravimétrie.

**Tableau IV.11.** Compositions chimiques théoriques des mélanges de crus (80-10-10%)

Polymère	Crus	Teneurs en oxydes (%)							% PF
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	
PEG1500	CRU0	49,02	30,15	0,766	0,052	0,389	0,063	0,398	7,02
	CRU5	46,52	28,19	0,670	0,048	0,187	0,056	0,393	16,42
	CRU6	46,20	26,62	0,614	0,046	0,164	0,052	0,374	17,57
	CRU7	45,15	26,09	0,590	0,045	0,159	0,049	0,368	18,69
	CRU8	44,10	25,35	0,574	0,044	0,149	0,046	0,363	19,77
	CRU9	43,48	24,80	0,558	0,041	0,147	0,041	0,353	20,81
	CRU10	42,93	24,29	0,518	0,038	0,143	0,040	0,331	21,83
PEG6000	CRU12	44,89	29,60	0,646	0,050	0,171	0,054	0,326	13,46
	CRU13	46,92	27,82	0,542	0,046	0,161	0,052	0,312	14,71
	CRU14	45,36	26,72	0,534	0,041	0,155	0,048	0,309	14,94
	CRU15	42,44	24,29	0,534	0,041	0,141	0,044	0,291	15,83

Tableau IV.12. Compositions chimiques expérimentales des mélanges de crus (80-10-10%).

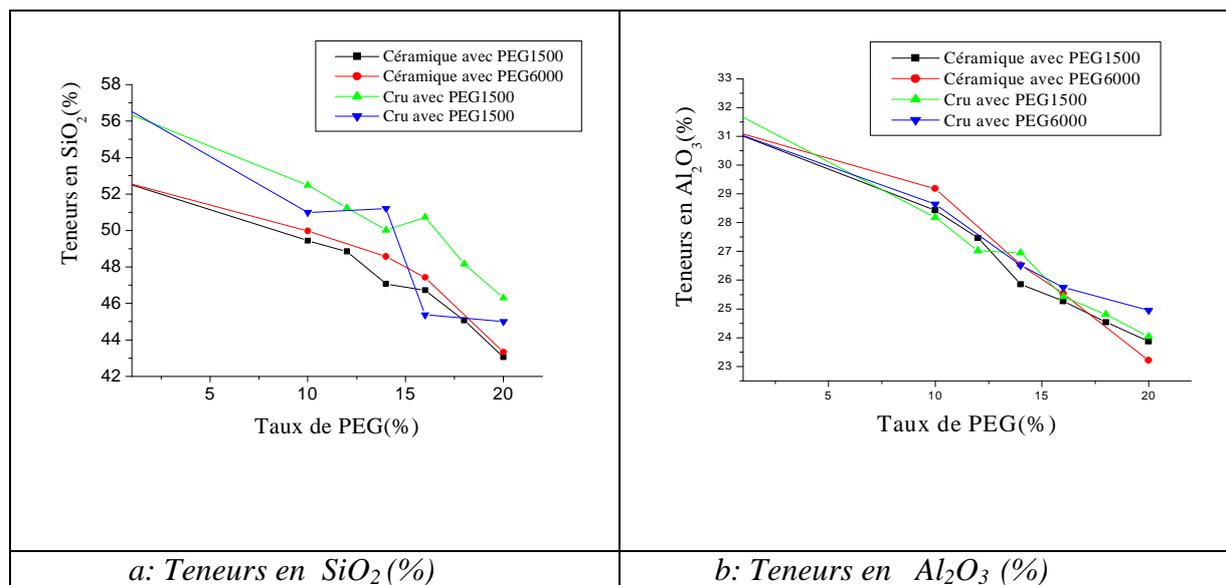
Polymère	Crus	Teneurs en %								% PF
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO	
PEG1500	<b>CRU0</b>	56,76	32,04	0,512	0,059	0,1142	0,076	0,16	0,0012	9,02
	<b>CRU5</b>	52,479	28,18	0,497	0,053	0,1142	0,058	0,19	0,0027	15,42
	<b>CRU6</b>	51,236	27,02	0,472	0,056	0,108	0,065	0,20	0,0010	17,57
	<b>CRU7</b>	50,024	26,95	0,464	0,055	0,1452	0,059	0,21	0,0008	19,69
	<b>CRU8</b>	50,73	25,43	0,431	0,051	0,1408	0,057	0,19	0,0005	20,77
	<b>CRU9</b>	48,16	24,81	0,401	0,045	0,1577	0,056	0,22	0,002	21,81
	<b>CRU10</b>	46,296	24,04	0,397	0,043	0,1278	0,064	0,14	0,0009	22,79
PEG6000	<b>CRU12</b>	57,148	28,64	0,493	0,059	0,1165	0,055	0,10	0,0021	17,46
	<b>CRU13</b>	50,99	26,52	0,460	0,059	0,1134	0,072	0,10	0,0017	20,71
	<b>CRU14</b>	51,211	25,75	0,382	0,053	0,1106	0,061	0,13	0,0014	22,12
	<b>CRU15</b>	45,373	24,95	0,343	0,0432	0,1020	0,069	0,13	0,0009	22,95

La plupart des teneurs en oxydes des mélanges crus, qui sont obtenues par analyse chimique (tableau IV.12) sont nettement supérieures à celles des crus estimées théoriquement par le calcul des mélanges [114-115], Ce qui présente est un avantage pour l'élaboration des céramiques répondant à la norme américaine. Cependant, la baisse des teneurs en principaux oxydes, notamment en SiO<sub>2</sub> pour les céramiques présentant les meilleures propriétés mécaniques et chimiques (CR5 à CR8 respectivement 49,44 à 46,72 %) après cuisson à 1500°C. nous impose de rehausser légèrement les proportions en sous-produits dans les mélanges de crus. qui présentent des taux en silice plus élevés que ceux des kaolins hybrides. afin de compenser les diminutions de ces teneurs après cuisson. Par contre, les baisses des teneurs en oxydes mineurs dans les céramiques, Constituent un avantage majeur en raison de la diminution des taux des impuretés, telles que les oxydes de fer. ainsi que du potassium, qui passent respectivement de 0.431 à 0.42 et de 0.19 à 0.18 (tableau IV.13), pour la céramique

CR8 (16% PEG1500). Ce qui montre que la température de cuisson (1500°C) influe énormément sur les valeurs des compositions chimiques des céramiques.

**Tableau IV.13 :** Compositions chimiques expérimentales des céramiques hybrides et de référence (80-10-10%) cuites à 1500°C

Polymère	Céramique	Kaolin hybride	Teneurs en oxydes %							
			SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	MnO
PEG 1500	CR0	KT3BT	52,84	31,29	0,49	0,056	0,12	0,065	0,201	0,0011
	CR5	KH4(10%)	49,44	28,43	0,44	0,052	0,10	0,059	0,192	0,0010
	CR6	KH5(12%)	48,85	27,47	0,39	0,052	0,10	0,058	0,190	0,0009
	CR7	KH6(14%)	47,07	25,86	0,38	0,050	0,13	0,056	0,186	0,0008
	CR8	KH7(16%)	46,72	25,27	0,42	0,049	0,14	0,054	0,181	0,0007
	CR9	KH8(18%)	45,07	24,54	0,37	0,046	0,11	0,053	0,180	0,0006
	CR10	KH9(20%)	43,05	23,87	0,32	0,042	0,10	0,051	0,178	0,0005
PEG 6000	CR12	KH10*(10%)	49,97	29,18	0,49	0,056	0,15	0,059	0,216	0,0010
	CR13	KH11*(14%)	48,57	26,53	0,42	0,048	0,11	0,057	0,204	0,0007
	CR14	KH12*(16%)	47,42	25,53	0,43	0,046	0,13	0,055	0,194	0,0010
	CR15	KH13*(20%)	43,33	23,21	0,40	0,042	0,10	0,054	0,187	0,0007



**Figure IV.20 :** Teneurs expérimentales en principaux oxydes des mélanges de crus et des Céramiques hybrides en fonction du taux de PEG.

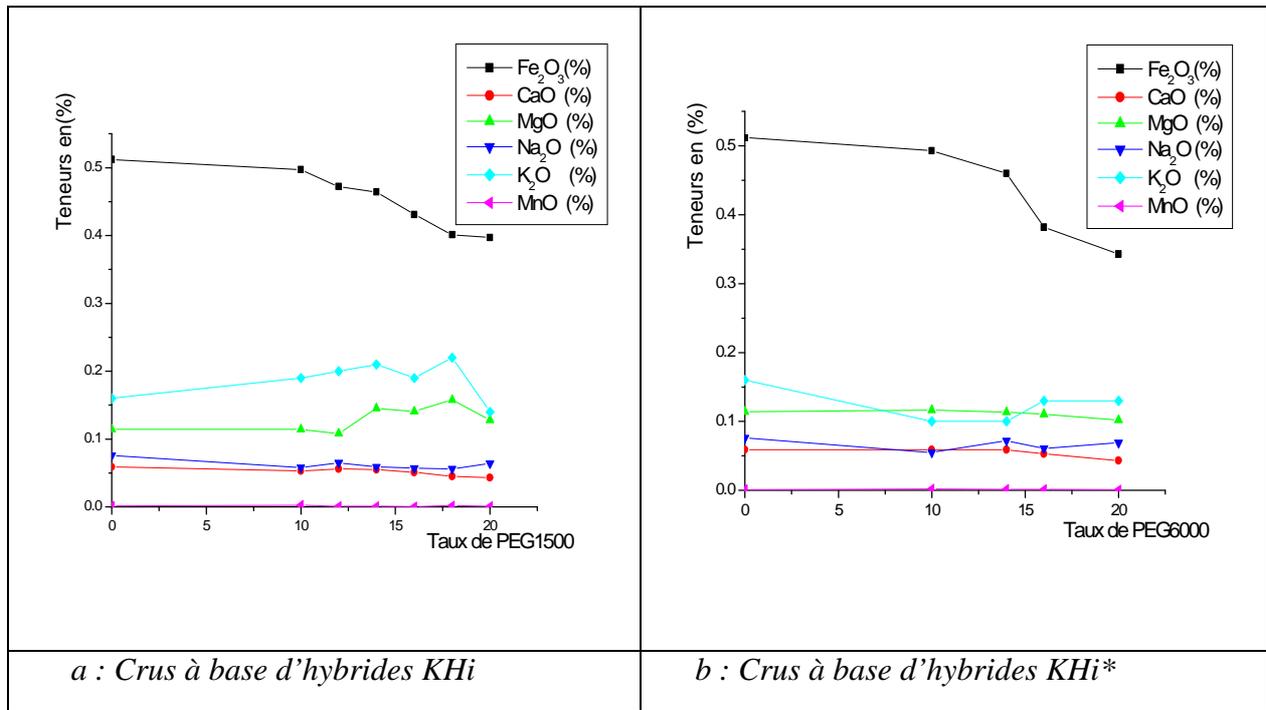


Figure IV.20 : Courbes de variation des teneurs expérimentales des oxydes (éléments mineurs) en fonction du taux de PEG dans des mélanges de crus.

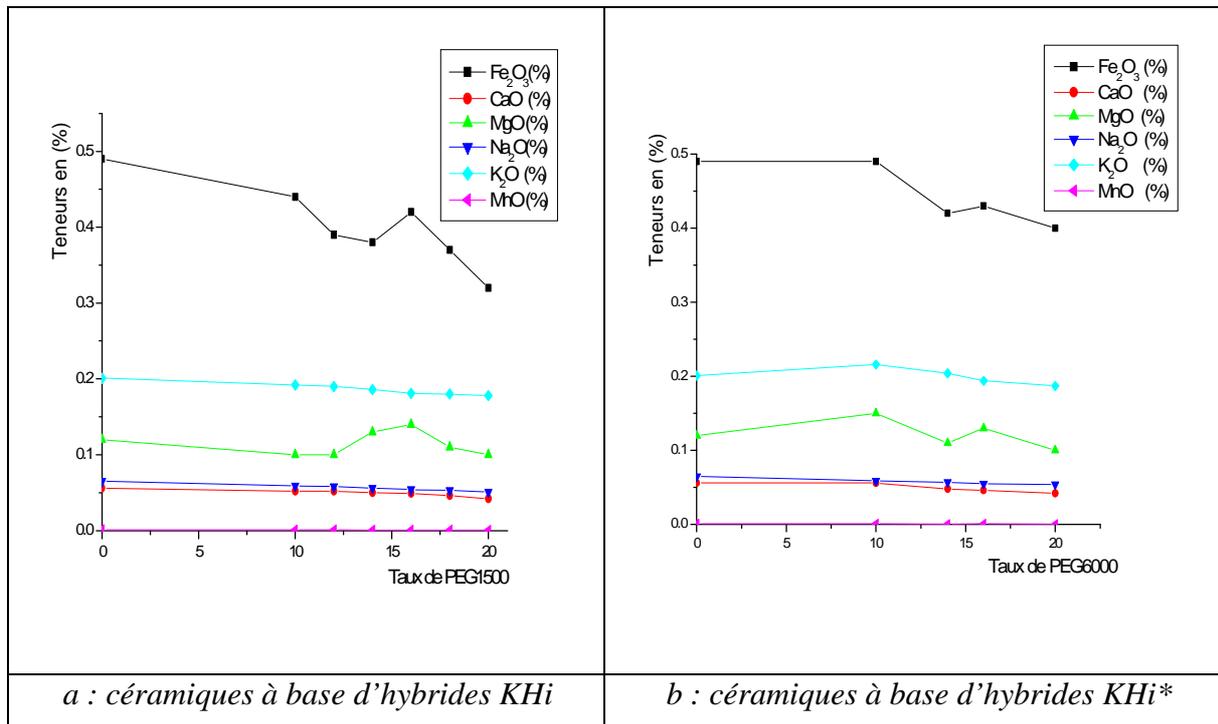


Figure IV.21 : Courbes de variation des teneurs expérimentales des oxydes (éléments mineurs) en fonction du taux de PEG des céramiques hybrides après cuisson à 1500°C.

- **Interprétation des résultats**

Les résultats obtenus (figure IV.21) montrent que les teneurs en oxydes dépendent essentiellement des compositions chimiques initiales des mélanges de crus, ainsi que du taux en polymère dans les hybrides, qui diminuent lorsque le taux de polymère augmente.

Les pertes au feu des mélanges de crus augmentent en fonction du taux de polymère dans le kaolin hybride, Ce qui explique l'augmentation de la matière organique due à l'ajout du polymère [2, 6, 16,18].

La plupart des teneurs en oxydes des mélanges crus obtenues sont supérieures à celles des céramiques hybrides cuits à 1500°C, ce qui montre que la température de cuisson (1500°C) joue un rôle crucial sur la variation des compositions chimiques des céramiques. Elle cause des modifications telles que la liquéfaction et l'évaporation des oxydes de faible résistance pyroscopique ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ) à la température 1500°C [107] (figure IV.23).

Les teneurs en oxydes des crus et des céramiques hybrides sont relativement importantes avec l'intercalation du PEG6000. On notera que les teneurs à 10% en PEG6000 se rapprochent pratiquement de celles des céramiques de références. Ces résultats sont en corrélation avec l'importance de l'intercalation des deux polymères dans les feuillets de la kaolinite. Ces effets, sur les compositions chimiques des crus ou des céramiques, dépendent plus ou moins du type de polymère et en d'autres termes de la longueur et du poids du polymère.

Les écarts remarquables entre d'une part les compositions chimiques théoriques et d'autre part celles trouvées expérimentalement pour les crus, sont attribués aux erreurs de manipulation lors de l'analyse, ainsi qu'aux différences de précision dues à l'utilisation de plusieurs méthodes de dosages très diversifiées.

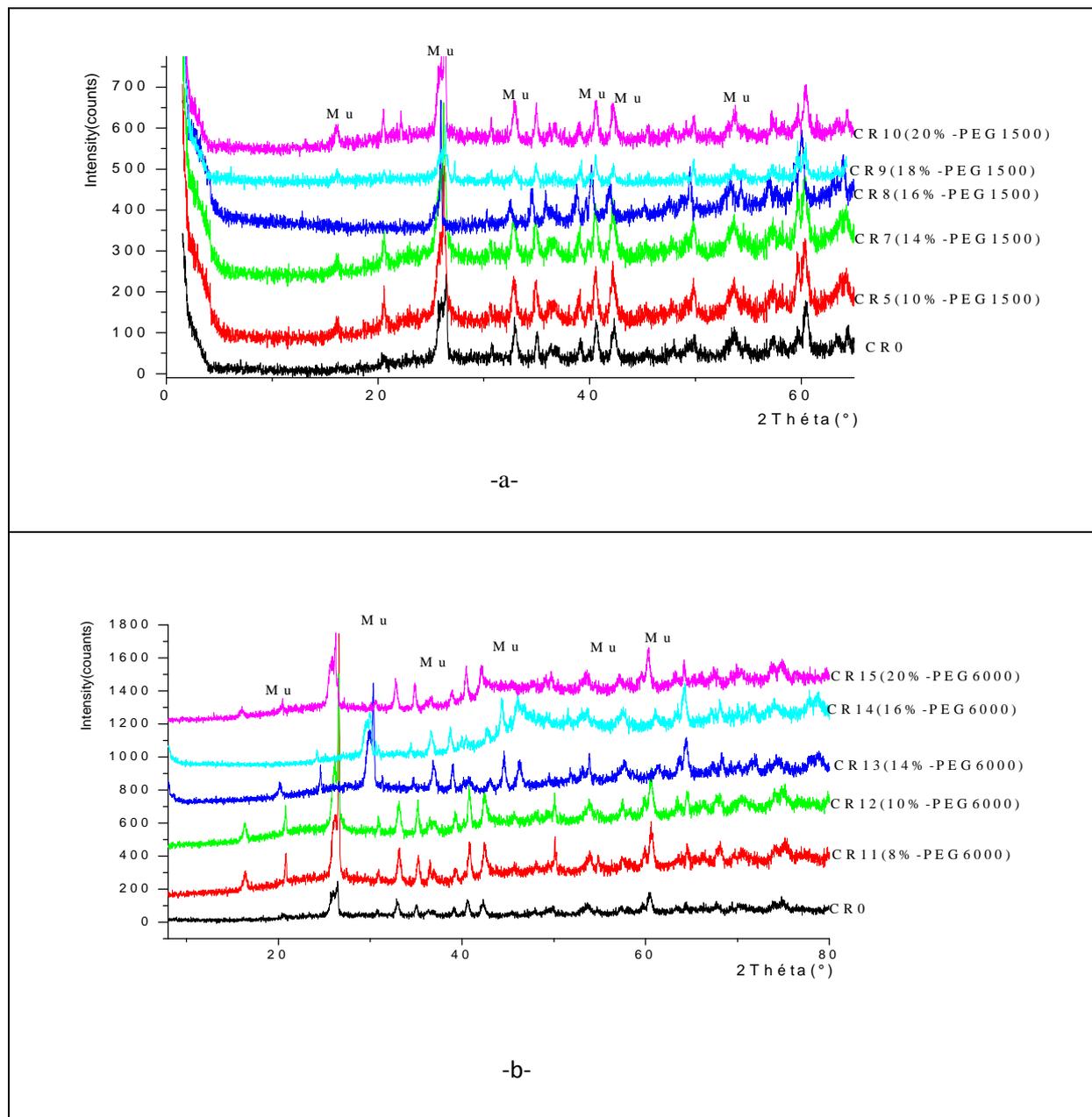
### **IV.3.7. Caractérisation des céramiques hybrides élaborées**

#### **IV.3.7.1. Caractérisation minéralogique par DRX**

L'objectif est de suivre les transformations de phases minéralogiques, lors de la cuisson des céramiques hybrides, en fonction du taux de polymère intercalée dans le kaolin hybride [81]. Ce type de caractérisation, nous permet d'observer les diverses phases qui apparaissent lors de la cuisson, ayant un impact considérable sur l'évolution du matériau lui-même, ainsi que la disparition de certaines phases, telle que une phase cristallisée en donnant une phase amorphe [69] et le contrôle de la nature, des caractéristiques structurales et des propriétés du matériau ciblé.

Les échantillons céramiques hybrides cuites à 1200°C et à 1500°C, dont le taux en polymère (PEG1500 et PEG6000) varie dans l'intervalle [0%-20%] ont subi un broyage fin jusqu'à 50µm. Les poudres obtenues ont été placées sur un porte échantillon séparément de telle sorte à former une surface plus plane possible. En suite, Le porte échantillon est placé dans l'appareil de diffraction des rayons X.

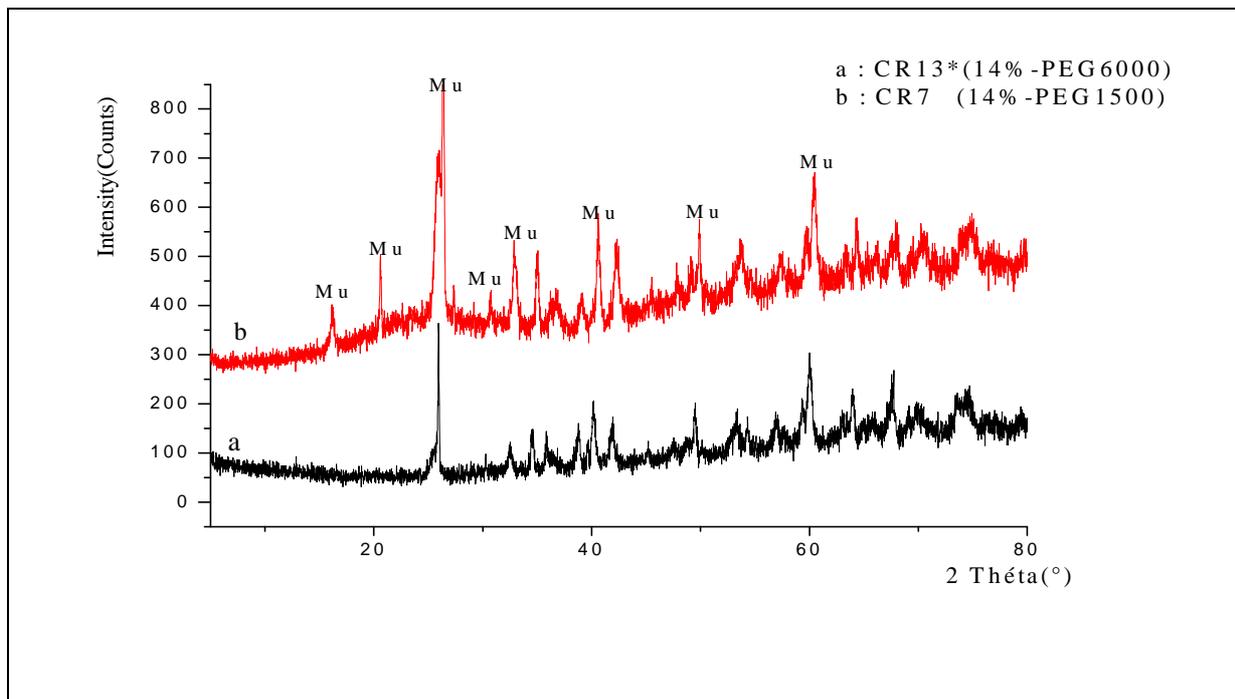
Les résultats de l'analyse minéralogique obtenus sont donnés respectivement dans les figures IV.23, IV.24, IV.25.



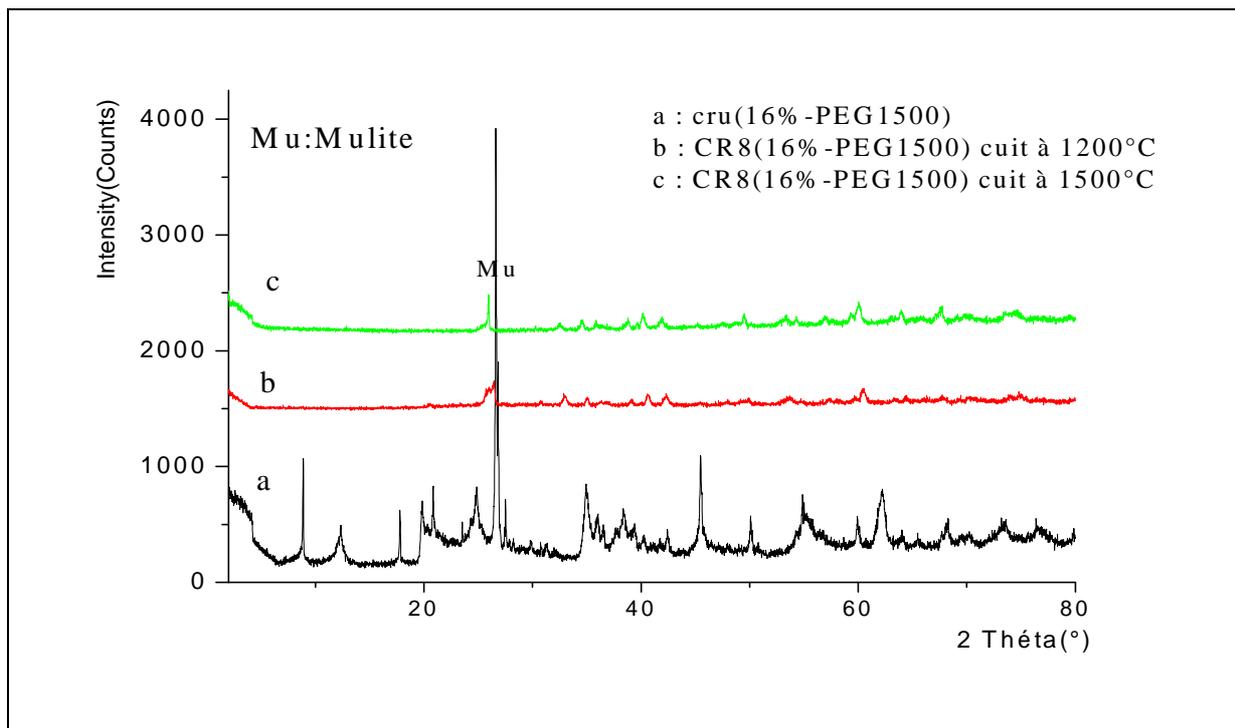
**Figure IV.23 :** Diffractogrammes X des céramiques hybrides cuites à 1500°C

a) céramiques à base des hybrides avec PEG1500

b) céramiques à base des hybrides avec PEG6000



**Figure IV.24 :** Comparaison entre diffractogrammes X des céramiques hybrides CR7 et CR13 (avec différents polymères) cuites à 1500°C.



**Figure IV.25:** Comparaison entre diffractogrammes X de céramique hybride CR8 cuites à différentes températures.

**• Interprétation des résultats**

L'analyse par DRX des céramiques hybrides avec PEG1500 et PEG6000, par comparaison avec celle de la céramique de référence (CR0) cuite à 1500°C, nous a permis d'obtenir l'ensemble des diffractogrammes X représentés dans la figure IV.24. On remarque que les signaux sont identiques pour les deux types de céramiques et correspondent à une phase pratiquement unique de mullite [7, 23]. Néanmoins, leurs intensités sont moins importantes comparées à celles de la référence (CR0) et elles diminuent davantage si le taux en polymère augmente de 10% à 16%. Ceci est due à la formation des phases intermédiaires amorphes qui ont pour conséquence l'atténuation des signaux de diffraction attribués à la mullite [7, 8, 107].

L'augmentation de la température de cuisson de 1200°C à 1500°C (figure IV.26) provoque la disparition presque totale des pics du quartz, en faveur de ceux de la mullite [94,107]. Ces derniers deviennent de plus en plus intenses, au fur et à mesure que ceux du quartz disparaissent, en mettant en évidence la formation d'une mullite bien ordonnée et cristallisée[15, 43, 94].

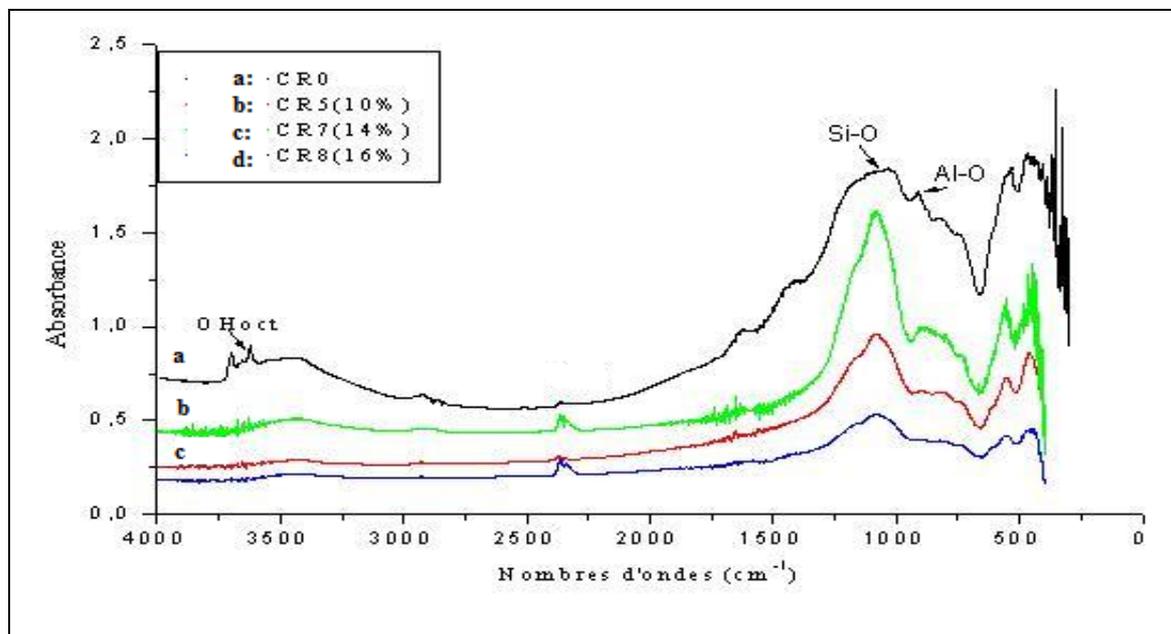
On note également que les intensités des pics de la mullite sont inversement proportionnelles à l'augmentation du taux de PEG. Il se forme au cours de la cuisson une phase amorphe mixte riche en carbone. On remarque après cuisson à 1500°C (figure IV.25) pour le même taux (14%) en polymère PEG 1500 et PEG6000, que les intensités des pics caractéristiques de la mullite sont plus importantes pour les céramiques avec PEG1500, qu'avec PEG6000. Par conséquent, la décomposition du polymère de plus longue chaîne causerait la formation de phases carbonées amorphes en quantités plus importantes, ce qui entraînerait une diminution plus nette des pics de la mullite (phase cristallisée) [69,107].

**IV.3.7.2. Analyse par FTIR des céramiques hybrides**

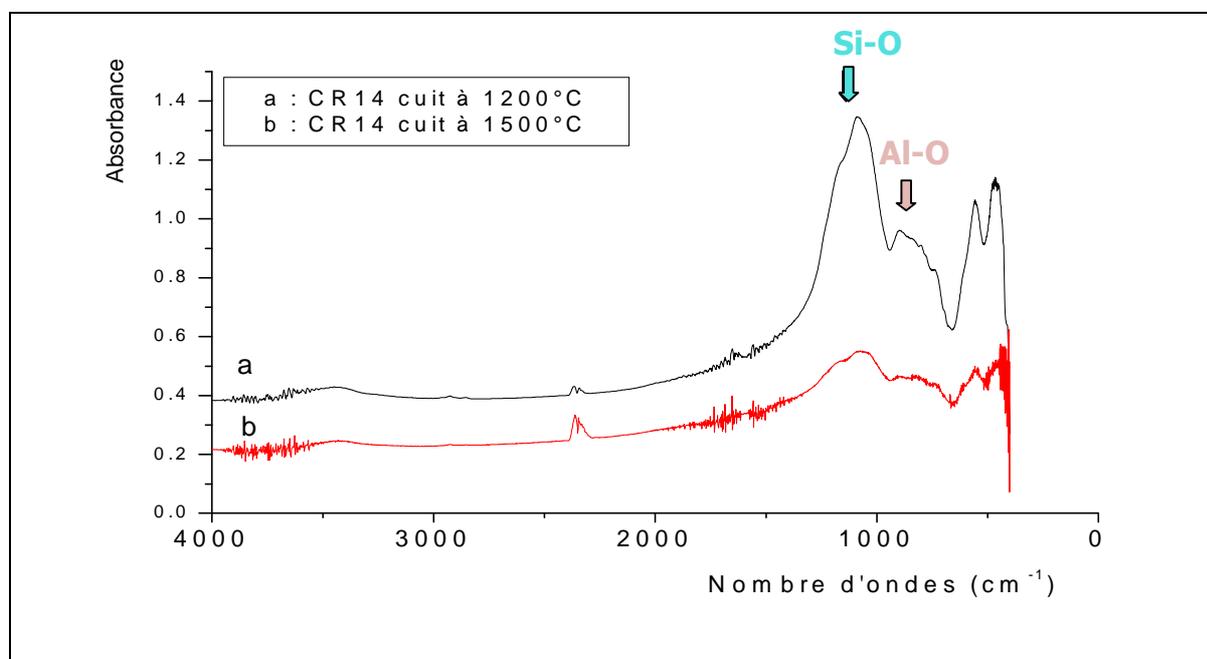
La méthode d'analyse par infrarouge est une méthode complémentaire à la DRX, pour nous aider à mieux comprendre les phénomènes qui se produisent lors des transformations thermiques [31] des différents kaolins hybrides, ainsi que des autres matières premières (sous-produits) introduites pour l'élaboration des céramiques hybrides.

On réalise pour cela des échantillons pour l'analyse sous formes de pastilles de KBr, en mélangeant intimement 1 à 2 mg (1-2%) de matières de céramiques finement broyées à environ 98 à 99 mg de bromure de potassium KBr pulvérisé et anhydre. Le mélange homogène est mis dans un moule et pressé sous 9 MPa pendant au moins 5 mn sous vide.

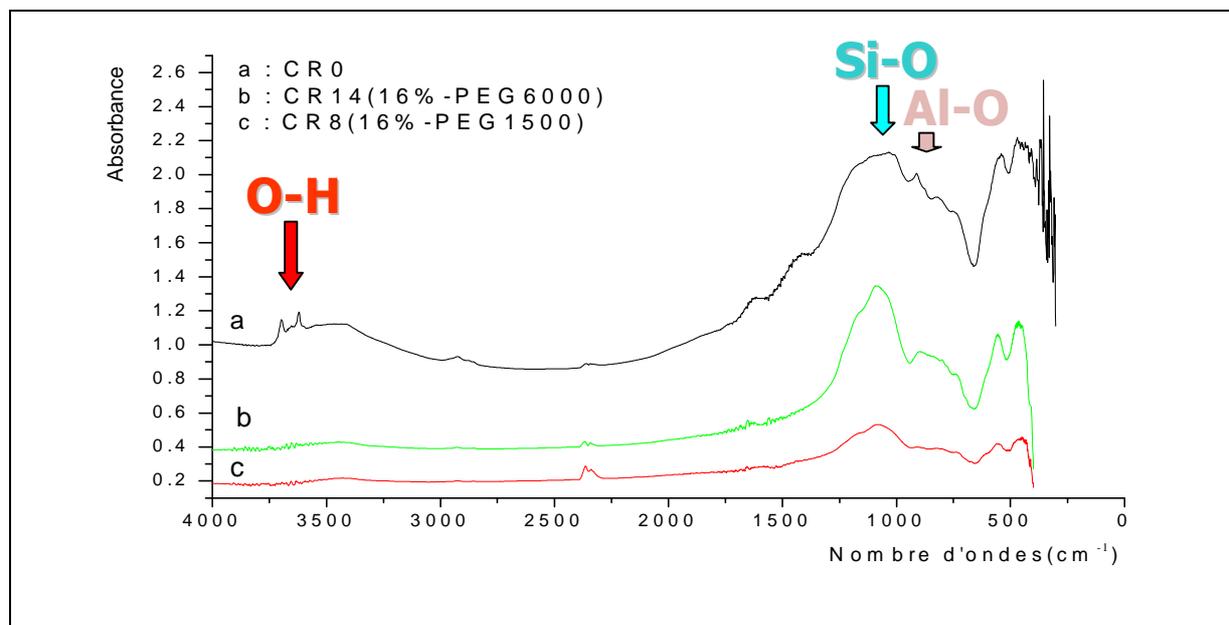
Les pastilles obtenues sont disposées séparément sur un porte échantillon, puis celui-ci est placé dans la chambre d'analyse pour l'enregistrement du spectre infrarouge, par balayage entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  du domaine de l'infrarouge moyen [43,69]. Les résultats de l'analyse des échantillons de céramiques hybrides, par comparaison avec les échantillons de référence sont donnés respectivement dans les figures IV.26, IV.27 et IV.28.



**Figure IV.26 :** Spectres infrarouges des céramiques hybrides à base de KHi ( PEG1500 ) cuites à 1500°C.



**Figure IV.27 :** Spectres infrarouges de la céramique CR14 cuite à différentes températures.



**Figure IV.28:** Spectres infrarouges des céramiques hybrides CR8 et CR14 à différents polymères cuites à 1200°C.

#### • Interprétation des résultats

La comparaison des spectres IR des céramiques hybrides, à celui de la céramique de référence nous montre :

La disparition totale des bandes d'élongation entre 3600 et 3700  $\text{cm}^{-1}$  de la liaison  $\text{OH}_{\text{oct}}$  (du site octaédrique de la kaolinite) des céramiques hybrides, due d'une part à la déshydroxylation entre 400°C et 600°C de la kaolinite et d'autre part à la substitution du groupement OH par fixation du polymère dans les sites octaédriques [75,78], qui par décomposition pyrolytique à haute température, libère des atomes de carbone qui se fixent en se recombinaison avec d'autres éléments, tels que le silicium et l'aluminium [81,92].

On obtient des phases mixtes riches en carbone et amorphes, renfermant des structures composées d'une succession de groupements alternés et périodiques, Si-O et Al-O, qui dépendent du taux en polymère dans les hybrides (figure IV.27). Ceci explique en d'autres termes, la diminution très importante et voire même la disparition des bandes initiales de Si-O et de Al-O entre 1000 et 1200  $\text{cm}^{-1}$  ainsi que leurs déplacements vers des nombres d'ondes légèrement plus élevées, ce qui témoigne de l'association de ces mêmes groupements avec des atomes de carbone [92,60].

- Les bandes IR entre 1500 et 1300  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la déformation dans le plan du OH, nous montre la subsistance de ce groupement dans la céramique de référence malgré une température de cuisson très élevée, ce qui montre une fusion incomplète même à 1500°C de la céramique de référence (CR0) sans ajout de polymère[69] (figure IV.28). Par contre celle-ci est pratiquement inexistante dans le cas des céramiques hybrides, ce qui met en évidence l'influence considérable de la température sur les matériaux hybrides. Les bandes des liaisons Si-O et Al-O tendent à s'aplatir et à disparaître pratiquement, en particulier pour la céramique CR8 avec 16% de PEG1500 (figure IV.29).

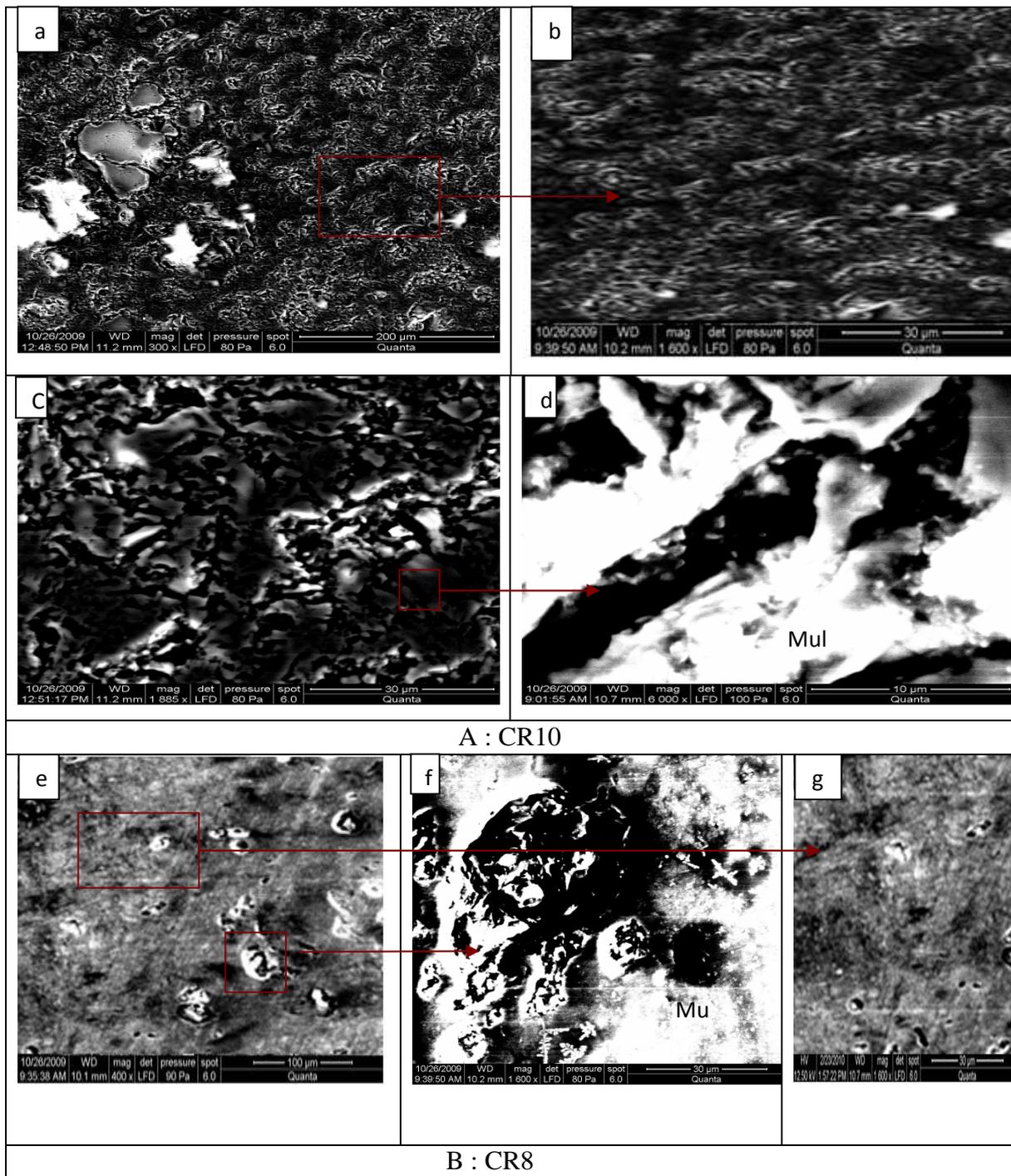
#### IV.3.7.3. Caractérisation par microscopie électronique à balayage couplée à l'EDX

La microscopie électronique à balayage a été réalisée pour les échantillons de céramiques hybrides polies jusqu'à 2500 $\mu\text{m}$ . afin d'analyser la forme et la taille des différents grains ainsi que la morphologie à la surface (porosité, rugosité, défauts). La micro-analyse par l'EDAX, nous a permis de déterminer la composition chimique semi-quantitative des matériaux [97].

##### ➤ Observation par MEB

L'examen des surfaces polies ont été faits sur des échantillons sélectionnés en raison de l'intérêt qu'ils constituent à la lumière des résultats de résistance mécanique et chimique, ainsi que des analyses par DRX et par IRTF. Pour cela, on a choisit les céramiques : CR8 et CR10.

Les micrographies de la figure IV.29, illustrent les différents aspects des céramiques obtenues.



Mul: mullite

**Figure VI.29 :** Micrographies par MEB de la céramique hybride après cuisson

A) Céramique à 20% de PEG1500 (CR10) cuite à 1200°C avec différents grossissements de la zone : a) x300 (200µm), b) x1600 (30 µm), c)x1885 (30µm) et d) x6000 (10µm) montrant une surface plus uniforme et présentant moins de défauts.

B) Céramique à 16% de PEG1500(CR8) cuite à 1500°C avec différents grossissement des zones : e)x400 (100µm) surface plus ou moins poreuse et hétérogène, f)x1600(30µm) montrant des défauts dus à l'éclatement des pores par dégagement des gaz lors de la cuisson et g)x1600 (30µm) d'une région plus uniforme et non poreuse ne présentant pas de défauts.

D'après les micrographiques obtenues on peut conclure:

La céramique CR10 avec ( 20% de PEG1500) montre la formation à 1500°C (figure IV.29.c), d'une structure mésoporeuse (les pores en fentes) de taille de quelque microns. après grossissement (figure IV.29-d) on observe clairement des cristaux blancs allongés de mullite de forme rectangulaire, plus ou moins ordonnés et cristallisés[112].

La micrographie de la céramique CR8 (16% de PEG1500) de la figure IV.29.e, montre la présence de défauts sous l'aspect d'éclatement de bulles à la surface du matériau, qui sont dues à l'évacuation des gazs lors de la cuisson[33,69,74].

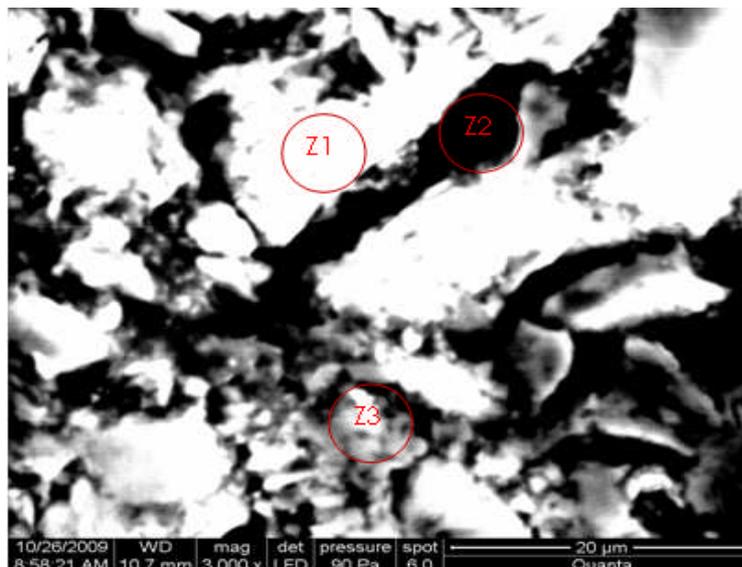
### ➤ Analyse qualitative par l'EDX

Une analyse chimique par l'EDX des échantillons céramiques révèle des variations locales des compositions chimiques, cette étude présente un très grand intérêt concernant l'identification des principaux composants des céramiques hybrides. l'examen par MEB de l'échantillon de la céramique hybride CR7 (14 % de PEG1500), représenté par la (figure IV.30) avec un grossissements x3000, nous a permet de sélectionnée trois endroits de l'échantillon (Zones) correspondant au Z1, Z2 et Z3 tel que :

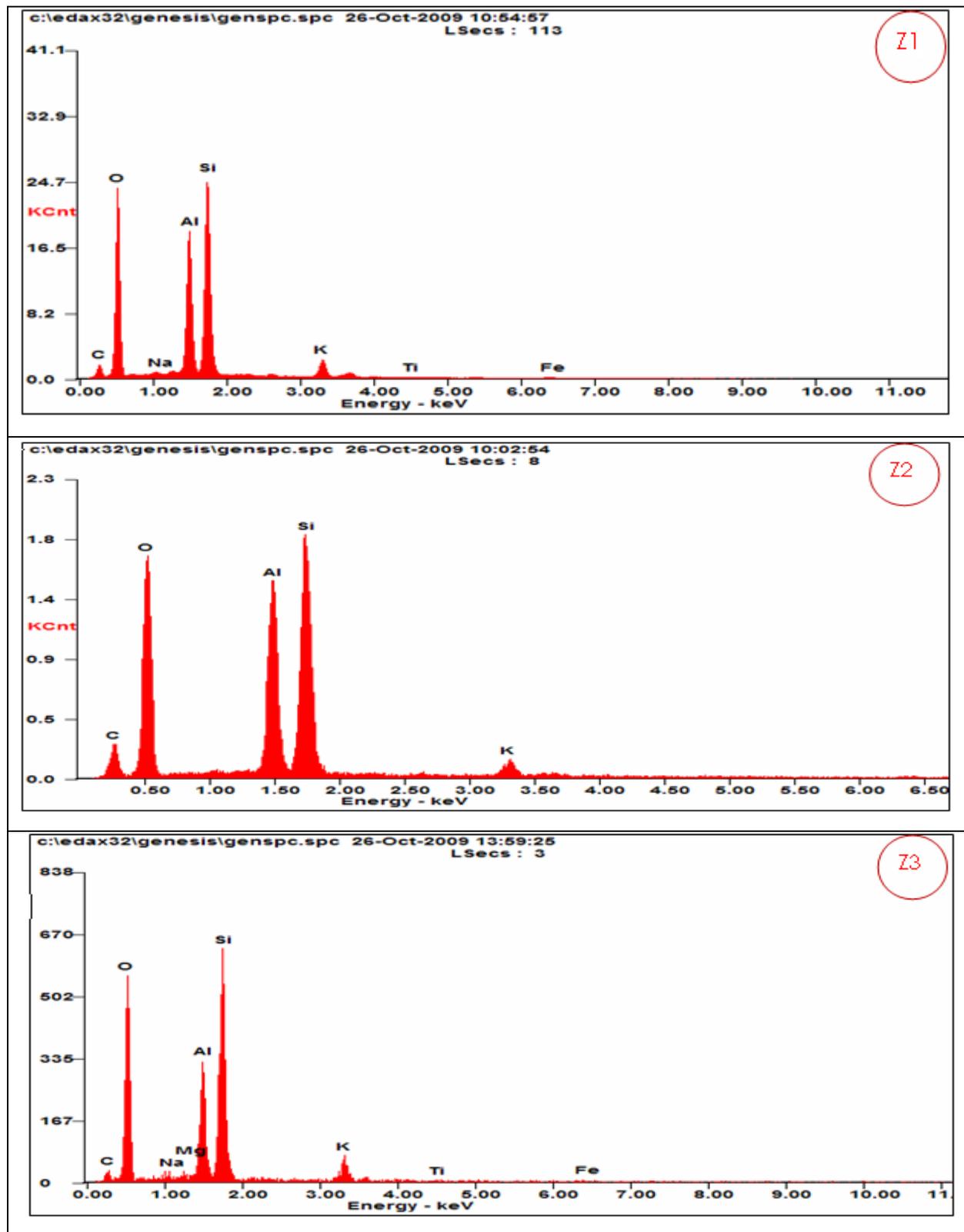
Z1 : la zonne très blanc.

Z2 : la zone moin blanc)

Z3 : la zone sombre



**Figure IV.30** : Micrographie par MEB couplé à l'EDX de la céramique hybride CR7 (14% PEG1500) cuite à 1500°C avec un grossissement x3000



**Figure IV.31:** Spectres électroniques par microanalyse EDX de trois zones  $Z_1$ ,  $Z_2$  et  $Z_3$  de la céramique hybride CR7(14% de PEG1500) après cuisson à 1500°C de la figure IV.30

Les résultats de la microanalyse par EDX (figure IV.31) montrent que les échantillons céramiques ont presque les mêmes compositions en élément chimique mais en quantités différentes, Chaque'un des éléments recherchés est caractérisé par une série de pics telle que :

- Le pic de silicium à 1,8 KeV : On observe essentiellement ce pic caractéristique de  $\text{SiO}_2$ , de forte intensité attribué à un taux appréciable en Si des phases silicates [12,15].

Le pourcentage de ce dernier n'est pas le même sur toute la surface, on remarque bien que  $\% \text{SiO}_2 = 41.95$  pour la céramique CR7 ou le point d'analyse est pris dans la zone Z1. si on fixe le point d'analyse sur la paroi du pore (la zone Z2), le  $\% \text{SiO}_2 = 33.28$ , par contre sur la zone (Z3), le  $\% \text{SiO}_2 = 38,39$ . Cette différence des pourcentages entre les points d'analyses est due à l'éclatement des espèces lors de la cuisson par des gonflements qui se produisent. Ces derniers se transforment en pores de différentes tailles, alors il ya des espèces qui s'échappent [15,32].

- Le pic de l'aluminium à 1,7 KeV: un second pic moins intense que celui de silicium, celui-ci comprenant beaucoup plus des atomes d'aluminium à l'état de cations  $\text{Al}^{+3}$ . Le pourcentage de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pour les trois points d'analyses est différent, il est plus élevé pour surface homogène (Z1) par rapport à celle obtenue par les bords du pore ou à l'intérieur du pore même, cette différence est due toujours à l'éclatement des espèces après gonflement lors de la cuisson à  $1500^\circ\text{C}$  [15,74].

- Le pic d'oxygène à 0,45KeV : l'intensité de ce pic est très élevée, elle est caractéristique de l'oxygène impliqué dans les oxydes, les hydroxydes et en particulier de l'eau interstitielle [15,69].

- Le pic du fer à 4,45 KeV : ce dernier n'apparaît pas sur les points d'analyses soit sur le pore même ( Z2) ou les parois du pore (Z3) , ce qui montre que cet élément présente en faible quantité dans ces régions .

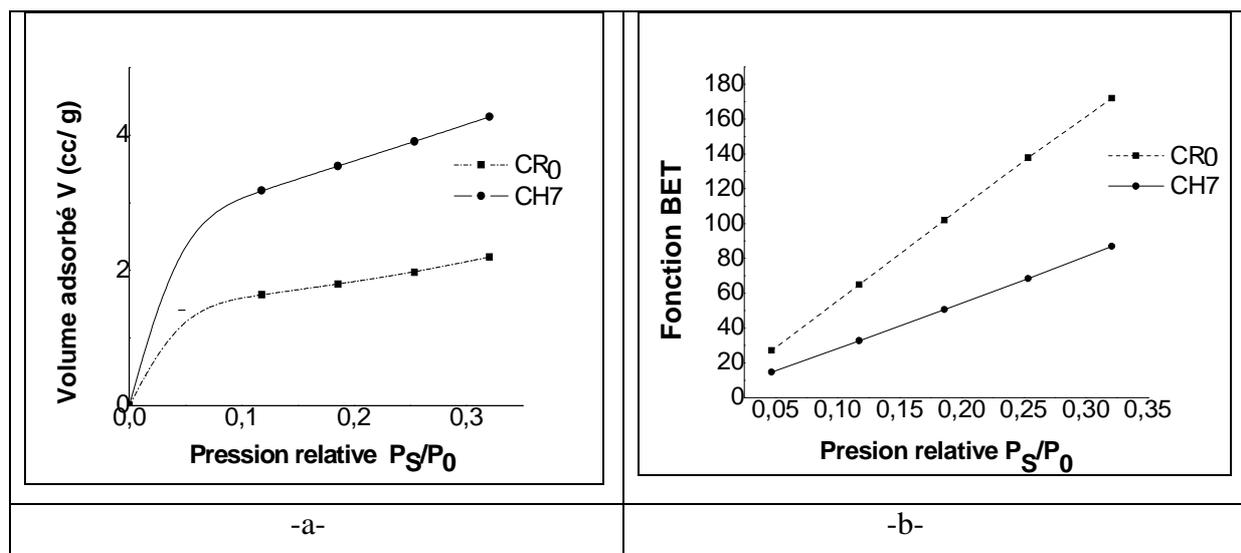
- Les pics de potassium, sodium, titane et magnésium respectivement les intensités à 3,35 KeV, 1 KeV, 4,5 KeV, 1,3 KeV : ces pics de faible intensité sont associés à l'élément potassium qui se trouve dans la kaolinite [15,66,43].

- Le pic de carbone à 0,2 KeV : les taux en carbone estimés à 13,32%, 11,05% et 13,32% par la microanalyse , respectivement des zones Z1, Z2 et Z3, confirment la présence d'une phase mixte riche en carbone, due au dépôt de celui-ci après décomposition pyrolytique du polymère[69,76].

#### IV.3.7.4. Caractérisation texturale et détermination de la surface spécifique par BET

La caractérisation de la texture des matériaux repose essentiellement sur les isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à sa température de liquéfaction (77 K). Rappelons que la texture d'un solide peut être définie par sa surface spécifique, son volume poreux ainsi que par la taille de ses pores [102].

L'analyse comparative par BET a été réalisée sur les deux échantillons céramiques CR0 (référence) et CR7 (avec 14% de PEG1500) cuites à 1500°C, pour caractériser leurs surfaces spécifiques et leur porosités ainsi de faire une comparaison entre les deux types de céramiques. Une masse de 0.2g d'échantillon finement broyé jusqu'à 63  $\mu\text{m}$  a été introduite dans le porte échantillon de l'appareil de BET, après un dégazage suivi d'une déshydratation sous atmosphère à une température constante de 150°C maintenue pendant 7 heures, les échantillons sont soumis à une pression d'azote  $P_s$  croissante de manière à ce que le rapport de la pression  $P_s/P_0$  entre la pression d'équilibre  $P_s$  et la pression de saturation  $P_0$  du gaz adsorbé, soit compris entre 0 et 0,3 pour déterminer la surface spécifique. Mais pour estimer la porosité et la taille moyenne des pores, les valeurs du rapport  $P_s/P_0$  doivent être supérieures à 0.3 et tendre vers 1. L'appareil de mesure nous donne les valeurs des volumes  $V(\text{cc/g})$  du gaz adsorbé correspondant à chaque valeur  $P_s/P_0$  imposée. Par conséquent, on enregistre la courbe de l'isotherme d'adsorption et la fonction BET [69,102], pour les échantillons céramique de référence CR0 et céramique hybride CR7, qui sont représentées par les courbes de la figure IV.32.



**Figure IV. 32 :** Analyse par BET des céramiques de référence CR0 et de l'hybride CR7 avec 14% de PEG1500, après cuisson à 1500°C et broyées à 63  $\mu\text{m}$  : a) Isothermes d'adsorption de l'azote; b) Courbes de fonction BET.

Le calcul des surfaces spécifiques respectivement de CR0 et de CR7 (14%-PEG1500) sont déterminé à partir des pentes des parties linéaires des courbes BET.

Nous avons résumé les résultats des mesures obtenues dans le tableau IV.14, sur la base du traitement des données BET de chaqu'un des deux types d'échantillons de céramiques.

**Tableau IV.14 : Surfaces spécifiques et paramètres BET des échantillons CR0 et CR7**

*Cuites à 1500°C.*

Paramètre Pastille	Pente	Ordonnée à l'origine	C	Vm (cm <sup>3</sup> /g d'adsorbant)	Volume du pore (cc/g)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)
<b>CR0 (KT3BT)</b>	0,6325	0,0044	144,75	1,57	0,020	6,83
<b>CR7(14%- PEG1500)</b>	0,58	0,0011	581	2,1	0,029	9,14

- **Interprétation des résultats**

D'après les résultats obtenus, il s'ensuit que les surfaces spécifiques des deux échantillons sont de même ordre. un écart considérable entre la surface spécifique de la céramique de référence CR0 qui est égale à 6,83 m<sup>2</sup>/g et celle de l'hybride CR7 qui est de l'ordre de 9,14 m<sup>2</sup>/g, aussi la courbe d'isotherme d'adsorption (IV.33.a) de la céramique hybride (CR7) croit plus rapidement avec une pente supérieure à celle de la céramique de référence CR0.

A la lumière de ces résultats, on déduit que le PEG 1500 est intercalée entre les feuillets de la kaolinite [69,92], ce qui à permet l'écartement de ces dernières d'où l'augmentation de la surface spécifique, d'ou l'augmentation du volume du pore. Alors le matériau élaboré possède une porosité supérieur a celle de référence [120]. Ces résultats confirment ceux obtenus par la DRX et MEB.

### IV.3.8. Propriétés des céramiques réfractaires hybrides

#### IV.3.8.1. Propriétés chimiques

##### IV.3.8.1.1. Absorption d'humidité

Cet essai permet de déterminer le taux d'humidité absorbée après immersion des pastilles céramiques hybrides dans de l'eau distillée, portée à ébullition, pendant des durées déterminées (30mn. 60mn. 180mn. 480mn) selon la norme NF99[106].

Pour se test les pastilles choisit sont celle ou le taux de polymère dans l'hybride est supérieur à 10%.

Les résultats des variations des diamètres, des épaisseurs et les masse des pastilles céramiques en fonction du temps écoulée sont présentés dans les tableaux IV.15, IV.16, IV.17.

*Tableau IV.15: Retrait des diamètres des pastilles réfractaires après l'absorption de l'eau distillée.*

Pastilles	Kaolin hybride utilisée	Q Avant	Q à 30mn	Q à 60mn	Q à 180mn	Q à 480mn
CR0	KT3B <sub>NT</sub>	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27
CR5	KH4(10%)	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26
CR6	KH5(12%)	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28
CR7	KH6(14%)	1,29	1,29	1,29	1,29	1,29
CR8	KH7(16%)	1,29	1,29	1,29	1,29	1,29
CR9	KH8(18%)	1,28	1,28	1,28	1,28	1,28
CR10	KH9(20%)	1.24	1.24	1.24	1.24	1.24
CR12	KH11*(10%)	1.23	1,23	1,23	1,23	1,23
CR13	KH12*(14%)	1,26	1,26	1,26	1,26	1,26
CR14	KH13*(16%)	1,23	1,23	1,23	1,23	1,23
CR15	KH14*(20%)	1,27	1,27	1,27	1,27	1,27

**Tableau IV.16:** Retraits des épaisseurs des pastilles céramiques après l'absorption de l'eau distillée.

<b>Pastilles</b>	<b>Kaolin hydride Utilisée</b>	<b>Ep avant</b>	<b>Ep à 30mn</b>	<b>Ep à 60mn</b>	<b>Ep à 180mn</b>	<b>Ep à 480mn</b>
<b>CR0</b>	KT3B <sub>NT</sub>	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
<b>CR5</b>	KH4(10%)	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
<b>CR6</b>	KH5(12%)	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
<b>CR7</b>	KH6(14%)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<b>CR8</b>	KH7(16%)	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
<b>CR9</b>	KH8(18%)	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27
<b>CR10</b>	KH9(20%)	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
<b>CR12</b>	KH11*(10%)	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24
<b>CR13</b>	KH12*(14%)	0,28	0,28	0,28	0,28	0,28
<b>CR14</b>	KH13*(16%)	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21
<b>CR15</b>	KH14*(20%)	0,27	0,27	0,27	0,27	0,27

**Tableau IV.17:** Les pertes en masses des pastilles céramiques après l'absorption de l'eau distillée.

Masses Pastilles	M Avant (g)	M à 30mn (g)	$\Delta M$ (g)	M à 60mn (g)	$\Delta M$ (g)	M à 180mn (g)	$\Delta M$ (g)	M à 460mn (g)	$\Delta M$ (g)
<b>CR0</b>	0,571	0,567	0,003	0,537	0,034	0,5367	0,0350	0,53	0,035
<b>CR5</b>	0,686	0,683	0,003	0,654	0,032	0,6471	0,0397	0,647	0,039
<b>CR6</b>	0,665	0,663	0,002	0,640	0,025	0,5747	0,0304	0,574	<b>0,03</b>
<b>CR7</b>	0,540	0,540	0,000	0,519	0,021	0,5195	0,0212	0,51	<b>0,021</b>
<b>CR8</b>	0,494	0,469	0,025	0,464	0,030	0,4648	0,0301	0,46	<b>0,03</b>
<b>CR9</b>	0,661	0,624	0,036	0,618	0,043	0,618	0,0431	0,61	0,043
<b>CR10</b>	0,490	0,472	0,018	0,449	0,041	0,4496	0,041	0,44	0,041
<b>CR12</b>	0,559	0,537	0,022	0,501	0,058	0,5011	0,058	0,50	0,058
<b>CR13</b>	0,683	0,679	0,003	0,658	0,025	0,647	0,0362	0,647	0,036
<b>CR14</b>	0,447	0,418	0,029	0,410	0,037	0,4102	0,0376	0,41	0,037
<b>CR15</b>	0,433	0,408	0,024	0,400	0,032	0,4008	0,0323	0,40	0,032

- **Interprétation des résultats**

D'après les résultats obtenus (tableaux VI.15 et VI.16), on remarque que les diamètres et les épaisseurs des pastilles céramiques hybrides n'ont pas subits des variations pendant toute la durée de l'immersion dans l'eau, contrairement au poids, toutes les pastilles ont absorbées de l'eau, ce résultat peut s'expliquer par la présence d'une certaine imperméabilité en raison de faible porosité de ce matériau élaborée [105-106].

Après 460min de l'immersion des pastilles réfractaires dans l'eau, on remarque que le taux d'absorption est moins important pour les pastilles (CR6, CR7 et CR8) correspondant aux pastilles à base de PEG1500 mais le taux d'absorption le plus important est celui de CR12 qui correspondre aux céramiques à base de PEG6000.

On conclue que les matériaux élaborés sont caractérisés par une porosité plus au moins élevée [45,106], en particulier pour le réfractaire à base d'hybrides de polymère PEG6000 . Les autres céramiques présentent des valeurs beaucoup plus faibles montrant ainsi des porosités peu élevées. Néanmoins, les taux d'absorption d'humidité tendent à devenir constants au bout de 60mn de contact.

La loi qui nous permet de suivre la quantité d'eau absorbée par l'unité de surface en fonction de la racine carré du temps (en seconde) est de type  $Y = f(X)$

Où :  $X = \sqrt{t}$  : représente la racine carrée de temps.

$Y_n$  : Les quantités d'eau absorbée par unité de surface des pastilles réfractaires.

Les résultats qui nous permettent de suivre la variation du taux d'absorption d'eau en fonction de la racine carrée du temps sont représentés dans les tableaux VI.18 et VI.19.

**Tableau IV.18:** Les surfaces horizontales initiales des pastilles céramiques.

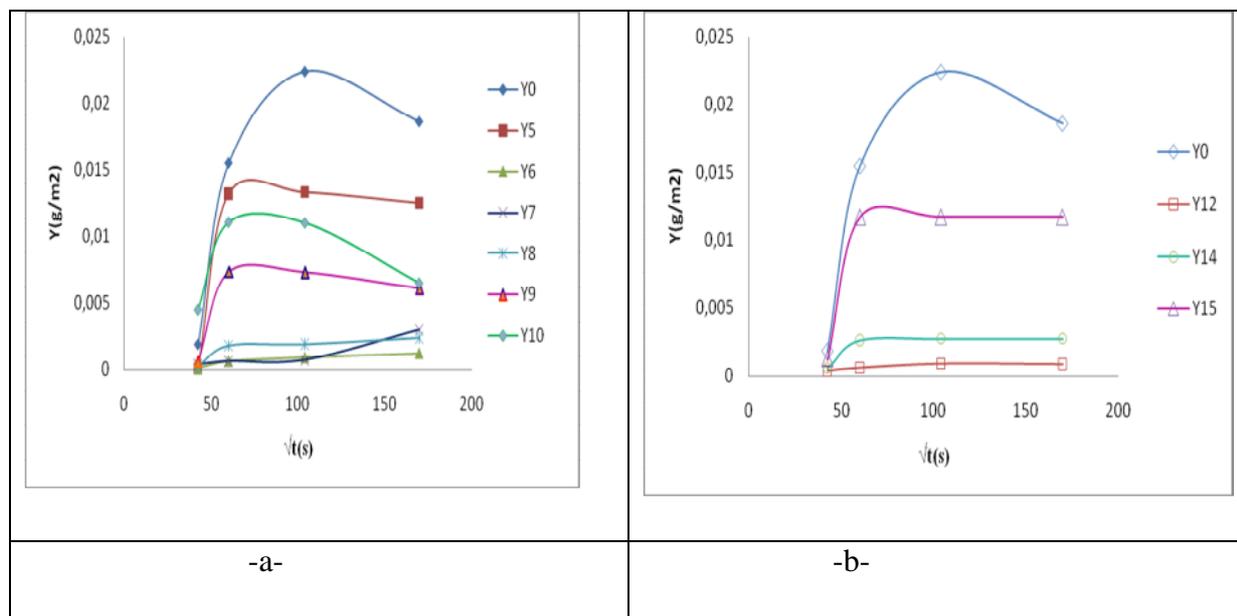
La pastille	Surfaces $\text{cm}^2 \times 10^{-4}$	La pastille	Surfaces $\text{cm}^2 \times 10^{-4}$
<b>CR0</b>	1,2661265	<b>CR10</b>	1,207016
<b>CR5</b>	1,246266	<b>CR12</b>	1,1876265
<b>CR6</b>	1,286144	<b>CR13</b>	1,246266
<b>CR7</b>	1,3063185	<b>CR14</b>	1,1876265
<b>CR8</b>	1,3063185	<b>CR15</b>	1,2661265
<b>CR9</b>	1,286144	-	-

**Tableau IV.19:** Les variations des quantités d'eau absorbées par unité des surfaces des pastilles céramiques.

$\sqrt{t}$ (s) \ Y g/m <sup>2</sup>	42.43	60	103.92	169.70
<b>Y0</b> (CR0)	0,00186	0,01550	0,0224	0,01860
<b>Y5</b> (CR5)	0,000062	0,0132	0,0133	0,0125
<b>Y6</b> (CR6)	0,000061	0,0006	0,0009	0,00122
<b>Y7</b> (CR7)	0,00036	0,00060	0,0007	0,0030
<b>Y8</b> (CR8)	0,00024	0,0018	0,0019	0,0024
<b>Y9</b> (CR9)	0,000610	0,00732	0,0073	0,0061
<b>Y10</b> (CR10)	0,00455	0,01105	0,0110	0,00650
<b>Y12</b> (CR12)	0,00396	0,00066	0,0012	0,0066
<b>Y13</b> (CR13)	0,0004	0,00062	0,00094	0,0009
<b>Y14</b> (CR14)	0,00059	0,0026	0,0027	0,0027
<b>Y15</b> (CR15)	0,00124	0,0117	0,0117	0,0117

Les variations des quantités d'eau absorbées par unité de surfaces des pastilles céramiques (figure IV.32 ,a et IV.32 .b) présentent tous des courbes croissantes, ce qui confirme la porosité du matériau élaborée. Les pastilles à base des hybrides KHi\* possèdent une porosité plus importante par rapport à celles des céramiques à base KHi.

La meilleure composition trouvée pour ce test est celle CR7 (14%-PEG1500).



**Figure IV.33 :** Courbes d'absorption d'humidité des céramiques hybrides et référence cuites

à 1500°C : a) Céramique avec PEG1500, b) Céramique avec PEG6000

#### IV.3.8.1.2. Résistance chimique aux acides et aux bases fortes

La résistance à l'attaque chimique des pièces de céramiques cuites autrement dit la durabilité chimique de ce même matériau face aux acides et aux bases est l'un des facteurs importants puisque c'est contre ces agressions chimiques qu'un matériau est classé de bonne qualité ou non.

A cet effet nous soumettons nos matériaux céramiques cuites à 1200°C et à 1500°C à une attaque acide et basique selon la norme européenne (Françaises) [121].

##### ➤ Attaque acide

Les pastilles céramiques hybrides cuites à 1200°C et à 1500°C sont immergées dans une solution de l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de 70% en volume et cela dans 8 petits béchers, bien couverts et maintient à une température ambiante pendant 8 jours. On retire les pastilles, on notera l'effet de l'acide sur ces pastilles à l'œil nu et on mesure leurs masses par le biais d'une balance analytique et cela après les avoir bien essuyées avec du papier absorbant. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.20.

**Tableau IV.20:** Variation des poids, de diamètres et d'épaisseurs des pastilles céramiques cuites à 1200°C après l'attaque acide.

Pastille	Avant l'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 70 % V			Après 8 jours dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 70 % V			La différence		
	Q(cm)	Ep(cm)	M(g)	Q(cm)	Ep(cm)	M(g)	$\Delta Q$ (cm)	$\Delta Ep$ (cm)	$\Delta M$ (cm)
<b>CR0</b>	1,27	0,28	0,683	1,28	0,29	0,6905	0,01	0,01	0,0073
<b>CR5</b>	1,26	0,24	0,540	1,26	0,24	0,545	0	0	0,0043
<b>CR6</b>	1,28	0,27	0,565	1,28	0,27	0,5713	0	0	0,0063
<b>CR7</b>	1,29	0,25	0,627	1,29	0,25	0,6284	0	0	0,0011
<b>CR8</b>	1,29	0,25	0,634	1,29	0,25	0,6384	0	0	0,0036
<b>CR9</b>	1,28	0,27	0,546	1,29	0,27	0,5523	0,01	0	0,0063
<b>CR10</b>	1,24	0,26	0,546	1,25	0,26	0,5674	0,01	0	0,021
<b>CR12</b>	1,23	0,24	0,437	1,25	0,24	0,4464	0,02	0	0,0092
<b>CR13</b>	1,26	0,28	0,701	1,26	0,28	0,7062	0	0	0,0046
<b>CR14</b>	1,23	0,21	0,379	1,24	0,21	0,384	0,01	0	0,0047
<b>CR15</b>	1,27	0,27	0,522	1,3	0,29	0,5563	0,03	0,02	0,034

**Tableau IV.21:** variation des poids, de diamètres et d'épaisseurs des pastilles céramiques cuites à 1500°C après l'attaque acide.

Pastille	Avant l'immersion dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 70 % V			Après 8 jours dans H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 70 % V			La différence		
	Q(cm)	Ep(cm)	M(g)	Q(cm)	Ep(cm)	M(g)	$\Delta Q$ (cm)	$\Delta Ep$ (cm)	$\Delta M$ (g)
CR0	1,26	0,28	0,663	1,27	0,28	0,6686	0,01	0	0,0056
CR5	1,26	0,23	0,604	1,27	0,23	0,6092	0,01	0	0,0052
CR6	1,27	0,29	0,507	1,28	0,29	0,5128	0,01	0	0,0058
CR7	<b>1,25</b>	<b>0,25</b>	<b>0,527</b>	<b>1,25</b>	<b>0,25</b>	<b>0,528</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,0010</b>
CR8	1,29	0,26	0,534	1,29	0,26	0,5366	0	0	0,0026
CR9	1,28	0,27	0,636	1,28	0,27	0,6409	0	0	0,0049
CR10	<b>1,28</b>	<b>0,24</b>	<b>0,698</b>	<b>1,28</b>	<b>0,24</b>	<b>0,699</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0,0010</b>
CR12	1,26	0,24	0,527	1,26	0,24	0,5352	0	0	0,0082
CR13	1,26	0,29	0,681	1,27	0,29	0,6849	0,01	0	0,0039
CR14	1,27	0,21	0,479	1,28	0,21	0,4832	0,01	0	0,0042
CR15	1,27	0,23	0,453	1,29	0,23	0,482	0,02	0	0,029

### ➤ Attaque basique

Les mêmes étapes effectuées dans la réalisation de l'attaque acide ont été refaites, sauf cette fois ci, on immerge les pastilles dans une solution de soude NaOH titrée à 200g/l. Après 8 jours on note les observations et on mesure les masses des pastilles. Les résultats des variations des masses des pastilles cuites à 1200°C et à 1500°C sont regroupés dans le tableau VI.22.

**Tableau IV.22:** Perte en poids des pastilles céramiques hybrides cuites à 1200°C et 1500°C après l'attaque basique.

		Cuite à 1200°C	Cuite à 1500°C
Pastille céramique	La masse avant l'attaque basique (g)	Lamasse absorbée après 8 jours de l'attaque basique (g)	Lamasse absorbée après 8 jours de l'attaque basique (g)
<b>CR0</b>	0,563	0,0062	0,0054
<b>CR5</b>	0,404	0,0064	0,0052
<b>CR6</b>	0,697	0,0057	0,0039
<b>CR7</b>	<b>0,827</b>	<b>0,0047</b>	<b>0,0030</b>
<b>CR8</b>	<b>0,634</b>	<b>0,0043</b>	<b>0,0030</b>
<b>CR9</b>	0,436	0,0049	0,0031
<b>CR10</b>	0,658	0,0041	0,0035
<b>CR12</b>	0,637	0,0045	0,0052
<b>CR13</b>	0,611	0,0053	0,0049
<b>CR14</b>	0,479	0,0063	0,0058
<b>CR15</b>	0,573	0,0067	0,0056

D'après les résultats du tableau IV.21, on constate qu'après leur séjour dans la solution d'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (70%) pendant 8 jours, l'examen des pastilles réfractaires montre qu'aucun changement par rapport à leurs états de surface et leurs dimensions, malgré une légère augmentation des poids due à une très faible absorption de l'acide, en raison de l'existence d'une porosité très réduite des matériaux [74, 107].

Les quantités d'acides absorbées par les céramiques hybrides avec PEG6000 sont plus élevées par rapport à celles des céramiques avec PEG1500, les écarts des quantités d'acide

absorbée par les céramiques des deux kaolins hybrides sont faibles, d'où on peut dire que notre matériau céramique répond à la norme française AFNOR NF EN 106, exigée pour la céramique et dalles de sol et la meilleure inertie chimique correspond aux céramiques avec et 14% de PEG1500 de  $\Delta M=0,001g$  pour les deux températures de cuisson à 1200°C et 1500°C.

Après l'attaque basique, les pastilles montrent une augmentation de leurs masses sauf que celle-ci est moins que celle constatée après l'attaque acide. L'augmentation en masse après l'attaque basique, suit la même tendance que la précédente et la meilleure inertie chimique correspond aux céramiques avec et 14% et 16% de PEG1500 de  $\Delta M=0,0030g$  pour la température de cuisson 1500°C.

L'augmentation en masse des pastilles, après ces attaques acide et basique dépend de la température de cuisson des pastilles, plus précisément : elle diminue avec l'augmentation de cette dernière, ce qui est expliqué par la diminution de la porosité de nos pastilles (elles deviennent de plus en plus dense) ce qui est observé dans le cas de la céramique CR8 qui passe d'une masse absorbée de 0,0036 à 1200°C à 0,0026 pour une température de cuisson de 1500°C.

On peut dire que les pastilles céramiques à base d'hybrides KHi et KHi\* cuites à 1200°C et 1500°C ont résistées à l'attaque acide avec  $H_2SO_4$  (70%) ainsi qu'à l'attaque basique avec Na OH (200g/l) car elles ne sont pas détériorées.

### **IV.3.8.2. Propriétés mécaniques**

#### **IV.3.8.2.1. Micro-dureté par micro-indentation Vickers ou le comportement élastoplastique des céramiques réfractaires**

La technique de la micro-indentation est largement répandue, elle est utilisée pour caractériser les propriétés mécaniques d'un matériau, telles que sa dureté, son module d'élasticité ou encore sa résistance à la fissuration [4,5].

Ce test à été réaliser sur une série de pastilles céramiques hybrides cuites à 1200°C et à 1500°C avant et après le polissage de ces dernières telle que ce polissage se fait avec un papier verre de 1000 $\mu m$  à 4000 $\mu m$ . après, le polissage doit être affiné avec une pâte diamantée jusqu'à 1  $\mu m$  à l'aide d'une polisseuse de type « META SERV 2000. GRINDER / POLISHER ».

Les résultats obtenus sont résumées dans les tableaux IV.23 et IV.24 présentées par les courbes de la figure IV.34

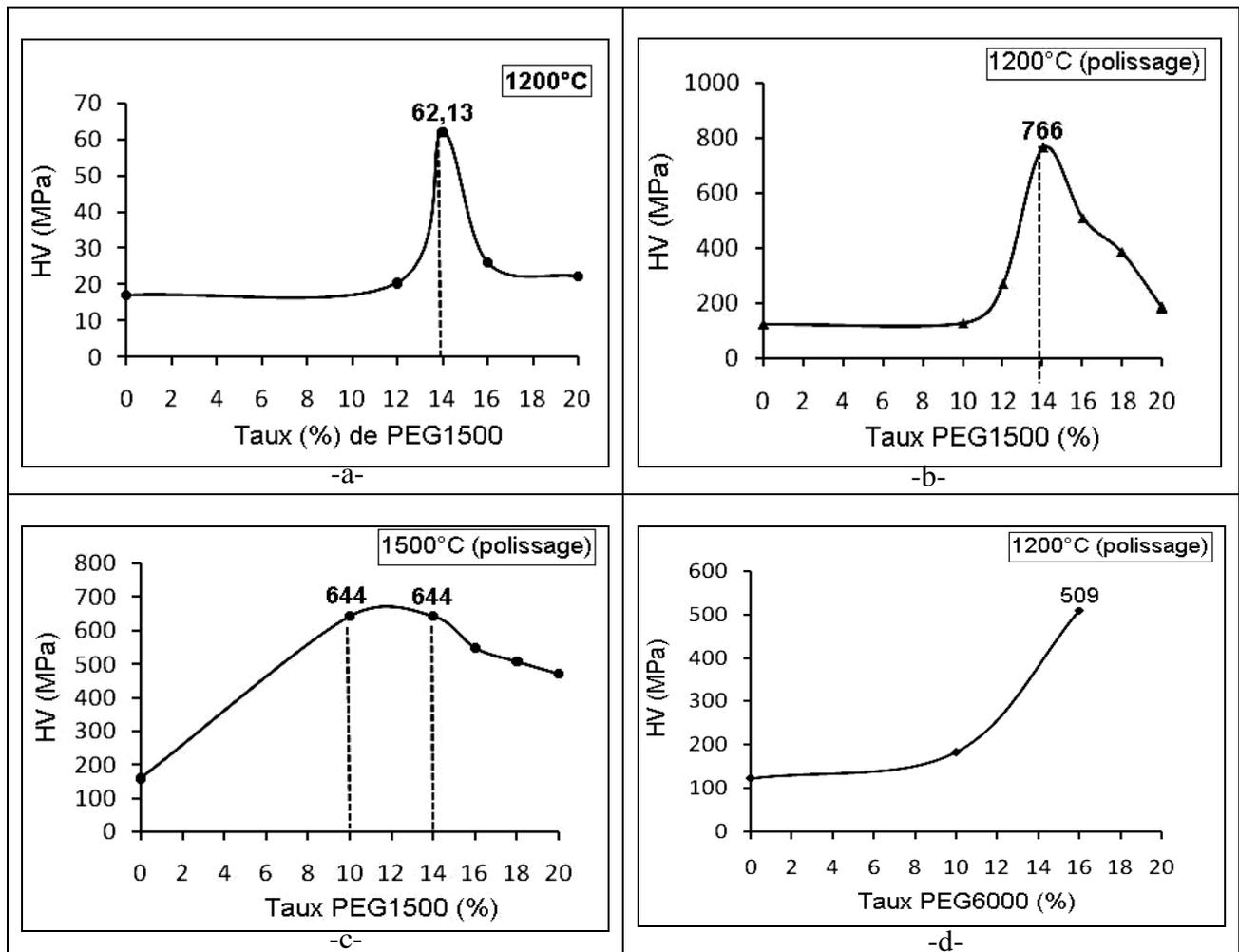
**Tableau IV.23** : micro-duretés des céramiques hybrides et de référence cuites à 1500°

après le polissage.

Céramique	Type de Polymère	Taux(%) de Polymère	Charge (Kg)	à 1200°C		à 1500°C	
				d (mm)	HV (MPa)	d (mm)	HV (MPa)
<b>CR0</b>	/	0%	1	0,055	123	0,048	161
<b>CR5</b>	PEG1500	10%		0,054	127	0,024	644
<b>CR6</b>	PEG1500	12%	1	0,037	271	0,024	644
<b>CR7</b>	PEG1500	14%	1	0,022	766	0,026	549
<b>CR8</b>	PEG1500	16%	1	0,027	509	0,027	509
<b>CR9</b>	PEG1500	18%	1	0,031	386	0,028	473
<b>CR10</b>	PEG1500	20%	1	0,045	183	0,048	161
<b>CR12</b>	PEG6000	10%	1	0,045	183	0,024	644
<b>CR14</b>	PEG6000	16%	1	0,027	509	0,024	644

**Tableau IV.24** : micro-duretés des céramiques hybrides et de référence cuites à 1200°C et à 1500°C avant le polissage :

Céramique	Taux de PEG1500 (%)	Charge (Kg)	d (mm)	HV (MPa)
<b>CR0</b>	0	1	0,105	17,14
<b>CR6</b>	12	1	0,096	20,51
<b>CR7</b>	14	1	0,039	62,13
<b>CR8</b>	16	1	0,085	26,16
<b>CR10</b>	20	0.5	0,065	22,37
<b>CR14</b>	20	0.9	0,05	75,6



**Figure IV.34 :** Micro-dureté par indentation Vickers des céramiques réfractaires hybrides et de référence.

a : des céramiques réfractaires hybrides avec PEG1500 cuites à 1200°C avant polissage

b : des céramiques réfractaires hybrides avec PEG1500 cuites à 1200°C après polissage

c : des céramiques réfractaires hybrides avec PEG1500 cuites à 1500°C après polissage

d : des céramiques réfractaires hybrides avec PEG6000 cuites à 1200°C après polissage

#### • Interprétation des résultats

D'après les résultats de dureté obtenus, on constate que :

les valeurs des microduretés des céramiques hybrides sont plus supérieures à celles de la céramique de référence CR0 pour la même température de cuisson soit à 1200°C ou à 1500°C.

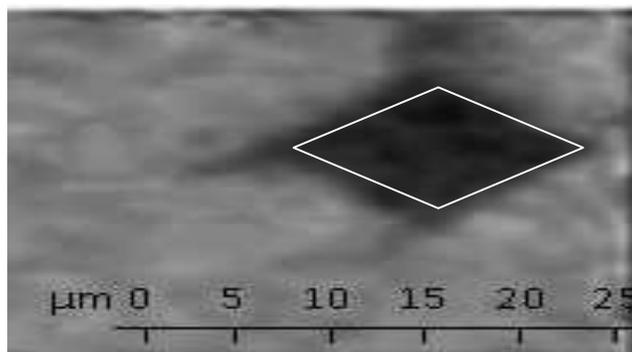
le polissage des surfaces des échantillons céramiques hybrides à jouer un rôle très important pour la détermination de la dureté tel que les résultats sont très inférieurs en absence du polissage de la surface par rapport à celles où le polissage est appliquée (figure

VI.34-a), pour la même composition CR7( 14%- PEG1500) cuite à 1200°C, la dureté est de l'ordre de 766Kgf/mm<sup>2</sup> avec le polissage de la surface mais elle diminue jusqu'à 62,13Kgf/mm<sup>2</sup> pour la surface non polis[42, 43-44].

Les résultats des duretés obtenus pour les céramiques cuites à 1500°C sont proches à celles cuites à 1200°C, sauf pour la composition CR7(14%-PEG1500) qui passe de 766 gf/mm<sup>2</sup> pour 1200°C à 549 gf/mm<sup>2</sup> pour 1500°C, ce résultat est due à l'existence d'un faible taux de carbone dans les céramiques cuites à 1500°C qui engendre la diminution de sa densité [44] et la structure poreuse apparue à cette température de cuisson ce qui confirme les résultats de microscopie électronique à balayage .

L'augmentation de la dureté de Vickers[122] est proportionnelle au taux de polymère ajouté dans le domaine (0% - 14%) mais cette proportionnalité disparaît au de la de 14% en PEG 1500. Le type de polymère aussi présente un paramètre très important, telle que pour la même température de cuisson et l'état de surface, la dureté de la céramique hybride CR8( 16%- PEG1500) est de 509Kgf/mm<sup>2</sup> , cette valeur augmente jusqu'à 644Kgf/mm<sup>2</sup> pour CR14( 16%- PEG6000) , on peut dire que la dureté est proportionnelle à la longueur de chaîne de polymère [44,69] .On conclut que la céramique CR7 à 14% de PEG1500 cuite à 1200°C présente le meilleur résultat de dureté Vickers.

L'examen au microscope optique polarisant avec un fort grossissement (x100) de la micro-indentation de la céramique CR7 à 14% de PEG1500 cuite à 1200°C a donné l'image de la figure VI.35 qui montre une empreinte de forme losange à la base et de diagonale d d'environ 22µm [36]. Celle-ci révèle une absence de fissuration dans la zone de l'indentation. Ce qui confirme une bonne résistance mécanique due à une meilleure plasticité du matériau [41,122], en raison de l'ajout d'un taux appréciable de PEG1500.



**Figure IV.35 :** Micrographie par microscopie optique polarisante avec un grossissement x100 d'une empreinte par micro-indentation Vickers de la céramique hybride CR7 (14% de PEG1500) cuite à 1200°C.

### IV.3.8.2.2. Résistance à la rupture en flexion

Les essais de flexion ont été réalisés avec un appareil de flexion à trois points de type ZPM 256 soft, dont la vitesse de balayage est de 100 mm/mn et d'une force maximale de 1800 N sur les éprouvettes des céramiques hybrides cuites à 1500°C telle que CR0, CR5, CR8 et CR14, le choix de ces pastilles est relié au résultats de la caractérisation ainsi celles de duretés [36,41,122] .

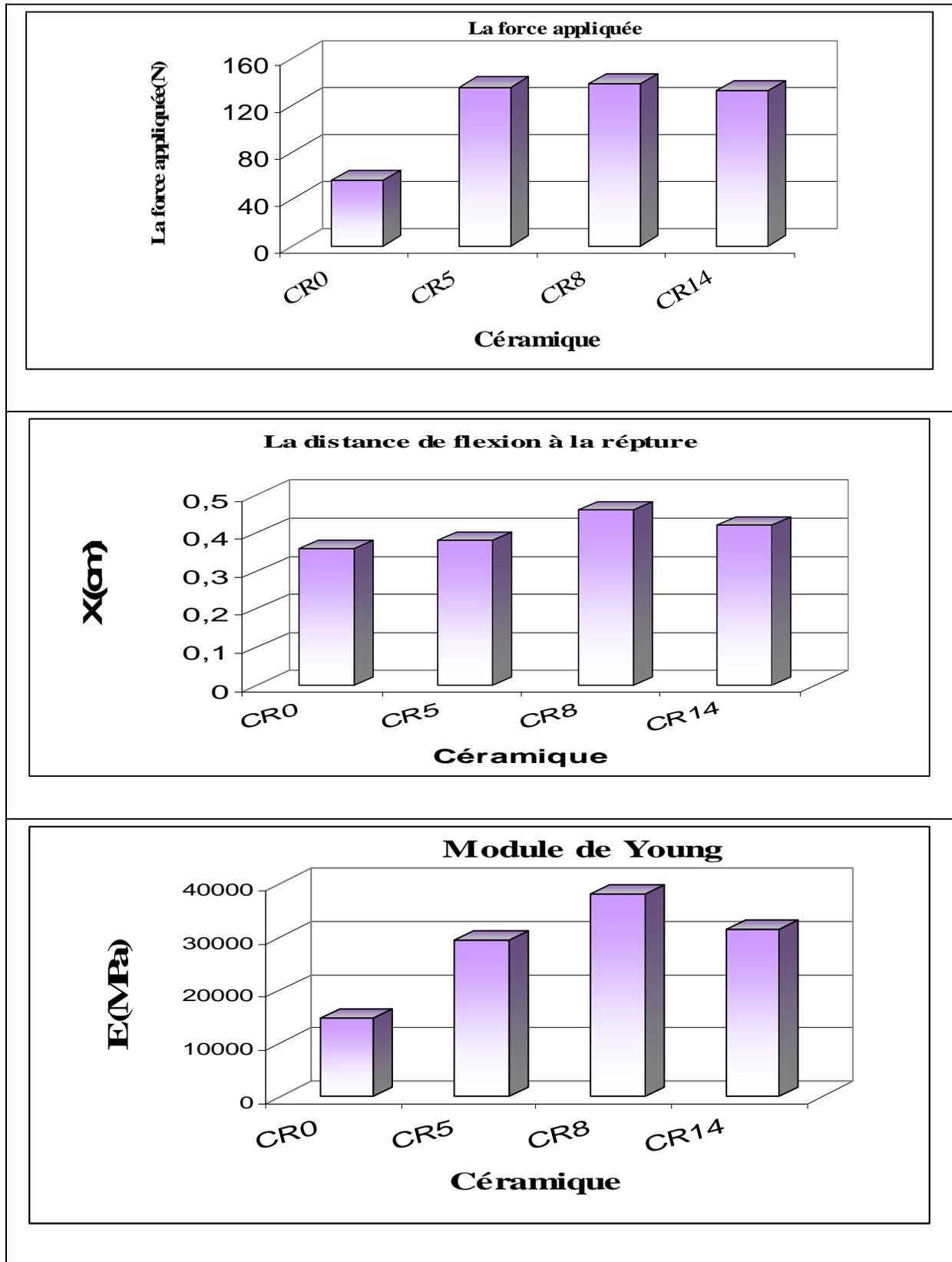
Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.25 et les valeurs de la charge appliquée, la distance X, la résistance à la rupture en flexion à trois points et le module de Young sont représentés par les histogrammes de la figure IV.35, les courbes enregistré par l'appareil de flexion sont données dans l'annexe 2.

**Tableau IV.25 : Résistances à la rupture en flexion des céramiques hybrides cuites à 1500°C**

Céramique Hybride	Force (N)	X (mm)	$\sigma$ (N)	Module de Young E (N/mm <sup>2</sup> ou MPa)
CR0	55,955	0,360	0,75539	14725
CR5	135,41	0,380	2,085174	29436,95
CR8	137,920	0,460	2,26017	38311,11
CR14	132,392	0,420	2,37912	31521,9

Les résultats de la figure IV.35 nous montre La charge à la rupture ainsi que la valeur de la déformation X sont optimales pour la céramique hybride CR8 (16% de PEG1500) d'où la valeur du module de Young est plus élevée (38311,11 N/mm<sup>2</sup>).

On remarque que l'augmentation de la résistance en flexion [3]est proportionnel à l'augmentation du taux de polymère incorporé dans la céramique hybride et cela dans le domaine (0%-16%) en polymère, mais le type de polymère utilisée (la longueur de chaîne ) na aucun effet sur cette propriété car pour la même composition, le réfractaire hybride CR14 à 16% de PEG6000 possède une résistance à la rupture en flexion inférieure à celle de l'hybride CR8 avec 16% de PEG1500, mais les valeurs sont assez proches. ces dernières sont supérieures à celle de la céramique de référence CR0. On conclue que Les réfractaires hybrides sont plus résistants mécaniquement que la référence pour cet essai mécanique et la pastille CR8(PEG1500) reste la composition la plus résistante.



**Figure IV.36:** Histogrammes montrant la résistance en flexion à trois points des céramiques hybrides réfractaires par rapport à la céramique de référence. a) Force à la rupture en flexion ; b) la distance de flexion à la rupture ; c) Module d'Young.

### IV.3.8.3. Propriétés électrique

#### IV.3.8.3. 1. Capacité et permittivité électrique

Pour déterminer les propriétés électriques de nos matériaux céramiques, on a appliquée le test sur une série d'échantillons céramiques hybrides cuites à 1500°C sous forme de carreaux, de dimensions 8cm x 8cm x2mm réalisées à l'aide d'un moule en acier inoxydable de forme parallélépipédique. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau IV.26

**Tableau IV.26 :** Capacité, facteur de perte et permittivité diélectrique des céramiques hybrides Cuites à 1500°C

Céramique Hybride	Capacité $C_x$ (pF)	Facteur de perte	Fréquence (Hz)	Tension (V)	permittivité relative ( $\epsilon_r$ )
CR0	12,5421	$7,23 \times 10^{-1}$	50	300	$1,254 \times 10^{-2}$
CR1	12,974	$7,83 \times 10^{-1}$	50	300	$1,297 \times 10^{-2}$
CR5	22,5652	$4,59 \times 10^{-1}$	50	300	$2,256 \times 10^{-2}$
CR7	60,2201	$1,62 \times 10^{-2}$	50	300	$6,022 \times 10^{-2}$
CR8	84,85	$0,81 \times 10^{-2}$	50	300	$8,485 \times 10^{-2}$
CR9	84,021	$0,85 \times 10^{-2}$	50	300	$8,4021 \times 10^{-2}$
CR12	20,743	$5,95 \times 10^{-1}$	50	300	$20,743 \times 10^{-2}$
CR13	49,547	$4,16 \times 10^{-1}$	50	300	$49,547 \times 10^{-2}$
CR14	59,443	$3,5310^{-1}$	50	300	$5,944 \times 10^{-2}$

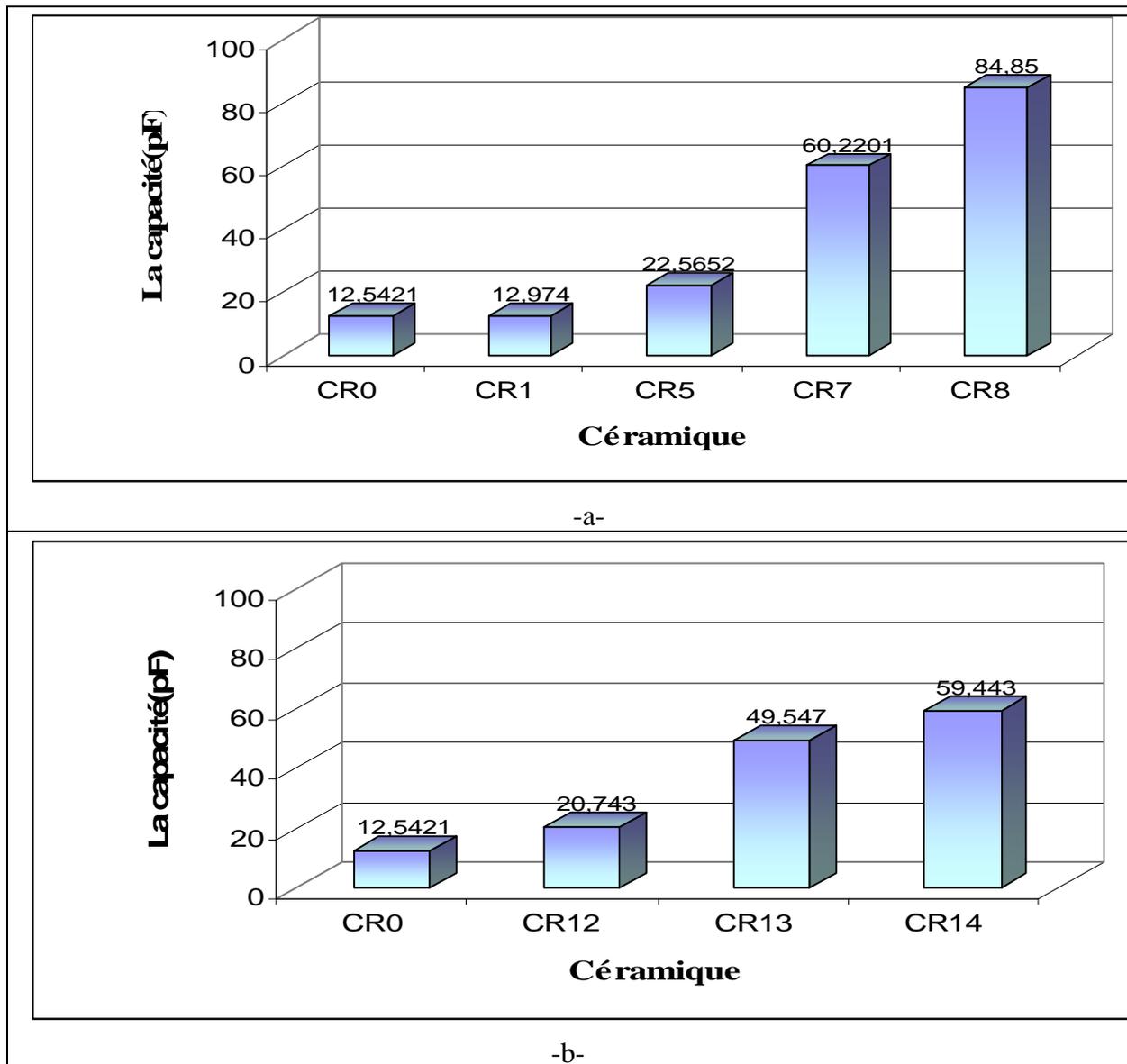
- **Interprétation des résultats**

D'après les résultats du tableau précédent, on constate que la capacité qui est liée à la constante diélectrique et à la permittivité relative, croît en fonction de l'augmentation du taux en polymère dans le kaolin hybride. Inversement, le facteur de perte de charge diminue lorsque le taux de polymère augmente, ce qui met en évidence une très bonne résistance électrique des matériaux hybrides d'où leurs utilisation recommandées dans le domaine de

l'isolation électrique (claviers à touches, filtres à ondes de surface et capteurs de forces ou de déplacement) [40,124].

Les valeurs des capacités des céramiques avec PEG 1500 sont supérieures à celles avec PEG 6000, cette différence est due au mode d'intercalation des deux polymères dans les feuilles de la kaolinite [69,123].

Les réfractaires CR8 et CR14 avec le même taux en polymère (16%) présentent une excellentes capacités électriques par rapport à la céramique de référence CR0 qui présente la plus faible valeur des capacités.



**Figure IV.37:** Variation de la capacité électrique en fonction des compositions des céramiques hybrides ; a) Céramiques hybrides avec PEG1500.

b) Céramiques hybrides avec PEG6000.

## *Conclusion générale*

---

## **CONCLUSION GENERALE**

Le sujet de ce mémoire s'inscrit dans le contexte de nombreuses recherches, plus récemment développées, sur les matériaux destinés à la fabrication des céramiques réfractaires.

L'objectif principal de ce travail qui a été effectué au sein du laboratoire de technologie des matériaux et de génie des procédés (LTMGP), est l'élaboration d'un matériau céramique réfractaire plus résistant, plus dur et de hautes performances, qui répond aux normes exigées. Après une recherche bibliographique, nous avons choisi de réaliser d'abord une modification de l'argile de base (kaolin), par son renforcement avec une charge organique, puis l'optimisation et la modélisation de sa proportion selon les normes exigées, avant son intégration dans la réalisation des céramiques réfractaires. La synthèse de l'hybride kaolin/polymère a été réalisée à partir d'un kaolin (KT3B) produit fini, issu du traitement du minerai extrait du gisement de TAMAZERT, et des deux polymères PEG1500 et PEG6000 utilisés comme renforts, de masses moléculaires très élevées, mais qui possèdent une excellente propriété de dissolution dans pratiquement tous les solvants, en particulier dans les solvants organiques. D'où la méthode sol-gel est bien placée pour cela afin d'aboutir aux matériaux hybrides organiques-inorganiques.

Pour mettre en évidence les modifications du kaolin KT3B, après sa transformation en kaolin hybride (KHi et KHi\*), par l'intercalation du polymère dans les galeries de la kaolinite, différentes méthodes physico-chimiques de caractérisations ont été appliquées, ainsi les résultats obtenus ont montré que:

- Les valeurs des pertes au feu des hybrides (KHi, KHi\*) sont considérablement influencées par l'accroissement du taux de polymère. Cette augmentation est due à la décomposition du polymère, ainsi qu'aux minéraux volatiles tels que les sulfures, les carbonates et l'eau de constitution, possédant une température de décomposition inférieure à 1000°C. Les valeurs des PF des hybrides avec PEG6000 sont plus élevées que celles des hybrides avec PEG1500, en particulier pour le même taux 16% en polymère. Ces écarts sont dus au poids moléculaire et à la taille du polymère qui est plus importante pour le PEG6000. Ce dernier se décompose plus lentement que le PEG1500 à haute température (1050°C), et renforce davantage l'effet d'intercalation et d'exfoliation.

- Les résultats des surfaces spécifiques déterminées par la méthode du bleu de méthylène, révèlent l'augmentation de celles-ci en fonction du taux de PEG. Ce phénomène s'explique par l'intercalation du PEG, qui rend l'espace entre les feuillets plus important. Les courbes de variations montrent l'existence de plusieurs domaines, d'abord par une augmentation plus importante pour des taux entre 4% et 12 % de PEG1500, puis on assiste à une stabilité des variations des valeurs entre 14% et 16% de polymère. Ce qui montre qu'il existe un domaine d'équilibre et de saturation de l'argile. Celle-ci entre dans une troisième phase, lors de laquelle on observe une nouvelle augmentation entre 16% et 20%, due à l'apparition d'un phénomène d'exfoliation. Cette dernière a pour effet d'augmenter encore plus, la surface de contact et d'absorption du bleu de méthylène sur l'argile.
- Les résultats de l'analyse chimique nous a montré une décroissance de toutes les teneurs des éléments, soit majeurs ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ) ou mineurs et même celles des éléments à l'état de trace, lorsque le taux en polymère augmente de 0% à 20%, et ceci pour les deux types d'hybrides (avec PEG1500 et PEG6000).
- La caractérisation par DRX des hybrides nous a montré que la dispersion du kaolin avec 5% de DMSO pendant 4 heures d'agitation, a rendu l'argile plus organophile et a facilité l'intercalation du polymère, caractérisée par une augmentation plus importante des espaces interfeuillets de la kaolinite. Ce qui a été mis en évidence par la diminution de l'intensité du pic de diffraction à  $12,36^\circ$  de la kaolinite, en faveur de l'apparition d'un nouveau pic à  $2\theta$  d'environ  $8^\circ$ , correspondant le plus aux hybrides avec 14% et 16% de PEG. L'ajout du polymère a favorisé l'augmentation de l'espace inter-foliaire de la kaolinite par l'intercalation des chaînes et fixation de ces dernières, grâce aux effets de substitution du groupement OH, aux sites octaédriques. Ce qui est confirmé par l'analyse infrarouge des hybrides, montrant la modification de l'aspect et de la position des deux bandes OHoct entre  $3700$  et  $3400 \text{ cm}^{-1}$  de la kaolinite. De ce fait, on peut conclure que le domaine d'optimisation en taux de polymère ajouté, peut s'insérer dans l'intervalle [10% - 20%].
- L'observation par microscopie électronique à balayage nous a permis de confirmer la persistance d'une structure intercalée et exfoliée des feuillets de la kaolinite, au sein d'un même échantillon hybride KH7 (14% de PEG1500), en forme de fibres, intercalées dans les espaces inter feuillets de la kaolinite. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par les autres méthodes complémentaires, telles que la DRX, l'IRTF. L'analyse

thermogravimétrie nous a montré que la différence entre les pertes en masses des hybrides (0% -14% de PEG) et celle de référence, enregistrées entre 0 °C et 800 °C est due à l'ajout du polymère au kaolin KT3B prélevé et la longueur de chaîne de ce dernier, plus celle-ci est longue, plus la perte en poids est élevée. Donc l'influence du taux et de la longueur de la chaîne du polymère, affecte la stabilité thermique du kaolin.

- L'étude de la faisabilité des mélanges de crus, des hybrides avec les deux sous produits GW1 et GW2, montre qu'on peut optimiser les compositions chimiques des mélanges de crus, pour l'élaboration des céramiques réfractaires à l'échelle de notre laboratoire. Les résultats des compositions chimiques des kaolins hybrides et celles des sous produits, nous a permis de définir la meilleure composition du mélange de cru. Par conséquent, on a :

- L'optimisation des proportions de ces trois matières (KHi, GW1, GW2) a été réalisée grâce à un programme de calcul de mélange, après exécution, le choix de la solution optimale est dicté par les critères statistiques, elle est portée sur la variante donnant les proportions de kaolin hybride (80%), de GW1 (10%) et de GW2 (10%).
- L'élaboration des céramiques réfractaires selon les proportions données par le programme 80% en kaolins hybrides et 20% des sous produits GW1 et GW2, nous a permis d'aboutir à une céramique hybride réfractaire, ce qui a été confirmé par les analyses IR et DRX, les observations par MEB couplé à l'EDX ainsi que par les différents tests mécaniques, électriques et chimiques. L'essentiel des résultats obtenus sont les suivantes :

- L'atténuation d'une part des intensités des pics de diffraction des rayons X de la mullite, et d'autre part la forme plus au moins arrondi des micro grains, composant la céramique hybride à 1200°C, mettent en évidence la formation d'une nouvelle phase composite, amorphe et méso poreuse, renfermant un taux appréciable en carbone, qui est issue vraisemblablement de la décomposition pyrolytique du PEG.

-L'ajout d'un polymère affecte peu les propriétés chimiques des réfractaires, telles que leurs résistances aux acides et aux bases ainsi qu'à l'humidité, au contraire on remarque une nette diminution des taux d'absorption d'eau ainsi que des pertes en poids plus faibles, en raison de la porosité des céramiques hybrides après cuisson. Ces résultats ont été confirmés par l'analyse BET, qui a mis en évidence selon la théorie, la présence des pores en formes de fentes, de tailles inférieures au nanomètre. En d'autres termes, ceci montre la formation d'une

céramique de porosité très réduite, mais qui tend à augmenter lorsque la température de cuisson atteint le seuil limite de 1500°C, avec un taux en polymère maximal de 20%.

- L'analyse chimique des mélanges crus et des céramiques hybrides montre la novation d'un matériau répondant aux normes américaines pour les céramiques réfractaires, pour des taux en polymère variant de 10 % à 16%. Au-delà de ces taux, on note une diminution très nette des teneurs en SiO<sub>2</sub> et en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, au dessous des limites inférieurs de la norme, respectivement 50% et 25%. On note également, des écarts entre les valeurs expérimentales et théoriques prévues par le calcul, dus à l'utilisation de différentes méthodes de dosages et aux erreurs systématiques. Cependant, ces écarts sont faibles et permettent de valider, à la fois les méthodes expérimentales ainsi que le programme de calcul appliqués.
- Le matériau élaboré présente une excellente résistance électrique et assure une très bonne isolation. Il est très résistant du point de vue mécanique, notamment avec 14% et 16% de PEG1500 et de PEG6000, avec une excellente résistance à la rupture en flexion.

Des essais complémentaires par micro-indentation Vickers ont conduit à une valeur optimale de 766Kg/mm<sup>2</sup> (MPa) pour CR7 ( 14%- PEG1500) cuite à 1200°C, ce qui montre une très grande résistance à la fissuration et une amélioration de la plasticité et de la ténacité. L'augmentation de la dureté de Vickers dépend de plusieurs paramètres tels que, le polissage des surfaces, la température de cuisson et le taux ainsi la longueur de la chaîne du polymère utilisé.

## *Perspectives*

Ce travail ouvert d'autres horizons, qui pourraient être approfondis et complétés par une recherche comprenant:

- L'étude des paramètres du procédé de synthèse tels que: la vitesse d'agitation, l'effet de la température et le temps de la réaction de synthèse de l'hybride kaolin-PEG.
- L'utilisation d'autres polymères pour la synthèse d'un hybride encore plus performant du point de vue de la résistance mécanique, et comportant aussi une étude de l'influence de la granulométrie du kaolin sur cette propriété.
- Utilisation d'autres méthodes de synthèse d'hybrides telle que la polymérisation in situ, ou bien opter pour une élaboration par voie sèche qui consiste à mélanger le kaolin, les sous-produits et le polymère à différents taux, et de comprimer le mélange avant cuisson à haute température.

Pour les céramiques hybrides, il faut déterminer aussi les indices de réfraction ainsi que les autres propriétés mécaniques telles que la compression.

## *Références bibliographiques*

---

**Références bibliographiques**

- [1] **M. MINET JEROME**, « Synthèse et caractérisation des silicates des calcium hydratés hybrides », Thèse doctorat, Université de Paris Sud, (2003).
- [2] **M. J. BINETTE**, « Nouveaux matériaux nano composites dérivés des poly silicates lamellaires », thèse de doctorat, Université d'Ottawa, (1999).
- [3] **N. TESSIER**, « Etude expérimentale et numérique du comportement thermomécanique de matériaux réfractaires modèles », thèse de doctorat, Université de Limoges, (2003)
- [4] **J.M. HASSOUME, C. CARRY, P. BOWEN, J. BARTON**. « CERAMIQUES ET VERRES. Principes et techniques d'élaboration », Presse polytechnique et universitaires romandes. (Lausanne), Première édition, (2005).
- [5] **W.D. CALLISTER**, « Science est génie des matériaux », Modulo éditeur. Jr Mont-royal Canada, (2001).
- [6] **R. CORRIU**, « Les matériaux hybrides monophasés organique-inorganique », C. R. Acad. Sci. Paris, t. 1, Série II c, 83-89, (1998).
- [7] **F. GRIDI-BENNADJI**, « Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite ». Thèse de doctorat, Université de Limoge. Département Matériaux Céramiques et Traitements de Surface (2007).
- [8] **A. MICHOT**, « Caractéristiques thermo physiques de matériaux à base d'argile : évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C ». Thèse de Doctorat, (GEMH). ENSCI Limoges, (2008).
- [9] **O. BOURAS**, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation », Thèse doctorat Université de Limoges, Janvier (2003).
- [10] **M. REINHOLDT**, « Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicate de type Montmorillonite. Etude Structurale par Spectroscopies d'Absorption des Rayons X et de Résonance Magnétique Nucléaire », thèse de doctorat, Université de Haute Alsace, (2001).
- [11] **G.W. BRINDLEY**, « Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates », Journal de chimie-physique, P 1075-1082, (1987).
- [12] **M. KONESHLOO**, « Caractérisation, Estimation et valorisation de gisements d'argile kaoliniques du bassin des charentes », Thèse doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2007).
- [13] **R. MOREL**, « Les sols cultivés », Université de Picardie Jules Lavoisier, Paris (1996)
- [14] **A. BOUKHIMIS**, « Le gisement de Djebel-Debbagh, Etude stratigraphique de la région », Institut des sciences de la terre, Paris (1980).
- [15] **H. BELKACEMI**, « Caractérisation et valorisation du kaolin de Tamazert », thèse de Doctorat, Université A. Mira de Béjaïa, (2007).
- [16] **M.W. LERTWIMOLNUN**, « réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis », Thèse doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2006).
- [17] **K. KOFFI LEON**, « Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium », thèse de doctorat, Université de Limoges (2006).

- [18] **P.APARICO, J.L. PEREZ BERNAL, E.GALAN, M.A.BELLO**, « Kaolin fractal dimension Comparison with other properties », *Journal of Clay Minerals*, Vol 39, pp 75–84, (2004).
- [19] **J.L.HOLM**, « Kaolinite-mullite transformation in different Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> systems: Thermo-analytical studies », *Phys.Chem*, N° 3, pp.1362-1365. (2001).
- [20] **S. CHANDRASEKHA, S. RAMASWAMYR**, « Iron minerals and their influence on the optical properties of two Indian kaolins », *Applied Clay Science*, Vol. 33, pp.269-277,(2006).
- [21] **C.BREEN B, J. YARWOOD, DR. SKUSE** « Variable temperature diffuse reflectance infrared Fourier transform spectroscopic investigation of the effect of ball milling on the water sorbed to kaolin », *Vibrational Spectroscopy*, Vol 43, pp 366–379. (2007).
- [22] **I.WILSON** , « Engineered Kaolin », *IM , Industrial Mineral* (Oct.2006), pp.36-42.
- [23] **E.GALAN, P.APARICO, I. GONZOLEZ, A. IGLESIA**, « Influence of associated components of kaolin on the degree of disorder of kaolinite as determined by XRD », dans «*Geologica Carpathica Clays*», Vol. 3, N° 2, p. 59-75. (1994).
- [24] **H.MURRAY** , « Applied clay mineralogy today and tomorrow », *Clay Minerals*, N° 34, (1999), pp. 39-49.
- [25] **M.W.LERTWIMOLNUN** , « Mechanisms of protein resistance of adsorbed PEG-Graft copolymer », *Journal of Diss- ETHNO*,(2001).
- [26] **E.FERRAGE**, « Etude expérimentale de l'hydratation des smectites par simulation des raies 00l de diffraction des rayons X. Implications pour l'étude d'une perturbation thermique sur la minéralogie de l'argilite du site Meuse-Haute Marne », Thèse doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, (2004).
- [27] **J. WAKIM**, « Influence des solutions aqueuses sur le comportement mécanique des roches argileuses », Thèse de Doctorat, Ecole des mines de Paris, ( 2005).
- [28] **N. MARTY**, « Modélisation couplée (transport -réaction) des interactions fluides – argiles et de leurs effets en retour sur les propriétés physiques de barrières ouvragées en bentonite », Thèse doctorat, université Louis Pasteur Strasbourg (2006).
- [29] **D. SYLVAIN**, « Role des argiles dans la préservation et la fossilisation de la matière organique pétrolière », Thèse doctorat, université d'Orléans (2007).
- [30] **R.CANNING**, « Cosmetic kaolin: not just a pretty face », *Industrial Minerals* , pp79-82. (2006).
- [31] **C. BICH**, « Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique », Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon. (2005).
- [32] **N.S.SORO**, « Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite », Thèse de Doctorat, ENSCI Limoges,(2003).

- [33] **M.VOUILLEMEETV**, « Les matières premières pour l'industrie du sanitaire », Mines et Carrières, SIM, Les techniques supplémentaires (1998).
- [34] **J.M.HAUSSONNE , C. CARRY, P.BOWEN** , « Céramiques et verres», 1<sup>ère</sup> Edition, (2005).
- [35] Dossier « l'industrie céramique en France ».N°872,(1992).
- [36] **W.E, LAGERLOF** , « Structural and electron diffraction data for sapphire ( $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ ), Journal of electron microscopy technique, pp 247-258 ,(1985)
- [37] Rapport, « les céramiques industrielles ». Etudes réalisées par le CARMA , (1999).
- [38] **G. BRINDLEY, J. LEMAITR**, « Thermal, Oxidation and reduction reactions of Clay Minerals». Chemistry of clays and clay , Britain Monograph n°6, London, 319-370, (1987).
- [39] **J.M. DORLOT, J. BAILAON, J. MASSOUNAVE**, « Les matériaux » Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal (1986)
- [40] **N. M. Tallan** , « Electrical Conductivity in Ceramics and Glass», Ed. M. Dekker Inc., New York, (1974).
- [41] Techniques de l'ingénieur, « Traité Matériaux non métalliques - A2010 et A 2011« Céramiques à usages mécaniques et thermomécaniques » Paris, (1996).
- [42] **S. DAGDAG**, « Matériaux et revêtement céramiques multifonctionnels par PECVD et SPS pour l'intégration des puissance haute température haute tension ». Thèse de Doctorat, L'institut national polytechnique de Toulouse (2005).
- [43] **J.POIRIER, M.L.BOUCHETOU, F.QUAFSSAOIU**, « Identification et modélisation des micro-mécanismes à l'origine du comportement et des dégradations des céramiques réfractaires», ESEM, (2002) .
- [44] **J. L.CHERMANT**, « Les céramiques thermomécaniques » Paris ; Presse du CNRS (1989)
- [45] **J.C. GLANDUS, P. BOCH**, « Rôle de la Porosité sur la Résistance aux Chocs Thermiques de Matériaux Céramiques », Rev. Int. Hautes Temp. & Réfractaires, vol.19, p.257-265, (1982).
- [46] Techniques de l'ingénieur Traité Electronique - E1820 « Céramiques pour composants électroniques » F. Jean-Marie Haussonne Paris.
- [47] **G. ALIPRANDI** , « Matériaux réfractaires et céramiques techniques », Paris ; Editions Septima ,(1979).
- [48] **L. ECRIVAIN**, « Céramique Généralité » technique de l'ingénieur, A7290.
- [50] Dossier, « l'industrie céramique en France ».N°872, (1991).

- [51] **W. E.LEE, Y. IQBAL**, « Influence of mixing on mullite formation in porcelain ». J. Eur. Ceram. Soc, (2001), 2583-2586 .
- [52] **S.M.OLHERO, G.THAR, J.M.FERREIRA**, «Feedstock formulations for direct consolidation of porcelains with polysaccharides”. J. Am. Ceram. Soc. (2001), 719–725.
- [53] **R. D. SMITH, H. U. HARLAN**, « Influence of Induced Porosity on the Thermal Shock Characteristics of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» ,J. Am. Ceram. Soc., vol.55, n°11,(1976) p.979-982.
- [54] **A.F.GOURGUES-LORENZON**, « Matériaux pour l'ingénieur»,Collection de l'école des mines de Paris, Ed (2006).
- [55] **P.COMBELLE, I. ERNOULT**, « Physique des polymères»,collection de la presse internationale polytechnique Canada, Ed (2000).
- [56] **J.P.TROTIGUON, A. DOBRACZYNSKI**,« Matieres plastiques»,Edition Nathan, 9 rue Méchain, 75014 Paris(1996).
- [57] **A. BOUDET**, « Voyage au coeur de la matière plastique », CNRS Editions Paris (2003).
- [58] **H .BOUREGHD**,«Etude de l'influence de la mise en forme sur la cristallisation et les propriétés physiques des polymères »,Mémoire de magister,Université Hadji Lakhdar Batna(2006).
- [59] **J .P.MERCIER, G. ZAMBELLE**, «Introduction à la science des matériaux»,3<sup>ème</sup> Edition (2002).
- [60] **J. RENARD** , «Elaboration microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymères»,LAVOISIER , Edition (2005).
- [61] **R. SMAIL**, «Comportement viscoélastique linéaire et non linéaire en cisaillement de fraction de polystyrène: prévisions de quelques modèles issus de la dynamique moléculaire. Thèse de doctorat», Université de Jean-Monnet, Saint-Étienne (1997).
- [62] **C. G'SELL et J.M. HAUDIN** ,«Introduction à la mécanique des polymères»,Presses de l'Institut National Polytechnique de Lorraine Nancy (1995).
- [63] **L,LOY**,« Hybrid organic-inorganic materials»,MRS bulletin, P 364 , Vol May(2001).
- [64] **G. SCHOTTNER** ,« Hybrid sol-gel derived polymers: application of multifunctional materials »,vol 13, p3422, (2001).
- [65] **H. Krug, F. Tiefensee, P. William Oliveira, H. Schimdt** ,«organic-inorganic composite materials: optical properties of laser patterned and protective waveguides »,SPIE, vol.1758Sol-Gel optics II, (1992).
- [66] **P. ETEINNE, P. COUDRAY, Y. MOREAU, J. PORQUE**,«9th international Workshop on Glasses, Ceramics, Hybrids and Nanocomposites from Gels; Sol-gel 97 »,Sheffield, UK, (1997).
- [67] **P. ETEINNE, P. COUDRAY, Y. MOREAU**, « Optics materials », vol 12, pp 174-413 (2000).

- [68] **M. OUBAHA, M. SMAIHI, P. ETEINNE, P. COUDRAY, Y. MOREAU**, « Non-Cryst. Solids », Vol 13, pp305- 318,(2003).
- [69] **J.JABBOUR**, «Synthèse et caractérisation d'un matériau hybride organique/inorganique à base d'un époxyxilane : Application à la réalisation de circuits photoniques», Thèse doctorat, Université de Montpellier II(2007).
- [70] **N.G SALLEH , H.GLASAEI, R.MEHNET**,« Radiation physics and chemistry»,( 2002)
- [71] **H. SCHMIDT** ,«Non-Cryst. Solids»,journal of chemistry,Vol 18, p107, (1985).
- [72] **SANCHEE** ,«Design of organic-inorganic materials synthesized via sol-gel chemistry», New journal of chemistry, Vol 18, p1007,(1994).
- [73] **CAILLERE, HENIN, RAUTUREAU**, « Minéralogie des argiles »,Tome 2 , 2ème E d,(1982)
- [74] **A . GAUDON** , «Matériaux composites nanostructures par séparation de phases dans le système silice –zircon »,Université de Limoges,(2005).
- [75] **VAIA GIANNELIS** , «Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates macromolecules»,j.Vol 13, p7990, (1997).
- [76] **S.BRUZAUD** ,« La polymérisation in situ pour l'élaboration de matériaux nano composites»,habilitation à diriger la recherche. Université de Bretagne-Sud(2006)
- [77] **S. Bruzard, J.F. Carpentier, Y. Grohens**,«Elaboration of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-g-TiNbO<sub>5</sub> nanocomposites via in situ metal complex initiated intercalative polymerization",Macromol.Mater. Eng., **289**, 531-538 (2004)
- [78] **USUKI , KOJIMA and OKADA**,« synthèse of nylon 6-clay hybrid », j, Vol ,8, p1178,(1993)
- [79] **H. DISLICH, P. HINZ** ,«Non-Cryst. Solids»,J , Vol 11, p48 (1982).
- [80] **VAIA GIANNELIS**,« polymer nanocomposites: status and opportunities»,MRS bulletin, Vol May, pp394-401, (2001).
- [81] **ALEXANDRE DUBOIS**,«polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials »,Mater.Sci.Eng, Vol 28,pp1-63, (2000).
- [82] **OGATA, KAWAKAGE and OGIHARA**,« polyvinylcohol-clay and polyethyleneoxide-clay blend prepared using water as solvent »,Journal of Appl.polym, Vol 66, P573, (1997)
- [83] **BRINKER , SCHERER** ,«The physics and chemistry of sol-gel processing »,Academic Press, Et references incluses (1990).
- [84] **T.BERNARD, M.J.VAN BOMMEL , J.A.J. JASEN**, «Sol-Gel Sci »,J, V13,P749, (1998).
- [85] **C. CHAN, G.Z.CAO, H.FONG, M.SARIKAYA, T;ROBINSON**,«Nanoindentation and adhesion of sol-gel-derived had caontig on polyster»,J. Mater, Vol. 15, p148-154, (2000)

- [86] **T.N.M. Bernards, M.J. Van Bommel, J.A.J. Jansen**,«Sol-Gel Sci »,J, V13,P749, (1998).
- [87]**C.CHAN, G.Z.CAO, H.FONG, M.SARIKAYA, T;ROBINSON**,«Nanoindentation and adhesion of sol-gel-derived had caontig on polyster»,J. Mater, Vol. 15, p148-154, (2000)
- [88] **D.MERABET,H.BELKACEMI**, « Caractérisation du kaolin de Tamazert et valorisation des sous produits»,rapport scientifique final, université A.Mira-Bejaia,(2002)
- [89] Roche Applied Science, «Polyéthylène Glycol 1500 (PEG 1500) »,J. Cat. No. 783 641(2002)
- [90] **M.F. ASHBY**, «Microstructure mise en oeuvre des matériaux»,Edition Dunod,(1994).
- [91] **D.MERABET**, Cours post-graduation 1ere années , génie des procédés, 2006.
- [92] **J. E. GARDOLINSKI, L. C M.CARRERA, M. P. CANTAO, F. WYPYCH** , « Layered polymer-kaolinite nanocomposites »,Journal of Materials Science,pp 3113 – 3119, (2000)
- [93] **PH.ROCHET**, «Mémento roches et minéraux industriels- Argile nobles pour produits céramiques», Rapport BRGM (1992).
- [94] **N.BOUZIDI**, « Caractérisation et valorisation des sous produits du kaolin de Tamazert», Mémoire Magister, Université A . Mira de Béjaia (2006).
- [95] **K.MOUSSACEB**, «Optimisation du système de gestion de l'homogénéisation du cru et du processus technologique de fabrication du ciment dans le système carrière usine de fabrication, application au cimenteries algériennes», Thèse de Doctorat, Université A .Mira de Béjaia(2007)
- [96] **W.D.KINGERY, H.K.BOWEN**, «introduction to ceramics»,p382, (1976)
- [97] **BAGHDAD . BENSTAALI** , «Méthodes et techniques d'analyse physique», 1<sup>ere</sup> Edition , Paris, (2003)
- [98] **M.HESSE, H. MEIER, B. ZEEH**,« Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique », Edition Masson (1997).
- [99] **C. LE GRESSUS**, «Microscopie électronique à balayage», Technique de l'Ingénieur P865
- [100] **B.BENSTAALI**, « Méthodes et techniques d'analyse physique»,1ere édition, (2003)
- [102] **A. LECLOUX**, « Exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote pour l'étude de la texture des solide poreux », Mémoire Société Royale des Sciences de Liège, 6<sup>ème</sup> série, tome I, Fasc 4 (1971) 169-209
- [103] Norme AFNOR,« Détermination de la surface spécifique par la méthode du bleu de Méthylène(1992).
- [104] **J. CHARPIN, B. RASNEUR**, « Mesure des surfaces spécifiques », Technique de l'Ingénieur P1045 (1982).
- [105] **S. LOWELL, J. E. SHIELDS**, « Powder surface area and porosity », 3<sup>ème</sup> Edition, Chapman & Hall (1991).
- [106] **J.BRAD** , «Carreaux et dalles céramiques . détermination de l'absorbition de l'eau»,NF, P61-502.Octobre1982, EN99

- [107] **Y. DONG, X.LIU, Q.MA**, «Preparation of cordierite-based porous ceramic micro-filtration membranes using waste fly ash as the main raw materials», *Journal of Membrane Science*, pp 173–181, (2006)
- [108] **D.NJOPWOUO, M.ORLIAC**, «Note sur le comportement de certains minéraux triacide», *J ORSTOM*, ser, *Pédol*, xvii , pp 329-337(1979).
- [109] **H. ROQUES**, «Fondements théoriques du traitement chimique des eaux».Vol. I, *Techniques et documentations*, Lavoisier, Paris (1990).
- [110] **C.CHI SU, Y. SHEN**, «Adsorption of Polyéthylène oxide on smectite:Effect of layer change», *Journal of colloid and interface science*, p 332,(2009).
- [111] **S.SINHA RAY, M. OKAMATO**, « Polymère /layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing», *Journal of chimie* , (2003)
- [113] **A. BOUKERROUI, M. S. OUALI**, « Regeneration of a spent bleaching earth and its reuse in the refining of an edible oil», *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75 (2000) 773- 776
- [112] **R. CORRUI** , « Les matériaux hybrides monophasés organique-inorganique», *C. R. Acad. Sci. Paris*, t. 1, *Skrie II c*, (1998) 83-89
- [114] **B.BENSTAALI**, « Méthodes et techniques d'analyse physique», 1ere édition, paris (2003)
- [115] **M.KACI, K.MOUSSACEB**, «Modeling of degradation of unstabilized and HALS-Stabilized LDPE films under Thermo-Oxydation and Natural weathering conditios », *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 82,3284-3292, (2001).
- [116] **M.NEUILLY**,« Modélisation et estimation des erreurs de mesure», Editions Lavoisier TEC et DOC, Paris, (1993)
- [117] **M. MOREAD et A. MATHIEU**,« Statistiques appliquées à l'expérimentation », Edition Eyrolles,( 1979).
- [118] **J.BADIA, T.C. LAVERGNE**,« plan de formation à la statistique (FPSTAT), Copyright , Edition Inra 1995.
- [119] **A.RALSTON , and P.RABINOWITZ**, « A first course in numerical analysis », 2<sup>nd</sup> Edition, McGraw-Hill, NewYORK, (1978).
- [120] **G. FERREY**, «Les solides nano poreux, des matériaux multifonctionnels», *La lettre de l'Académie des sciences* N°23 (2008).
- [121] **J.BRAD** , «Carreaux et dalles céramiques . détermination de la résistance aux acides et aux bases fortes de», *Normes françaises EN99*, (1982).

[122] **A. PERTZ**, «l'Indentation Vickers et Knoop des matériaux massifs ou revêtus, thèse de doctorat», Université de Lille, (2003).

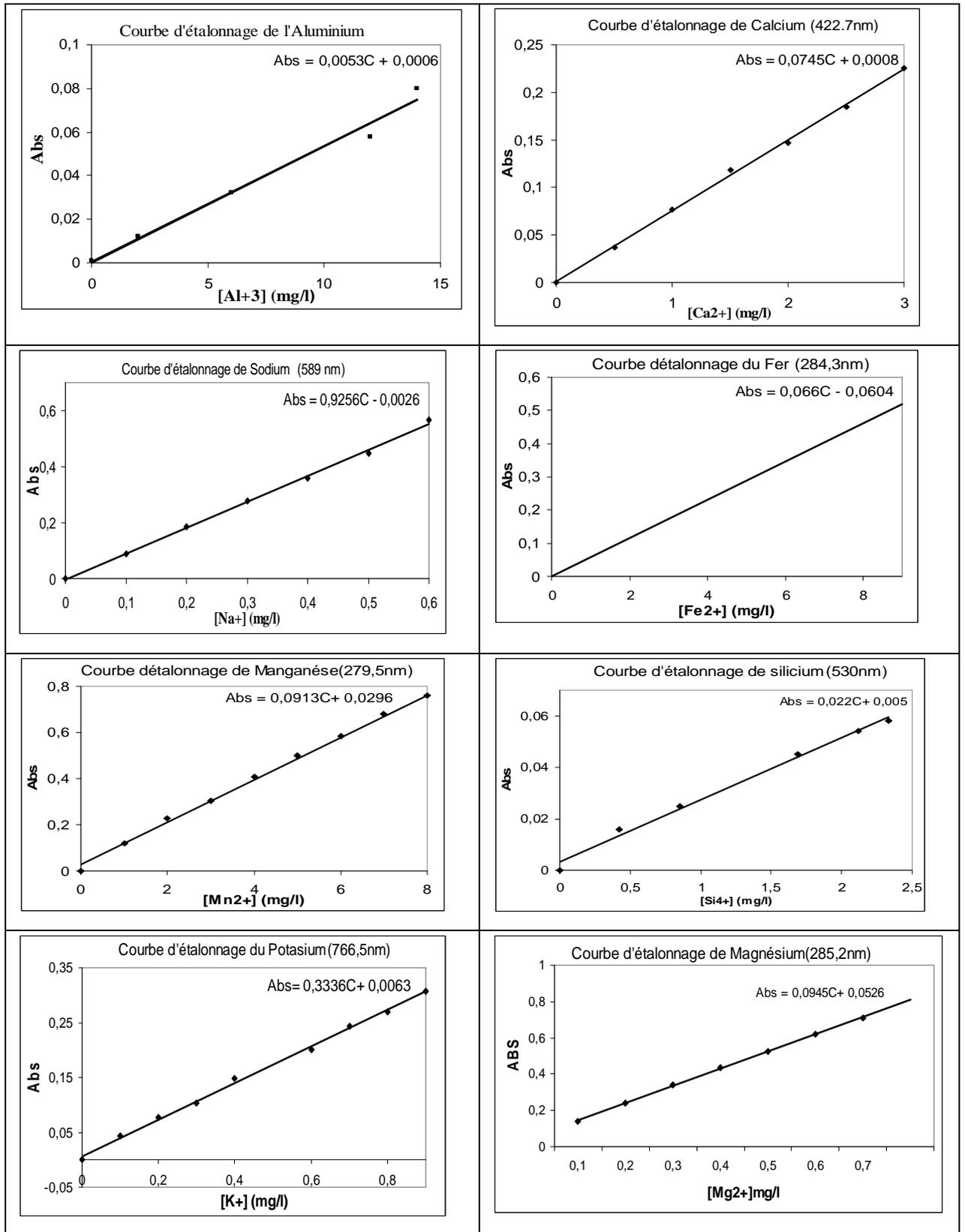
[123] **H. Belkacemi, N. AIT OUAKLI, K. MOUSSACEEB, D.MERABET**, Elaboration par voie sol-gel de matériaux hybrides de kaolin et de polymères. Application aux céramiques réfractaires», 3<sup>ème</sup> Symposium Maghrébin sur les argiles SMA III, Boumerdès 23-25 Novembre( 2009).

[124] **S. ROY**, «Mesure de l'adhérence et des propriétés mécaniques de couches minces par des essais dérivés de la nanoindentation. Application à la micro-électronique et au biomédical », thèse de doctorat, Ecole des Mines de Paris, (2008).

*Annexe*

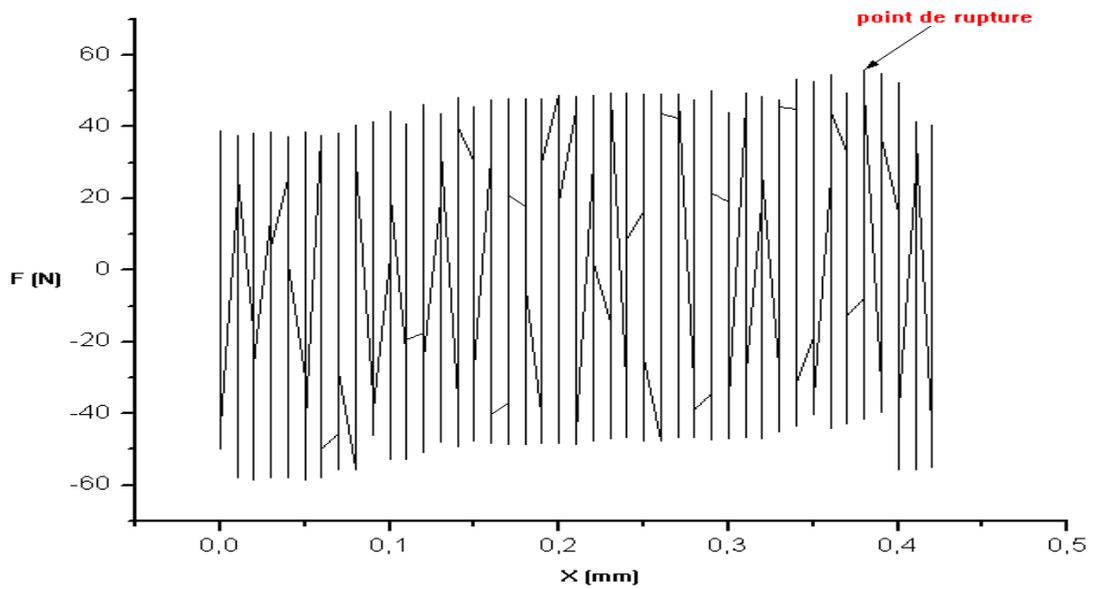
---

**ANNEXE 1 :Les courbes d'étalonnage obtenus pendant l'analyse chimique .**

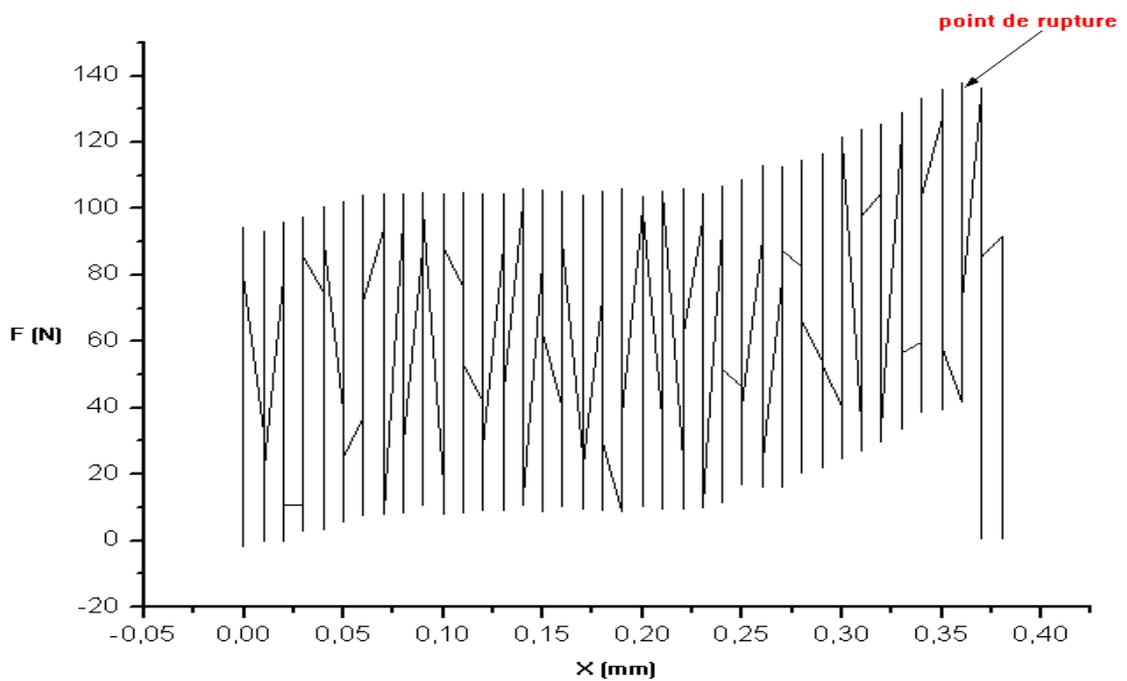


**Figure 1 :** Courbes d'étalonnages des éléments :  $Al^{+3}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Na^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Si^{4+}$ ,  $K^{+}$ ,  $Mg^{2+}$ .

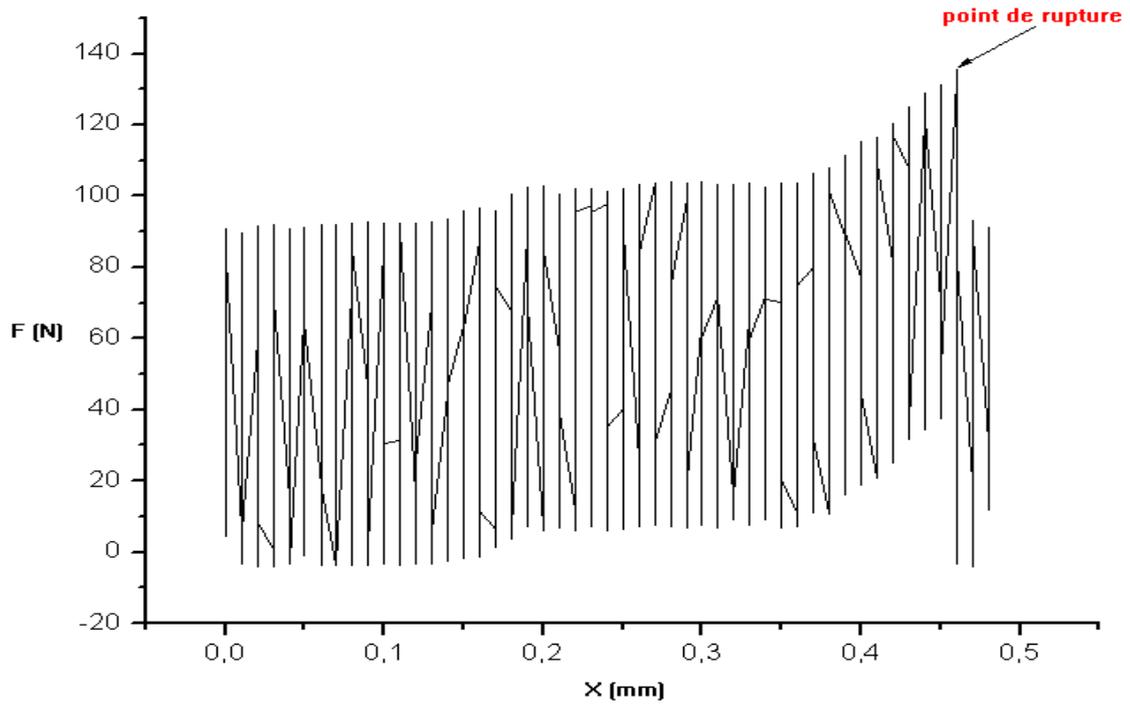
**ANNEXE 2 :** Les courbes données par l'appareil de test de flexion pour les échantillons céramiques hybrides



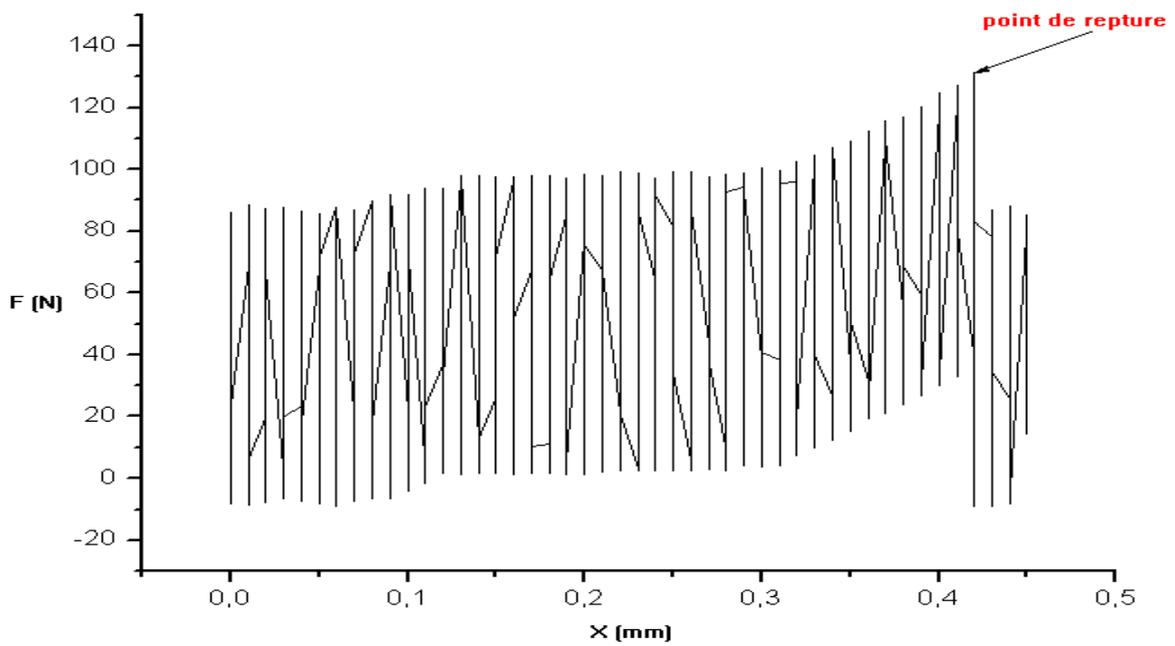
**Figure 1 :** variation de la force de rupture en flexion du réfractaire de référence CR0.



**Figure 2 :** variation de la force de rupture en flexion du réfractaire hybride CR5.



**Figure 3 :** variation de la force de rupture en flexion du réfractaire hybride CR8.



**Figure 4 :** variation de la force de rupture en flexion du réfractaire hybride CR14.