

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
REPUBLICUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
جامعة عمّار تليجي بالأغواط  
UNIVERSITE AMAR TELIDJI LAGHOUAT

كلية العلوم  
FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT Sciences de la Matière



## ***Mémoire de Master***

**Domaine : Sciences de la matière**

**Filière : Physique**

**Option : Physique Appliquée**

**Par : Djaidir Amer**

### **THEME**

---

## **Identification des phases d'un matériau élaboré à base de silice et dolomite et fritté à haute température**

---

*Soutenu publiquement devant le jury composé de :*

*GUEDDOUH Ahmed*

*LOKBAICHI Ahmed*

*KADIRI Cheikh*

*MCA*

*MAA*

*MCB*

*Président*

*Examineur*

*Rapporteur*

***Année Universitaire 2019- 2020***

# *Remerciements*

Premier lieu remercier mon dieu *Allah* qui m'a donné la vie, la volonté et le courage pour terminer ce modeste travail.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à M<sup>r</sup>. *Kadiri Cheikh*. Il était et reste toujours attentif et disponible malgré ses nombreuses charges.

J'exprime tous mes remerciements à l'ensemble des membres de mon jury pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail :

1. M<sup>r</sup>. **Gueddouh Ahmed** entant que président.
2. M<sup>r</sup>. **Lokbaichi Ahmed** entant qu'examineur.

Je remercie toutes les personnes de laboratoire de céramique et membranes de l'université de Jijel. Merci pour votre support et vos encouragements et en particulier D<sup>r</sup>. Bouzerara Farhat dont l'élaboration des échantillons n'a pas pu être fait sans ses aides. Je ne saurais terminer sans remercier toutes ces personnes de laboratoire de matériaux de l'université de Constantine pour l'aide qu'ils m'ont accordé à caractériser les matériaux.

Les gens dans l'ombre dont la contribution à mon travail est non négligeable, les enseignants de départements et les techniciens des laboratoires pédagogiques sont vivement remercié.

J'adresse toute ma gratitude à tous *mes amis* et à toutes les personnes qui m'ont aidé dans la réalisation de ce travail.

## Résumé :

Dans cette étude, on a essayé de caractériser, par la technique de diffraction de rayon X DRX, un matériau céramique poreux (PCM) préparé à partir de matériaux locaux (dolomite et silice) destiné à être des supports pour membranes. Le matériau a été élaboré en utilisant 40% dolomite et 60% silice, fritté à 1400°C pendant 1h.

Les phases formées sont identifiées sont : quartz, tridymite, cristobalite, diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) et akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ). Ces phases sont d'une importance majeure à cause de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques très promettant.

A la lumière de cette identification, on a proposé des mécanismes de formation des phases. Les transformations proposées sont classées en trois étapes. Les deux premières étapes caractérisant les décarbonatent basses et hautes températures. Ceux passant en basses températures sont des processus endothermiques, tandis que ceux passant après 825 °C sont exothermiques, cette température constitue le seuil séparant les deux.

La troisième étape est caractérisée par une cristallisation séquentielle en fonction de la température. Un nombre important de diverses réactions exothermiques survenant à hautes températures.

**Mots clés :** Silice, dolomite, Matériau Céramique Poreux, DRX, phase, frittage, endothermique, exothermique.

## Liste des tableaux

<i>Tableau I. 1.</i> Classement des céramiques selon la température de fusion.....	3
<i>Tableau I. 2.</i> Les énergies de liaison de quelques céramiques .....	5
<i>Tableau I. 3.</i> Propriétés thermiques de quelques céramiques .....	6
<i>Tableau I. 4.</i> Modules de Young et densités de quelques céramiques et métaux.....	6
<i>Tableau I. 5.</i> Niveaux typiques de teneur en silice libre de certains minéraux .....	8
<i>Tableau I. 6.</i> Rapport de transmission des dolomites .....	10
<i>Tableau II. 1.</i> Identification des pics de diffraction des couches minces [8].....	21

## Liste des figures.

Fig. I. 1. Classement des céramiques selon leurs applications .....	4
Fig. I. 2. Augmentation de la ténacité pour un composite a matrice céramiques .....	7
Fig. I. 3. Forme cristalline de la silice : quartz .....	9
Fig. I. 4. Fig. I. 4. Les diverses structures de silice.....	9
Fig. I. 5. Projection de la structure de la dolomite contenant des couches alternant des octaèdres Mg <sup>2+</sup> et Ca <sup>2+</sup> .....	11
Fig. I. 6. Diagramme de phase ternaire SiO <sub>2</sub> -CaO-MgO.....	12
Fig. I. 7. Les différentes étapes lors d'élaboration des céramiques .....	14
Fig. II. 1. Dispositif typique de production de rayon X.....	15
Fig. II. 2 : les photons X rebondissent en gardant la même énergie .....	17
Fig. II. 3 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructrices [5].....	19
Fig. II. 4. Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer .....	21
Fig. II. 5. Schémas de base d'un diffractomètre .....	22
Fig. II. 6. Modèles de fonctionnement du diffractomètre de Bragg Brentano.....	23
Fig. III. 1. Un dessin schématisant les processus d'élaboration des matériaux céramiques poreux préparé à partir de silice et dolomite.....	26
Fig. III. 2. Le spectre DRX de la poudre de dolomite, fichier n° :360426 .....	27
Fig. III. 3. Le spectre DRX de la poudre de silice, fichier n° : 461045... ..	28
Fig. III. 4. Spectre DRX des échantillons de silice + 40 wt% dolomite frittés à 1400 °C pendant 1h .....	29

# *Sommaire*

## Sommaire

<i>Remercîments</i> .....	<i>i</i>
<i>Dédicace</i> .....	<i>ii</i>
<i>Résumé</i> .....	<i>iii</i>
<i>Liste des Tableaux</i> .....	<i>iv</i>
<i>Liste des Figures</i> .....	<i>v</i>
<i>Sommaire</i> .....	<i>vi</i>
<i>Introduction générale</i> .....	<i>1</i>
<i>I. Généralités sur Les Céramiques</i> .....	<i>2</i>
I. 1. Introduction.....	<i>2</i>
I. 2. Classification des céramiques.....	<i>2</i>
I. 2.1. Céramiques traditionnelles.....	<i>3</i>
I. 2.2. Céramiques techniques ou industrielles.....	<i>3</i>
I. 3. Structure des céramiques et leurs propriétés.....	<i>4</i>
I. 4. 1. La liaison chimique.....	<i>5</i>
I. 4. 2. Les propriétés thermiques.....	<i>5</i>
I. 4. 3. Les propriétés mécaniques.....	<i>6</i>
I. 3. 4. Résistance à la rupture.....	<i>7</i>
I. 4. Quelques matériaux céramiques.....	<i>8</i>
I. 1. 1. La silice.....	<i>8</i>
I.4. 2. Dolomites.....	<i>9</i>
I .5. La transformation de phase de la silice et de la dolomite.....	<i>11</i>
I. 6. Etapes d'élaboration des céramiques.....	<i>12</i>
<i>II. Caractérisation des matériaux par diffraction de rayon X</i> .....	<i>15</i>
II. 1. Introduction.....	<i>15</i>
2 Production, détection, et absorption des rayons X.....	<i>16</i>
II. 3. Principe de la diffraction des RX.....	<i>17</i>
II 3.1 Condition de Bragg.....	<i>17</i>
II 3.2 Méthode de P. Debye et P. Scherrer.....	<i>17</i>
II. 4 Instrumentation.....	<i>21</i>
II .5 Analyses d'un échantillon inconnu.....	<i>23</i>
II .6 Avantages et un Couviniens.....	<i>23</i>
<i>III. Identification des phases</i> .....	<i>25</i>
III.1. Introduction.....	<i>25</i>

III. 2. Procédures expérimentales .....	26
III. 2. 1. Elaboration des matériaux .....	26
III. 2. 2. Matières brutes.....	27
III. 3. Résultats et discussions.....	28
III. 3. 1. Identification des phases .....	28
III. 3. 2. Mécanisme de formation de phases .....	30
III. 4. Conclusion .....	33
<i>Conclusion Générale</i> .....	34
<i>Références Bibliographiques</i> .....	36
Annexe.....	39

# *Introduction Générale*

Les matériaux céramiques poreux (PCM) sont largement utilisés dans différentes industries, en particulier environnementale, biomédicale et plusieurs d'autres. On peut citer beaucoup d'applications : des supports de membranes pour microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration. PCM sont aussi utilisés comme des isolants thermiques dans les constructions civiles et dans les usines pour empêcher le transfert de chaleur. Dans le domaine de l'ingénierie biomédicale les PCM sont largement utilisés comme des composants de pièces. Leur rôle dans le développement de nouveaux catalyseurs, porteurs et support de catalyseur est très important pour des nouvelles technologies dont les applications environnementales sont les plus connues.

Des considérations économiques consistant à diminuer le coût de fabrication des matériaux sont les principales motivations poussant les chercheurs à développer des PCM à partir des ressources naturelles. Comme un exemple, les membranes asymétriques utilisées dans des applications de filtration sont usuellement composées de deux couches. La première consistant d'une couche externe fine responsable de la séparation des composés, tandis que la deuxième est constituée d'un matériau poreux support important généralement la résistance mécanique nécessaire à la membrane. Pratiquement, les supports commerciaux fabriqués à partir des matériaux artificiels constituent la part importante du prix des membranes. Par conséquent, plusieurs auteurs ont focalisé leurs recherches pour développer des supports à faible prix fabriqués à partir des matériaux naturels brutes comme l'argile, la dolomite et la silice.

Dans ce contexte, on va essayer d'identifier par la technique de diffraction des rayons X les phases reconstituées lors de frittage d'un matériau céramique poreux (PCM) préparés à partir de matériaux locaux (dolomite et silice). Le choix de ces matériaux est dicté par leur abondance naturelle, par leurs bonnes propriétés thermiques et par leurs stabilités chimiques.

Dans le premier chapitre on a donné les principales propriétés des céramiques et leurs applications.

Dans le deuxième chapitre on a présenté la méthode de diffraction des rayons X on a explicité le principe, l'appareillage, avantages et inconvénients de cette méthode.

Enfin dans le chapitre trois on a identifié les principales phases de notre matériau ainsi que la proposition des mécanismes de leur formation.

*Chapitre I*

*Généralités sur Les*

*Céramiques*

## **I. 1. Introduction**

La céramique est l'art de fabriquer des poteries fondées sur les propriétés des argiles de donner avec l'eau une pâte plastique facile à façonner, devenant dure, solide et inaltérable après cuisson. Le qualificatif céramique vient des grecs *kamis* qui signifient substance cuite. De manière générale, céramique est qualificatif qui recouvre beaucoup de matériaux différents qu'ils soient durs et réfractaires. Plus largement et pris dans son sens le plus étendu, le terme céramique peut englober les matériaux de grande diffusion, en particulier les verres et les ciments, voir même la quasi-totalité l'écorce terrestre. Quand les matériaux céramiques sont des combinaisons d'éléments métalliques dont le plus courant est l'oxygène, ils portent le nom générique *decimo –métalliques* [1].

Les céramiques selon l'Académie des sciences des Etats-Unis sont donc des matériaux non métallique et non organique obtenue par cuisson, frittage ou calcination composés au moins de deux éléments et souvent d'avantage .Pour la British Céramique Society (1979), les céramiques sont des matériaux ni métalliques ni organiques et qui font appel à des traitements thermiques pour l'élaborer On peut classer dans une première approche, les céramiques d'après un caractère de noblesse croissante ou les moins nobles sont les moins élaborées donc les moins chères [2].

Les produits de terre cuite : briques, tuiles, diverses variétés de poterie, céramiques

- pour sanitaire.
- Les porcelaines et émaux
- Les réfractaires
- Les abrasifs
- Les ciments
- Les verres
- Les céramiques pour l'électrotechnique : porcelaines isolantes, ferrites, matériaux piézoélectriques.
- Les céramiques spéciales : vitrocéramiques à coefficient de dilatation thermique nul.

Ces dernières décennies, l'industrie des céramiques est considérablement évoluée comme on peut le voir dans la fabrication des céramiques pour prothèses dentaires et les supports pour membranes.

## **I. 2. Classification des céramiques**

On peut classer les céramiques selon leur application, selon leur mode d'élaboration et la forme finale et selon leur composition chimique. Le classement le plus générale est de distinguer les céramiques selon leurs applications. On distingue les céramiques traditionnelles

des céramiques techniques ou industrielles.

### I. 2.1. Céramiques traditionnelles

À usage alimentaire, pour le bâtiment ou l'ornementation : poterie, vaisselle, faïence, porcelaine, carrelage, briques, tuiles. Ces céramiques sont classées en fonction de la température de frittage (encore Improprement appelée température de "fusion" ou de "cuisson") [3]. Le tableau I. 1 donne quelques valeurs des températures de fusion selon ce classement.

Tableau I. 1. Classement des céramiques selon la température de fusion.

Fusion	Température
Haute fusion	1289 à 1390°C (dents artificielles des prothèses amovibles)
Moyenne fusion	1090 à 1260°C (Jackets cuites sur platine)
Basse fusion	870 à 1065°C (émaillage couronnes cérame-métalliques)
Très basse fusion	660 à 780°C (depuis 1992)

### I. 2.2. Céramiques techniques ou industrielles.

On l'appelle aussi classification actuelle qui classe selon les diverses propriétés [4].

- La composition chimique : Céra. Feldspathiques ; vitrocéramiques ; Céra. Hydrothermaux ; Céra. alumineuses ; Céra. A base d'oxyde de zirconium
- La microstructure : Matrice vitreuse avec charge dispersées ; matrice hautement voire totalement cristalline ; sans phase vitreuse
- Les procédés de mise en forme : avec armature métallique ; sans armature métallique

Mais selon les applications les céramiques techniques sont classées dans les domaines suivants :

- ✓ Céramiques électroniques (faibles courants),
- ✓ Céramiques fonctionnelles : céramiques diélectriques (isolantes), conductrices, magnétiques...etc.
- ✓ Pour applications électrotechniques (fortes puissances), céramiques réfractaires,
- ✓ Pour applications thermiques,
- ✓ Pour les applications mécaniques : céramiques structurales,
- ✓ Pour l'usinage : abrasif (polissage), outils de coupe (plaquette de carbure),
- ✓ Pour les applications optiques : transparence, émission de lumière,

✓ Pour le nucléaire : combustible nucléaire.

La figure I.1 illustre la classification des matériaux céramiques et donne quelques exemples

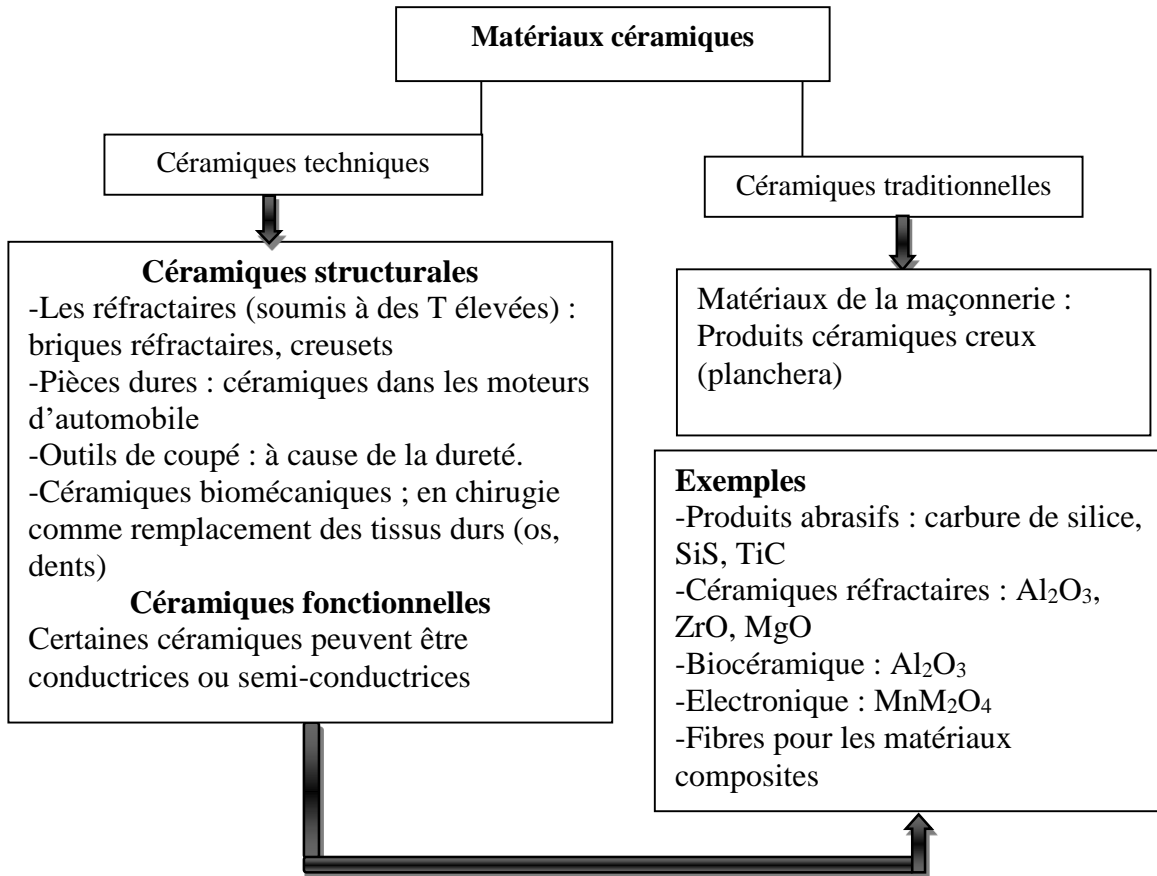


Fig. I. 1. Classement des céramiques selon leurs applications [4].

### I. 3. Structure des céramiques et leurs propriétés

Les céramiques cristallines forment des microstructures poly cristallines, similaires à celles des alliages métalliques. Structure des joints de grains est plus complexe dans les céramiques que dans les métaux, car les interactions électrostatiques apportent des contraintes d'équilibre supplémentaires (les ions de même signe ne doivent pas se toucher). Par conséquent une fraction de porosité de l'ordre de 20% volumique est fréquemment rencontrée dans les céramiques. Ces pores vont affaiblir le matériau en entraînant des concentrations de contraintes à leurs voisinages. La présence de micro fissure, plus difficilement décelable est aussi très néfaste au matériau. Ces micros fissures résultent du procédé de fabrication ou de la différence de coefficient de dilatation.

### I.3. 1. Liaison chimique :

Les céramiques sont caractérisées par leur résistance thermique et chimique élevées, résultant principalement à la présence des liaisons chimiques entre les atomes formant le matériau [1].

Les liaisons chimiques dans les céramiques sont partagées entre la liaison ionique et covalente avec différents pourcentages. Ces liaisons sont les fondamentales responsables de la cohésion des matériaux et jouant un rôle fondamental caractérisant leurs diverses propriétés. On donne dans le tableau I.1 les principales liaisons chimiques rencontrées dans les fameuses céramiques.

En général, on considère que le lien chimique qui s'établit par l'oxydation correspond au mécanisme principal de la liaison métal-céramique. Quelques % d'éléments divers dans les alliages Co-Cr-Mo (tels que tungstène, manganèse, silicium) sont dans ce but ajoutés aux alliages. De même, les poudres de céramique opaque contiennent des oxydes d'étain et de titane. Dès le début des traitements thermiques, la montée en température joue un rôle important dans le dégazage et dans l'oxydation des surfaces. Le degré d'oxydation est un facteur déterminant pour la liaison céramique-métal.

Les réactions liées à l'oxydation sont provoquées par ces éléments (Ni, Mo, Si, Nb, Ti, Zr, Be et MgO, CaO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, BeO, ZrO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>).

Tableau I. 2. Les énergies de liaison de quelques céramiques.

Liaison	Si-C	Si-Si	Si-O	B-N	C-C
Energie (eV)	3.38	2.30	4.60	4.55	3.6

### I.3. 2. Les propriétés thermiques :

Si le coefficient de dilation thermique de l'échantillon est  $\alpha$ , la couche superficielle brutalement refroidie subie une contraction de  $\alpha \cdot \Delta T$ . Cette couche fait cependant partie d'un solide plus volumineux, encore chaud, et doit donc supporter une contrainte de  $E \cdot \alpha \cdot \Delta T$ . Si cette contrainte est supérieure à la résistance mécanique  $R_{mt}$ , la surface de la pièce se fissure et finalement s'écaille. La variation de température maximum que peut supporter l'échantillon est donc donnée en première approximation par :

$$\Delta T = R_{mt} / E\alpha$$

Afin de quantifier la résistance aux chocs thermiques des matériaux, on laisse tomber des échantillons chauffés à des températures croissantes dans de l'eau. L'écart maximum de

température (en K) auquel survivent les échantillons sans se rompre donne une valeur de résistance aux chocs thermiques [5]. Le tableau I. 3 résume quelques valeurs de conductivité thermique, coefficient de la dilatation thermique et de résistance au choc thermique.

Tableau I. 3. Propriétés thermiques de quelques céramiques.

Composé	Conductivité thermiques	Dilatation thermique	Résistance au choc
	$\lambda$ (W/m.K)	$\alpha$ ( $10^{-6}K^{-1}$ )	thermique Tc ( $^{\circ}C$ )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	7.6	220
SiC	110	4.4	340
AlN	180	3.9	225

### I. 3.3. Les propriétés mécaniques.

Les céramiques présentent, comme les métaux, un module d'Young bien défini, c'est-à-dire que le module reste constant pendant l'application d'une charge (contrairement au polymère dont l'élasticité n'est pas linéaire). De plus les liaisons ioniques et les liaisons covalentes sont très cohésives :

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

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

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

Le module spécifique des céramiques est donc très favorable :

$$(E/\rho)_{\text{céramiques}} \gg (E/\rho)_{\text{métaux}}$$

Cette propriété fait que les céramiques constituent un matériau de choix comme charge renforçant dans les composites [6]. Le tableau I. 4 illustre quelque valeur de Modules de Young et densités de céramiques et pour comparer on donne les valeurs de quelques métaux.

Tableau I. 4. Modules de Young et densités de quelques céramiques et métaux.

Matériau	E [GPa]	$\rho$ [SD]	E/ $\rho$ [GPa]
Silice	69	2.6	27
Aciers	210	1.8	27
Alumine	390	3.9	100
Alliages Aluminium	70	2.7	26
Ciment	45	2.4	19

### I. 3. 4. Résistance à la rupture

C'est la plasticité en tête de fissure qui confère aux métaux leur ténacité élevée. Le fait que les céramiques contiennent toujours des fissures et des porosités diminue largement leur ténacité. Généralement

$$K_{1c} \text{ céramique} \sim (1/50) K_{1c} \text{ métaux}$$

$$R_{mc} = \frac{K_{1c}}{\sqrt{\pi \cdot ma}}$$

On

$K_{1c}$  : ténacité

$R_{mc}$  : La résistance mécanique

$a_m$  : La longueur des plus grandes fissures

La résistance mécanique en traction dépend de la ténacité et de la longueur des plus grandes fissures, suivant la relation précédente. Avec  $2a_m =$  longueur de la plus grande fissure. Numériquement on trouve pour les céramiques des valeurs de l'ordre de  $K_{1c} \sim 0.2 - 2 \text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ ,  $a_m \sim 10-60 \mu\text{m}$  et  $R_{mc} \sim 10-300 \text{MPa}$ .

Cette relation traduit que la résistance en traction décroît lorsque la longueur de la plus grande fissure augmente, l'application numérique montre que les tailles caractéristiques des fissures provoquant la rupture sont très faibles, de l'ordre de la taille des grains d'un matériau fritté.

Il existe alors deux manières d'améliorer la résistance mécanique des céramiques :

1/- Diminuer la longueur de la plus grande fissure par un contrôle de la granulométrie des poudres et des méthodes de mise en œuvre.

2/- Augmenter  $K_{1c}$  à l'aide de composites ou d'alliage, comme en incorporant de la paille hachée dans les briques ou de la fibre de verre dans le ciment, voir figure I. 2.

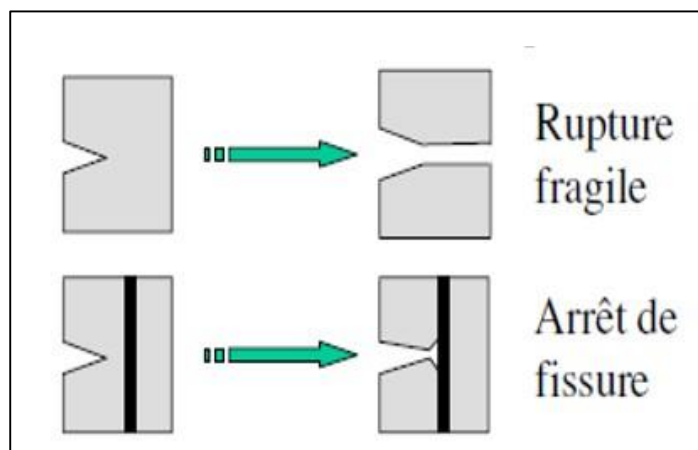


Fig. I. 2. Augmentation de la ténacité pour un composite à matrice céramique

## I. 4 Quelques matériaux céramiques

### I.4. 1. La silice

Où trouve-t-on la silice ? On trouve la silice cristalline sous forme de quartz minéral dans un grand nombre de matériaux –par exemple dans le grès, quartz presque pur. On trouve d'autres formes de silice mais elles sont d'une importance moindre dans les lieux professionnels [7]. Le tableau I. 5 ci-après donne une indication des niveaux typiques de teneur en silice libre de certains minéraux. Il faut toutefois noter que ces chiffres varient dans la réalité.

Tableau I. 5. Niveaux typiques de teneur en silice libre de certains minéraux.

Minéraux	Taux de silice cristalline
Quartzite	Supérieur à 95%
Sable	Supérieur à 90%
Pierre à feu	Supérieur à 90%
Grès	Supérieur à 90%
Granulats	Supérieur à 80%
Schiste	40-60%
Argile de figuline	5-50%
Ardoise	Jusqu' à 40%
Basalte	Jusqu' à 5%
Granite	Jusqu' à 30%
Diatomées	5-30%
Dolérite	Jusqu' à 15%
Minerai de fer	7-15%
Calcaire	Généralement inférieur à 1%

La silice peut se trouver sous trois formes allotropiques (même composition chimique, mais avec des arrangements atomiques différents) : cristalline (ordre cristallographique à longue distance), vitreuse (ordre à courte distance) et amorphe (absence d'ordre) [7].

La forme cristalline est le quartz, la tridymite et la cristobalite. La première forme est stable à température ordinaire, tandis que les deux autres sont métastables à cette température et stable à hautes températures. La figure I. 3 illustre la structure du quartz.

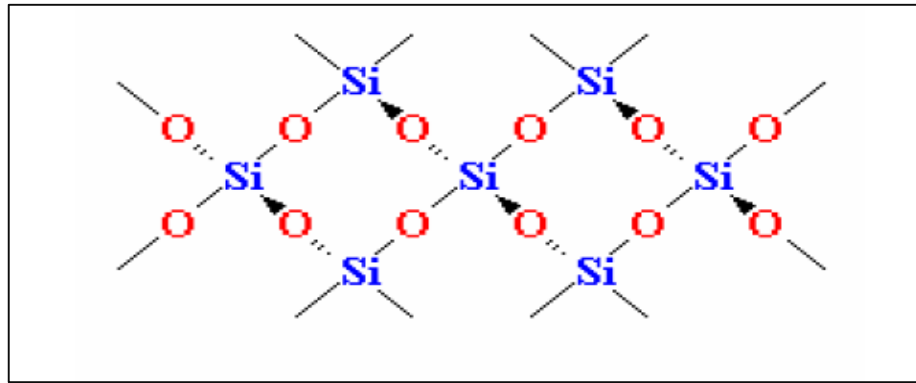


Fig. I. 3. Forme cristalline de la silice : Quartz

La structure obtenue par oxydation thermique de la silice est la silice vitreuse. Elle est amorphe dans le cas d'un mauvais contrôle de la croissance de l'oxyde. L'unité structurale de base de la silice est un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre.

La figure I. 4 présente un réseau cristallin à deux dimensions de coordinence =3. On peut également former un réseau vitreux en conservant la dimension 2 et la coordinence 3.

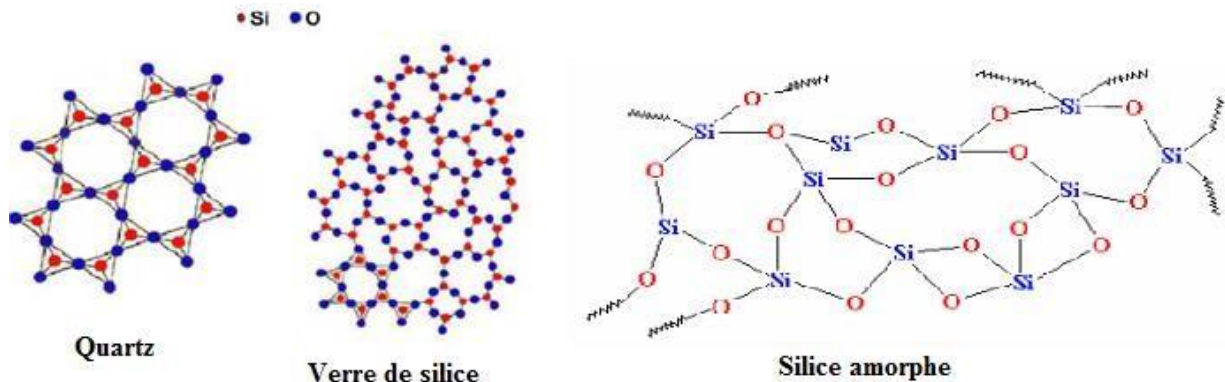


Fig. I. 4. Les diverses structures de silice.

#### I.4. 2. Dolomites

La dolomie est une roche sédimentaire carbonatée d'au moins 50% de dolomite, très abondante dans la nature [8]. On la retrouve dans de nombreux pays du monde, notamment en Espagne, Italie, France, les Etats-Unis,... ainsi qu'en Algérie. Notre pays possède deux grands gisements, dont un est situé à l'ouest algérien, à Ouled Mimoun (Tlemcen). L'élément essentiel de la dolomie est la dolomite, ce dernier consiste en un double carbonate de calcium et de magnésium. Sa formule,  $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$ , correspond à un rapport molaire

Ca/Mg = 1, soit un rapport pondéral Ca/Mg = 1,648. La dolomite contient 47,8% de CO<sub>2</sub>, 30,4% de CaO et 21,8% de MgO.

La dolomie est connue sous le nom de pierre à chaux dolomitique ou magnésienne. Elle contient aussi souvent d'autres substances, telles que la calcite, les oxydes, le quartz, l'argile, ... Elle est pulvérulente et se présente sous l'aspect d'un sable dolomitique très fin. Souvent elle se trouve mélangé au calcaire. Il y a ainsi un passage continu des dolomies aux calcaires selon la classification suivante du tableau I. 6.

Tableau I. 6. Rapport de transmission des dolomites.

Dolomites	Rapport de transmission des Dolomites
- Dolomies	90 à 100 % de dolomite
- Dolomies calcaires	50 à 90 % de dolomite
- Calcaires dolomitiques	10 à 50 % de dolomite
- Calcaires magnésiens	5 à 10 % de dolomite
- Calcaires	0 à 5 % de dolomite

La dolomie est extraite dans des carrières à ciel ouvert, selon les techniques usuelles d'extraction. Après broyage et tamisage, elle est cuite dans des fours rotatifs ou verticaux. La température de cuisson dépasse les 1700 °C. Au cours du frittage, le premier stade se termine environ à 1000 °C, température à laquelle la totalité du CO<sub>2</sub> est éliminée.

La dolomite est un minéral de formule CaMg (CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sa maille cristalline élémentaire appartient au système trigonal à réseau rhomboédrique et son groupe d'espace R3 [9]. Groupe d'espace de R-3c à R-3. Ainsi, les diamètres des atomes de calcium et de magnésium sont différents de 33 %, environ, ce qui oblige le cristal à être très ordonné (Figure I. 5). On peut considérer la dolomite comme un cristal ionique formé du cation Ca<sup>2+</sup>, du cation Mg<sup>2+</sup> et de l'anion CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>, étant donné que la distance Ca-O (2,36 Å) est supérieure à la distance Mg-O et proche de la somme des rayons ioniques. Le lien O-O (2,22 Å) par contre est nettement plus petit que 2 rayons ioniques de l'oxygène : ceci implique évidemment une liaison partiellement covalente. Ceci étant, on peut se représenter la dolomite comme un inter stratification de couches de Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> et de CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> perpendiculairement à l'axe ternaire. Cet axe de symétrie impose au groupement CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> une disposition en triangle équilatéral. Le centre de symétrie impose quant à lui un changement d'orientation de ces triangles de part et d'autre des couches de Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup>. Si l'on représente la dolomite par un empilement de sphères, on constate que chaque Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> sont en coordination octaédrique avec six oxygènes. Chaque Ca<sup>2+</sup> et Mg<sup>2+</sup> sont ainsi liés à six groupements CO<sub>3</sub><sup>-2</sup> différents. Autrement dit, un cation Ca<sup>2+</sup> et un cation Mg<sup>2+</sup> ne sont jamais liés à deux oxygènes du même groupement anionique (figure I.5).

Les paramètres cristallographiques de la dolomite sont :

$$a = b = 4,8016 \text{ \AA} ; \quad c = 16,015 \text{ \AA} ; \quad \alpha = \beta = 90^\circ ; \quad \gamma = 120^\circ$$

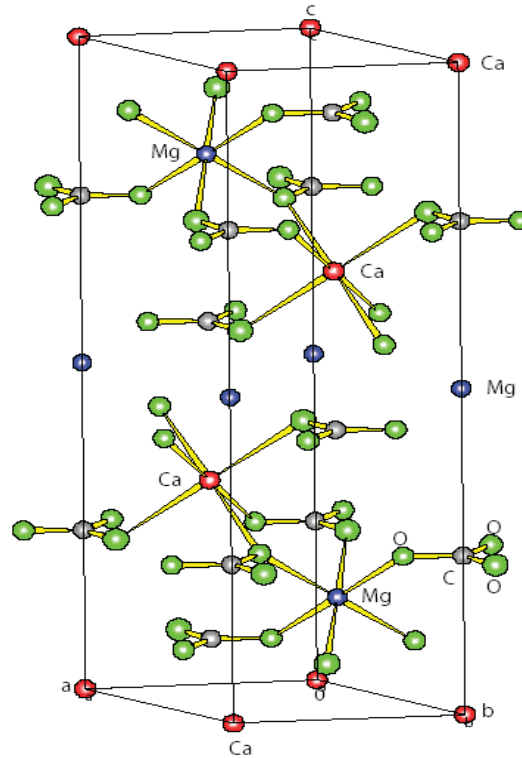


Fig. I. 5. Projection de la structure de la dolomite contenant des couches alternant des octaèdres  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Ca}^{2+}$  entre les couches de  $\text{CO}_3^{2-}$  presque planaire, quelques octaèdres de cation sont représentés sur la figure [9].

## I .5. La transformation de phase de la silice et de la dolomite

Le diagramme quaternaire  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO-CO}_2$  important pour la minéralogie. On le représente sous la forme ternaire  $\text{SiO}_2\text{-CaCO}_3\text{-MgCO}_3$ . Le quartz :  $\text{SiO}_2$ , la calcite :  $\text{CaCO}_3$ , la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ , et la magnésie  $\text{MgCO}_3$  sont des composés stables à T ordinaire. A haute température la décarbonatation conduit au diagramme de phase ternaire Diagramme de phases ternaire  $\text{SiO}_2\text{-CaO-MgO}$ . La figure I. 6 représente un tel diagramme [10].

Comme on peut le voir à partir du diagramme de phases, la réaction de calcite  $\text{CaCO}_3$  (ou  $\text{CaO}$ ), periclase ( $\text{MgO}$ ) et quartz donne des diverses phases métastables de calcium et/ou magnésium. Généralement la séquence de cristallisation est : merwinite ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ), akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), larnite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), monticellite ( $\text{CaMgSiO}_4$ ), wallostonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), forestite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) et finalement la cristobalite.

Ce sont ces phases ces phases qu'on va tenter de les identifier dans le spectre de diffraction des rayons X.

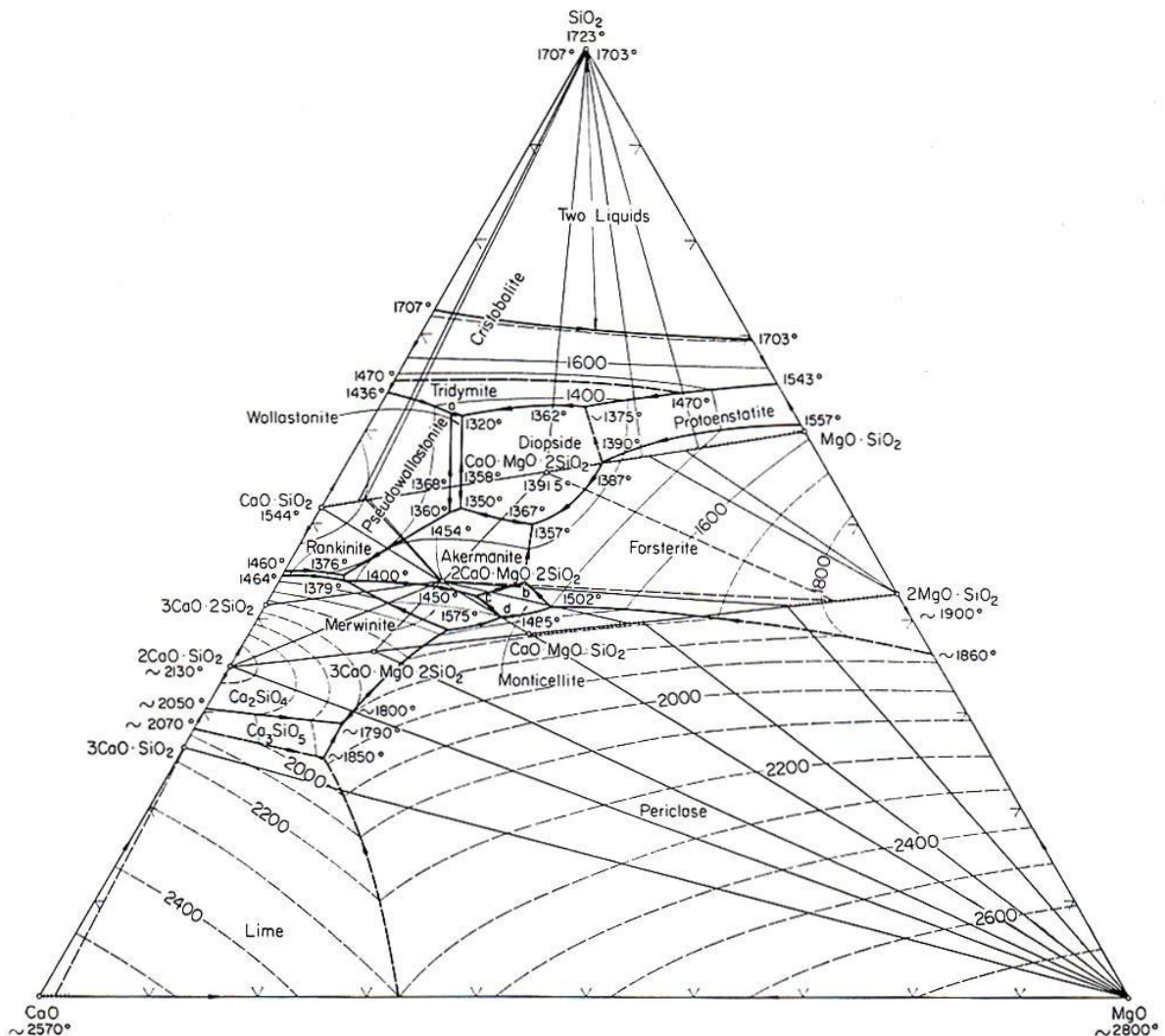


Fig. I. 6. Diagramme de phase ternaire SiO<sub>2</sub>-CaO-MgO [10].

## I. 6. Etapes d'élaboration des céramiques

L'élaboration des produits céramiques comprend généralement six (6) étapes qui sont [11] ;

1. Choix de la matière première (naturelle ou synthétique) ;
2. Buoyage et homogénéisation ;
3. Compactage et mise en forme (introduction d'un liant organique) ;
4. Obtention de la chamotte : élimination du liant ( $T^{\circ} < 1000^{\circ}C$ ) ;
5. Frittage : cycle thermique pour densifier l'agglomération de la poudre jusqu'à obtention d'un matériau ayant un minimum de porosité.
6. Habillage – Métallisation.

La figure I. 6 résume les différentes étapes d'élaboration des céramiques.

Les procédés de mise en forme peuvent être classés en :

1. Procédés à « sec » applicables aux matières grenues ; compactage et façonnage sous forme de poudre dans le moule. Utilisées pour des pièces complexes.
2. Procédés applicables aux pâtes plastiques ; façonnage par extrusion de la pâte à travers une grille. Utilisées pour les briques.
3. Procédés utilisant la barbotine. Mélange à l'état liquide (barbotine), puis séchage dans un atomiseur. Utilisées pour les produits sanitaires.

Généralement, on distingue trois types de frittage :

- **En phase solide** : tous les constituants restent à l'état solide tout le long du frittage. La densification passe par un changement de forme des grains. Le transport de matière se fait par diffusion en phase solide et aux joints de grains.
- **En phase liquide** : formation d'un liquide visqueux qui remplit plus ou moins complètement les espaces poreux du compact initial. La densification se produit principalement par mise en solution et précipitation du solide, permettant un transport de matière rapide.
- **Réactif** : Deux ou plusieurs constituants entrent en réaction pendant le frittage. La densification se fait par précipitation du nouveau composé.

Les paramètres qui influent sur la microstructure et par conséquent les propriétés finales du matériau céramique sont :

1. La composition du système
2. La granulométrie de la poudre
3. La densité de mélange cru
4. Le cycle thermique ( $T$ ,  $dT/dt$ ,  $t$ ).

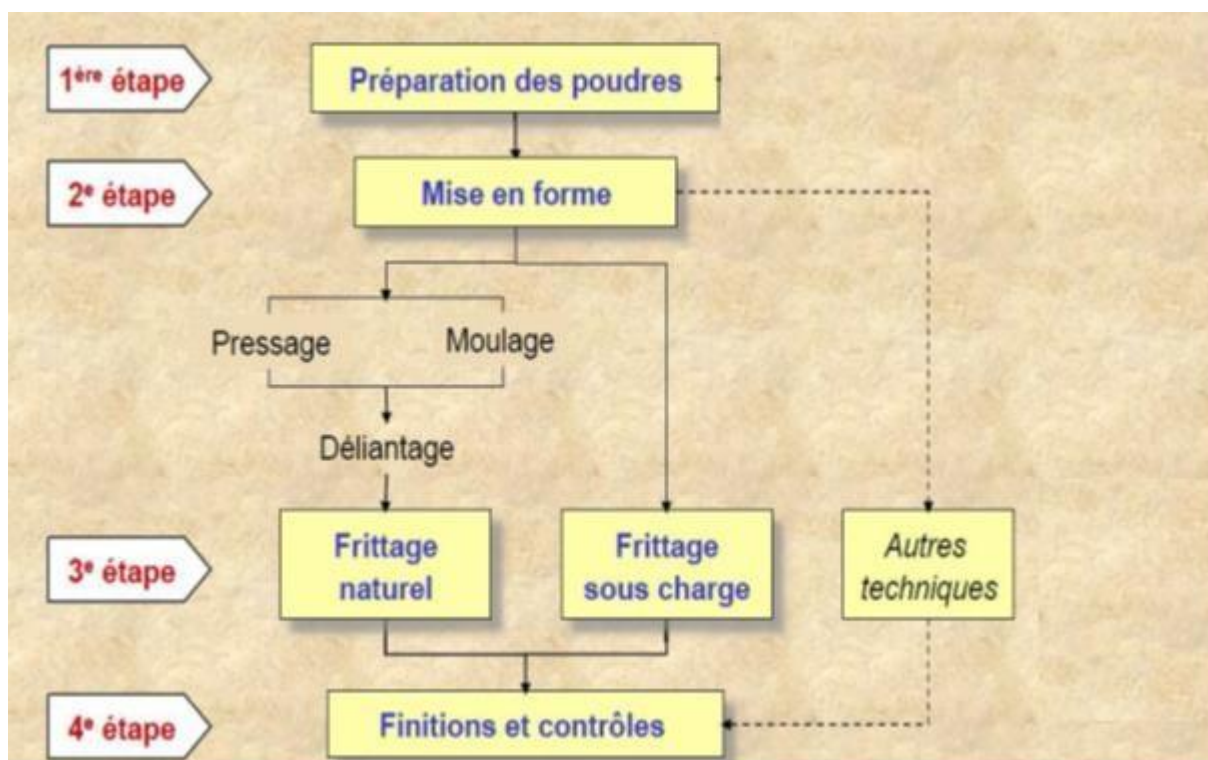


Figure I. 7. Les différentes étapes lors d'élaboration des céramiques.

*Chapitre II*

*Caractérisation des*

*Matériaux Par*

*Diffraction de rayon X*

## II. 1. Introduction

La cristallographie aux rayons X ou diffractométrie de rayons X (DRX, on utilise aussi souvent l'abréviation anglaise XRD pour X-ray diffraction) est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur la matière. La diffraction n'ayant lieu que sur la matière cristalline, on parle aussi de radiocristallographie. Pour les matériaux non-cristallins, on parle de diffusion. La diffraction fait partie des méthodes de diffusion élastique. Cette méthode utilise un faisceau de rayons X qui rencontre le cristal provoquant la dispersion du faisceau lumineux dans des directions spécifiques. Par la mesure des angles et de l'intensité des rayons réfractés, il est possible d'obtenir une image tridimensionnelle de la densité électronique dans le cristal. À partir de cette densité, la position moyenne des atomes du cristal peut être déterminée, ainsi que leurs liaisons chimiques, leur entropie et d'autres informations. L'appareil de mesure s'appelle un diffractomètre. Les données collectées forment le diagramme de diffraction ou diffractogramme. Le rayonnement X, tout comme la lumière visible ou le rayonnement  $\gamma$ , est un rayonnement électromagnétique. Il est caractérisé par un champ électromagnétique sinusoïdal qui se propage à la vitesse de la lumière. Les rayons X sont des ondes électromagnétiques dont les longueurs d'onde comprises entre  $0,01 \text{ \AA}$  et  $10 \text{ \AA}$ . Il s'agit d'un rayonnement ionisant de très haute énergie de l'ordre de  $40 \text{ keV}$  [12]. La figure II. 1 explicite la façon de produire ces rayonnements.

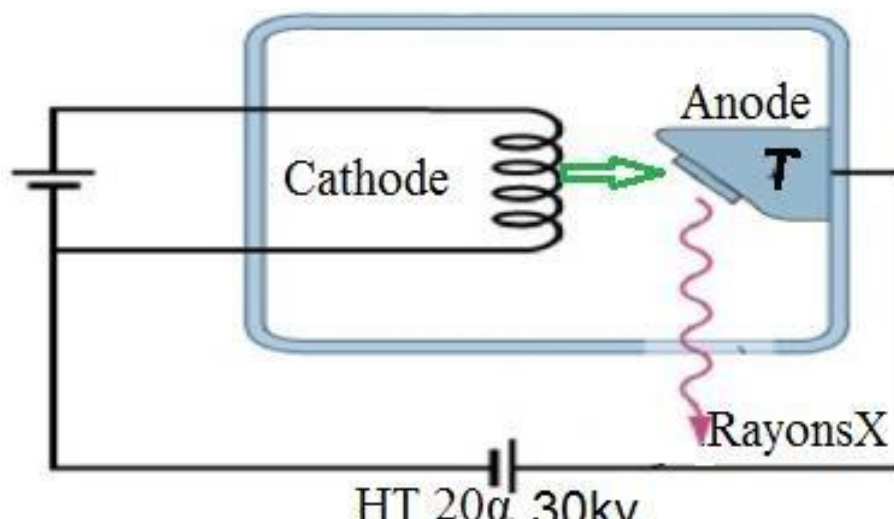


Fig. II. 1. Dispositif typique de production de rayon X.

## II. 2 Production, détection, et absorption des rayons X

Dans les expériences de diffraction, les rayons X sont produits de plusieurs façons :

1. Par une courbure de la trajectoire d'une particule chargée accélérée dans un accélérateur de particule, cela donne naissance à un spectre continu de rayons X très intense appelé rayonnement synchrotron.
2. Par désintégration de certains isotopes, les rayons X sont les résultats d'un processus de désexcitation radiative des atomes issus de cette désintégration. Cela permet d'avoir des sources compactes, mais la production de rayons X est instable et elle n'est pas maîtrisable, ce qui introduit une dispersion dans les mesures [13].
3. Dans un tube à rayons X Les sources les plus courantes de rayons X sont les tubes à rayons X dans lesquels le rayonnement est produit sous l'effet du bombardement d'une cible par l'interaction d'électron suivante le mode de production des électrons, on distingue les tubes à cathode chaude, de loin plus répandus, et les tubes à cathode froide. Avec une cible métallique. Les électrons sont émis par un filament chauffé par effet Joule (électrons thermiques). Ces électrons sont accélérés par une différence de potentiel de dirigés vers une cible métallique (anode ou anticathode). La production de photons X est due à la décélération rapide des électrons lors de leur impact sur la cible. Remarquons que le rendement de production des rayons X est faible, typiquement de l'ordre de 0,2% ; le reste de l'énergie se dissipe sous forme de chaleur. Il est donc nécessaire d'évacuer cette chaleur (nécessité d'un système de refroidissement) et d'utiliser des matériaux de cible bons conducteurs thermiques et de point de fusion élevé (métaux réfractaires : tungstène, molybdène ou très bons conducteurs : cuivre). Les rayons X sont un rayonnement électromagnétique comme les ondes radio, la lumière visible, ou les infra-rouges. Cependant, ils peuvent être produits de trois manières très spécifiques :
  - Par accélération d'électrons (accélération au sens large : freinage, changement de trajectoire) ; on utilise deux systèmes :

Le freinage des électrons sur une cible dans un tube à rayons X. La courbure de la trajectoire dans des accélérateurs de particules : c'est le rayonnement dit « synchrotron », qui est un cas particulier de Bremsstrahlung.
  - Par des changements d'orbite d'électrons provenant des couches électroniques ; les rayons X sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches internes, proches du noyau [14].

4. potentiel et champs électriques.

## II. 3. Principe de la diffraction des RX.

La diffraction des rayons X sur monocristal permet d'étudier les structures cristallines. La diffraction sur poudres est principalement utilisée pour l'identification de phases. C'est une méthode non destructive utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative d'échantillons polycristallins. Cette technique est basée sur les interactions de la structure cristalline d'un échantillon avec des radiations de courte longueur d'onde. Lorsque les rayons X entrent en contact avec la matière, plusieurs phénomènes peuvent se produire, figure II. 2 :

1. L'absorption (transformation de l'énergie absorbée en chaleur par la vibration du réseau).
2. La transmission, fraction de rayons X qui n'interagit pas avec l'échantillon (utilisée en imagerie).
3. La fluorescence, émission d'un rayonnement X secondaire lors de l'excitation du matériau par le rayonnement X incident utilisé pour déterminer la composition chimique des matériaux.
4. La diffusion, phénomène consistant en un changement de direction d'une particule ou en l'émission d'un photon à la suite d'une collision avec un électron d'une orbitale atomique. Cette diffusion peut impliquer ou non un changement d'énergie. S'il n'y a pas de changement d'énergie, on parle de diffusion élastique (ou diffusion Rayleigh). Dans le cas contraire on parlera de diffusion inélastique (ou diffusion Compton).

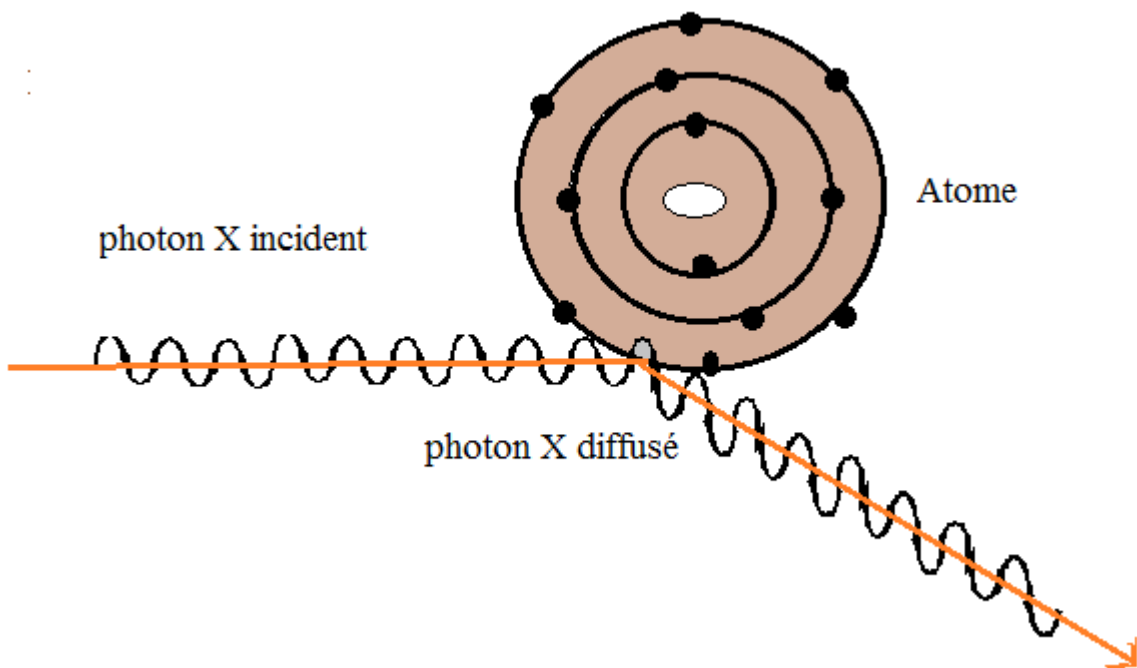


Fig. II. 2 : les photons X rebondissent en gardant la même énergie

L'interaction rayons X – matière peut s'expliquer par les équations de Maxwell décrivant le couplage entre les champs électrique et magnétique de l'onde incidente et les charges des électrons et du noyau d'un atome. L'utilisation des rayons X pour l'étude de la matière présente plusieurs avantages, notamment, leurs longueurs d'onde sont du même ordre de grandeur que les distances interatomiques. Lorsque les rayons X atteignent les plans réticulaires des réseaux cristallins, soit ils entrent en contact avec les nuages électroniques des atomes constituant ces plans, soit ils ne rencontrent pas d'obstacle et peuvent continuer jusqu'au plan suivant. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques qui dépendent de la nature du matériau analysé (distances réticulaires). Les interférences des rayons vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, le flux de photons sera plus ou moins important : ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X [15].

### II 3.1 Condition de Bragg

Soient deux ondes arrivant sur deux plans réticulaires sous un angle d'incidence  $\theta$  et diffusées sous le même angle, figure II. 3. La différence de marche entre les ondes diffractées issues de ces deux plans est par simple trigonométrie donnée par :

$$\delta = ao + ob = 2d_{hkl} \sin(\theta)$$

$\delta$  : Conditions de Bragg

Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées pics de diffraction, peuvent être déterminées par la loi de Bragg :

$$2d \sin\theta = n\lambda$$

Où  $d$  est la distance inter réticulaire,

- $\theta$  est l'angle d'incidence des rayons X,
- $n$  est nombre entier
- $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X.
- $d$  distances réticulaires.

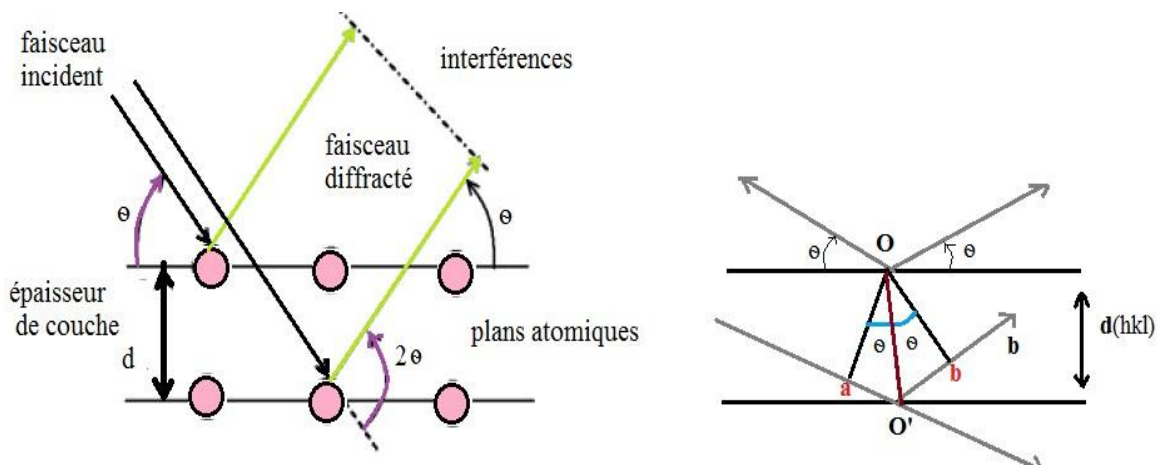


Fig. II. 3 Loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [15].

Dans un même composé, plusieurs familles de plan peuvent être présentes. C'est pour cette raison qu'un balayage angulaire assez large est effectué. La variation de l'angle permet de déterminer les angles pour lesquels  $n$  est entier dans l'équation de Bragg.

L'angle étant ainsi connu et la longueur d'onde étant prédéterminée et constante, il est alors possible de déterminer la distance réticulaire. L'intensité relative des pics de diffraction est calculée en divisant l'intensité absolue d'un pic par l'intensité absolue du pic le plus intense puis convertie en pourcentage. Les valeurs d'intensité absolue ne sont généralement pas utilisées car elles varient avec les paramètres instrumentaux et expérimentaux. L'aire sous les pics est proportionnelle au nombre d'atomes détectés correspondant au plan de ce pic et à la densité du nuage électronique de l'atome. Le spectre de diffraction est spécifique et unique à une seule phase, même si des phases ont la même composition chimique.

La position des pics ainsi que leurs intensités relatives servent à des comparaisons dans des bases de données menant ainsi à l'identification de la ou des phases présentes. La première étape consiste à chercher des spectres compatibles dans des bases de données. Une comparaison est ensuite faite entre les résultats expérimentaux et le spectre de référence. La dernière étape consiste en l'identification des phases en acceptant ou non la comparaison. [15]

### II. 3. 2 Méthode de P. Debye et P. Scherrer

Un faisceau monochromatique de rayons X est dirigé sur l'échantillon de poudre qui est composé d'un très grand nombre de petits monocristaux d'orientation aléatoire.

En raison de leur grand nombre, il en existe toujours beaucoup pour lesquels une famille de plans réticulaires  $(hkl)$  respecte la relation de Bragg.

L'intensité d'une raie (hkl) sera donc égale au nombre de cristaux en position de Bragg multiplié par l'intensité diffractée par un cristal élémentaire.

Cette intensité est directement proportionnelle au facteur de structure diffractée ( $F_{hkl}$ ).

Dans le calcul de l'amplitude diffractée par un cristal, le terme  $M(h)$ , transformée de Fourier du contenu atomique de la maille est le facteur de structure  $F_{hkl}$ . Il s'écrit :

$$F_{hkl} = \sum_{j \text{ Ccell}} f_j \exp(2i\pi (hx_j + ky_j + lz_j))$$

$f_j$  : Facteur de diffusion de l'atome j de coordonnées  $(x_j, y_j, z_j)$  Pour les rayons X,  $f_j$  est

le facteur de forme de l'atome, transformée de Fourier de sa densité électronique. Du fait de l'étendue du nuage électronique dans l'espace direct, le facteur de forme va décroître rapidement en fonction de l'angle de Bragg de la réflexion (hkl). Pour les neutrons, où l'interaction a lieu avec le noyau quasi ponctuel, la grandeur correspondante est la longueur de fermi, qui reste constante en fonction de  $\theta$  en fait, un atome ne reste pas immobile sur sa position, mais subit un mouvement de vibration lié à la présence des phonons dans le cristal, et d'autant plus important que la température est élevée. L'expérience de diffraction réalise une moyenne spatiale et temporelle des positions atomiques dans l'ensemble du cristal, sur un temps très grand devant ces fréquences de vibration [16].

Ce facteur est lié à la nature des atomes dans le plan et à leur position dans la maille cristalline. Pour plusieurs familles de plans, la diffraction permet d'obtenir un ensemble de cônes de diffraction dont le sommet est commun. L'ouverture du cône correspond à  $2\theta$  et l'axe est le faisceau incident figure II. 4.

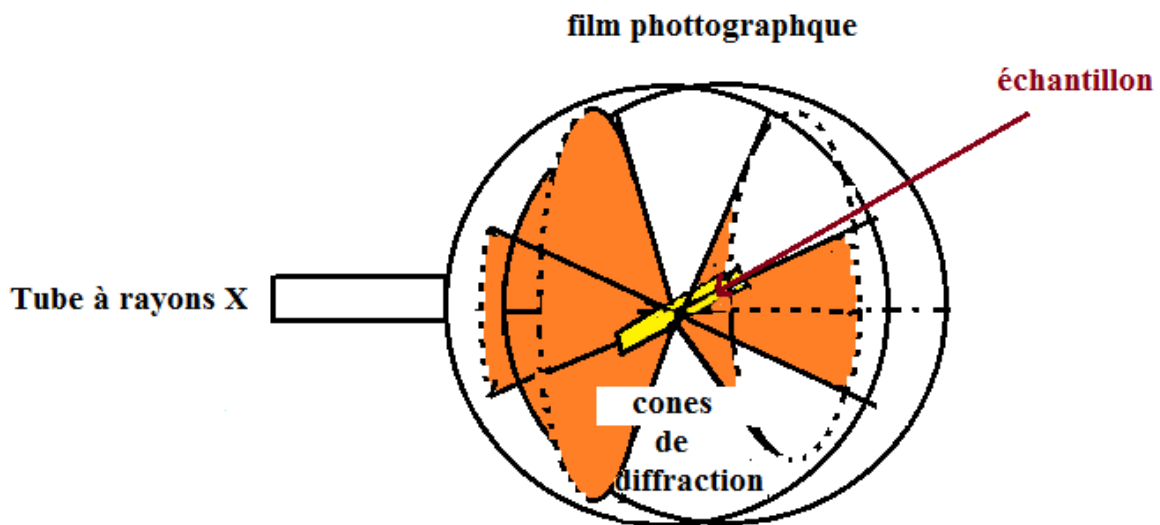


Fig. II. 4. Cônes de diffraction et anneaux de Debye dans une chambre de Debye-Scherrer

Il existe un cône pour chaque valeur de distance inter réticulaire ( $d_{hkl}$ ) et il est alors possible d'établir la liste des différents  $d_{hkl}$  présents dans l'échantillon étudié.

L'indexation de ces anneaux de diffraction est effectuée par un programme informatique permettant d'analyser ce spectre rapidement [17]. Le tableau II.1 donne un exemple de calcul des  $d_{hkl}$ .

Tableau II. 1. Identification des pics de diffraction des couches minces [17].

SiO <sub>2</sub> dopée	Temps de maintien et T de recuit	phase	(hkl)	d(nm)
1 % Co	2 heures à 800°C	SiO <sub>2</sub>	(111)	53,22
		CoO	(200)	11,40
		Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(400)	64,68
1 % Co	2 heures à 900°C	SiO <sub>2</sub>	(111)	61,15
		Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(311)	64,45
		CoO	(200)	56,44
		Co		142,45
1 % Co	2 heures à 1000°C	SiO <sub>2</sub>	(111)	56,22
		CoO	(200)	52,94
		Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	(400)	51,95
		Co		66,08

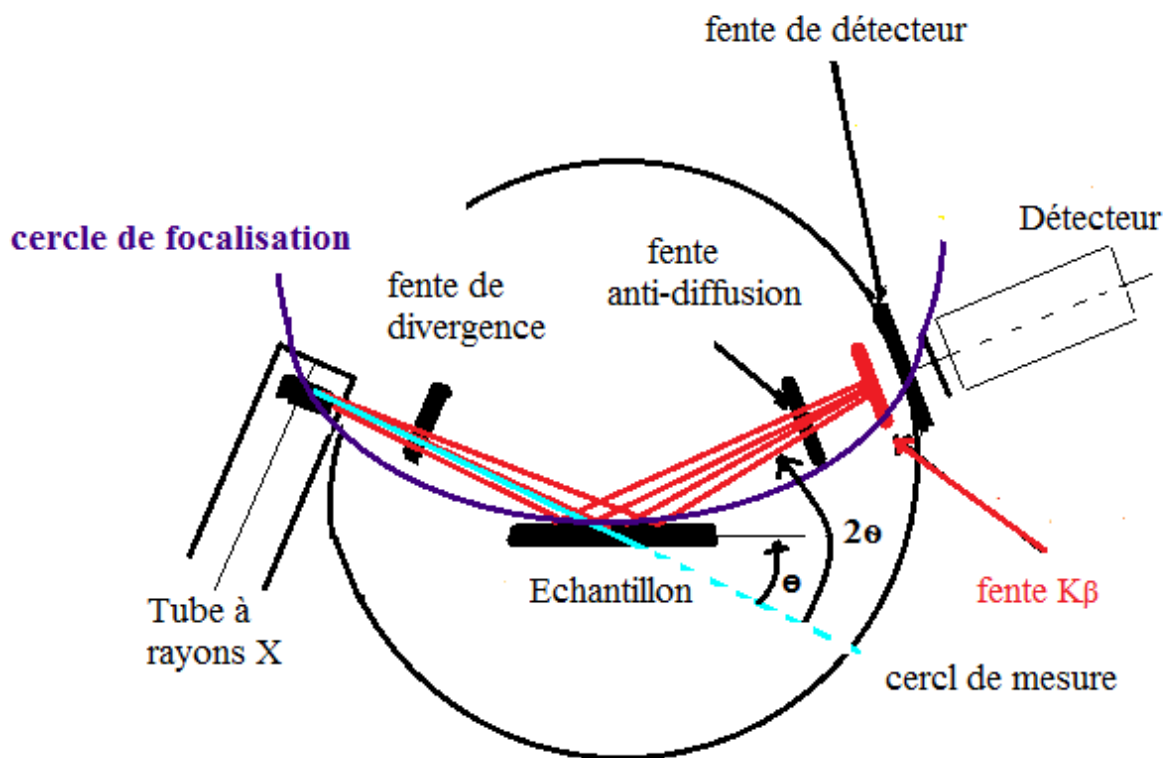


Fig. II. 5. Schémas de base d'un diffractomètre

## II. 4 Instrumentation

La configuration standard d'un montage Bragg Brentano est illustrée dans la figure II.5. Les principaux composants sont les suivants :

- Un tube à rayons X (Cu, Co, Mo Mn suivant l'utilisation)
- Des fentes de Soller, des fentes de divergence et d'anti diffusion permettant de délimiter la divergence axiale ou verticale du faisceau de rayons X. Les fentes de divergence permettent de garder une surface irradiée constante à la surface de l'échantillon, alors que les fentes d'anti diffusion permettent de recevoir des intensités diffractées et de minimiser les radiations de diffusion.
- Un filtre ou un monochromateur qui permet d'éliminer le fond de fluorescence, Le Bremsstrahlung, les raies  $K\beta$  et de ne laisser passer que les raies  $K\alpha$ .
- Un détecteur

L'analyse de poudres poly cristallines par diffraction des rayons X permet l'identification des différentes phases présentes dans l'échantillon et leurs quantifications respectives.

D'autres informations peuvent aussi être déterminées par cette méthode, telles que les mesures de contrainte, de texture, de la taille des cristallites et la détermination de structure [15].

L'appareil actuellement le plus utilisé est le diffractomètre de poudres à focalisation Bragg-Brentano. Le schéma de la figure II. 6 illustre le fonctionnement d'un tel diffractomètre. Il permet d'obtenir des raies de diffraction très fines et de récupérer une intensité diffractée importante. Le diffractomètre est composé d'un tube à rayons X, d'un Goniomètre, d'un système de fentes pour limiter la divergence du faisceau des rayons X au long de sa trajectoire, d'un détecteur et de l'échantillon. Le tube produit un faisceau divergent de rayons X polychromatiques. Ce faisceau est incident avec un angle  $\theta$  sur l'échantillon. Sa divergence est limitée par un jeu de fentes de Soler et de fentes de divergence fixe ou variables. Si la condition de Bragg est vérifiée pour une famille de plans (hkl), le faisceau est diffracté avec un angle  $2\theta$  par rapport à sa direction d'incidence. Ce rayonnement diffracté passe à nouveau par un jeu de fentes anti diffusion et de fentes de Soler puis par un filtre  $K\beta$  et converge en un point situé sur le cercle de focalisation où se trouve le compteur à scintillation ou parfois un compteur scellés à gaz. Cette dernière convertit les photons X en impulsions électroniques.

Le nombre d'impulsion enregistrées dans un laps de temps fixe est proportionnel à l'intensité des rayons X diffractés. Un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide d'un goniomètre nommé  $\theta - 2\theta$  où l'échantillon plan effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $\theta$ , tandis que le détecteur avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec une vitesse  $2\theta$  [17].

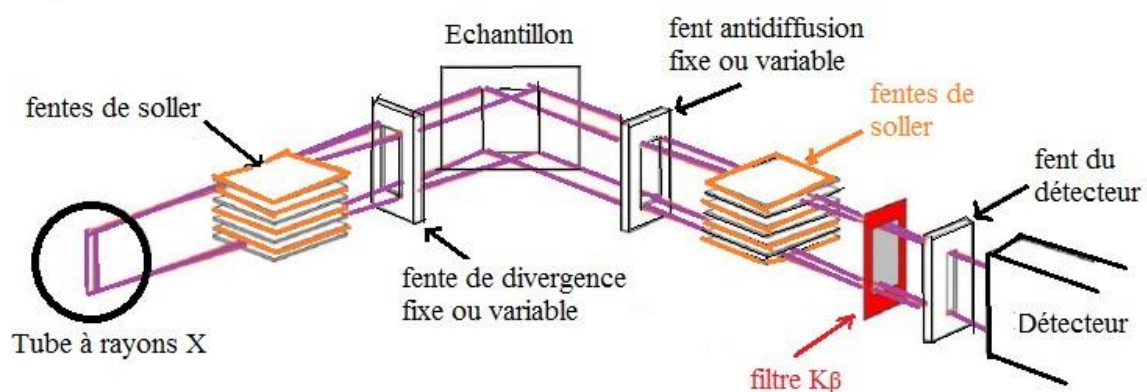


Fig. II. 6. Modèles de fonctionnement du diffractomètre de Bragg Brentano

## II .5 Analyses d'un échantillon inconnu

Si l'on a un produit inconnu, il suffit de mesurer son diffractogramme, puis de le comparer au catalogue de fiches dont on dispose. S'il s'agit d'un mélange de produits, on aura une superposition des différentes fiches. Dans la pratique, le plus grand catalogue dispose de plus de 350 000 fiches, il faut donc des algorithmes informatiques puissants pour sélectionner les fiches les plus proches du diffractogramme. Dans notre étude on a utilisé la base de données PCPDFWIN. En même temps on a aussi manipulé le logiciel HighScore Plus.

Il se peut que plusieurs fiches, plusieurs signatures différentes, soient semblables et donc permettent d'expliquer le diffractogramme. Dans ce cas, seule une connaissance de l'échantillon - son histoire, sa composition élémentaire ... - peut permettre de choisir le ou les bons candidats. Il se peut aussi que la signature du produit soit altérée, soit parce que des pics sont cachés par les pics d'une autre phase (superposition de pics), soit parce que le produit n'est pas pur. Dans tous les cas, l'algorithme informatique ne peut que proposer des fiches probables, le choix final des fiches à retenir appartient entièrement à l'utilisateur.

Il y a donc deux étapes, recherche (informatique) et sélection (manuelle) des phases probables (search/match). Le diffractogramme est considéré comme expliqué si chaque pic visible correspond à un pic d'une des fiches sélectionnées [18].

## II .6 Avantages et inconvénients

La technique d'analyse de poudres par diffraction des rayons X est très puissante et a beaucoup d'avantages, on peut citer les plus importants [19]:

1. L'identification des différentes phases, leurs quantifications respectives et leurs compositions chimiques.
2. La mesure des contraintes,
3. La mesure de la texture,
4. Les mesures des tailles des cristallites,
5. La détermination de la structure et le degré de cristallinité.
6. Il est également possible de suivre la transformation de phases minéralogiques en fonction de la température.

Les inconvénients majeurs des techniques de diffraction de RX résident dans les grands voltages à manipuler. Ces voltages très grands (ordre de milliers de volts) nécessitant des systèmes de refroidissement et d'isolations permanentes pour éviter les chauffages accidentels des différents organes.

*Chapitre III*

*Identification Des*

*Phases*

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

Les céramiques poreuses trouvent leurs utilisations dans différents domaines industriels comme l'industrie environnementale, biomédicale et médicale. Comme application ces matériaux peuvent être des supports de membranes pour divers systèmes de filtration. On peut citer la microfiltration, l'ultrafiltration et la nanofiltration [20]. Vu leurs caractéristiques spéciales on les utilise comme isolants thermiques et phoniques dans les diverses constructions civiles et dans les usines afin d'empêcher le transfert de chaleur [21]. Ces matériaux peuvent aussi entrer comme des parties de pièces dans les domaines biomédicales [22]. En plus les différentes applications de ces matériaux ne cessent de se multiplier : développement de nouveaux catalyseurs, porteurs et support de catalyseur. Ces nouveaux domaines d'application engendrent aussi des nouvelles technologies où les applications environnementales trouvent leur place privilégiée [23].

Afin de diminuer les coûts de fabrication des matériaux on cherche dans la plupart de cas d'utiliser des ressources naturelles. Pour le domaine de la filtration par exemple les matériaux poreux ne sortent pas de cette tendance. Les systèmes de filtration réalisés sont dans la plupart des situations composés de deux parties. La partie responsable de la filtration est la partie externe tandis que la deuxième constitue une partie donnant une résistance mécanique et donc supportant la première [24]. Il est connu que la partie support fabriquée à partir des matériaux artificiels retient la part majoritaire du prix des membranes. Ainsi beaucoup de chercheurs concentrent leurs recherches afin d'élaborer des supports à des prix faibles en les fabriquant à partir des matériaux d'origine naturel brute comme l'argile, la dolomite et la silice [25-27].

Dans ce chapitre, on va étudier l'élaboration et la caractérisation des matériaux céramiques poreux (MCP) comme étant des supports. Ces supports sont préparés à partir de matériaux locaux (dolomite et silice) afin de mettre en valeur nos ressources naturelles et diminuer en même temps le coût exhaustif des membranes. Le choix de ces matériaux est dicté par leur abondance naturelle, par leurs bonnes propriétés thermiques et par leurs stabilités chimiques [28, 29].

Pour analyser la structure la diffraction des rayons X (DRX) a été utilisée. Les spectres de la technique DRX (D8 advance, Bruker, Germany, avec radiation Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 0.154$  nm) et filtre Ni, voltage de travail 40kV, et courant de travail 30mA) permettant

l'identification des possibles phases formées en plus des phases de la matière brute : silice et dolomite.

### III. 2. Procédures expérimentales.

#### III. 2. 2. Elaboration des matériaux.

L'élaboration des matériaux est divisée à plusieurs étapes. Le schéma de la figure III. 1 décrit les différents processus accompagnant les étapes d'élaboration de matériau céramique poreux constituant les supports utilisés dans notre travail.

On distingue deux processus. La différence entre les deux processus est la forme des produits et le but de leur utilisation. La principale forme est la forme tubulaire, cette configuration est adéquate aux différentes expériences hydrodynamiques (mesure de flux, perméabilités...), tandis que la forme planaire est réservée aux buts d'analyse chimique, propriétés mécaniques et les tests de corrosion. La dolomite et la silice sont mixées avec différents pourcentages. On a ajouté de l'eau distillé lors de malaxage de mélange. Afin d'éviter la perte totale de la plasticité du matériau et améliorer le processus de formage quelques composés organiques ont été ajoutés au mélange. On a utilisé 4% wt de méthocel, dérivé de methylcellulose (Dow Chemical Company), utilisé comme plastifiant. Afin de garder la cohésion de matériau on utilise 4% wt d'amijel, dérivé d'amidon (Cplus 1207, Cerestar), utilisé comme liant.

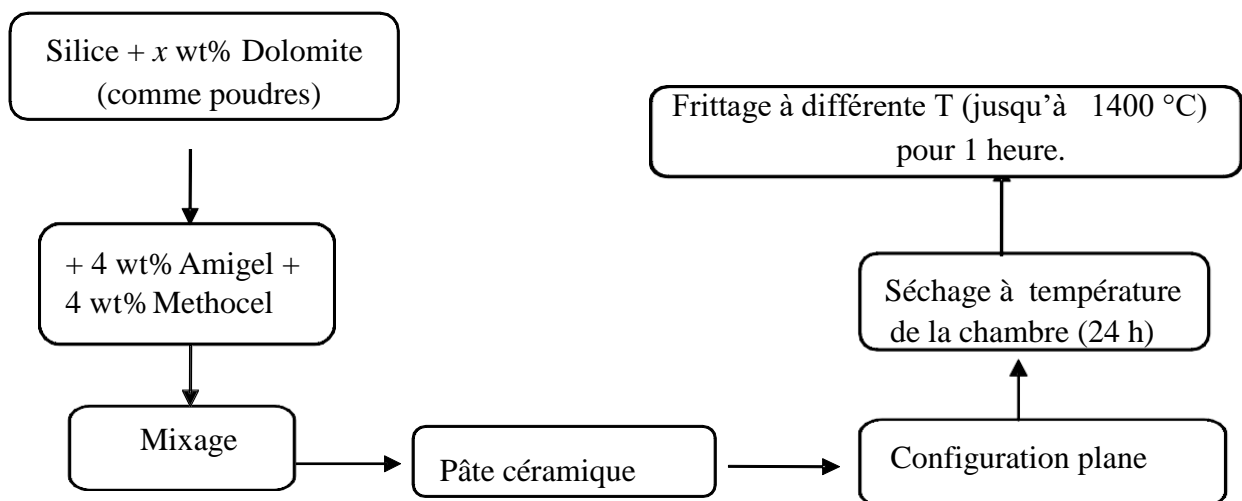


Fig. III. 1. Un dessin schématisant les processus d'élaboration des matériaux céramiques poreux préparé à partir de silice et dolomite.

La forme planaire est réservée aux buts d'analyse chimique, propriétés mécaniques et caractérisation par RX. La dolomite et la silice sont mixées avec 40% et 60% respectivement pourcentages massiques. On a ajouté de l'eau distillé lors de malaxage de mélange.

### III. 2. 2. Matières brutes.

La procédure d'élaboration est commencée par des matériaux bruts d'origine locale. La dolomite ( $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ) (la région de Batna) et la silice ( $\text{SiO}_2$ ) dérivées d'une mine de la région de Tébessa ont été utilisées. La pureté de la dolomite utilisée est environ 99.6wt% [30]. Les principales impuretés sont 0.20wt%  $\text{SiO}_2$ , 0.04wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.04wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et 0.02wt%  $\text{TiO}_2$ .

La dolomite et la silice ont été obtenues d'une usine de céramique après 40 heures de broyage. La poudre de la dolomite a été analysée par DRX et son spectre de diffraction est montré dans la figure III. 2. Les principaux composants de dolomite sont  $\text{CaCO}_3$  et  $\text{MgCO}_3$ . On peut remarquer aussi que ce matériau est bien cristallisé.

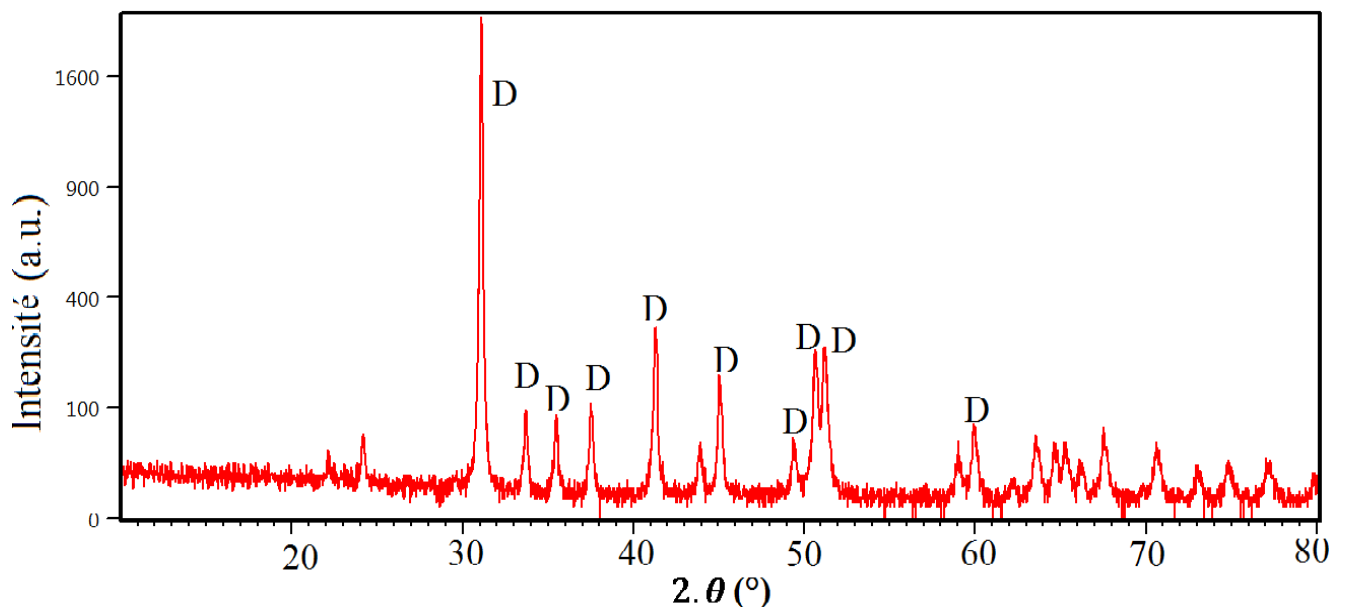


Fig. III. 2. Le spectre DRX de la poudre de dolomite, fichier n° : 360426.

La pureté de la silice utilisée est environ 99.00wt%. Les principales impuretés contenant dans la silice sont 0.26wt%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.12wt%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0.18 wt%  $\text{CaO}$ , 0.04wt  $\text{MgO}$ , 0.01wt%  $\text{SO}_3$ , 0.06wt%  $\text{K}_2\text{O}$ , 0.03wt%  $\text{Na}_2\text{O}$ , 0.01wt%  $\text{P}_2\text{O}_5$  et 0.03wt%  $\text{TiO}_2$ .

La poudre de silice a été analysée par DRX et son spectre de diffraction est montré par la figure III. 3. Le matériau est remarquablement bien cristallisé. En utilisant la granulométrie

par diffusion laser le diamètre moyen estimé est 1.74  $\mu\text{m}$ . La surface spécifique mesurée par l'isotherme BET est 4.51  $\text{m}^2/\text{g}$  [30].

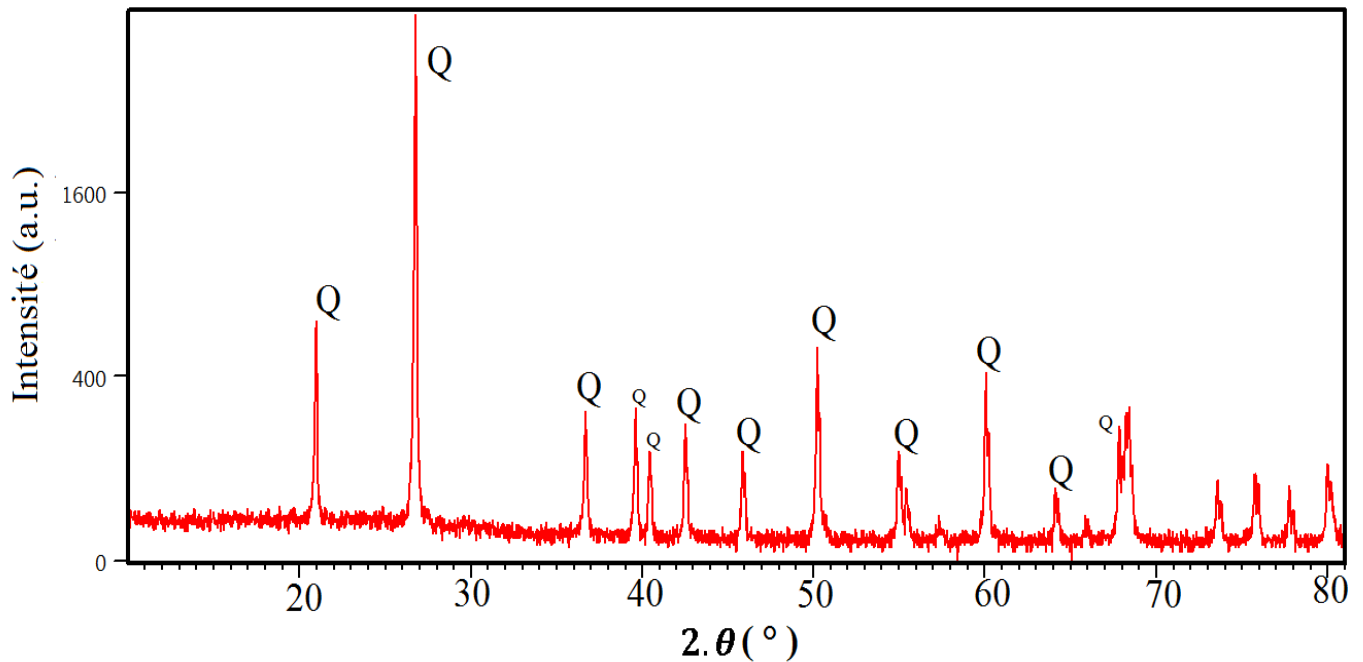


Fig. III. 3. Le spectre DRX de la poudre de silice, fichier n° : 461045.

### III. 3. Résultats et discussions.

#### III. 3. 1. Identification des phases.

Les phases formées sont identifiées en utilisant la diffraction des rayons X (DRX). L'échantillon de silice + 40 wt% dolomite contiennent cinq phases : quartz, tridymite cristobalite, diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), et akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ). Les numéros de fichiers ASTM sont : 461045, 421401, 321425, 190239 et 350592 respectivement. Ces fichiers sont donnés dans l'annexe. Ces phases sont d'une importance majeure à cause de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques très promettant, comme on va le voir dans les discussions qui suivent.

En comparant les intensités des pics de spectre DRX de l'échantillon de silice brute avec ceux de différents pourcentages de dolomite on peut observer que le nombre et l'intensité des pics de quartz décroissent d'une façon appréciable. En même temps, un nombre important de pics correspondant à la cristobalite, diopside, tridymite et à l'akermanite ont été apparus, voir la figure III. 4.



L'apparition des pics correspondant à la cristobalite et à la tridymite signifie qu'une partie du quartz est transformé en cristobalite et tridymite après le traitement thermique.

Les silicates binaires de Calcium-magnésium commencent à cristalliser les phases de calcium avant celles de magnésium. La réaction de calcite  $\text{CaCO}_3$  (ou  $\text{CaO}$ ), periclase ( $\text{MgO}$ ) et quartz donne des diverses phases métastables de calcium et/ou magnésium. Généralement la séquence de cristallisation est : merwinite ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ), akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), larnite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), monticellite ( $\text{CaMgSiO}_4$ ), wallostonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), forestite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) et finalement la cristobalite [31]. Quelques phases sont absentes dans les spectres DRX à cause de leur caractère instable ou parce qu'elles sont des espèces intermédiaires à l'instar de wallostonite.

### III. 3. 2. Mécanisme de formation de phases.

Le traitement thermique des échantillons commence à partir de la température de chambre avec une vitesse  $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  jusqu'à  $1400\text{ }^\circ\text{C}$ . Généralement un dégagement d'une quantité élevée de carbonates accompagne les pertes de masse. On distingue trois étapes qui peuvent caractériser la formation des différentes phases.

La première étape correspond à l'humidité provenant de l'eau libre ajoutée au mélange dès le départ. Cette perte est graduelle jusqu' à environ  $430\text{ }^\circ\text{C}$ .

La seconde étape est principalement attribuée aux décarbonations de dolomite de  $(\text{Ca}, \text{Mg})(\text{CO}_3)_2$  vers  $\text{CaO}$  et  $\text{MgO}$  ( dégradation de carbonate et dégagement de  $\text{CO}_2$  ). Cette étape se passe généralement après  $600\text{ }^\circ\text{C}$  et continue jusqu' à environ  $864\text{ }^\circ\text{C}$ . Cette décarbonation est caractérisée par l'apparition de  $\text{MgO}$  et  $\text{CaO}$  .

L'effet endothermique à température  $573\text{ }^\circ\text{C}$  où le quartz  $\alpha$  qui a une symétrie trigonale, se transforme en  $\beta$ -quartz jusqu'à où la dolomite commence à devenir instable selon la réaction:



La phase de décarbonation passe généralement en deux sous étapes, une à basses températures et l'autre à hautes températures.

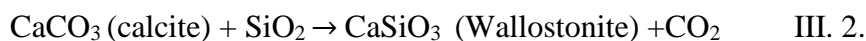
On va donner les températures de transformations des phases et on va essayer d'expliquer les réactions possibles impliquées dans les mécanismes de ces transformations.

A  $700\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\text{CaCO}_3$  commence à se décomposer donnant  $\text{CaO}$  (lime) avec le dégagement de  $\text{CO}_2$ . Ce processus est plus en plus efficace en s'approchant de  $825\text{ }^\circ\text{C}$  ; la calcite donc disparaîtra pour les hautes températures. L'apparition de periclase, l'autre produit des

décarbonations de dolomite, a lieu entre les températures 700 °C et 864 °C et devenant en maximum abondance à environ 824 °C. Le Quartz commence à se réagir doucement après 825°C, devenant une phase résiduelle à environ 1100 °C, [31].

Les décarbonations passant en basses températures sont des processus endothermiques, tandis que ceux passant après 825 °C sont exothermiques correspondant aux cristallisations des phases de hautes températures.

La troisième étape est caractérisée par une cristallisation séquentielle en fonction de la température. Un nombre important de diverses réactions exothermiques survenant à hautes températures. Il est connu que les silicates de calcium-magnésium commencent à cristalliser les phases de calcium avant celles de magnésium. Par conséquent, la réaction de calcite (ou lime), periclase et quartz produit de diverses phases métastables de calcium et/ou magnésium. La séquence de cristallisation peut être généralement donnée par la suite : merwinite, akermanite, larnite, diopside, monticellite, wallostonite, forestite et finalement cristobalite [31]. Le Wallostonite (CaSiO<sub>3</sub>) est une phase abondante, produite par la réaction suivante :

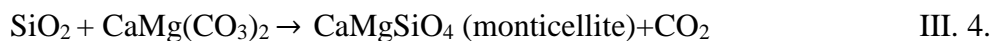


La nucléation de Wallostonite commence à partir de 824 °C et 1005 °C, devenant plus importante à hautes températures. Usuellement, le Wallostonite est considéré comme un composé intermédiaire qui devient instable en présence de SiO<sub>2</sub>. Cette hypothèse est confirmée par l'absence de pics caractérisant le Wallostonite dans le spectre DRX du matériau.

Le Larnite (Ca<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) est probablement aussi formé comme une phase mineure produit par la réaction de la lime avec le quartz :

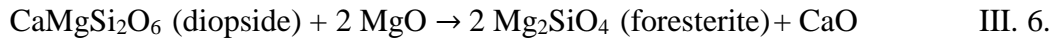


La formation des silicates de calcium-magnésium comme le monticellite et le diopside commence à 824 °C et 864 °C respectivement, probablement à l'interface dolomite-quartz selon les réactions [31]:

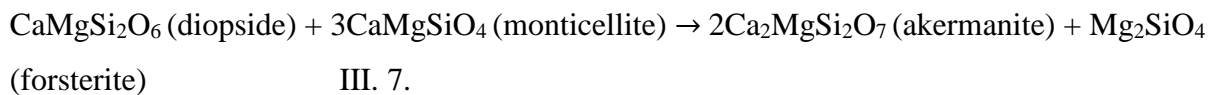


Le pic caractéristique de diopside est présent dans les spectres XRD tandis que celui de monticellite et non, confirmant l'avantage de la première réaction.

Puisque la calcite se consomme plus rapidement que le periclase l'excès de MgO conduit à la transformation des silicates calcium-magnésium aux silicates de magnésium à l'instar de forsterite qui commence à se cristalliser à environ 1005 °C et devenant plus abondant à hautes températures [31]. Une réaction possible est :



Une autre possible réaction justifiant la formation des phases foresterite et akermanite et la consommation de la phase monticellite est :



Le Quartz commence à se réagir doucement après 824 °C, devenant une phase résiduelle à environ 1100 °C. Cela suggère certains changements structurels de quartz  $\alpha$  dont la symétrie est trigonale vers le quartz  $\beta$  dont la structure est hexagonale [32, 33]. Les changements de phases passant en basses températures sont des processus endothermiques, tandis que ceux passant après 824 °C sont exothermiques correspondant aux cristallisations des phases de hautes températures [31].

La formation des phases autour de 900°C et 1100°C peuvent être reliées au diopside [34, 35] et akermanite [36] respectivement. Pour expliquer ces transformations, la calcite se consomme plus rapidement que le periclase et l'excès de MgO conduit à la transformation des silicates calcium-magnésium aux silicates de magnésium à l'instar de forsterite et akermanite qui commencent à se cristalliser à environ 1005 °C et devenant plus abondant à hautes températures [31]. La réaction de Diopside déjà formé permet de proposer la réaction de l'équation III. 7. Cette réaction justifiant la formation des phases foresterite et akermanite et la consommation de la phase monticellite.

Il est connu qu'à partir de 900 °C la cristobalite commence à se cristalliser. La plus rapide croissance de la cristobalite se produit entre les températures 1100 et 1200 °C, et sa complète transformation se termine vers 1400 °C.

La réorganisation des phases cristallines est une fonction de la diffusion des deux éléments (Ca et Mg) lesquels viennent se fixer à l'assemblage moléculaire au fur et mesure que la température augmente. La simple différence entre les températures de formation des phases en comparaison avec celles remportées ailleurs [31, 32] peut être expliqué par la présence des différentes interfaces entre les cristaux formés. Cet effet peut accroître le

développement des phases dite 'finger phase' et conduisant à un changement de la cinétique de formation favorisant les phases à se former à des températures relativement plus basses.

### **III. 4. Conclusion.**

Dans cette étude des matériaux céramiques poreux ont été élaboré à partir de matériaux bruts locaux (dolomite et silice). La diffraction des rayons X est utilisée comme méthode d'analyse et de caractérisation des différentes phases formées pendant le traitement thermique.

La réaction de calcite  $\text{CaCO}_3$  (ou  $\text{CaO}$ ), periclase ( $\text{MgO}$ ) et quartz donne des diverses phases métastables de calcium et/ou magnésium. Les différentes phases trouvées sont : akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), le tridymite, le cristobalite et quartz.

On a essayé de proposer des mécanismes de formation de ces phases à la lumière des pics présentes et absentes dans les spectres de diffraction et les données de la bibliographie.

# *Conclusion Générale*

## Conclusion

Des considérations économiques consistant à diminuer le coût de fabrication des matériaux sont les principales motivations poussant les chercheurs à développer des PCM à partir des ressources naturelles. Comme un exemple, les membranes asymétriques utilisées dans des applications de filtration sont usuellement composées de deux couches. La première consistant d'une couche externe fine responsable de la séparation des composés, tandis que la deuxième est constituée d'un matériau poreux support important généralement la résistance mécanique nécessaire à la membrane. Pratiquement, les supports commerciaux fabriqués à partir des matériaux artificiels constituent la part importante du prix des membranes. Par conséquent, plusieurs auteurs ont focalisé leurs recherches pour développer des supports à faible prix fabriqués à partir des matériaux naturels brutes comme l'argile, la dolomite et la silice.

Dans cette étude, on a essayé de caractériser, par la technique de diffraction de rayon X, un matériau céramique poreux (PCM) préparé à partir de matériaux locaux (dolomite et silice) afin de mettre en valeur nos ressources naturelles.

Les phases formées sont identifiées en utilisant la diffraction des rayons X (DRX) sont : quartz, tridymite, cristobalite, diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), forestite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) et akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ). Ces phases sont d'une importance majeure à cause de leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques très promettant.

Afin de justifier la formation de différentes phases on a pu proposer quelques pistes. Les silicates binaires de Calcium-magnésium commencent à cristalliser les phases de calcium avant celles de magnésium. La réaction de calcite  $\text{CaCO}_3$  (ou  $\text{CaO}$ ), periclase ( $\text{MgO}$ ) et quartz donne des diverses phases métastables de calcium et/ou magnésium. Généralement la séquence de cristallisation est : merwinite ( $\text{Ca}_3\text{MgSi}_2\text{O}_8$ ), akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ), larnite ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ), monticellite ( $\text{CaMgSiO}_4$ ), wallostonite ( $\text{CaSiO}_3$ ), forestite ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ) et finalement la cristobalite. Quelques phases sont absentes dans les spectres DRX à cause de leur caractère instable ou parce qu'elles sont des espèces intermédiaires à l'instar de wallostonite.

A la lumière de cette identification, on a proposé des mécanismes de formation des phases. Les transformations proposées sont classées en trois étapes. Les deux premières étapes caractérisant les décarbonations basses et hautes températures. Ceux passant en basses

températures sont des processus endothermiques, tandis que ceux passant après 825 °C sont exothermiques, cette température constitue le seuil séparant les deux.

La troisième étape est caractérisée par une cristallisation séquentielle en fonction de la température. Un nombre important de diverses réactions exothermiques survenant à hautes températures.

Des études complémentaires peuvent confirmer ou infirmer ces mécanismes de formation de phases. Pour cela l'analyse thermogravimétrique ATG et DSC pouvant être très adéquates.

*Références*

*Bibliographiques*

- [1] Dorlot J. M., Bailon, J. P., Masounave J., Des matériaux, Ed Eco Poly, Montréal, Canada, 385-405(1986).
- [2] Ecraivain L., Technique de l'ingénieur, A 7290, Paris, France, 1-23(1986).
- [3] Chermant J. L., les Céramiques Thermomécaniques, Presse du CNRS, France (1989)20-40.
- [4] Aliprandi G., Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Ed. Septima, Paris, France, 238-260(1979).
- [5] Philibert J., Recueil de communications, Deuxième Séminaire des Sciences Des Matériaux, Univ Constantine, Algérie, 2-16(1985).
- [6] Haussonne F. J. M., Techniques de l'ingénieur, Traité Electronique : Céramiques pour composants électroniques, E 1820, Paris, France (1996).
- [7] Jourdain A., La technologie des produits céramiques réfractaires, Ed Gauthier-Villars, Paris, France, 20-40(1993).
- [8] Traoré K., Thèse de Doctorat, Frittage à basse température d'une argile kaolinitiques de Borkina Faso, Univ Limoges, France (2003).
- [9] Caillere S., Henin S, Rautureau M., Minéralogie des argiles, Ed Masson, Paris, France, 1 1-20(1982).
- [10] Jung I. H., Deckerov S., Pelton A.D., Thermodynamic modeling of the CaO-MgO-SiO<sub>2</sub> system, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 ,313-333(2005).
- [11] Chermant J. L., les Céramiques Thermomécaniques, Presse du CNRS, Paris, France, 20-40(1989).
- [12] Bounar N., Cours de Microanalyse, université de Jijel, Algérie, 5-23(2013).
- [13] Villers J. D., Verryn S., Modern Techniques in X-ray diffraction applied to metallurgy, *J. S. Afr. Inst. Min. Mett*, 107(2)83-86(2018).
- [14] Dinnebier R. E., Billinge S. J. .L., Powder Diffraction Theory and Practice, Combridge, RSC Publishing, England (2008).
- [15] Serna F., Lagnau J., Carpentier J. M., La diffraction des rayons X: une technique puissante pour résoudre certains problèmes industriels et technologiques, *Chimie Nouvelle* N° 116, France(2014).
- [16] Bordet P., Rappels de cristallographie, Collection SFN 9 (2008) 1–17.
- [17] Besnard K., Evolution physico-chimique des matériaux carbonatés en milieu triphasique, Université Paris-sud (2000).
- [18] Chettah K., Etude des propriétés physiques des couches minces et des poudres du SiO<sub>2</sub> dopées au Cobalt, Mémoire Magister, Université de Constantine, Algérie (2014).

- [19] Jaques V., Application de la diffraction cohérente des rayons X à l'étude de défauts topologiques dans les structures atomiques et électroniques, matière Condensée, Université Paris-sud, Paris XI, France (2009).
- [20] Kaur, H., Bulasara, V.K., Gupta, R. K.: Effect of carbonates composition on the permeation characteristics of low-cost ceramic membrane supports. *J. Ind. Eng. Chem.* 44, 185–194 (2016).
- [21] Hua, K., Shui, A., Xu, L., Zhao, K., Zhou, Q., Xi, X.: Fabrication and characterization of anorthite–mullite–corundum porous ceramics from construction waste. *Ceram. Inter.* 42, 6080–6087 (2016) .
- [22] Podporska, J., Balzewicz, M., Trybulska, B. and Zych, L.: A novel ceramic material with medical application. *Processing and Application of Ceramics.* vol. 2, no. 1. 19-22(2008).
- [23] Brown, I., Bowden, M., Kemmitt, T., Wu, J., Carvalho, J.: Nanostructured alumina ceramic membranes for gas separation. *Int. J. Mod. Phys. B.* 23, 1015-1020 (2006).
- [24] Liu, X., Chu, P. K., Ding, C.: Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mat. Sci. and Eng. R.* 47, 49–121 (2004).
- [25] Hing, K. A.: Bioceramic bone graft substitutes: influence of porosity and chemistry. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2, 184–99 (2005).
- [26] Kim, H., Lee, S., Han, Y., Park, J.: Preparation of dip-coated TiO<sub>2</sub> photocatalyst on ceramic foam pellets. *J. Mater. Sci.* 41, 6150–153 (2006).
- [27] Labhsetwar, N., Doggali, P., Rayalu, S., Yadav, R., Mistubishi, T., Haneda, H.: Ceramics in Environmental Catalysis: Applications and Possibilities. *Chin. J. Cat.* 10, 1611-1621 (2012).
- [28] Monash, P., Pugazhenti, G.: Effect of TiO<sub>2</sub> addition on the fabrication of ceramic membrane supports: A study on the separation of oil droplets and bovine serum albumin (BSA) from its solution. *Desalination.* 279, 104–114 (2011).
- [29] Hubadillah, S.K., Dzarfan Othman, M. H., Matsuura, T., Ismail, A.F., Rahman, M. A., Harun, Z., Jaafar, J., Nomura, M.: Fabrications and applications of low-cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review. *Ceram. Int.* 44, 4538-4560 (2018).
- [30] Bouzerara, F., Harabi, A., Achour, S. and Labrot, A., *J. Eur. Ceram. Soc.*, 26,1663 (2006).
- [31] Trindade, M.J., Dias, M.I., Coroado, J., Rocha, F.: Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: A comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal. *Appl. Clay Sci.* 42, 345 (2009).

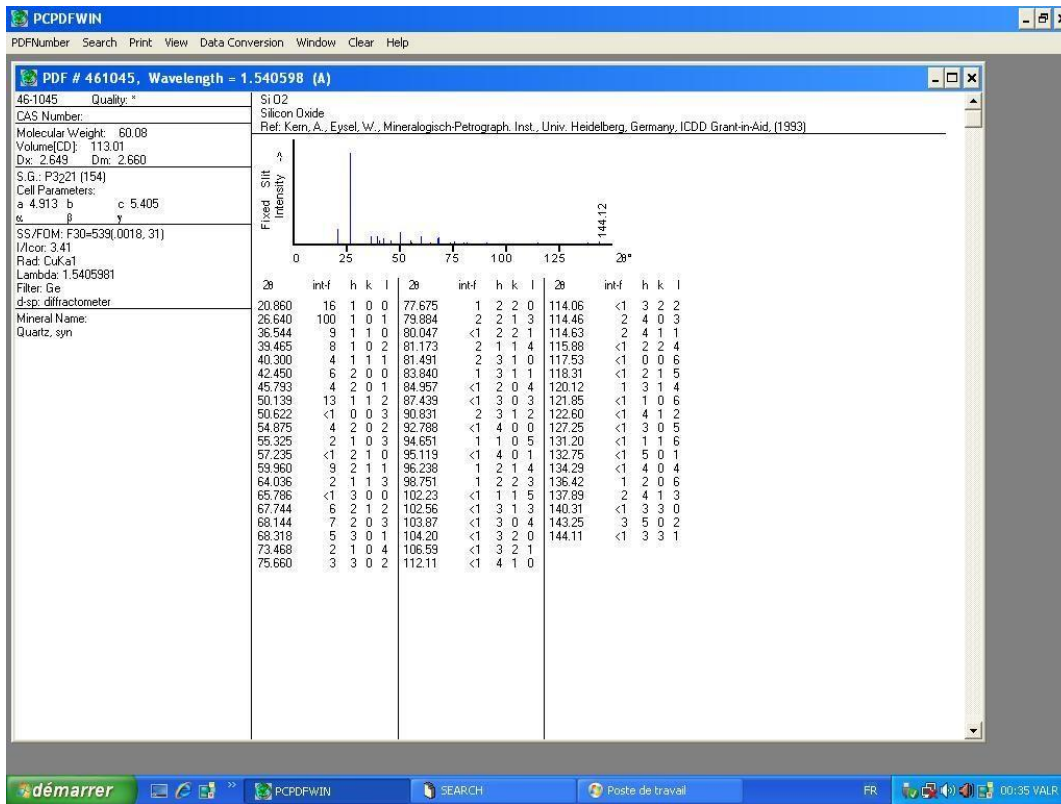
- [32] Prakapenka, V.P., Shen, G., Dubrovinsky, L.S., Rivers, M.L., Sutton, S.R.: High pressure induced phase transformation of SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub>: difference and similarity. *J. Phys. Chem. Solids.* 65, 1537–1545 (2004).
- [33] Bagdassarov, N.S., Delepine, N.:  $\alpha$ – $\beta$  Inversion in quartz from low frequency electrical impedance spectroscopy. *J. Phys. Chem. Solids.* 65, 1517–1526 (2004).
- [34] Alekseev, Yu. I.: Ceramic insulating materials with a diopside crystalline phase (A review). *Glass and Ceramics.* 54 (11-12), 394-398 (1997).
- [35] Belomestnova, E. N.: Properties of diopside and phlogopite based melts and glasses. *Glass and Ceramics.* 54 (11-12), 354-356 (1997).
- [36] Sharafabadi, A.K., Abdellahi, M., Kazemi, A., Khandan, A., Ozada, N.: A novel and economical route for synthesizing akermanite (Ca<sub>2</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) nano-bioceramic. *Materials Science and Engineering C.* 71, 1072–1078 (2017).

# *Annexe*

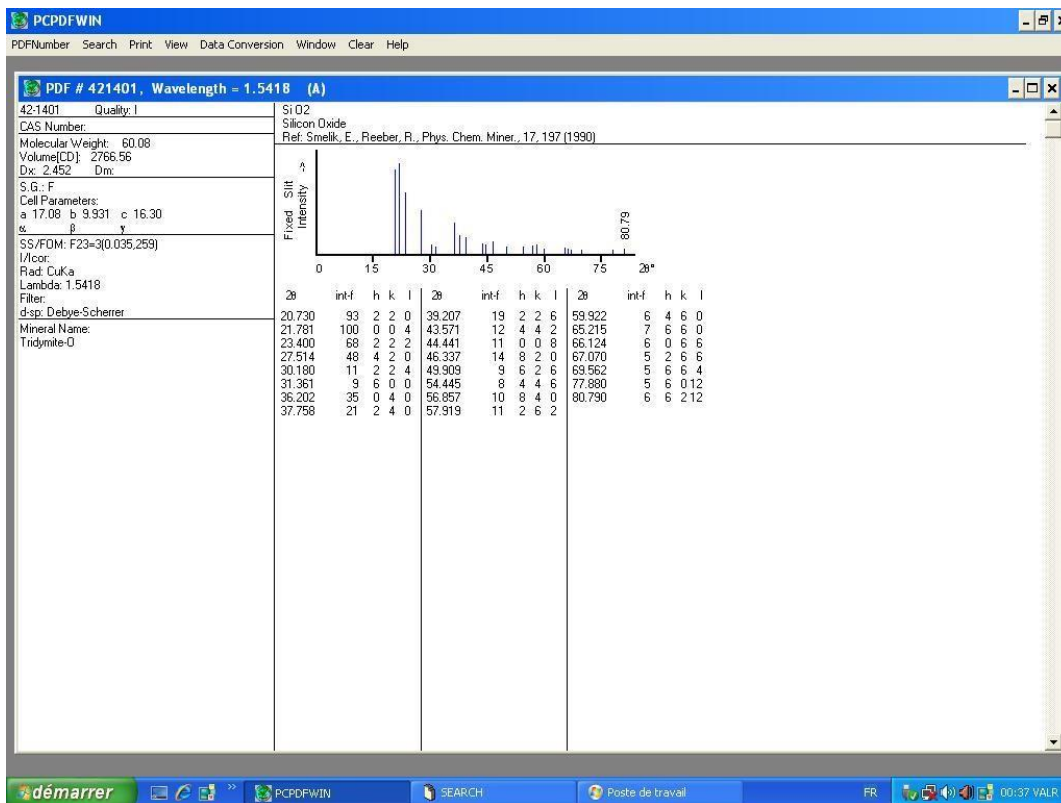
# Annexe.

Les différents fichiers ASTM identifiant les phases.

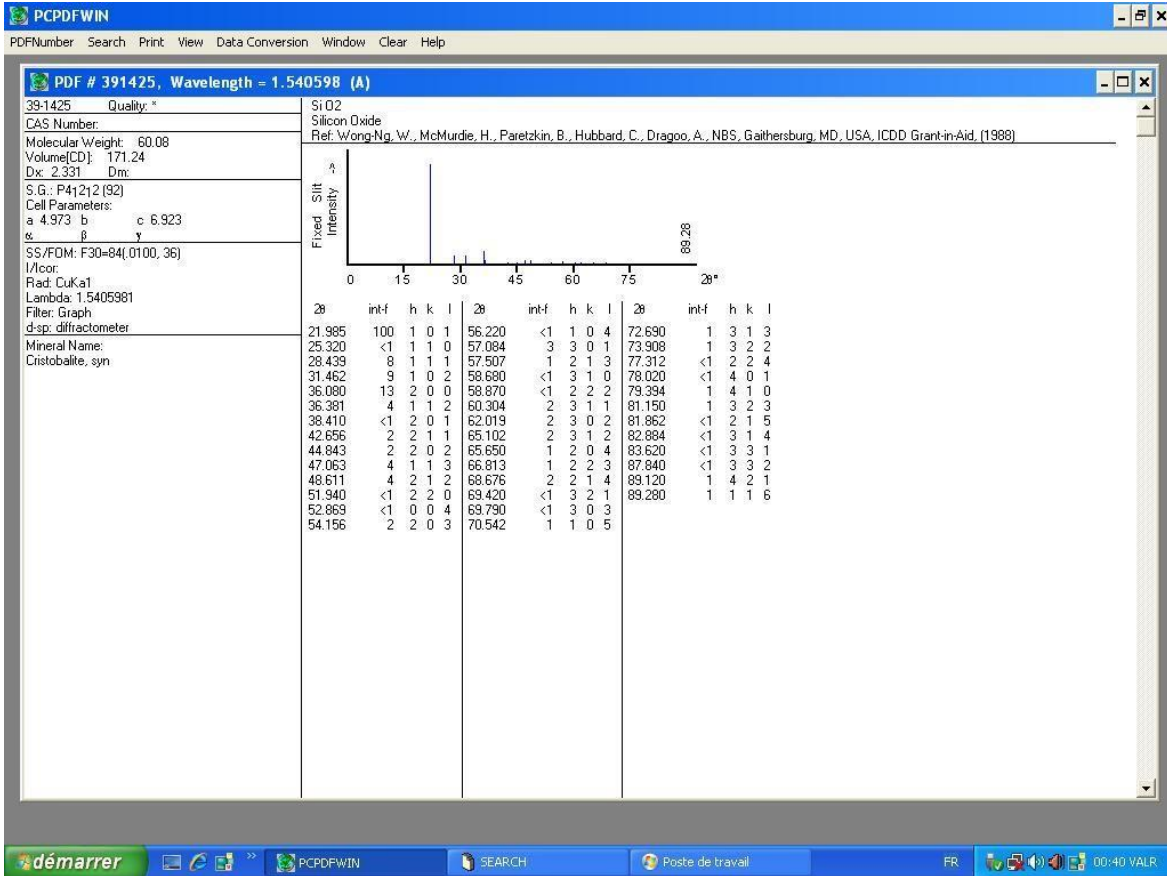
## 1. Quartz.



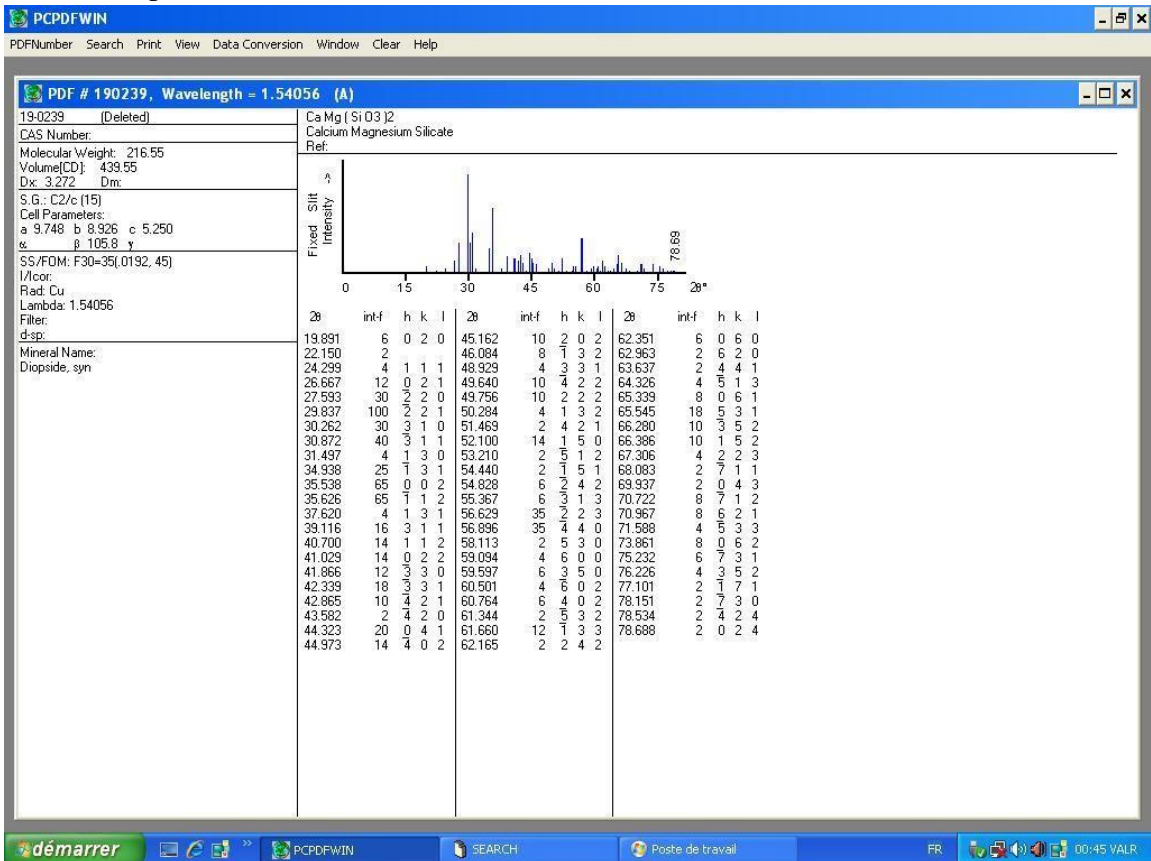
## 2. Tridymite.



### 3. Cristobalite



### 4. Diopside.



# 5. Akermanite.

PCPDFWIN

PDFNumber Search Print View Data Conversion Window Clear Help

PDF # 350592, Wavelength = 1.540598 (Å)

35-0592 Quality: *	Ca2 Mg Si2 O7
CAS Number: 14567-90-9	Calcium Magnesium Silicate
Molecular Weight: 272.63	Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 32 (1983)
Volumetric CD: 307.22	
Dx: 2.947 Dm:	
S.G.: P421m (113)	
Cell Parameters:	
a 7.833 b c 5.006	
α β γ	
SS/FDM: F30=93(0107, 30)	
I/Cor:	
Rad: CuKα1	
Lambda: 1.5405981	
Filter: Graph	
d-sp: diffractometer	
Mineral Name:	
Akermanite, syn	

2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
15.991	9	1	1	0	52.791	3	3	3	1	75.971	2	0	0	4
17.689	2	0	0	1	54.974	2	0	0	3	76.291	1	6	1	1
21.027	7	1	0	1	55.546	1	4	2	1	76.956	2	3	3	3
22.685	4	2	0	0	55.989	2	3	2	2	78.933	1	4	4	2
23.928	12	1	1	1	56.309	1	1	0	3	79.213	1	4	2	3
25.399	5	2	1	0	57.637	2	1	1	3	79.695	2	6	2	1
28.903	23	2	0	1	59.935	<1	4	0	2	80.495	<1	2	0	4
31.117	100	2	1	1	60.221	2	2	0	3	80.809	3	5	4	1
32.277	4	2	2	0	61.195	<1	4	1	2	81.193	1	5	3	2
35.821	4	0	0	2	61.499	5	2	1	3	81.615	1	2	1	4
36.224	15	3	1	0	62.025	<1	5	0	1	82.551	1	6	3	0
37.046	7	2	2	1	62.442	2	3	3	2	83.422	1	6	0	2
37.673	8	1	0	2	63.286	3	5	1	1	84.557	<1	6	1	2
38.849	9	3	0	1	63.959	<1	5	2	0	84.824	1	4	3	3
39.452	3	1	1	2	64.919	1	4	2	2	84.976	1	2	2	4
40.589	1	3	1	1	65.208	4	2	2	3	85.931	3	5	1	3
41.536	<1	3	2	0	66.428	3	3	0	3	86.072	2	3	0	4
42.828	1	2	0	2	66.949	7	5	2	1	87.170	1	3	1	4
44.434	13	2	1	2	67.608	3	4	4	0	87.882	2	6	2	2
45.480	2	3	2	1	69.968	3	5	3	0	88.125	<1	5	5	0
46.331	6	4	0	0	70.514	2	4	4	1	88.997	1	5	4	2
47.822	6	4	1	0	70.893	<1	4	3	2	89.247	1	5	2	3
49.009	5	2	2	2	72.058	2	5	1	2	90.315	<1	6	4	0
49.321	9	3	3	0	72.324	2	6	0	0	91.427	<1	7	2	0
49.969	<1	4	0	1	72.843	1	5	3	1	93.408	<1	6	3	2
50.448	1	3	0	2	73.463	1	6	1	0	94.159	<1	7	2	1
51.396	10	4	1	1	74.668	1	4	0	3	94.948	1	4	1	4
51.883	20	3	1	2	75.546	4	5	2	2					
52.169	8	4	2	0	75.811	6	4	1	3					

démarrer PCPDFWIN SEARCH Poste de travail FR 00:43 VALR

## ملخص:

في هذا البحث قمنا بدراسة بعض المواد السيراميكية المجوفة المحضرة إنطلاقاً من مواد محليه موجهة للاستخدام كمساند لمرشحات.

تم تحضير هذه المواد انطلاقاً من مادتي السيليس و الدولوميت بنسب 40% دولوميت و 60% سيليس. المعالجة الحرارية تمت عند درجة  $1400^{\circ}\text{C}$  خلال 1 ساعة.

أهم خصائص هذه المساند: البنية البلورية و البنية المرفولوجية تمت دراستها، باستخدام حيود الأشعة السينية DRX. أهم المركبات التي تم تحديدها: الكوارتز، التريدميت، الكريستوباليت، الديوبسيت ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ )، الأكرمانيت ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ). تمثل هذه المركبات بخواصها الفيزيائية، الكيميائية والميكانيكية إمكانيات واعدة لهذه المواد.

تحديد هذه المركبات سمح لنا باقتراح عدة آليات أدت إلى تكوين المواد. هذه الآليات تمت عبر ثلاث مراحل: خروج ثاني أكسيد الكربون عند درجات الحرارة الدنيا والقصى ، تمثل درجة الحرارة  $825^{\circ}\text{C}$  حداً فارقاً بين المرحلتين: الماصة للحرارة والناشرة لها . المرحلة الثالثة تتميز بتبلورات متتالية أين عدد معين من التفاعلات الناشرة للحرارة تتم عند الدرجات العليا.

**الكلمات المفتاحية:** سيليس، دولوميت، مواد سيراميكية مجوفة، مركبات، DRX، معالجة حرارية، ناشرة للحرارة، ماصة للحرارة.

## Abstract:

In this work we have tried to characterize by X ray diffraction XRD technique a porous ceramic material (PCM) elaborated from local raw materials using as membrane supports. The material has been elaborated from 60% silica and 40% dolomite, sintered for 1h at  $1400^{\circ}\text{C}$ .

The identified phases formed are: quartz, tridymite, cristobalite, diopside ( $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ ) and akermanite ( $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ ). These phases enjoying promoting physical, chemical and mechanical proprieties are of great importance.

Guiding by that identifications, we have proposed a phase's formation mechanisms. The proposed transformations are classified into three steps. The tow first steps characterise the decarbonations low and high temperatures. Low temperatures ones are endothermic, while those passed at high temperature greater than  $825^{\circ}\text{C}$  are exothermic, this temperature constitute a limit between the two.

The third step is characterised by a sequential crystallisation versus temperature. An important number of diverse exothermic reactions arise at high temperatures.

**Key words:** Silica, dolomite, Porous Ceramic Material, DRX, phase, sintering, endothermic, exothermic.