

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE M'HAMED BOUGARA-BOUMERDES

Faculté des sciences



Thèse de MASTER

Présentée par : DJELLALI BRAHIM

En vue de l'obtention du diplôme de **MASTER**

Filière : PHYSICO-CHIMIE DES MATERIAUX

TITRE :

**ELABORATION ET CARACTERISATION D'UNE
CERAMIQUE DIELECTRIQUE A BASE DE PLYGORSKITE**

Devant le jury composée de :

Mr. BOUMCHEDA K.	Professeur à l'UMBB	Président
Mme. SOUAG R.	Maitre de conférences B à l'UMBB	Encadreur
Mme. Ghernouti B.	Maitre de conférences B à l'UMBB	Co-Encadreur
Mme. Belouness O.	Maitre de conférences B à l'UMBB	Examinatrice
Mme. SEDDIKI N.	Maitre de conférences B à l'UMBB	Examinatrice
Mme. NACI H.	Maitre de conférences B à l'UMBB	Examinatrice

REMERCIEMENTS

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui je voudrais témoigner toute ma reconnaissance.

Je voudrais tout d'abord adresser toute ma gratitude à madame SOUA G qui ma fourni les outils nécessaires à la réussite de mes études.

Je désire aussi remercier le professeur BOUMECHEDA, pour sa patience, sa disponibilité et surtout ses judicieux conseils, qui ont contribué à alimenter ma réflexion.

Je voudrais exprimer ma reconnaissance envers les amis et collègues qui m'ont apporté leur support moral et intellectuel tout au long de ma démarche.

SOMMAIRE

INTRODUCTION

GENERALE	1
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LES ARGILES	3
I) 1-1-1- Généralités et définitions	3
I) 1-1-2- formation des argiles	3
I) 1-1-3 structure des minéraux argileux	4
I) 1-1-3classification des minéraux argileux	7
I-2- les kaolins	9
I) 2-1- structure de la kaolinite	9
I) 2-2- Minéraux accessoires.....	12
I-3- les argiles fibreux	13
I-3-3- la palygorskite	14
I-3-4-Sépiolite	14
I-3-3Domainesd'applications des argiles fibreux.....	16
CHAPITRE 2 : LES CERAMIQUES	20
II-1-1 Définition et présentation	20
II-1-2 Propriétés des céramiques.....	21
II-2 Techniques de synthèse et de caractérisation.....	24
II-2 méthodes d'élaboration des céramiques.....	24
II-2-1les différentes techniques de synthèse des poudres.....	24
II-2-1-1 Synthèse par la voie solide	24
II-2-1-2 Synthèse par voie liquide	25
II-2-2 calcination	27
II-2-3 mise en forme	28
II-2-4 frittage.....	29
II-2-4-1 définition	29
II-2-4-2 Les différents stades du frittage.....	30
I-3- technique de caractérisation	31
I-3-1- Introduction.....	31
I-3-2-L'analyse minéralogique par diffraction aux Rayons	31

I-3-3. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG).....	32
I-3-4-Analyse dilatométrique :.....	33
I-3-5-Spectrométrie de fluorescence des rayons X (F R X).....	34

CHAPITRE3:LES CERAMIQUES FONCTIONNELLES A USAG EELACTRIQUE.....35

III-1- introduction	35
III-2- application des céramiques fonctionnels	35
III-2-1- Les céramiques pour isolation électrique	35
III-2- 2- Les différents types de diélectriques.....	35
III-3- Les caractéristiques d'un isolant électrique	37
III-3-1Constante diélectrique	37
III-3-2 La rigidité diélectrique	39
III-3-3 Susceptibilité diélectrique.....	38
III-3-4 Perte diélectrique	39
III-3-5- La résistivité électrique	39
III-4-les applications des céramiques fonctionnelles	40
III-4-1- les céramique pour isolation	40
III-4-2-Les substrats de céramiques	42
III-5- les condensateurs de céramique	43
III-5-1-Généralité	43

CHAPITRE 4 : PARTIE EXPERIMENTALE47

IV)1-introduction :.....	47
iv)2-traitement et activation du kaolin.....	47
IV)3- Caractérisation de la matière première	47
IV)3-1-Essai de calcimétrie sur échantillon brut	48
IV)3-2Analyse minéralogique	49
IV)-3-3-Analyse thermique ATD-TG	51
IV) 4- élimination des impureté de dolomie et de calcite dans la palygorskite.....	53
IV)5- L'analyse dilatométrique	54
IV) 6- préparation de l'hydroxyde de magagnesium précipité	55
IV)7- description de la méthode de préparations des mélanges	56

IV)8-caractérisation des mélanges préparer.....	57
IV)8-1ST ₀	58
IV)8-2 ST ₁	59
IV)8-3 ST ₂	60
IV)9-élaboration des céramiques	61
IV)-9-1Protocole de préparation des échantillons	61
IV)9-2-Charactérisation des échantillons	62
IV)10-élaboration de condensateur a base de céramique de palygorskite	65
IV)10-1-Réalisation d'électrodes	65
IV)10-2-Installation électrique	66
IV)10-3-Mesures de grandeur électrique et diélectrique	66
IV)11-CONCLUSION	73
CONCLUSION GENERALE	74

Liste d'abréviation

PAL : palygorskite

PAL(N) : palygorskite naturelle

PAL(H) : palygorskite traité par HCL

ST₀ : poudre argileuse à 100 % de palygorskite

ST₁ : mélange de palygorskite et l'hydroxyde de magnésium (17,7 g PAL) et (8 g Mg(OH)₂

ST₂ : mélange de palygorskite et l'hydroxyde de magnésium (15 g PAL) et (8 g Mg(OH)₂

φ : Diamètre

PAF : perte a feu

Dr : taux de densification

Pr : porosité

LISTE DES FIGURES

Figure I-2- schématisation des différents termes propres aux argiles	5
Figure I-3 : représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium	5
Figure I-4 illustration de l'empilement des feuillets d'argile	6
Figure I-5 la microstructure des minéraux argileux de type 1 :1et 1 :2	6
Figure 1-6 montre la classification des différents minéraux argileux.	7
Figure 1-7 : Représentation schématique des structures des minéraux (projection sur un plan Perpendiculaire aux feuillets)	8
Figure I-8 Structure cristallographique du kaolin	10
Figure I-9 : Schéma de la structure des minéraux argileux fibreux (palygorskite)	14
Figure I-10-: Schéma structural de la sépiolite	15
Figure I-11 : schéma structural de l'Argiles fibreuses	15
Figure II-1- céramique techniques	21
Figure II-2 courbes rationnelles typiques de différents matériaux	23
Figure II-3 (a) photographie de l'attritor (b) schéma de bol d'attritor	25
Figure II-4 (a) moule de pressage (b) schéma du moule de pressage	28
Figure II-5 représentation schématique du processus de fabrication de la céramique	29
Figure II-6 réaction physico-chimique au sein du matériau	30
Figure II-7 les différents stades du frittage	31
Figure II-8 schéma de démonstration de la loi de bragg	32
Figure N°I-10- représentation de l'appareille STA 409 PC	33
Figure N°II-11- : représentation de Dilatomètre 402 de NETZSCH	34
Figure III-1 les différents types de diélectriques	37
Figure III-2 condensateur sans diélectrique	37
Figure III-3 condensateur avec diélectrique	39
Figure III-4 diagramme de fresnel	41
Figure III-5 Schématisation des bandes d'énergie électroniques dans le cas de la conduction des métaux, des semi conducteur et des isolants	42
Figure III-6 schéma représentatif d'un condensateur	46
Figure III-8 Quelques types des condensateurs de céramiques courants	47
Figure IV-1 les étapes de préparation de poudre	48
Figure IV-2 spectre DRX de la poudre naturels	49
Figure IV-3 ATD –TG de la poudre	52

Figure IV -4 Spectre DRX de palygorskite traité par HCL	53
Figure IV-5 comparaison des spectres des deux poudres (naturelles et décarbonatée)	54
Figure IV-6 spectre analyse dilatométrie de la palygorskite traité et naturel	55
Figure IV)-7 Préparation d'hydroxyde de magnésium	56
Figure IV-8 Etape de préparation de la poudre	57
Figure IV-9 ATD –TG du palygorskite (H)	58
Figure IV-10 spectre ATD-TG du mélange ST ₁	59
Figure IV-11 spectre DRX de mélange ST ₁	60
Figure IV-12 spectre ATD-ATG du mélange ST ₂	60
Figure IV-13 spectre DRX de mélange ST ₂	61
Figure IV) 14- image des échantillons élaborés	62
Figure IV-15 Les condensateurs céramiques préparés	66
Figure IV-16 Montage utilisé pour les mesures de la capacité et la résistance et l'angle de perte	66
Figure IV-17 variation de la permittivité en fonction de la de la fréquence ST ₀	69
Figure IV-18 Variation de l'angle de perte en fonction de la fréquenceST ₀	69
Figure IV-19 Variation de la permittivité en fonction de la fréquenceST ₁	70
Figure IV-20 Variation de l'angle de perte en fonction de la fréquence ST ₁	70
Figure IV-21 Variation de la permittivité en fonction de la fréquence ST ₂	72
Figure IV-22 Variation de l'angle de perte en fonction de la fréquence ST ₂	73

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 les principales propriétés des kaolins	11
Tableau I-2 composition chimique de quelques kaolins	12
Tableau III-1 les substrats de céramique et leur exigences	44
Tableau III-5-2- Fonction assuré par le condensateur	45
Tableau IV-1 les compositions des mélanges	47
Tableau IV-2 : Résultats de l'analyse par diffraction des rayons X de la palygorskite	50
Tableau IV-3 : Composition chimique de la palygorskite	51
Tableau IV-4 comparaison des résultats	52
Tableau IV-4 caractérisation des échantillons ST ₀ à sec	62
Tableau IV-5 caractérisation des échantillons ST ₀ fritté	63
Tableau IV-- caractérisation des échantillons ST ₁ à sec	63
Tableau IV-7 caractérisation des échantillons ST ₁ fritté	64
Tableau IV-8 caractérisation des échantillons ST ₂ à sec	64
Tableau IV-9 caractérisation des échantillons ST ₂ fritté	65
Tableau IV-10 caractéristique diélectrique des échantillons ST ₀	68
Tableau IV-11 caractéristique diélectrique des échantillons ST ₁	70
Tableau IV-12 caractéristique diélectrique des échantillons ST ₂	72

INTRODUCTION GENERALE

Les céramiques de grande diffusion garde toujours les plus grandes parts du marché mondial. Cette position est due à l'abondance des matières premières les constituants et au faible coût de leur production. Ce sont en majorité des céramiques silicatées, constituées de matières premières minérales, dont les argiles. Parmi tous les minéraux argileux, le kaolin reste l'un des plus fréquemment utilisé et souhaité pour la fabrication des céramiques de grande diffusion.

L'éventail d'applications des céramiques est immense et à côté des céramiques Thermo mécaniques, le domaine des céramiques pour l'électronique est une composante très vaste, Parmi les composants électroniques les plus utilisés, les condensateurs.

L'Algérie est un pays qui regorge de minéraux naturels à bon marché et qui ne sont pas utilisés jusqu'à maintenant à leur juste valeur, surtout dans le domaine de la céramique. Objectif de valoriser ces matières premières en les identifiant par les différentes méthodes d'analyses contemporaines et de leur trouver des applications industrielles à grande ou petite échelle.

Notre travail a pour objectif la préparation de céramiques à partir de palygorskite, cette matière première d'origine locale très abondante. Elle se trouve à Guelma dans les montagnes de Djbel Dbagh.

Cette étude s'intéresse à élaboration d'une céramique diélectrique contenant essentiellement la palygorskite et hydroxyde de magnésium comme phases majoritaires à cause de leurs excellentes propriétés diélectrique, qui permettent leurs applications en électronique comme des condensateurs.

Le manuscrit de mémoire est organisé en quatre chapitres :

Dans un premier temps, les principales caractéristiques de la structure des argiles et leur classification donnant des exemples sur les minéraux argileux et les minéraux argileux fibreux, inorganiques et non métalliques.

Les méthodes d'élaboration des poudres et les différentes étapes dans la fabrication des céramiques ainsi que les différentes techniques de caractérisations sont décrites dans le deuxième chapitre,

Le troisième chapitre est une introduction aux domaines des céramiques fonctionnelles, citons les paramètres électriques essentiels dans le domaine des diélectriques et les différents domaines d'utilisation des céramiques isolantes finissant par une partie qui parle sur les condensateurs.

Le dernier chapitre présente l'étude expérimentale avec les résultats et discussions. Commenant par caractérisation de la matière première en suite élimination des impuretés (dolomie et calcite), ensuite la préparation des poudres à différentes mélange et leur caractérisation pour terminer la partie expérimentale par élaboration des céramiques et déterminer leurs caractérisations diélectriques.

I- 1- MATIERE PREMIERES POUR LES CERAMIQUES

I- 1-1 Les argiles

I- 1-1-1- Généralités et définitions :

Le terme d'argile peut désigner soit le minéral argileux lui-même, soit une roche composée pour l'essentiel de ces minéraux argileux.

Les minéraux argileux sont des phyllo silicates hydratés, se présentant en très petits cristaux, en plaquettes hexagonales ou parfois en fibres. Leur structure est identifiable par Diffraction des rayons X.[1]

Les matériaux argileux, contenant en proportion variable ces minéraux argileux, se retrouvent un peu partout à la surface de la terre. Du fait de leur mode de genèse, qui est le plus souvent la pédogenèse et l'altération d'horizons, ce sont en général des matériaux polyphasiques, composés à la fois de phases minérales et organiques. Les sols en particulier sont des matériaux argileux, dont la minéralogie dépend du climat, de la nature des matériaux sources, de la topographie et de la végétation. Des conditions hydrothermales ont parfois favorisé la formation de matériaux argileux formés de phases d'une plus grande pureté. Ces matériaux sont alors utilisés dans de nombreux secteurs d'activités (céramique, porcelaine...).

I 1-1-2-FORMATION DES ARGILES :

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

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

Les roches silico-alumineuses contenant du potassium et du magnésium en quantité suffisante, s'altéreront pour donner des illites et de la montmorillonite, si les ions potassium et magnésium ne sont pas évacués pendant la transformation (cas des climats arides et des milieux mal drainés). Si les ions potassium et magnésium sont entraînés, il se formera de la kaolinite (climat tropical et milieu bien drainé).

Les roches carbonatées donneront des argiles de décalcification essentiellement

kaolinitique (argile à silex du Bassin parisien, argiles des environs de Langeais, Indre et Loire).

Les argiles résiduelles formées au cours des temps géologiques, et entraînées par les eaux se sont accumulées au fond des mers et des lacs. Ces dépôts formeront les argiles sédimentaires détritiques.[3]

Quelquefois, les minéraux argileux peuvent prendre naissance par précipitation chimique à partir des éléments dissous, apportés par les courants d'eau dans les bays de sédimentation. Il s'agit alors d'argiles sédimentaires de néoformation.

La figure I-1 donne le Schéma simplifié de la formation des matières argileuse.

I- 1-1-3 STRUCTURES DES MINERAUX ARGILEUX :

Les minéraux argileux, comme les micas, appartiennent au groupe des phyllo silicates, c'est-à-dire, qu'il s'agit de minéraux silicatés se présentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillets élémentaires (Figure I-2).

Chaque feuillet élémentaire résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O, OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique, soit de type octaédrique.

Ces cavités sont toujours associées de manière homogène et de façon planaire, conduisant à l'individualisation des couches qui sont ainsi soit tétraédriques, soit octaédriques.

La structure des argiles est complexe et nécessite, pour être décrite, de bien définir certains termes propres aux argiles. Un plan correspond à un plan d'atomes. Une couche est formée par l'empilement de plans associés (par exemple les argiles sont formées de couches tétraédriques et octaédriques).

Un feuillet est empilement Articulé de couches. Par exemple :

un feuillet 1/1 est composé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique.

un feuillet 2/1 est composé d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques.

L'espace inter foliaire est l'espace qui se trouve entre les feuillets. Il peut être vide mais il contient le plus souvent des cations, secs ou hydratés, des groupes hydroxylés ou des couches d'hydroxyles. Enfin, une unité structurale est l'association d'un feuillet et d'un espace inter foliaire.[4]

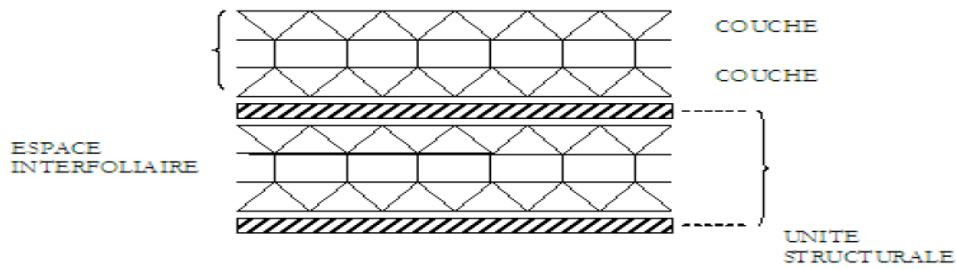


Figure I-2- schématisation des différents termes propres aux argiles

La couche tétraédrique (figure 1-2) est formée de silice tétraédrique, c'est-à-dire d'un cation Si^{4+} entouré de quatre anions O^{2-} , qui constituent les sommets du tétraèdre. Chaque tétraèdre partage trois atomes d'oxygène avec les tétraèdres adjacents.

Ces atomes d'oxygène partagés sont arrangés en réseau hexagonal qui forme la base de la couche.

La couche octaédrique (figure 1-3) est formée de cations Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six Groupements hydroxyle OH^- .

Ces octaèdres sont reliés entre eux par des anions communs, et forment une couche plane.

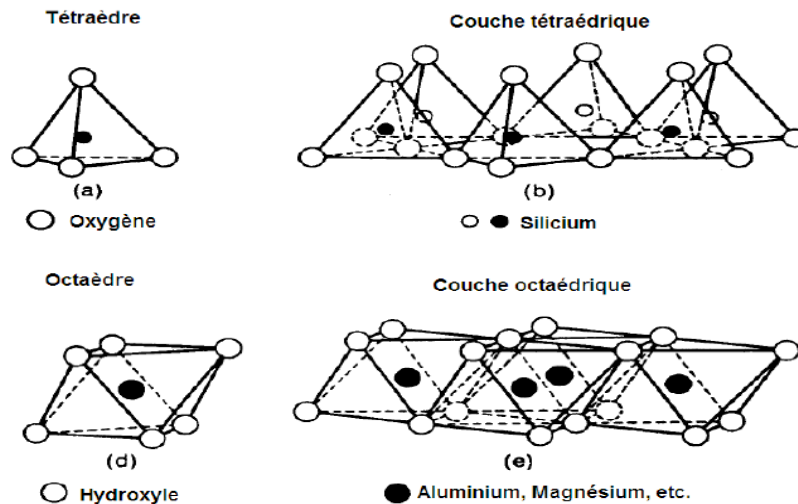


Figure I-3 : représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium

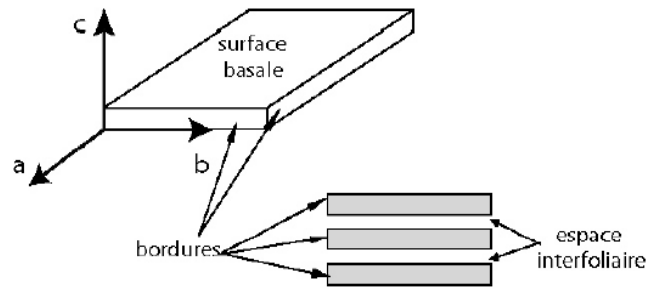


Figure I-4 illustration de l'empilement des feuillets d'argile

Des couches tétraédriques (T) et des couches octaédriques (O) forment des feuillets, séparés les uns des autres par des espaces inter foliaires pouvant contenir des molécules d'eau et des ions (figures 1-4 et 1-5). L'ensemble d'un feuillet et d'un espace inter foliaire est une unité structurale. [5]

Ces unités s'agencent alors entre elles pour former des particules argileuses (figure 1-4). La liaison entre une couche tétraédrique et une couche octaédrique se fait par l'intermédiaire du quatrième oxygène de la silice tétraédrique, qui appartient aussi à un octaèdre du feuillet octaédrique.

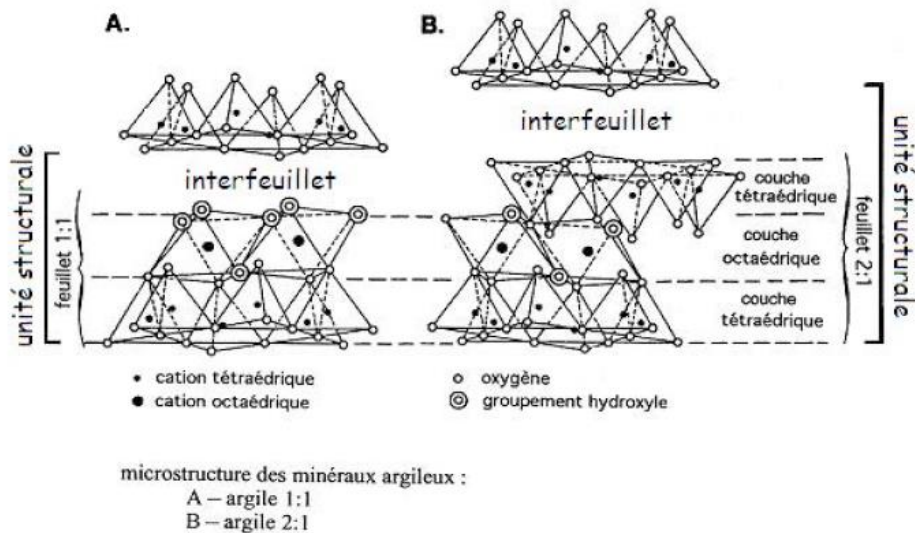


Figure I-5 la microstructure des minéraux argileux de type 1 :1et 1 :2

I- 1-1-3 CLASSIFICATION DES MINERAUX ARGILEUX :

Il existe différentes classifications des argiles (Figure I-6). La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi quatre groupes:

a. Minéraux à 7 Å :

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

b. Minéraux à 10 Å :

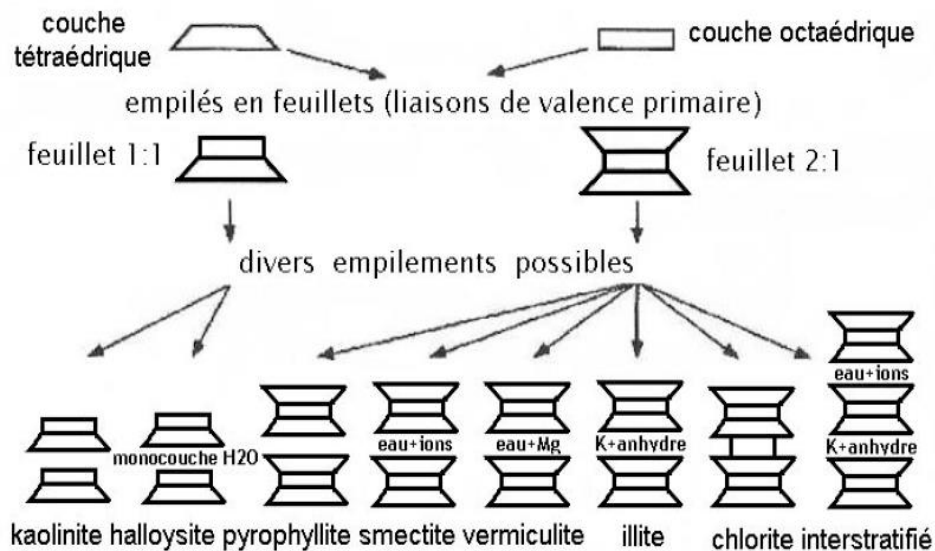
Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

c. Minéraux à 14 Å :

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaire,

d. Minéraux internes et stratifiés :

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.[6]



La figure 1-6 montre la classification des différents minéraux argileux.

Parmi les minéraux argileux, on peut citer :

- **La kaolinite** $Al_4 [Si_4O_{10}] (OH)_8$, à feuillets de 0,7 nm, à deux couches. Elle est fréquente dans les roches argileuses résiduelles ou détritiques, provenant de l'altération de roches acides riches en feldspaths (granites par exemple).
- **L'illite** $KxAl_2 [Si_{4-x}Al_xO_{10}] (OH)_2$, à feuillets de 1 nm, à trois couches. Ses caractéristiques minéralogiques sont proches de celles des micas, d'où l'existence d'intermédiaires illite-mica blanc ; c'est le minéral le plus commun des argiles (Figure I-7).
- **La glauconite** $(K,Na)_2 (Fe^{3+}, Fe^{2+}, Al, Mg)_4 [Si_6 (Si,Al)_2 O_{20}] (OH)_4$, à feuillets de 1nm, composant la glauconie.
- **Les smectites**, avec par exemple la montmorillonite et la beidellite, à teneurs variables en Na, Al, Fe, Mg, en feuillets à trois couches, de 1,4 nm, valeur qui varie en fonction de la teneur en eau.
- **Les inters stratifiés** (minéraux argileux inter stratifiés) sont formés par alternance, plus ou moins régulière, de feuillets de natures différentes (par exemple illite-montmorillonite, illite-chlorite, etc.)

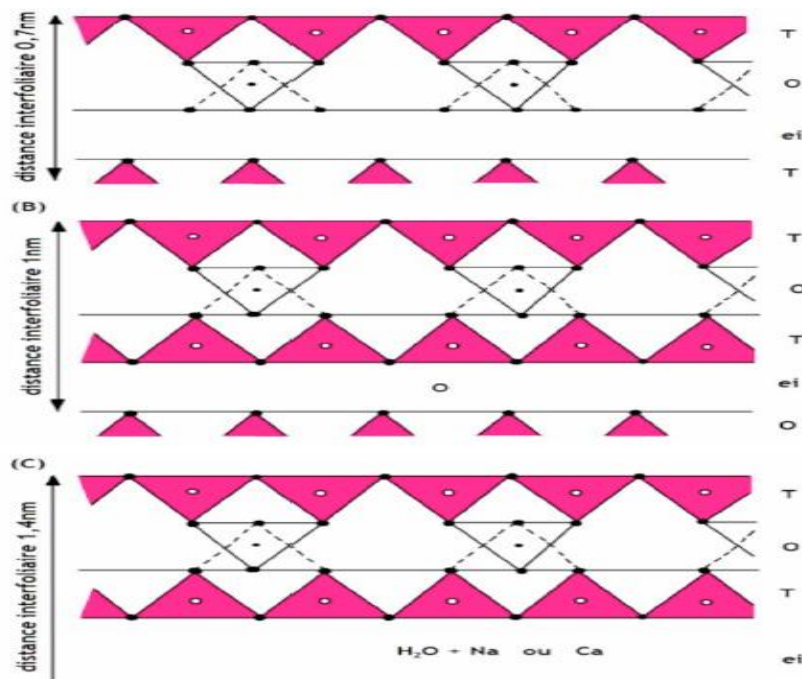


Figure 1-7 : Représentation schématique des structures des minéraux (projection sur un plan Perpendiculaire aux feuillets)

A : kaolinite.

B : illite

C : montmorillonite

O=couche d'octaèdres d'atomes d'oxygène avec un aluminium au centre ;

T=couche de tétraèdres d'atomes d'oxygène avec un silicium au centre ;

ei=espace interfoliaire où peuvent se placer divers cations. (D'après G. Millot (1964)).

I-2- LES KAOLINS :

Les kaolins appartiennent au règne des roches sédimentaire ils sont les résultats d'altération des roches feldspathiques qui donne des aluminosilicates hydratés appelés aussi phyllosilicates, de part leur morphologie de lamelles fines le principale constituant de kaolin est la kaolinite de formule $(2H_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2)$ d'autres phyllosilicates peuvent coexister avec la kaolinite la dickite, la nacrite et l'halloysite. Du point de vue formation géologique, il existe 2 sortes de kaolins ;

Les kaolins primaire qui est le produit de la décomposition sur place de roches de granit et de roches similaire, alors que le kaolin secondaire est d'origine sédimentaire et par conséquent il est moins pur que le primaire il contient notamment divers impuretés du sable du calcaire du fer et du gibse.

Ils cristallisent en 2 systemes T triclinique, bien ordonné c'est le cas de la kaolinite et le systeme PM pseudo monoclinique, mal ordonné c'est le cas de la l'halloysite et métalloysite. Ils se présentent se forme de grosses particules de 1 à 10 μ se sont des minéraux translucides de couleur blanche mes aussi fréquemment jaune verte, bleu (à cause de impuretés comme le fer leur point de fusion est élevé (1780°) avec un taux d'alumine (Al_2O_3) égale à 39,5% sur sec et 45,8% sur la cuit ils ont une densité égale a 2,60 -2,63 et une dureté de 1,5-2,0[MOHS] et un indice de réfraction de 1,57 [7].

I- 2-1- STRUCTURE DE LA KAOLINITE :

La kaolinite présente une structure de type 1:1, avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois restes vacants). Les trois sites de la couche octaédrique sont donc remplis par deux cations d'aluminium et le troisième site est lacunaire La formule structurale varie peu du fait de l'absence de substitutions tétraédriques et de rares substitutions octaédriques : $Si_4Al_4O_{10}(OH)_8$.

Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'hydroxyde d'aluminium. Les faces basales

sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact ; La kaolinite présente un système cristallographique triclinique C1 (Figure I-8). Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et Von Dreele [20, 21] sont les suivants :

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

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

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace inter foliaire ne comprend donc pas de cation. Plan d'oxygène d'un feuillet se trouve en face de groupements hydroxyle du feuillet voisin. La conséquence d'une telle disposition est la stabilisation du réseau par liaison hydrogène inter feuillet. Il en résulte un clivage (001) très facile, produisant des lamelles inélastiques. A cause de sa structure finement cristallisée, il est difficile de savoir si les variations de composition sont dues à des substitutions ou à des impuretés, il semble cependant que les substitutions soient très limitées : traces de Fe^{2+} , Mg , Fe^{3+} , Na , K et Ti [8].

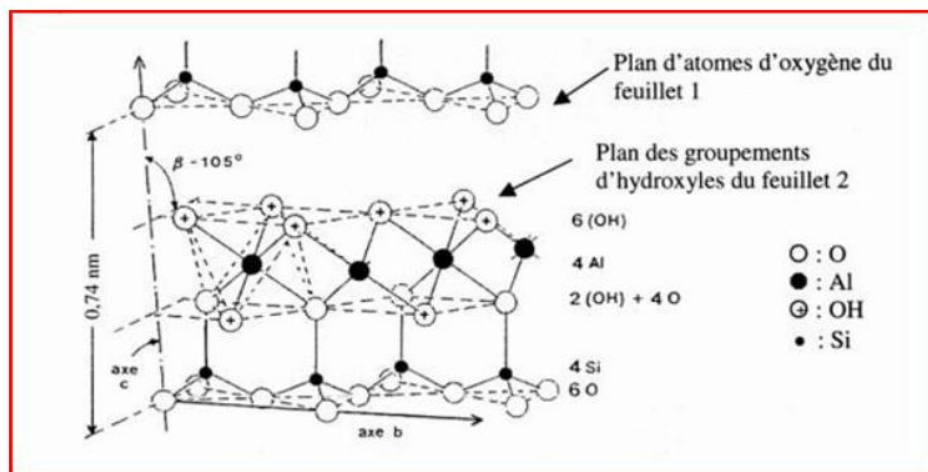


Figure I-8 Structure cristallographique du kaolin

Les kaolins sont des roches poly dispersées composés de trois principales fractions de particules ;

- La fraction de particules inférieures à 2 microns est attribuée à la kaolinite,
- La fraction de particules supérieures à 20 microns est attribuée au quartz,
- la fraction intermédiaire dite poussières composée de particules de 2 à 20 microns.

Le tableau I-1 représente les principales propriétés des kaolins

Le tableau I-1 les principales propriétés des kaolins

Propriété	Valeurs
Masse volumique (g/cm^3)	2,60-2,63
Dureté (mohs)	2-2,5
Coefficient de dilatation linéaire ($20^\circ-700^\circ$)	$5-7.10^{-3}$
Conductivité thermique ($cal/cm.s.C^\circ$)	$4-5. 10^{-3}$
Température d'utilisation (C°)	1400
Résistance a la flexion (Kg/cm^2)	50-210

Un kaolin se compose principalement de la kaolinite, mais peu comporté d'autres composants comme :

- De la silice à l'état de quartz de grosseurs diverses;
- Des minéraux de fer, du calcaire, de gypse, de magnésite;
- Des traces de feldspaths alcalins (K_2O , Na_2O);
- Des traces de titane Rutile et de manganèse Pyrolusite ;
- Des sels solubles (sulfates, chlorures,) de matières organiques.

Dans le tableau I-2 nous reportons la composition chimique de quelques kaolins :

Tableau1-2 composition chimique de quelques kaolins

N°	Kaolin chinois	Kaolin de Missouri	Kaolin de Tamazirt	Kaolin DD3	Kaolinite	
					Cru	Cuit
SiO ₂	47,00	42,68	48,09	41,97	46,60	53,40
TiO ₂	0,24	2,90	0,21	0,08	39,25	45,8
Al ₂ O ₃	38,24	38,49	34,5	38,50	-	-
Fe ₂ O ₃	0,87	1,55	1,00	0,18	-	-
MgO	0,03	0,08	0,17	0,07	-	-
CaO	0,16	-	0,13	0,50	-	-
Na ₂ O	0,44	0,28	0,10	0,12	-	-
K ₂ O	0,78	0,49	0,24	0,11	-	-
MnO	-	-	-	1,34	-	-
SO ₃	-	-	-	0,70	-	-
p. feu	12,68	14,07	13,5	16,52	13,90	-

I- 2-2- Minéraux accessoires

Du fait de leur genèse, les kaolins contiennent divers minéraux accessoires, en diverses proportions selon leur origine directe ou indirecte. Parmi ceux-ci :

a) Les composés du fer:

Le fer est un élément extrêmement répandu dans le milieu naturel. Il constitue l'une des impuretés les plus fréquemment associées aux minéraux argileux. On la rencontre, d'ailleurs, sous formes très variées. On le trouve dans les argiles essentiellement sous forme d'oxydes, d'oxyhydroxydes et/ou d'hydroxydes. Ce sont la goethite (FeOOH) la lépidocrocite ($\text{FeOOH}\gamma$), l'hématite (Fe_2O_3), la maghémite (Fe_2O_3), la magnétite (Fe_3O_4).

b) Le quartz :

La silice libre se rencontre essentiellement sous forme de quartz dans le kaolin. Les particules de quartz sont beaucoup plus grosses que les particules argileuses (de 20 à 60 μm) dans les gisements primaires. Dans les gisements secondaires le dépôt simultané du quartz et du kaolin correspond à une similarité de granulométrie, les densités étant peu différentes [9]

c) Le mica :

La muscovite est encore appelée mica potassique, mica blanc, ou mica rubis, suivant ses origines, elle est constituée d'un assemblage régulier de feuillets à structure tétraédrique et octaédrique. La muscovite est un phyllosilicates 2:1 dioctaédrique dans lequel la couche octaédrique présente une lacune tout les trois sites, les deux autres sites étant occupés chacun par un cation Al^{3+} , elle a une charge de feuillet importante qui est compensée par une intercalation de cations K^+ dans l'espace interfoliaire, ces cations interfoliaires sont rattachés à deux feuillets consécutifs dont ils compensent les charges négatives

d) Les oxydes de titane :

L'oxyde de titane TiO_2 se présente sous trois formes cristallines : l'anatase, le rutile et le brookite qui se retrouvent dans la nature altérée pouvant contenir diverses impuretés, Fe, Cr, V, etc.... L'anatase et le rutile cristallisent dans le système quadratique (tetragonal), le brookite est orthorhombique. L'Anatase existe sous forme de particules fines qui donnent aux kaolins une couleur gris jaunâtre, elle se trouve généralement dans la roche en particules individualisées libre de kaolinite [10]

Dans les kaolins sédimentaires, les oxydes de titane peuvent atteindre 3.5 % en poids.

e) Les feldspaths :

Les feldspaths résiduels sont les feldspaths qui ont résistés aux différents facteurs d'altération physico-chimiques externes .Les kaolins primaires contiennent presque toujours des feldspaths résiduels [14]. A l'inverse ils sont inconnus dans les kaolins secondaires. Ils sont porteurs de potasse et de soude et ont donc tendance à abaisser les températures d'apparitions du verre.

f) Les matières organiques :

Les matières organiques sont l'ensemble des constituants organiques d'un sol, morts ou vivants, d'origine végétale, animale ou microbienne, fortement transformés ou non

Les matières organiques qui ne représentent que quelques pourcents du poids du sol, peuvent être divisées en trois fractions principales qui sont en constante évolution, interagissant les unes avec les autres :

- Les constituants vivants ;
- Les débris constitués de morceaux de racines, d'animaux, de feuilles ;
- L'humus, constitué de composés organiques issus de la dégradation des résidus précédents

I-3- LES ARGILES FIBREUX**I-3-1 Définition :**

Les argiles fibreuses se caractérisent par des feuillets argileux discontinus, elles présentent une structure de base en ruban de type **2 :1**, proche du talc en composition mais avec une structure en chaînes comme dans les pyroxènes ou les amphiboles. Les tétraèdres sont reliés entre les chaînes.[11]

I-3-2 Structure :

L'oxygène apical pointe alternativement vers le haut ou le bas dans les rubans adjacents. Les feuillets tétraédriques sont continus, les feuillets octaédriques discontinus. Il y a de larges espaces entre les chaînes qui sont remplis d'eau, liée ou non (eau zéolitique) et de cation échangeables. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres. Suivant la longueur du ruban, on distingue deux familles parmi ces minéraux fibreux : Les sépiolites qui correspondent à un ruban à 8 octaèdres et qui comporte essentiellement le **Mg** comme cation échangeable, rarement le **Na** et Les palygorskites, constituées d'un ruban à 5 octaèdres (ou attapulgite) et plus riche en Al que la sépiolite.

I-3-3- la palygorskite :

Les palygorskites sont des argiles qui présentent des propriétés d'absorbants qui leur confèrent des utilisations diverses (en agriculture, en forage et en pharmacie).

Ces minéraux sont des silicates magnésiens hydratés qui présentent une structure formée d'éléments 2:1, allongée suivant l'axe c.

Dans cette structure, les canaux peuvent être remplis par de l'eau dite zéolitique, tandis que leurs bords sont recouverts de molécules d'eau liées aux cations octaédriques (eau de coordination appelée aussi attapulgite), Les particules ont la forme d'aiguilles rigides.

La palygorskite est riche en Mg et Al; sa formule idéale se présente comme $\text{Si}_8\text{O}_{20}\text{A}_{12}\text{Mg}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4$. (Figure I-9) [11]

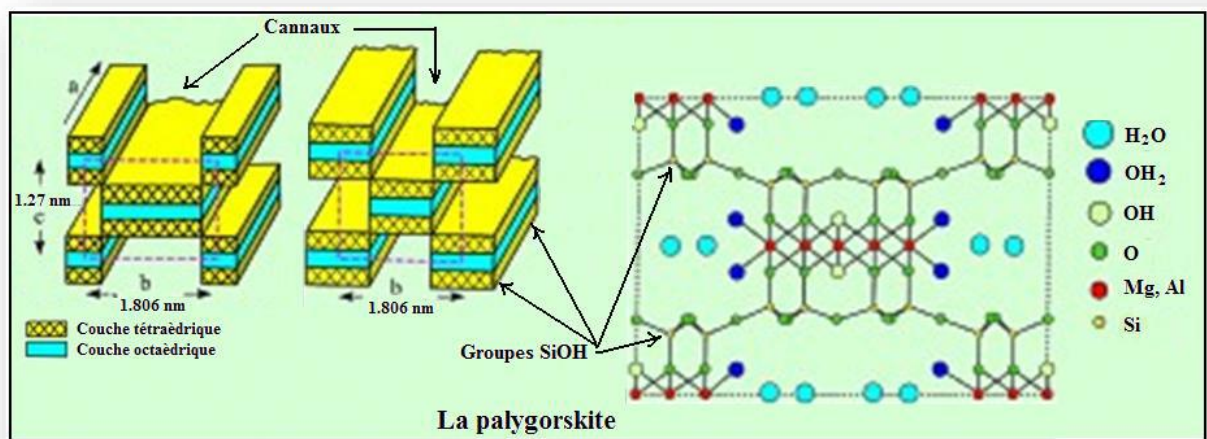


Figure I-9 : Schéma de la structure des minéraux argileux fibreux (palygorskite)

I-3-4-Sépiolite :

La sépiolite est une argile naturelle qui se présente sous forme de fibres. La sépiolite est un phyllosilicate de magnésium hydraté naturel, composé d'éléments de feuillets 2 :1, (Figure I-10) de type talc en composition avec une structure en chaîne et dont la formule structurale idéale serait $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8 (\text{OH})_4\text{O}_{30} (\text{H}_2\text{O})_4, 8\text{H}_2\text{O}$.

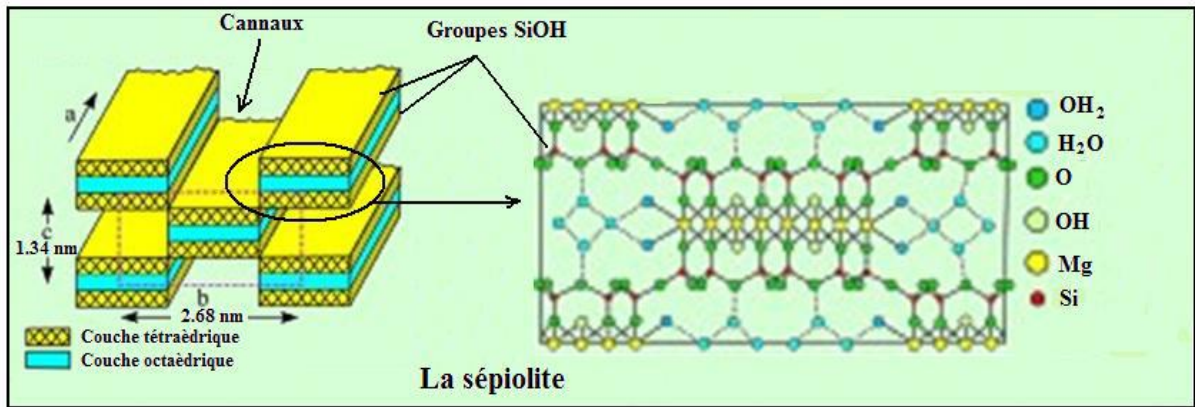


Figure I-10-: Schéma structural de la sépiolite

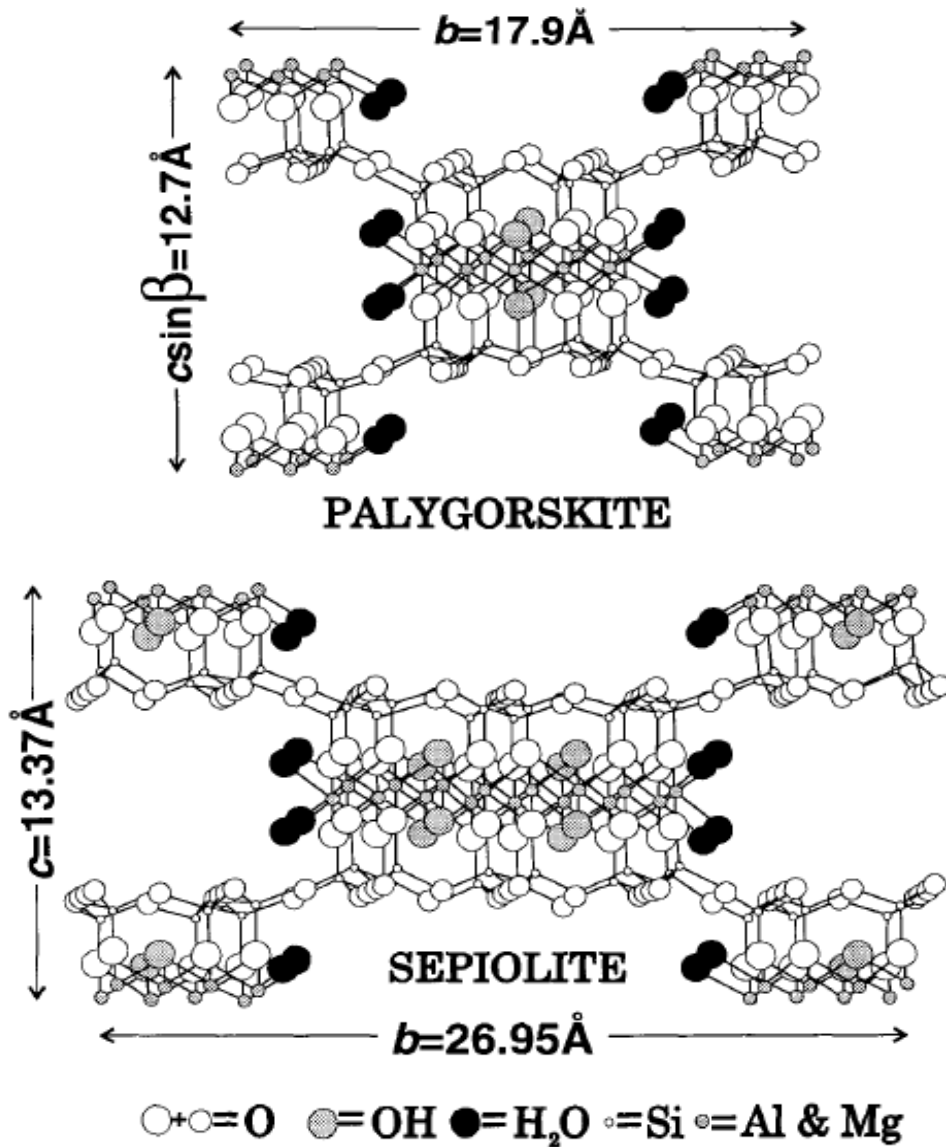


Figure I-11 : schéma structural de l'Argiles fibreuses

I-3-3- Domaines d'applications des argiles fibreux:

Ces argiles ont été utilisées pour des buts absorbants depuis les années 1930; cependant, l'utilisation ne s'est pas étendue significativement jusqu'à la Deuxième Guerre mondiale, quand ils ont été utilisés pour absorber la graisse, huile (pétrole), l'eau, des produits chimiques et d'autres substances indésirables

Renversées sur le plancher d'usines, des stations, des hangars à avions, etc. Les granules devraient posséder la force mécanique adéquate (la dureté, l'abrasion et la force compressive) et être stables ou chimiquement inactifs, incombustibles et ininflammables et exposer un haut liquide absorbant la capacité. Ces minéraux conservent physiquement des particules colorées pendant la filtration ou la percolation et adsorbent des composés colorés et les convertissent catalytiquement dans des substances incolores. Dans le processus, l'argile agit comme un absorbant, un adsorbant et un chemisorbent. Ces argiles sont particulièrement efficaces avec des huiles minérales parce que des composés colorés sont des molécules plus simples (généralement naphthenic des dérivées) que ceux dans des huiles végétales (la chlorophylle, des carotènes et xanthophyll) et peuvent aisément pénétrer dans les chaînes et les pores de ces minéraux (des Chambres) et pour le déplacement de couleur et turbidimetry dans des jus de sucre (Demirci et d'autres). Le pouvoir de decolouring est amélioré par le traitement acide, qui augmente la surface spécifique, le numéro de sites actifs et la porosité.

Autre application qui peut utiliser cette argile :

➤ **Applications catalytiques :**

Les granules de palygorskite et des argiles sepiolite sont utilisés de plus en plus comme des transporteurs de catalyseur on leur haute superficie, la force mécanique et la stabilité thermique. Le catalyseur peut être imprégné sur la surface par le traitement avec un sel d'un autre métal et peut aussi substituer à un certain Mg structurel cations. Aussi, le Mg²⁺ des ions peut être échangé pour l'espèce catalytiquement significative comme Ni²⁺ Zn²⁺, Co²⁺ et Cu²⁺.

L'activité catalytique d'argiles est principalement une fonction de leur activité superficielle (principalement de présent de groupes silanol sur la surface, qui est légèrement acide et peut agir comme des catalyseurs aux sites de réaction). Le

traitement acide de ces argiles aboutit au déplacement de cations adsorbé et des impuretés, la superficie croissante et le changement.

➤ **Dérivées Organon-minérales**

Les groupes de palygorskite et sépiolite peut réagir directement avec des réactifs biologiques pour former des composés avec de vraies liaisons covalentes entre le substrat minéral et le réactif biologique.

La greffe de réactions a été réalisée par Si-O-Si liens en réagissant le minéral avec organo-chlorosilanes, par liens Si-O-C par complément d'alkyl ou phenylisocyanates, par réaction avec époxydes et par réaction avec diazomethane.

➤ **applications Rhéologique**

Les principales applications de catégories colloïdales palygorskite-sepiolite impliquent généralement l'épaississement, gélifiant, la stabilisation ou d'autre modification de leurs propriétés rhéologique. Ces minéraux sont utilisés dans des peintures (particulièrement où haut thixotropie est avantageux), des adhésifs, des mastics, des suspensions d'engrais et la cosmétique (par exemple milks, des masques), en plus des transporteurs liquides pour des graines pré germées.

Ils sont aussi utilisés dans le forage de boues. Un avantage sur d'autres argiles comme bentonite consiste en ce que palygorskite et des boues sepiolite basées sont moins sensibles au sel (c'est-à-dire les propriétés rhéologiques désirées restent relativement constantes même aux hautes concentrations d'électrolyte sur une large gamme pH au-dessous du pH 8).

➤ **Applications de remplisseuse**

Après que la modification superficielle avec un composé biologique, sepiolite peut être utilisée comme une remplisseuse de renforcement dans des caoutchouc et des plastiques, comme le caoutchouc naturel et PVC. a comparé le comportement de caoutchouc sepiolite-remplis différents avec celui de kaolin et a trouvé les propriétés mécaniques et les caractéristiques vieillissantes des caoutchouc sepiolite pour être semblable ou mieux que ceux des produits remplis de kaolin. Depuis ces études, sepiolite a été largement étudié comme une remplisseuse polymérique. Palygorskite et sepiolite peut aussi être utilisé dans des produits pharmaceutiques (par exemple

comme des excipients dans des comprimés ou des suspensions) à cause de leur haute surface active.

➤ **Applications environnementales**

Les propriétés décrites font ces argiles fortement appropriées pour des applications environnementales. En plus de leur utilisation pour adsorber des composés gazeux polaires dangereux dans des filtres de cigarette, absorbant l'odeur, des excréments et l'urine dans la litière pour chats et comme les constituants d'absorbants de plancher et des produits de nettoyage, ces argiles peuvent être utilisées pour adsorber presque n'importe quel odorant désagréable dans notre environnement comme l'ammoniac, l'acide le dioxyde d'azote, l'ozone, pyridine, triméthylamine et methanethio, ils contrôlent la concentration d'ammoniac dans des environnements agricoles et enlèvent des polluants (principalement organiques ou des produits chimiques agricoles dans des sols et des métaux) d'eaux usée

➤ **D'autres utilisations**

Sepiolite a été examiné pour des applications de nutrition animales fluide, anti-agglomération et des propriétés non-toxiques, en plus de son inertie chimique. Les utilisations principales dans ce domaine semblent être dans des formulations pour la promotion de croissance, le transport de supplément, l'attache d'alimentation et la stimulation de production. De plus, sepiolite des concentrations dans l'animal alimente de 0.5 à 3 % dans le bétail et des aliments pour volailles le résultat des prises de poids accrues d'environ 7 % pour des porcs et 10 % pour des poulets et des lapins. L'efficacité d'alimentation améliorée pourrait être un résultat de digestibilité de protéine accrue par un flux plus lent de matière nutritif le long de l'intestin en raison de la formation d'un gel sepiolite.

II-1 LA CERAMIQUE :

II-1-1 Définition:

La céramique est l'art de fabriquer des poteries, fondé sur les propriétés des argiles pour donner avec l'eau une pâte plastique facile à façonner, devenant dure, solide et inaltérable après cuisson.

La *céramique* (du grec *keramikos*, « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières. C'est l'art dont les procédés ont le moins changé : on façonne une pâte que l'on cuit dans un four pour effectuer la transmutation de matière qui aboutira à un objet de céramique. Les céramiques doivent leurs qualités distinctives tant à la composition de la pâte qu'aux modalités de cuisson. Les premières céramiques employées étaient les *silicates*. Elles étaient utilisées pour les poteries émaillées. Elles ont connu ensuite une utilisation plus étendue allant de la porcelaine aux appareils sanitaires. Les oxydes purs, les carbures, les borures, les nitrures, les siliciures, les sulfures ont été successivement inclus dans la catégorie des céramiques. [11]

Il faut, tout de même, distinguer deux types de céramiques :

- **Les céramiques traditionnelles** (aluminosilicates, les réfractaires) qui sont issues de matières premières naturelles (argile, feldspath, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine), exemples : la faïence, terres cuites (briques de construction), porcelaines (vaisselle, objets décoratifs), etc.
- **Les céramiques techniques**, dont les principales applications sont rappelées dans la figure I-1, sont des associations métal-métalloïde. Elles sont obtenues le plus souvent par **frittage** (traitement thermomécanique dans des fours spéciaux, qui provoque la cohésion de granulés de poudre avec un « aggloméré » préparé par compression à froid) ou par électro fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

Les céramiques techniques [12] sont apparues car les céramistes ont été sollicités pour développer de nouveaux matériaux fiables, très performants et utilisables dans les nouvelles technologies. Elles mettent à profit leurs propriétés électriques, isolantes, magnétiques, optiques, supraconductrices, thermiques, thermomécaniques, etc.

Ces matériaux céramiques associent des liaisons covalentes et ioniques. Ce sont des solides iono-covalents mais qui peuvent avoir parfois un caractère métallique. Du point de vue de leur composition chimique, les composés céramiques sont des associations *métal-métalloïde*. Il convient de faire la différence entre un métal et un composé métallique qui peut être une céramique.



Figure II-1- céramique techniques

II-1-2 Propriétés des céramiques

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

efficacité économique et technique, toutes les propriétés des matériaux de construction, d'après, l'ensemble de leurs indices, sont divisées en propriétés physiques, chimiques et mécaniques. [13]

➤ **Propriétés physiques**

Le poids, la densité, perméabilité aux liquides, aux gaz à la chaleur et à l'émanation radioactive, ainsi que la résistance à l'action agressive de l'ambiance [13].

➤ **Les propriétés chimiques**

Sont évaluées d'après le pouvoir d'un matériau de résister aux acides, aux bases et aux solutions des sels, qui provoquent des réactions d'échanges et entraînent la destruction de la matière.

➤ **Les propriétés mécaniques**

Le pouvoir des matériaux de résister à la compression, à la traction, aux chocs, à l'enfoncement des corps étrangers, ainsi qu'à tout résultant de l'application d'une force. Elles présentent un module d'élasticité très élevé et des déformations élastiques extrêmement restreintes. On peut supposer, avec une très bonne approximation, que leur comportement est élastique jusqu'à la rupture. [14]

Comme les masses volumiques céramiques sont faibles, leurs modules spécifiques E (raideurs spécifiques) très élevés les rendent très attractives.

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

De plus les liaisons ioniques et les liaisons covalentes sont très cohésives :

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

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

La figure II-2 représente les courbes rationnelles typiques de différents matériaux.

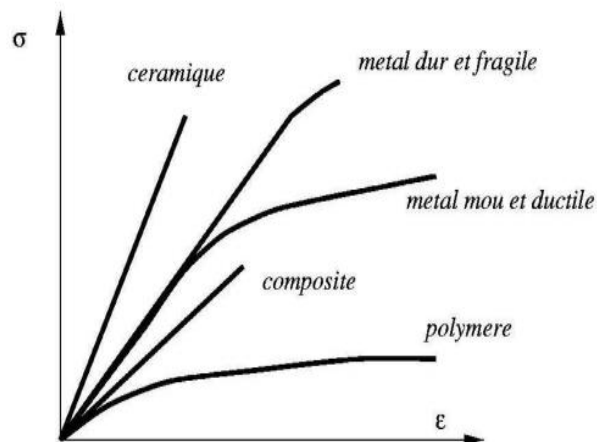


Figure II-2 courbes rationnelles typiques de différents matériaux

➤ Propriétés thermiques

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

La cuisson des produits céramiques dans un four industriel est longue et nécessite plusieurs étapes. Cependant, depuis les années 70, il est question de réduction du temps de cuisson, non seulement pour des raisons de rentabilité (diminution du stockage, économie de personnel...), mais aussi pour diminuer la quantité d'énergie utilisée. Pour cela il est important de connaître les transformations structurales et microstructurales des matières premières lors d'un traitement thermique, car elles induisent une évolution de leurs propriétés thermo physiques. Or, la capacité calorifique détermine le besoin énergétique d'un procédé de cuisson.

En outre, la distribution de température dans une pièce en régime permanent est contrôlée par la conductivité thermique et, en régime transitoire, par la diffusivité thermique. [15]

II-2 Techniques de synthèse et de caractérisation :

La fabrication de la céramique fait intervenir de nombreuses étapes qui peuvent être regroupé en quatre parties :

- Préparation ou synthèse des poudres,
- Calcination ou chamottage : un traitement thermique,
- Mise en forme,
- Frittage

L'élaboration de la poudre et le procédé de frittage sont des étapes cruciales dans le procédé de fabrication de la céramique.

En effet, les caractérisations de la céramique dépendront d'une part de la pureté, de l'homogénéité et de la distribution granulométrique de la poudre et d'autre part de la température et du temps de frittage.

II-2 METHODES D'ELABORATION DES CERAMIQUES

II-2-1 LES DIFFERENTES TECHNIQUES DE SYNTHESE DES POUDRES

Les différentes techniques d'élaboration des poudres peuvent être classées en deux catégories:

- La synthèse par la méthode solide,
- La synthèse par la méthode liquide ou chimique.

II-2-1-1 Synthèse par la voie solide « Mélangeage-broyage »

L'opération de mélange permet l'homogénéisation de la préparation. Elle combine une désagglomération puis un mélange intime des constituants. Le broyage permet d'affiner la gaussienne de répartition de la taille des grains et de la déplacer vers une taille moyenne plus petite de l'ordre du micron. Une taille réduite de grains et une surface spécifique élevée sont recommandées si l'on veut avoir une grande réactivité et une densification élevée du produit.

En effet, lorsque l'action mécanique divise une particule en deux par exemple, il y a création de nouvelles surfaces, ce qui augmente la surface de contact et donc de réaction au cours du frittage. [16]

En revanche, si le matériau final doit être poreux, il est souhaitable d'avoir une taille de grain élevée et une surface spécifique faible.

Comme dans la plupart des broyages effectués aux laboratoires, l'attrition est la technique la plus utilisée. L'appareil utilisé est un attritor (**Fig. II-3**). Il se compose d'un moteur électrique entraînant la rotation d'une tige verticale comportant plusieurs axes perpendiculaires.

Cette tige, recouverte de téflon pour éviter toute pollution métallique, tourne à l'intérieur d'un récipient en téflon également.

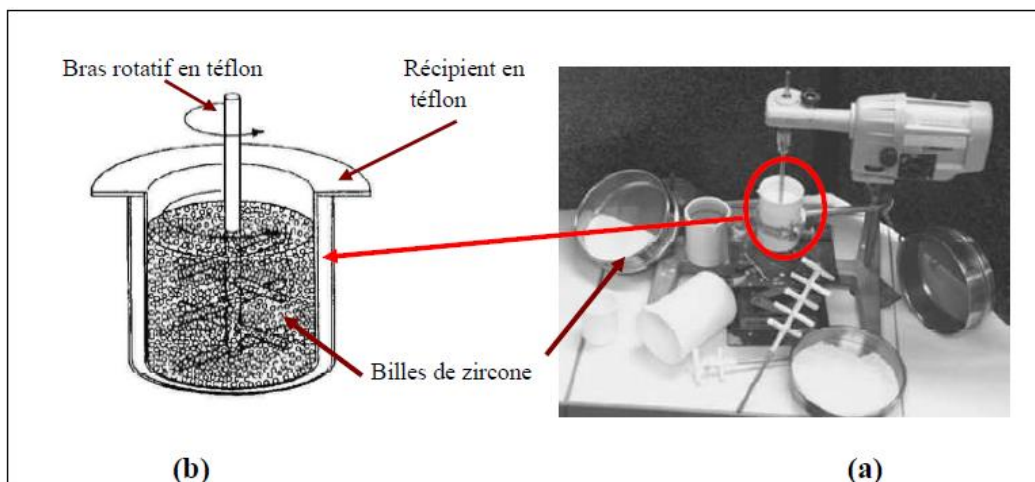


Figure II-3 (a) photographie de l'attritor (b) schéma de bol d'attritor

De toutes les méthodes présentées, la synthèse par la voie solide sera utilisée pour préparer toutes les compositions de CaTiO_3 pure et substituées. Pour cette raison, une partie de ce chapitre sera dédiée à ce procédé. [17]

II-2-1-2 Synthèse par voie liquide ou chimique :

La synthèse par voie liquide ou chimique est très développée ces dernières années. Son intérêt est d'obtenir des produits très homogènes. Les techniques diffèrent principalement par la façon de réaliser :

- Le mélange de précurseur à décomposer
- l'élimination du solvant avant ou pendant la calcination

Parmi les procédés les plus courants citons la synthèse par la coprécipitation, la synthèse hydrothermale et la synthèse sol-gel.

➤ *Co précipitation d'oxalates et d'hydroxydes*

Cette technique est la plus ancienne utilisée pour la préparation d'oxydes mixtes.

Cette méthode consiste à préparer une solution liquide homogène des différentes espèces et à provoquer leur insolubilisations par effet d'ions communs. Le précipité est séparé de la phase aqueuse par filtration, séché puis décomposé thermiquement en oxyde mixte. La poudre de précurseurs peut être constituée d'hydroxydes, d'oxalates et/ ou de dioxydes.

Ce procédé de synthèse a été développé par L. Eyraud & al.

Son principe repose sur la coprécipitation en milieu basique d'espèces solubles dans l'eau.

➤ *Synthèse par voie hydrothermale*

La synthèse hydrothermale est caractérisée par un traitement thermique sous pression dans un autoclave contenant une solution aqueuse en présence d'oxydes ou d'hydroxyde. Typiquement la réaction se produit vers 350°C et la pression à l'intérieur de l'autoclave peut atteindre 15MPa. La synthèse hydrothermale de poudres céramiques possède deux avantages principaux : l'élimination ou la minimisation de toute étape à haute température et l'utilisation de matières premières relativement peu coûteuses. Ce procédé est très utilisé pour la synthèse des poudres de PZT.

➤ *Procédé sol gel*

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par le chimiste français Jacques-Joseph Ebelmen, qui décrit dès 1845, Cependant, le commencement de la polymérisation sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation pour la première fois, par la firme allemande Schott, d'un procédé sol-gel pour fabriquer des récipients en verre.

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation «*solution-gélification*». Brièvement, un «*sol* » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres

seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce «*sol*», par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé «*gel*».

Le principe de base du procédé sol-gel consiste à créer un réseau d'oxydes par polymérisation des précurseurs moléculaires en solution, par transformation de ces dernières en phase liquide en une phase solide par un ensemble de réactions chimiques (d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie «*douce*».

Un traitement thermique est ensuite nécessaire à la densification et à l'obtention du matériau inorganique selon l'application envisagée.

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique (les couches optiques et protectrices ou électro-optiques, les guides d'onde optiques, l'électronique, les biomatériaux, les membranes, les matériaux ferroélectriques, supraconducteurs, les capteurs et les supports de séparation (chromatographie). [9]

Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

II-2-2 CALCINATION OU CHAMOTTAGE

Cette opération a pour but de transformer le mélange de poudre en un matériau dont on veut maîtriser la nature chimique, la nature cristalline et la réactivité.

En effet ce matériau doit correspondre à l'élément constitutif principal de la céramique finale. La calcination consiste à faire subir aux matériaux pulvérulents un cycle thermique au cours duquel ils vont, par des phénomènes de diffusion en phase solide, réagir et former la phase cristalline recherchée ou tout du moins former un mélange de phases différent du mélange initial.

Le chamottage joue un double rôle très important. Il sert tout d'abord à décomposer les précurseurs de départ (les alcools, acétates, les hydroxydes...). Sans cette étape préalable les gaz de décomposition seraient libérés pendant le frittage, remettant ainsi en cause la cohésion du produit fritté.

Il sert également à démarrer la réaction entre les différents constituants. En effet cette réaction se produit partiellement ou totalement pendant la calcination ; des agrégats de petites cristallites sont alors formés, ce qui est très favorable pour la seconde étape de la synthèse. De plus, on ne peut souvent maîtriser l'introduction d'ajout que si ceux-ci sont mélangés avec le matériau déjà formé.

Les caractéristiques de la poudre obtenue dans cette étape sont décisives du point de vue de l'évolution microstructurale des céramiques frittées. Elle ne sera maîtrisée que si la physicochimie du chamottage est bien établie

II-2-3 MISE EN FORME :

liantage *et compactage* des échantillons

La mise en forme des poudres obtenues pour la réalisation des céramiques est effectuée par pressage isostatique à froid.

Les échantillons ont été préparés en versant une quantité donnée de poudre dans un moule en latex sans ajout organique.

Le moule, fermé puis scellé sous vide dans un sachet en plastique, est placé dans une enceinte remplie d'huile et mis sous pression pendant 05 minutes.

Une fois retiré du moule, les compacts sont rectifiés en surface pour éliminer toute contamination possible par le latex (Figure II-4).

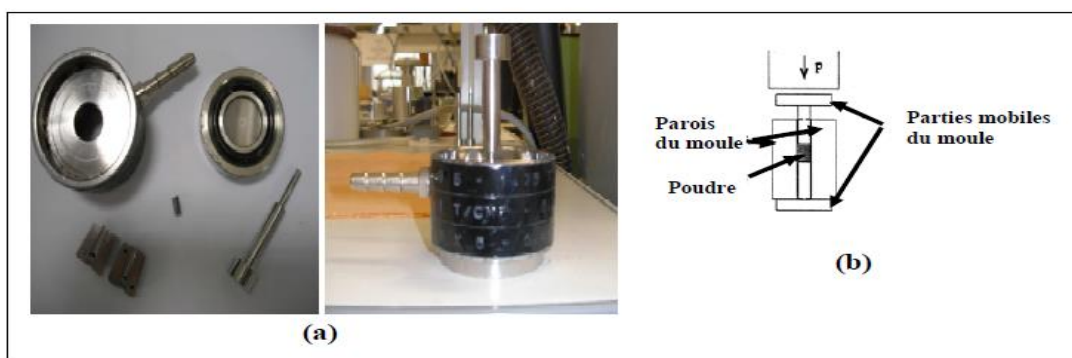


Figure II-3 : (a)- Moules de pressage. (b) Schéma du moule de pressage

Figure II-4 (a) moule de pressage (b) schéma du moule de pressage

II-2-4 FRITTAGE

II-2-4-1 Définition :

Le frittage, terme générique englobant tous les processus physiques permettant le passage d'un matériau pulvérulent à un matériau ayant une certaine tenue mécanique, peut dans certains cas, s'établir naturellement, sans l'action d'une contrainte extérieure, simplement par augmentation de la température. Le cycle d'élaboration d'une céramique est représenté schématiquement dans la figure II-5.

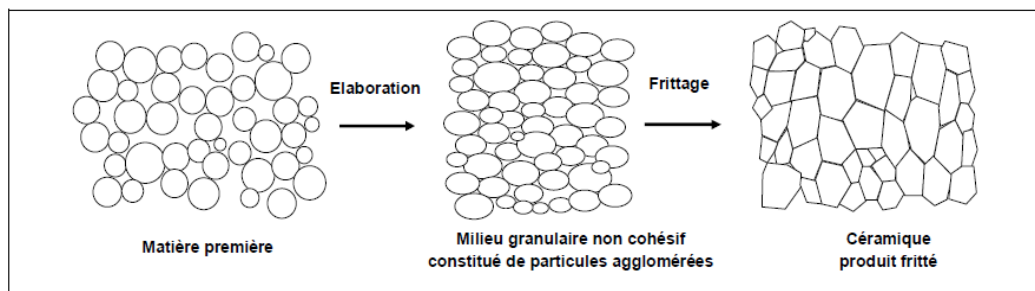


Figure II-5 représentation schématique du processus de fabrication de la céramique

Le frittage peut être décrit comme étant la consolidation par action de chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou plusieurs constituants. La microstructure des poudres compactées varie pendant cette opération. Une densification est caractérisée par une diminution de la porosité qui se traduit par un retrait volumique et une croissance de la taille des grains (Figure II-6). Au cours du traitement, si l'agitation thermique est suffisante pour permettre la diffusion de la matière, deux phénomènes coexistent simultanément : le soudage des grains et le grossissement, responsable de la réduction de surface.

Les deux types de frittage les plus utilisés sont:

- Frittage en phase solide (conventionnel) : lorsqu'il n'y a pas fusion, ce sont alors uniquement les défauts ponctuels qui interviennent
- Frittage en phase liquide : lorsqu'une partie de la matière atteint la fusion, on a alors des phénomènes de viscosité et de mouillabilité qui entrent en jeu.

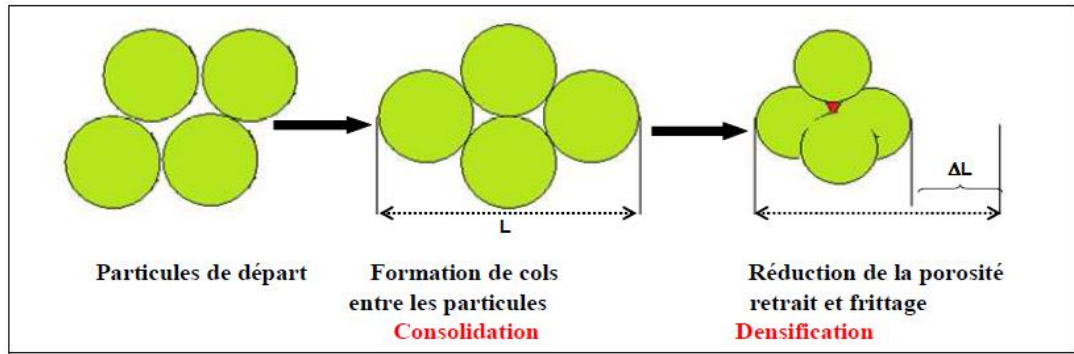


Figure II-6 réaction physico-chimique au sein du matériau

II-2-4-2 Les différents stades du frittage

Les différentes techniques de mise en forme des poudres de céramique, permettent d'obtenir un échantillon compact possédant une densité relative allant de 40 à 60 % de la densité théorique.

Le frittage a alors pour but de faire croître les liaisons entre les grains, consolidant ainsi le matériau. Trois étapes, dont chacune recouvre partiellement la suivante, peuvent être distinguées afin de décrire l'évolution du matériau (**Figure II-7**) :

- **Stade initial** : pour une densité relative inférieure à 65% ($Dr < 65\%$) de la densité théorique, des liaisons (joints de grains) se forment, créant une certaine tenue mécanique. Les grains ne sont plus séparés, édifiant un squelette traversé de pores ouverts sur l'extérieur (porosité ouverte),
- **Stade intermédiaire** : pour $65\% < Dr < 92\%$, les pores ouverts diminuent de volume, jusqu'à se scinder en de nombreux pores fermés (porosité fermée),
- **Stade final** : pour $92\% < Dr < 100\%$, les pores étant isolés dans la matrice, cette dernière étape consiste à éliminer la porosité fermée. [18]

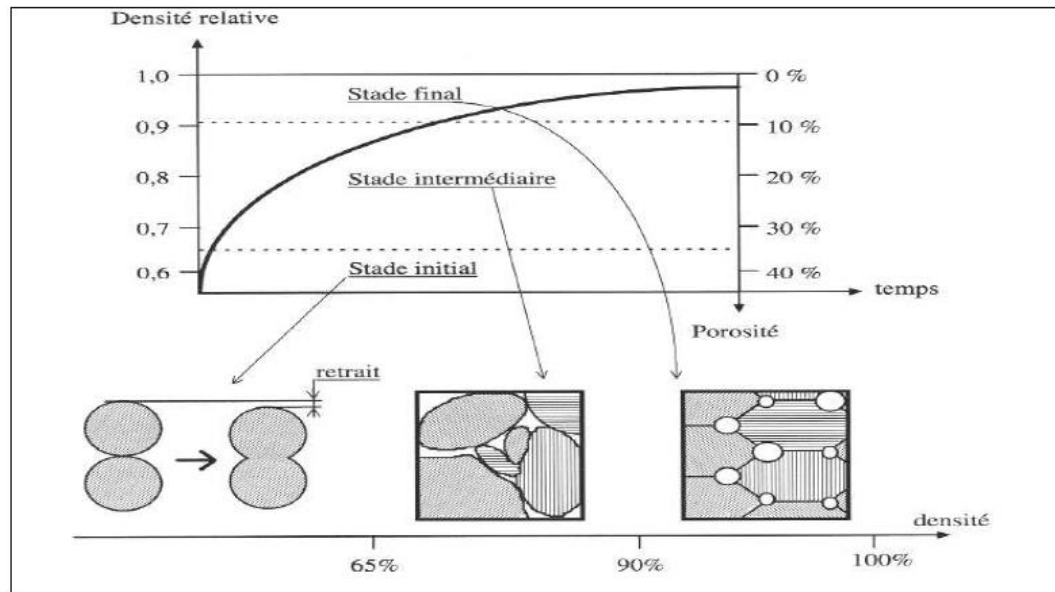


Figure II-7 les différents stades du frittage

I-3 TECHNIQUE DE CARACTERISATION

I-3-1- Introduction

Les matériaux argileux sont caractérisés par la présence d'une proportion importante de particule fine dont la taille supérieure est généralement fixée à 2 μ m. Cette fraction est constituée par les minéraux argileux, mais on y trouve aussi des espèces dont les plus fréquentes sont la silice, des silicates non phylliteux, des oxydes, des hydroxydes cristallisés ou amorphes et des carbonates.

L'analyse des aluminosilicates dont les argiles nécessite l'association de plusieurs techniques. Les rapports centésimaux des constituants majeurs (concentration supérieure à 0,1 %) tels que SiO₂ ; Al₂O₃ ; TiO₂ ; Fe₂O₃ ; K₂O ; Na₂O peuvent varier dans des proportions considérables; aussi toute méthode générale d'analyse est difficilement applicable à la grande diversité de produits alumino-silicatés issus du sol.

I-3-2-L'analyse minéralogique par diffraction aux Rayons X

La DRX constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux. Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX ; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg (**Figure II-8**)

➤ La loi de Bragg :

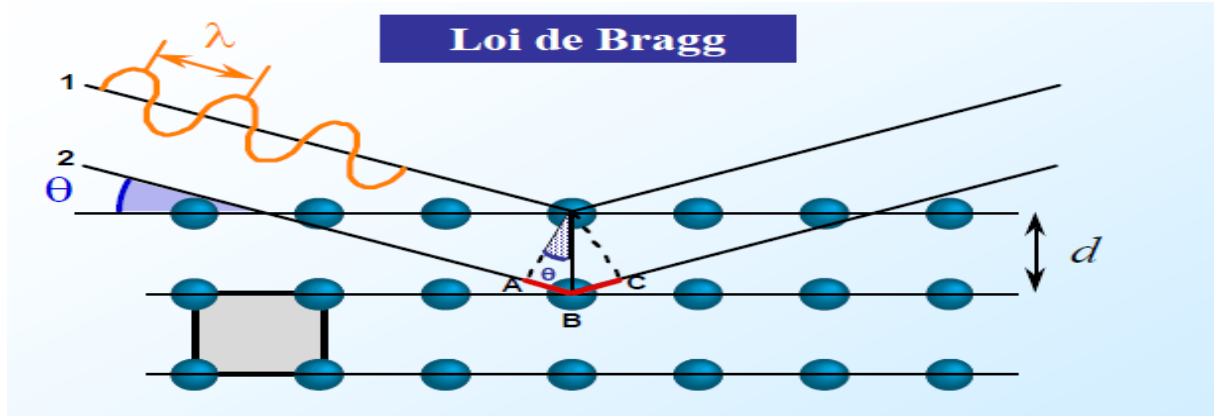


Figure II-8 schéma de démonstration de la loi de Bragg

Démontrer la Loi de Bragg qui donne la relation entre θ et d au niveau d'un pic de diffraction

Rappel $\delta = n\lambda$

Différence de chemin parcouru entre les ondes 1 et 2:

$$\delta = AB + BC = 2 AB \text{ or } AB = d \sin\theta \text{ donc } \delta = 2 d \sin\theta$$

Interférences constructives si différence de chemin parcouru = $n\lambda$

Donc

$$n\lambda = 2d \sin\theta \text{ (Loi de BRAGG)}$$

I-3-3. Analyse thermique différentielle (ATD) et analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) repose sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques qu'elle subit. On enregistre, au cours d'un cycle thermique à vitesse contrôlée, la différence de température entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température balayé. Tout changement de phases, cristallisation ou réaction chimique qui consomme ou libère de la chaleur au sein de l'échantillon fait apparaître une différence entre la température de celui-ci et celle de la référence. Cette différence atteint son maximum lorsque la vitesse de consommation ou de libération de la chaleur par l'échantillon

cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre cet échantillon et son environnement. La différence diminue ensuite plus ou moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint. L'ATD est donc une technique adaptée pour la caractérisation des phénomènes endothermiques ou exothermiques, à cinétique rapide, propres aux minéraux et autres constituants des matériaux argileux ; sachant que seuls sont caractérisables les phénomènes brutaux (non diffusifs). Les résultats des analyses ATD ne dépendent que de la seule nature minéralogique des constituants. Ils sont aussi influencés par l'atmosphère de chauffage, la conductivité thermique de l'échantillon et celle de la référence, la nature du thermocouple, la vitesse de chauffe, la taille des particules et bien d'autres facteurs.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) quant à elle consiste à enregistrer les variations de masse au cours d'un cycle thermique, liées à des réactions chimiques ou à des départs de constituants volatils adsorbés ou combinés dans un matériau. Les températures où interviennent ces pertes de masses constituent des informations complémentaires à celles obtenues par ATD pour l'identification des phénomènes physico-chimiques impliqués, les deux caractérisations sont souvent effectuées simultanément dans le même appareil (Figure I-10).



Figure I-10- représentation de l'appareille STA 409 PC

I-3-4- Analyse dilatométrique :

Tous les solides subissent une expansion ou contraction lors d'une augmentation de température. La température augmente l'amplitude vibration des atomes autour de leur position moyenne ce qui s'accompagne d'une expansion macroscopique du volume du matériau. Ce changement de volume est réversible (élastique), il est important dans les

métaux et les céramiques ioniques, alors que dans les céramiques avec liaisons covalentes l'amplitude de vibrations est absorbée par l'espace libre dans l'édifice et par conséquent l'expansion est moins importante. Les principales applications peuvent être :

- ❖ *Détermination du coefficient de dilatation des matériaux*
- ❖ *Frittage de poudres*
- ❖ *Détermination de la température de transition vitreuse*
- ❖ *Etude des transformations dimensionnelles des argiles*

Si (L_0) est la distance initiale entre les entailles et (L_t) la distance à la température T, pour toute température lue on calcule la dilatation avec la relation suivant :

$$\frac{L_t - L_0}{L_0} * 100$$



Figure II-11- : représentation de Dilatomètre 402 de NETZSCH

I-3-5-Spectrométrie de fluorescence des rayons X (F R X)

L'analyse par fluorescence X est une méthode analytique assez répandue aujourd'hui lorsqu'on s'intéresse à la constitution d'un matériau plutôt qu'à sa structure. Elle permet de doser les différents éléments constitutifs de l'échantillon à analyser. Son principe est le suivant:

L'absorption d'un photon X par la matière provoque l'excitation des atomes qui en retour émettent un rayonnement secondaire dit de «fluorescence».

Les raies caractéristiques de ce rayonnement ont la particularité d'avoir des longueurs d'ondes plus grandes que celles du rayonnement incident et de rendre compte des atomes qui composent l'échantillon. Ceci est utilisé pour l'identification de ces atomes de deux manières qui sont habituellement désignées comme "analyse par fluorescence X par dispersion de longueur d'onde" et "analyse par fluorescence X par dispersion d'énergie". Dans le premier type, le faisceau primaire de rayons X est dirigé sur l'échantillon qui occupe une position fixe. Le rayonnement de fluorescences analysé par un cristal connu, convenablement choisi; ce cristal agit comme un réseau de diffraction, en réfléchissant les radiations composantes sous l'angle de Bragg. Les différentes longueurs d'onde représentant les constituants de base de l'échantillon, sont détectées par un compteur scintillation ou à gaz qui convertit les photons caractéristiques émis en tensions électriques. Ces tensions une fois intégrées et affichées représentent les raies d'émission caractéristiques des éléments de l'échantillon. La détermination des concentrations est faite par comparaison avec des étalons de composition bien établie.

Le second type a, quant à lui, la particularité suivante: le détecteur joue ici le rôle d'élément dispersif en ce sens que lorsqu'un photon pénètre le détecteur il s'y produit un phénomène d'ionisation par création de paires électrons-trous. Ainsi, l'énergie du photon incident est proportionnelle à un Nombre de paires électrons-trous créés, c'est-à-dire à la charge électrique engendrée. Un dispositif électronique adéquat produit par la suite une tension électrique proportionnelle à l'énergie du photon incident. C'est cette deuxième méthode d'analyse qui a été utilisée dans le présent travail. La précision de cette méthode peut être au mieux de l'ordre de la ppm.

III-1- INTRODUCTION

Les céramiques fonctionnelles ont développées depuis une vingtaine d'années de nouvelles applications dans les domaines de pointe. Il est largement dominé par le japon avec notamment des firmes comme kyocera, murata ,NGK .

III-2- APPLICATION DES CERAMIQUE FONCTIONNELS

III-2-1- Les céramiques pour isolation électrique

Les matériaux diélectriques sont classiquement assimilés aux matériaux isolants. Les isolants sont des matériaux dont la résistivité est extrêmement élevée. Ils sont caractérisés par une largeur importante de la bande interdite (4 eV) ; l'énergie cinétique due à l'agitation thermique est par conséquent insuffisante. Les isolants sont essentiellement des matériaux à liaisons ioniques ou covalentes, dans lesquelles les électrons de liaison sont fortement localisés [20]

A la différence d'un métal ou d'un milieu conducteur contenant des charges libres, les isolants et les semi conducteurs ont des charges liées qui ne sont susceptibles d'effectuer que de faible déplacement par rapport à leur position d'équilibre. Dans un isolant, le champ électrique pénètre au cœur du matériau et agit sur les porteurs de charges en déplaçant le centre de gravité des charges positives par rapport aux charges négatives. Macroscopiquement, cela se traduit par l'apparition dans le volume initialement neutre, d'un moment dipolaire électrique ; c'est le phénomène de polarisation.

La **polarisation diélectrique** est, par définition, le moment dipolaire électrique par unité de volume. Tout matériau diélectrique, possède une telle polarisation lorsqu'il est placé dans un champ électrique extérieur. Ce phénomène permet d'augmenter le nombre de charges que l'on peut accumuler sur les armatures d'un condensateur.

III-2- 2- Les différents types de diélectriques

Sous l'action d'un champ électrique les charges positives, de certains matériaux diélectriques, se déplacent selon la direction du champ et les charges négatives selon la direction opposée, créant des dipôles électriques +/- orientés parallèlement au champ. Une fois le champ électrique annulé, les charges reprennent leur position d'équilibre et la polarisation disparaît. Ce sont des matériaux para électriques. [22]

D'autres propriétés peuvent être observées pour des matériaux polarisables ayant une symétrie particulière. En effet, l'agencement des charges, qui est régie par la symétrie du matériau, influe sur les possibilités de mouvement de ces charges. Ainsi les caractères piézoélectrique, pyroélectrique et ferroélectrique ne sont observés que pour certaines symétries de cristaux [23].

Les matériaux diélectriques sont donc classés en différentes catégories selon qu'ils sont uniquement polarisables par un champ ou par d'autres contraintes (figure III-1).

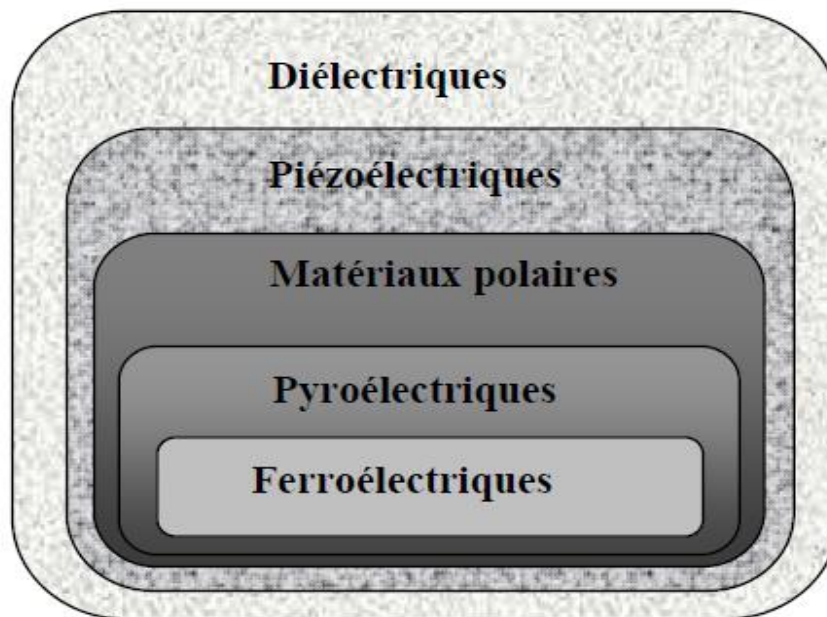


Figure III-1 les différents types de diélectriques

➤ **Les piézoélectriques**

Sont des matériaux polarisables également par contrainte mécanique, le plus célèbre d'entre eux est le PZT ($\text{Pb} [\text{Zr Ti}] \text{O}_3$) [24]. Environ 50% de ces piézoélectriques sont caractérisés par une polarisation permanente spontanée (matériaux polaires).

➤ **Les pyroélectriques**

Sont capables sous l'effet de la chaleur d'émettre un courant. Les matériaux pyroélectriques les plus couramment utilisés sont : BaTiO_3 et LiTaO_3 . La polarisation des céramiques pyroélectriques est une fonction monotone de la température.

Enfin, les ferroélectriques sont des matériaux pour lesquels l'intensité et la direction de la polarisation peuvent être changés de façon réversible par application d'un champ électrique. BaTiO₃ est le matériau ferroélectrique le plus utilisé.

III-3- Les caractéristiques d'un isolant électrique

Les isolants électriques appartiennent aux grandes familles des matériaux diélectriques linéaires le déplacement électrique (D) est directement proportionnel au champ électrique appliqué (E) selon la relation : [25]

$$\mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}$$

ε : représente la constante diélectrique du matériau

La caractérisation d'un bon matériau diélectrique répond au critère suivant :

- i- constante diélectrique $\varepsilon < 30$
- ii- résistivité $\rho > 10^{12}$
- iii- rigidité diélectrique $R > 5 \text{ v.}\mu. \text{cm}^{-1}$
- iv- perte diélectrique $\text{tg } \delta < 3\%$

III-3-1 Constante diélectrique :

Le constant diélectrique (ε) d'un matériau traduit la capacité de stockage des charges électriques à l'intérieur de ce matériau.

La capacité d'un condensateur plan vide est donnée par la relation :

$$c_0 = \varepsilon_0 \frac{S}{e}$$

ε_0 : constante diélectrique du vide ($8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m)

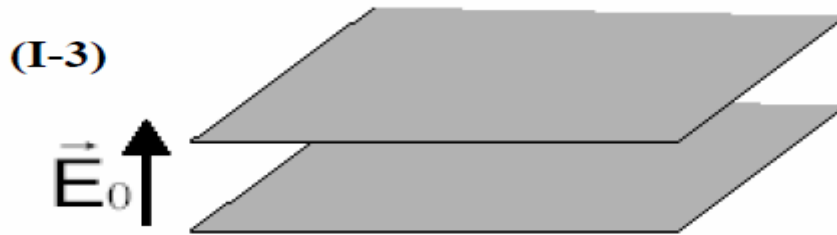


Figure III-2 condensateur sans diélectrique

Si le même condensateur est rempli par un isolant sa capacité devient

$$c = \varepsilon \frac{S}{e}$$

ε : constante diélectrique du matériau

La permittivité relative est définie par le rapport :

$$\varepsilon_r = \frac{c}{c_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

La permittivité absolue est :

Pour l'air, les gaz et le vide $\varepsilon_r = 1$ donc $\varepsilon = \varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m

Pour les autres isolants $\varepsilon_r > 1$

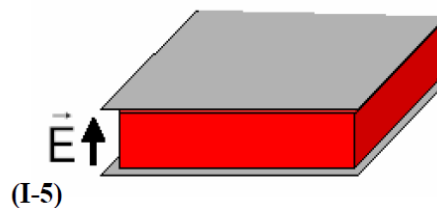


Figure III-3 condensateur avec diélectrique

III-3-2 La rigidité diélectrique [v/m]

Si on augmente la tension à laquelle est soumis un isolant au de là d'une certaine valeur appelée tension de claquage, il apparaît un arc électrique lui-même dans ce cas isolant est percé : il y a rupture diélectrique ou claquage ; destruction de isolant. Des imperfections comme la porosité, le manque de densification, la durée de l'application de la tension, la fréquence, et la température influe négativement sur la rigidité diélectrique [26]

III-3-3 Susceptibilité diélectrique

La susceptibilité diélectrique χ d'un matériau traduit la facilité avec laquelle on peut polariser ce matériau. Elle relie le champ électrique macroscopique à l'intérieur d'un matériau à la polarisation par la relation:

$$\vec{p} = \epsilon_0 \chi \vec{E}$$

ϵ : permittivité diélectrique du vide

χ : susceptibilité diélectrique.

III-3-4 Perte diélectrique:

Dans un diélectrique parfait, le courant est en quadrature avance par rapport à la tension, alors que dans un diélectrique réel le courant est en avance d'un angle $\varphi < \frac{\pi}{2}$ par rapport à la tension. La tangente de l'angle de perte diélectrique

$\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi$ est définie comme étant le rapport entre la composante résistive et la composante capacitive du courant (Fig.III.4). [27]

$$\text{tg}(\delta) = \frac{I_r}{I_c}$$

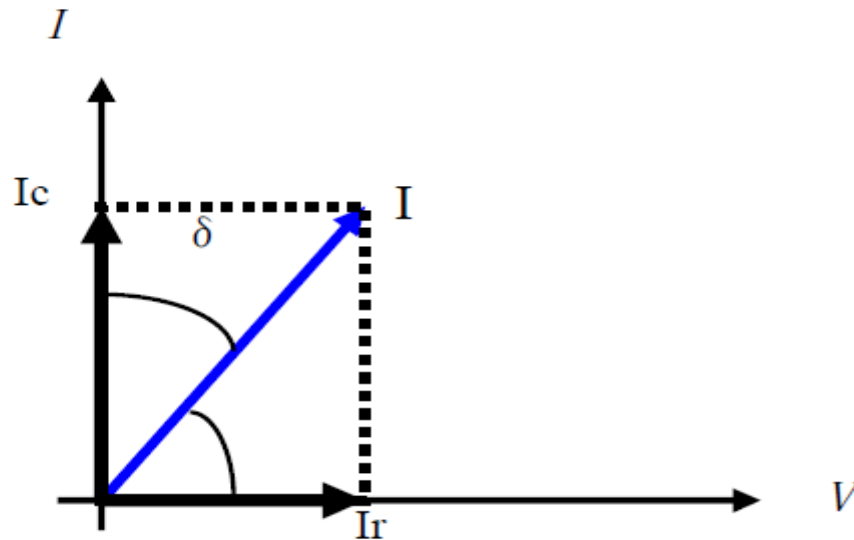


Figure III-4 diagramme de fresnel

III-3-5- La résistivité électrique

La résistivité électrique ρ est déduite directement de la valeur de la résistance d'isolement R par la relation

$$R = \rho \frac{e}{S}$$

L'ordre de grandeur des résistivités des céramiques isolantes doivent avoir une valeur supérieur a $10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$. les matériaux considéré comme très performant ont des valeurs de résistivité d'isolement de l'ordre de $10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$ a $10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$

III-4 LES APPLICATIONS DES CERAMIQUES FONCTIONNELLES

III-4-1- Les céramique pour isolation :

Les céramiques sont principalement des porcelaines techniques alumineuses ou magnésiennes

- La porcelaine technique a base d'alumines : selon la teneur en alumine et la température de cuisson on distingue :
 - La porcelaine alumineuse avec un taux d'alumines qui atteint 50%

- La porcelaine extra alumineuse ou l'alumine atteint 95% de la masse de la céramique

➤ La porcelaine magnésienne

A base de la giobertite ($MgCO_3$), de dolomie ($MgCO_3-CaCO_3$) et de stéatite ($nSiO_2, mMgO, H_2O$), et de talc ($4SiO_2, 3MgO, H_2O$). Les produits sont cuits à une température de 1250 à 1400 °C et peuvent être des manchons, des bagues, des douilles pour transformateur, des isolateurs pour haute fréquence et des condensateurs. Ils doivent être soudés à des circuits électriques par des jonctions céramiques métal (argent, platine) par sérigraphie et stabilisés à basse température (700-800 °C)

- Les céramiques de cordiérite, de stéatite et forstérite à base de silicates de magnésium et de fer ces compositions sont aussi d'excellents isolants électriques.

On relève 3 classes de diélectrique selon ϵ_r

- Classe avec $\epsilon_r < 10$
- Classe avec ϵ_r de 10 à 500
- Classe avec $\epsilon_r > 500$

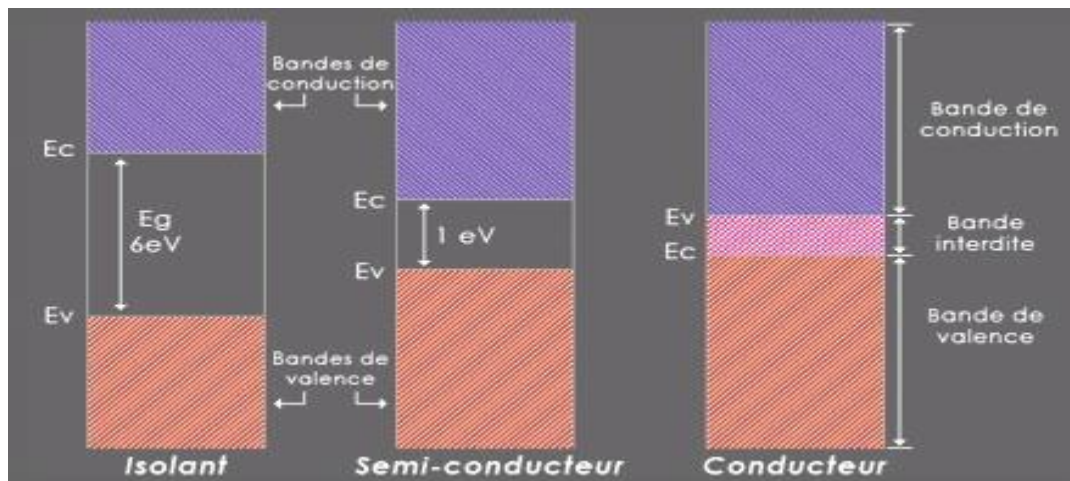


Figure III-5 Schématisation des bandes d'énergie électronique dans le cas de la conduction des métaux, des semi-conducteurs et des isolants

a) Diélectrique $\epsilon_r < 10$

Ce sont des céramiques isolantes linéaire les céramiques les plus utiliser sont

- La stéatite ; élaboré a partir du talc, kaolin, et oxyde alcalino-terreux, après le frittage on obtient un verre riche en oxydes alcalino-terreux renferment des cristaux de méta silicates de $MgO.SiO_2$

Son élaboration est aisée et leur cout de fabrication et faible sa résistance mécanique et élevé. Elle possède de faibles pertes diélectriques. La stéatite est le diélectrique le plus utilisé en électronique

- La forstérites (Mg_2, SiO_4 ou $SiO_2, 2MgO$) même méthode élaboration que la stéatite, sa température de fusion est élevée son coefficient de dilatation est élevé $110 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ C^{-1}$ entre 25 et 1000 $^\circ C$ ce qui la rend sensible aux chocs thermiques. Les pertes diélectriques sont faibles

b) Diélectrique de ϵ_r moyenne 10-500

Ce sont des céramiques a base de TiO_2 , titane de manganèse $MnTiO_3$, titane de calcium $CaTiO_3$, et le titane de strontium $SrTiO_3$.

Ces matériaux possèdes la structures des pérovskites et appartient a la famille des ferroélectrique [28]

III-4-2-Les substrats de céramiques

Le support sur lequel est fixé un ensemble de circuit électronique pouvant assurer plusieurs fonction ; conducteur, résistant, diélectrique,..... Est une céramique isolante. Cette céramique doit avoir

- Une bonne tenue mécanique pour permettre le dépôt des circuits par sérigraphie ; son épaisseur est $< 0,63\text{mm}$
- Faible dilation thermique, pour éviter au maximum le choc thermique pouvant détruire le circuit électronique,
- Une forte conductivité thermique pour évacuer facilement de la chaleur accumulée par le circuit en fonctionnement

Les céramique pour électronique sont utiliser ont :

- Circuit imprimés
- Circuit intégrés

- Circuit hybrides

Les céramiques les plus utilisées sont : Les stéatites ($MgO.SiO_2$), les porcelaines BeO pour les circuits de puissance et Al_2O_3 pour les applications courantes.

Tableau III-1 les substrats de céramique et leur exigences

Fonctions	Caractéristiques
Support et protection des circuits	Bonne compacité Bonne résistance mécanique Bon état de surface Stabilité dimensionnelle
Isolateur électrique et tenue en fréquence	Haute résistivité $> 10^3 \Omega.cm$ Bonne rigidité électrique $> 4 KV/mm$ Basse $\epsilon_r \sim 2$ pour éviter les capacités parasites Faible pertes $tg < 10^{-4}$
Dissipateur thermique pour circuit de puissance	Conductivité thermique élevée

III-5- LE CONDENSATEUR DE CERAMIQUE

III-5-1-Généralité :

Un condensateur est un composant électronique constitué de deux armatures conductrices séparées par une céramique diélectrique (Figure III-6). Sa propriété principale est de pouvoir stocker des charges électriques opposées sur des armatures. Cette propriété est directement proportionnelle à la permittivité diélectrique relative du diélectrique utilisé, il est constitué de deux armatures conductrices séparées par une céramique diélectrique. D'autres fonctions sont assurées par le condensateur qui sont exprimées dans le tableau III-5-2.

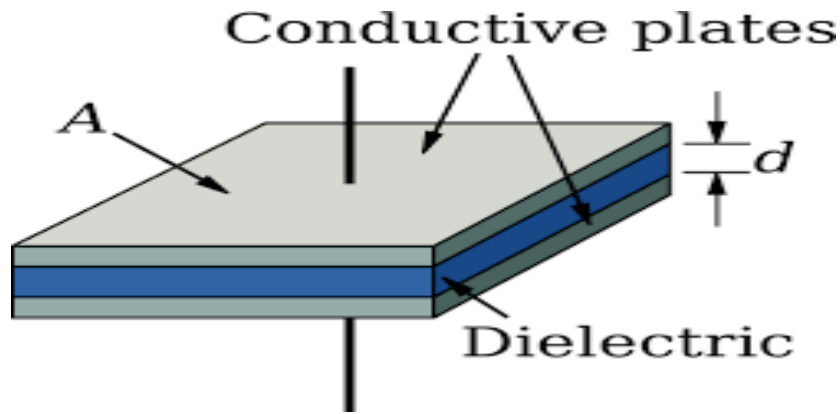


Figure III-6 schéma représentatif d'un condensateur

Tableau III-5-2- Fonction assurée par le condensateur

Fonction assurée	Exigences
Accord	Stabilité et faible perte diélectrique
Liaison	Impédance électrique Z faible et faible perte diélectrique
Découplage	Impédance électrique Z faible et faible perte diélectrique
Filtrage	Grand capacité petit volume
Mémoire	Puissance RI grande, absorption faible
Réservoir d'énergie	Puissance RI grande, absorption faible

Les caractéristiques électriques d'un condensateur

- La capacité (C)
- Les pertes diélectriques $\text{tg } \delta$
- La résistance d'isolement Ω
- La fréquence de résonance FR Hz
- La tension nominale U volte

Le paramètre le plus important est sa capacité (exprimé en farad). Les paramètres secondaires sont sa tolérance exprimé en pourcentage de sa capacité et sa tension maximum d'utilisation (exprimé en volts).

Schéma équivalent d'un condensateur de céramique :

Le condensateur parfait n'existe pas. En pratique c'est un composant complexe, aussi bien résistif et selfique que capacitif, qui peut être représenté par le schéma ci-dessous (Figure III-7).

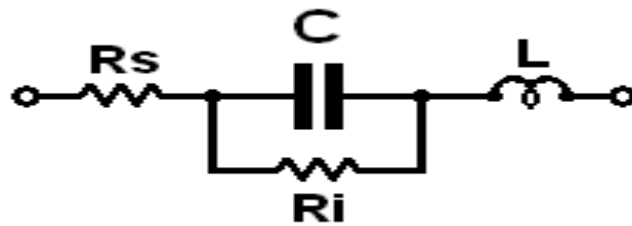


Figure III-7- schéma représentatif d'un condensateur

C ; capacité

Rs : résistance des électrodes

Ri : résistance d'isolement

L : inductance

Les termes résistifs sont à l'origine des échauffements en fonctionnement sous courant alternatifs. La résistance série équivalente ESR est la somme de tous ces termes et son expression simplifiée est

$$ESR = R_s + \frac{Tg \delta d}{C \cdot \phi} + \frac{1}{R_i C^2 \phi^2} \quad \text{avec } Tg \delta d = R_d \cdot C \cdot \phi$$

Selon la gamme de fréquence, la part de cette diverse contribution est plus ou moins prépondérante. En particulier, le terme $\frac{1}{R_i C^2 \phi^2}$ devient rapidement négligeable lorsque la fréquence augmente le terme Rs dépend de la géométrie du condensateur mais, par le choix de matériaux appropriés, reste toujours négligeable. La résistance équivalente à la perte du diélectrique est fonction de la céramique. très faible pour les céramique de class1 elle ne doit pas être négligée dans le cas des céramique de class 2. l'inductance série Ls est liée aux courants qui circulent dans l'électrode et pourra être quelque peu modulé par leur géométrie.

Elle peut toutefois perturber le fonctionnement du condensateur à fréquence élevée. L'impédance complexe Z s'écrit [29]

$$Z = R_s^2 + (L_s \cdot \phi \cdot \frac{1}{C} \cdot \phi)^2$$

Lorsque la fréquence augmente la composante capacitive du condensateur sera progressivement annulée jusqu'à la fréquence de résonance FR à laquelle :

$$Z = R_s \text{ et } LC\phi^2 = 1$$

On définit la capacité par la relation

$$Q = C \times U$$

Ou :

Q ; est la charge stockée sa borne positive et s'exprime en coulomb.

U ; est la tension aux borne du composant

C ; est la capacité électrique du condensateur

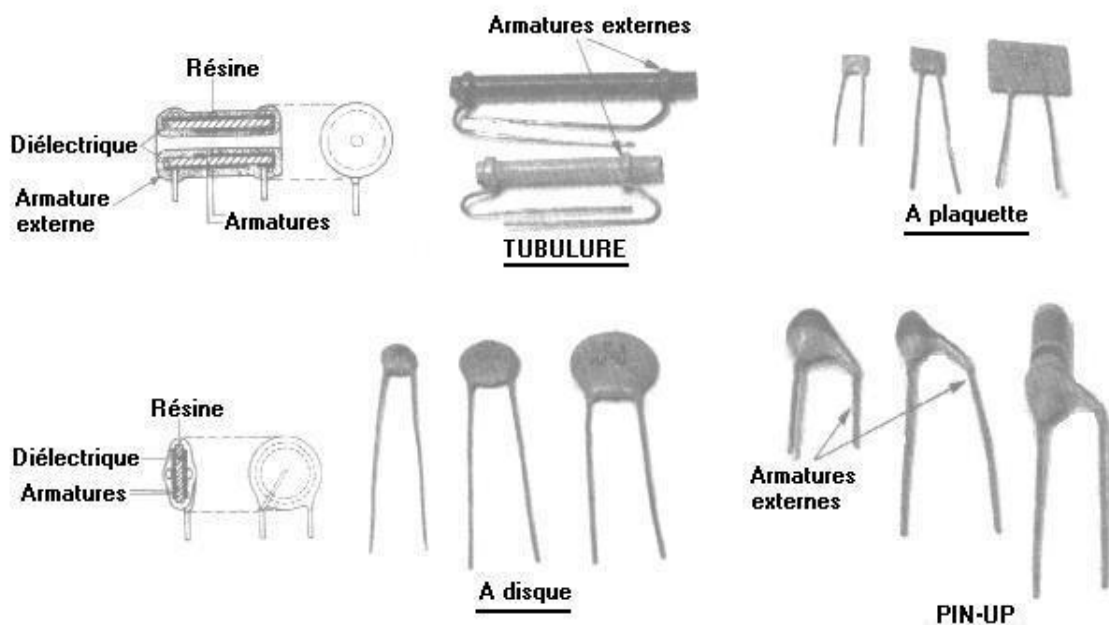


Figure III-8 Quelques types des condensateurs de céramiques courants

IV- 1- INTRODUCTION :

Ce chapitre comporte trois parties :

- La 1^{ère} étape consiste à préparer trois mélanges de la composition chimique de la stéatite et d'hydroxyde de magnésium et de palygorskite traitée par HCl avec des pourcentages différents (ST₀, ST₁, ST₂).

Tableau IV-1 les compositions des mélanges

	ST ₀	ST ₁	ST ₂
Pal(H)	22,4	17,7	15
Mg(OH) ₂	/	8	8,08
Masse finale (g)	22,4	25,7	23,08

- La 2^{ème} étape consiste à élaborer des pastilles de céramique massives à partir des mélanges préparés. La préparation des mélanges est effectués à partir de kaolin de Guelma, hydroxyde de manganèse précipité, et pour réussir la synthèse de ces mélanges tous ces composants sont activés et traités.
- La 3^{ème} étape consiste à réaliser trois condensateurs avec les trois mélanges préparés et déterminé les caractérisations diélectriques.

IV- 2-TRAITEMENT ET ACTIVATION DE LA PALYGORSKITE :

La palygorskite est fortement délayée et triturés dans l'eau durant plusieurs jours pour séparer les particules argileuse des autres composants (sable, calcaire) en suite un tamisage sous 20 microns est effectué sous l'eau de robinet pour récupérer le passant et jeter le non passant. Le lavage est réalisé jusqu'à obtention de l'eau de calcaire. Après décantation des particules argileuse le surplus d'eau est éliminé pour ensuite procéder au séchage total à 100 °C. L'opération est poursuivie par un broyage farineux à l'aide d'un mortier.

La Figure IV-1 présente les étapes de préparation des poudres.

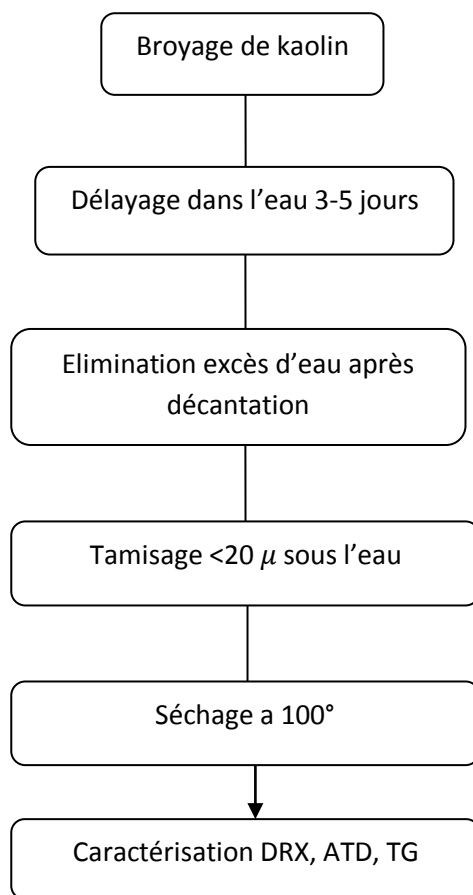


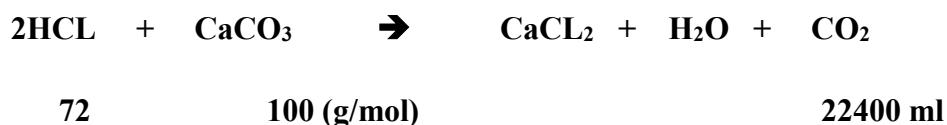
Figure IV-1 les étapes de préparation de poudre

IV- 3- Caractérisation de la matière première:

IV- 3-1- Essai de calcimétrie sur échantillon brut :

Un calcimètre permet de mesurer le volume de CO_2 dégagé par action de l'acide chlorhydrique (HCl) sur le carbonate de calcium (CaCO_3) d'un échantillon de sol ou de roche.

Le dosage du carbonate de calcium est basé sur l'attaque par l'acide chlorhydrique (HCl) dilué d'un échantillon d'une masse donnée à pression et température standard. On mesure le volume de CO_2 dans un tube manométrique après attaque de l'échantillon à l'acide chlorhydrique (HCl) suivant la réaction suivante :



Pour 1 gr de palygorskite, Volume $\text{CO}_2 = 90 \text{ ml}$

$$gCaCO_3 = 90 \times 100 / 22400 = 0.402 \text{ g}$$

$$\% CaCO_3 \text{ dans l'argile} : 0.402 \times 100 / 1 = 40.20\%$$

IV) 3-2 Analyse minéralogique :

L'identification minéralogique de la poudre a été réalisée par diffraction des rayons X, au Centre d'Etude et de Service Technologique des Matériaux de constructions (C.E.T.I.M) de Boumerdes.

La poudre connue par sa coloration jaune assez dure. Le spectre DRX (Figure IV-2) montre clairement que cette matière est constituée de palygorskite, Et de dolomite et Les autres minéraux sont représentés par, la calcite et un peut de quartz.

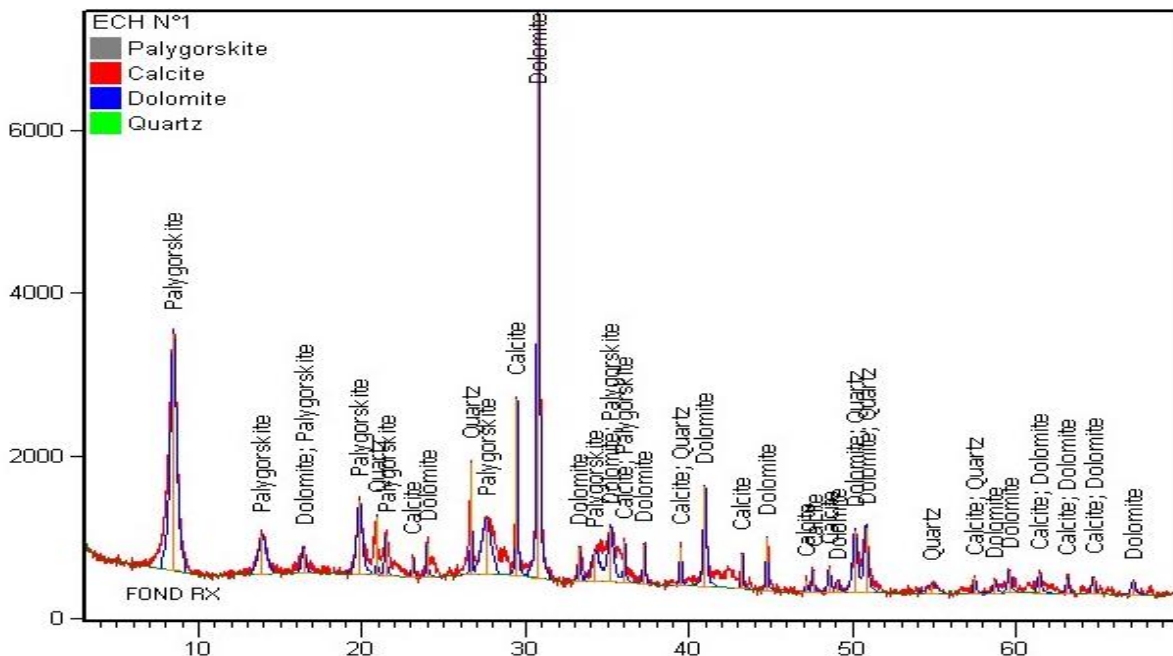


Figure IV-2 spectre DRX de la poudre naturels

Les Résultats de l'analyse par diffraction des rayons X de la palygorskite sont donnés dans le tableau VI-2 :

Tableau IV-2 Résultats de l'analyse par diffraction des rayons X de la palygorskite

Pic	2 theta	d	Phase
1	8.455	10.4495	Palygorskite
2	13.8902	6.37043	Palygorskite
3	16.4146	5.39595	Palygorskite
4	19.8369	4.47208	Palygorskite
5	20.8956	4.24782	quartz
6	21.4438	4.14046	Palygorskite
7	23.0999	3.84783	Calcite
8	23.9839	3.70738	Dolomite
9	26.6695	3.33983	Quartz
10	27.5912	3.23032	Quartz
11	29.4715	3.02837	Calcite
12	30.7875	2.90185	Dolomite
13	33.2839	2.68969	Dolomite
14	34.2580	2.61540	Dolomite
15	35.1959	2.54783	Palygorskite
16	36.0581	2.48886	Calcite
17	37.2456	2.41219	Dolomite
18	39.4811	2.28060	Calcite
19	40.9644	2.20138	Dolomite
20	43.2430	2.09052	Dolomite
21	44.7567	2.02326	Dolomite
22	47.1614	1.92555	Calcite
23	47.5797	1.90960	Calcite
24	48.5747	1.87278	Calcite
25	49.0544	1.85558	Dolomite
26	50.1439	1.81779	Quartz
27	50.8171	1.79528	Dolomite

Concernant le dosage des éléments de la palygorskite a été effectué par analyse de fluorescence X au Centre d'Etude et de Service Technologique des Matériaux de Constructions (C.E.T.I.M) de Boumerdes sur un spectrophotomètre de type Philips.

La composition chimique de la palygorskite, quantifiée sous forme d'oxydes, est reportée sur le Tableau VI-3.

Tableau IV-3 : Composition chimique de la palygorskite

Composition chimique	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	PAF
palygorskite Idéale	57.63	2.19	1.27	---	24.56	---	0.46	0.02	---	0.19	15.57
palygorskite de biskra	34.41	6.82	2.70	15,07	11.25	0.27	0.65	0.21	0.13	0.36	28.12

L'analyse chimique est menée sur une poudre fine de la palygorskite par fluorescence X. Cette analyse montre Très bien que cette palygorskite est riche en alumine (6.82%), elle est plus que palygorskite idéale (2.19%). 34,41 % de silice, et 2,70% de fer, elle est plus que la palygorskite idéale, L'oxyde de magnésium sous la forme de MgO est de 11.25 %, Le rapport SiO₂/MgO égale à 3,05 est légèrement supérieur à la valeur théorique rapportée par la littérature qui est de l'ordre de 2.23. La perte au feu est très importante (28%).ainsi que le pourcentage de CaO est plus élevé.

IV)-3-3- Analyse thermique ATD-TG

L'analyse ATD-TG est effectué au niveau de notre unité de recherche UR-MPE, à l'aide d'un appareil (analyse thermique simultanée STA) de NETZSCH model 409, analyse est menée sur un échantillon de palygorskite traité par HCL et tamisé sous 20 micros. Le cycle appliqué est le suivant :

1. Vitesse de monté en température 10 °C/min
2. Température maximal jusqu'à 1400 °C
3. Refroidissement naturelle jusqu'à l'ambiante

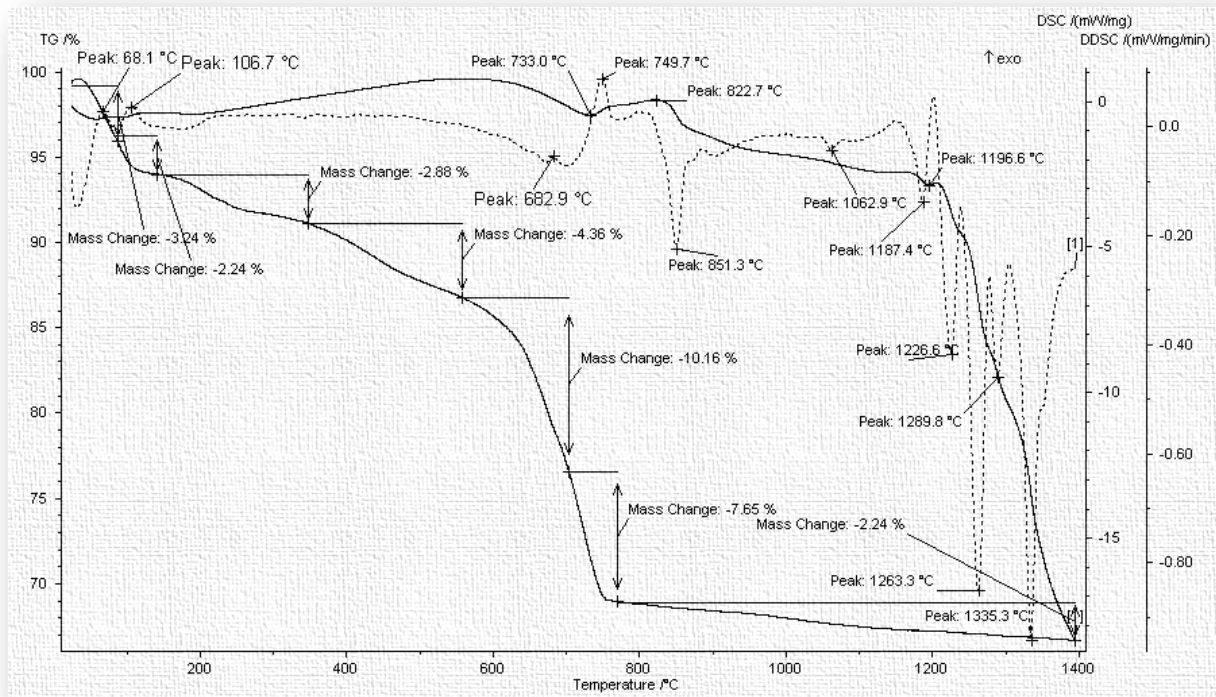


Figure IV-3 ATD –TG de la poudre

L'analyse thermique différentielle de cette palygorskite montre les phénomènes suivants :

- Un premier phénomène endothermique, situé entre (68 et 106 °C) départ à la vaporisation de l'eau libre.
- Les deux pics exothermiques dans l'intervalle de [680°-750°] montrent le début de la cristallisation d'un silicate-magnésien donnant d'autre phase comme enstatite et la forstérite.
- A partir de 800 °C jusqu'à 1000°C les pics endothermiques montrent la hydratation des silicates-magnésien et l'apparition d'autre phase : Bredigite et Periclase.
- A partir de 1000°C, on remarque l'apparition du quartz.

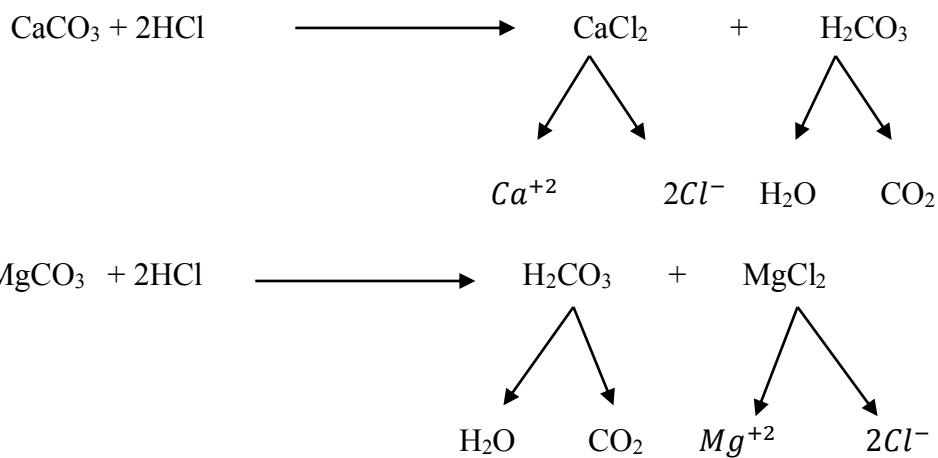
Les résultats donnés par l'ATD-TG confirment les phases présentés dans le spectre DRX de la poudre.

IV- 4- ELIMINATION DES IMPURTE DE DOLOMIE ET DE CALCITE DANS LA PALYGORSKITE

➤ Attaque par HCL :

Cette étape consiste a éliminé les impuretés de la calcite et dolomie.

On attaque l'argile (la palygorskite) par HCL dilué 0,1 N puis on évacue le CO₂ par dégazage et les cations Ca^{+2} et Mg^{+2} par lavage avec l'eau j'usqu' à PH =7, le principe est détaillé dans les réactions suivante :



Le spectre DRX (Figure IV-4) de palygorskite traité par HCL montre clairement que la dolomie a été éliminée

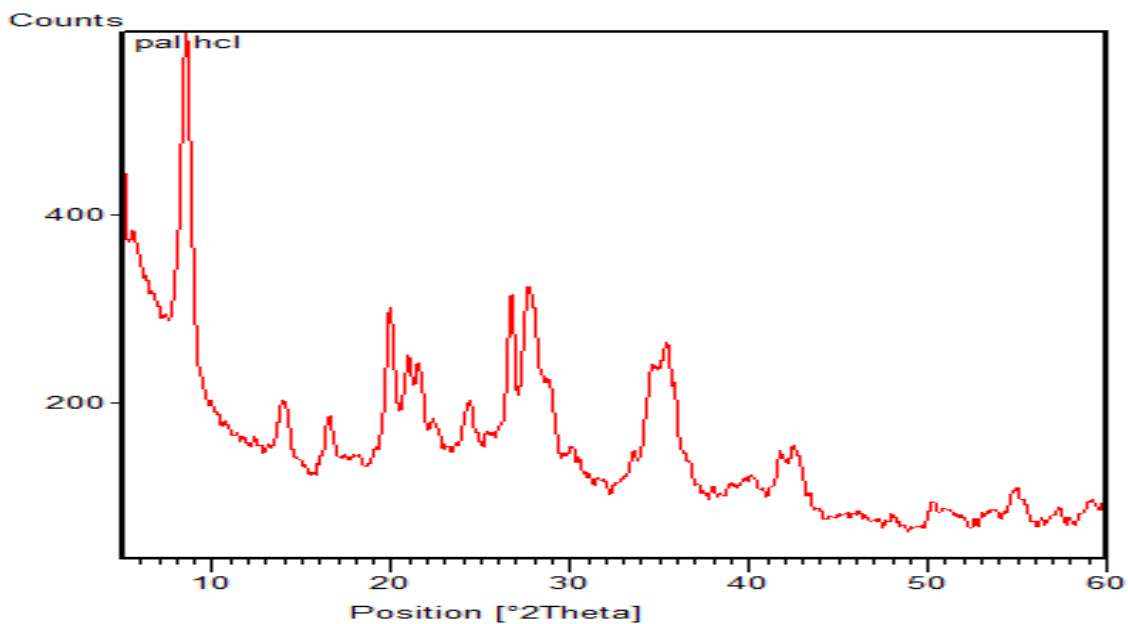


Figure IV -4 Spectre DRX de palygorskite traité par HCL

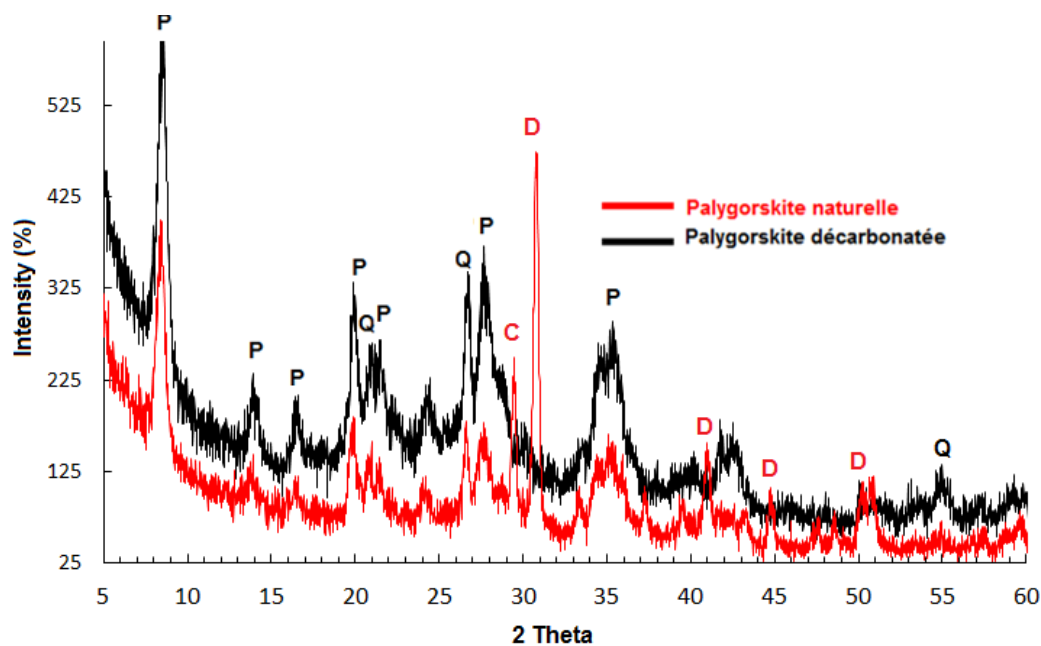


Figure IV-5 superposition des deux spectres (naturels et décarbonatée)

Tableau IV-4 Tableau comparatif de la composition de la palygorskite naturel et traité:

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	P ₂ O ₅	PAF
Pal N	34.41	6.82	15,07	2.70	11.25	0.36	0.21	0.65	0.27	0.13	28.12
Pal H	58.00	12.00	0.02	4.60	10.14	0.06	0.14	1.00	---	0.06	15.10

D'après les résultats d'analyse chimique de la palygorskite traité par (HCL) on constate que le calcaire a été totalement éliminé.

IV) 5- L'analyse dilatométrique :

L'analyse dilatométrique est effectuée à l'aide d'un dilatomètre type 409 de NETSCZH sur un barreau pressé de poudre de palygorskite, avec une vitesse de 10 °C/min jusqu'à 1050 °C.

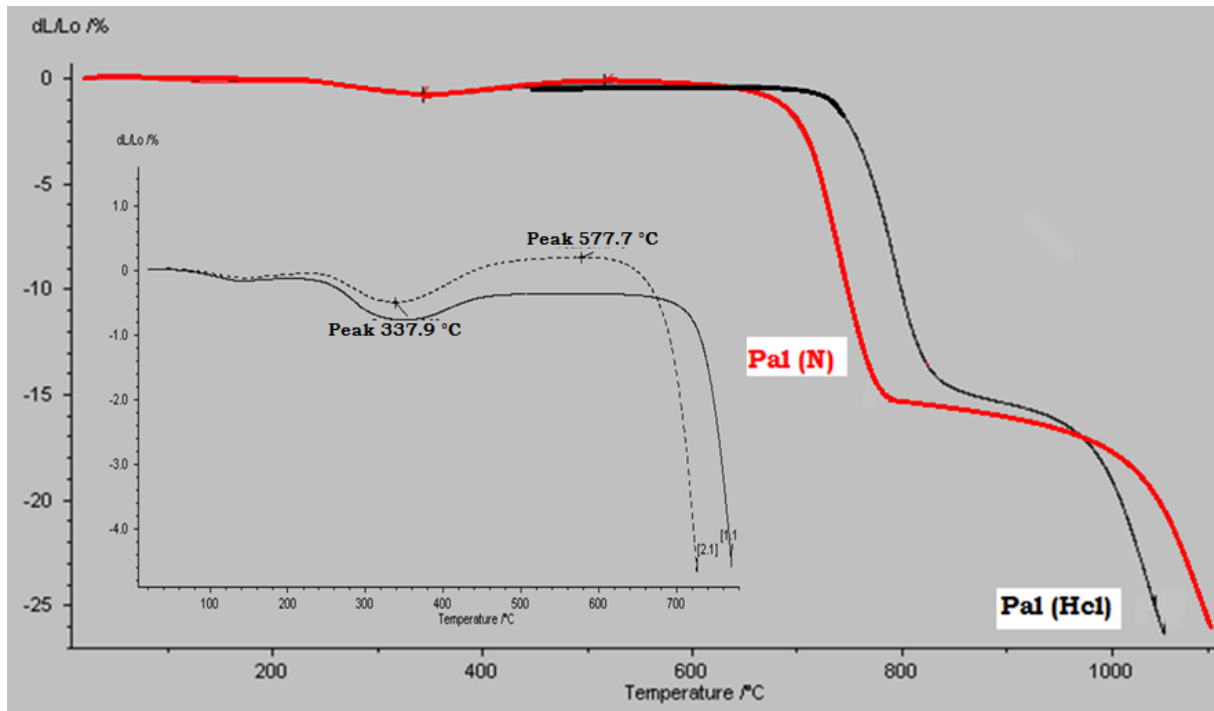


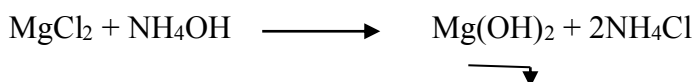
Figure IV-6 spectre analyse dilatometrie de la palygorskite traité et naturel

Le spectre de palygorskite naturel montre clairement deux phases de retraits bien distincts :

- Le premier à 337 °C montre le dégagement de l'eau.
- Le deuxième pic vers 577 °C est présent seulement sur la palygorskite naturelle et on peut l'expliquer par la présence de dolomie et la silice libre (sable) contrairement à la palygorskite traitée par (HCL) parce que on a éliminée ces deux là.

IV- 6- PREPARATION DE L'HYDROXYDE DE MAGNESIUM PRECIPITE

L'hydroxyde de magnésium est précipité en solution en faisant agir du chlorure de magnésium ($MgCl_2$) avec de l'hydroxyde d'ammonium NH_4OH que nous ajoutons avec un excès de 10% pour assurer la totalité de la réaction.



Une fois que le dépôt est formé nous procédons à une série d'ajout d'eau distillée suivi de lavage et de décantation du soluté. Cette opération est menée jusqu'au PH neutre (Figure IV-7).

L'évacuation de l'eau restante est effectuée dans une étuve par séchage totale à 100 °C.

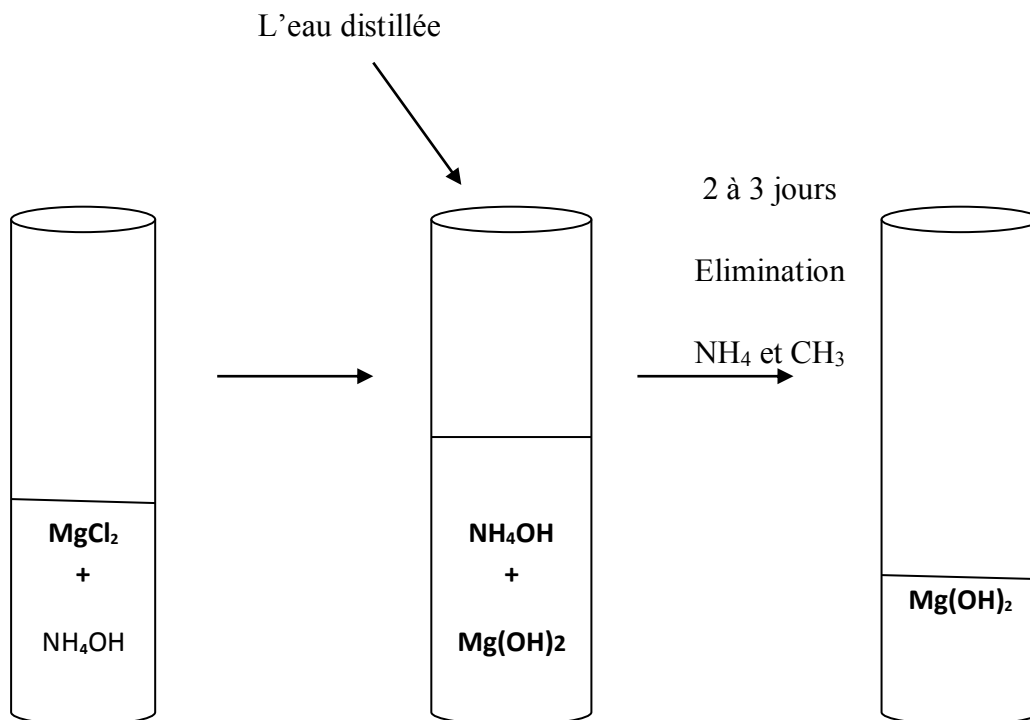


Figure IV-7 Préparation d'hydroxyde de magnésium

IV- 7- DESCRIPTION DE LA METHODE DE PREPARATION DES MELANGE DE POUDRE ST1 ET ST2

1) Synthèse de ST1 :

les produit de départ sont 17,7 g de palygorskite et 8 g de Mg(OH)_2 la préparation du mélange est détaillée dans l'organigramme ci-dessous (Figure IV-8).

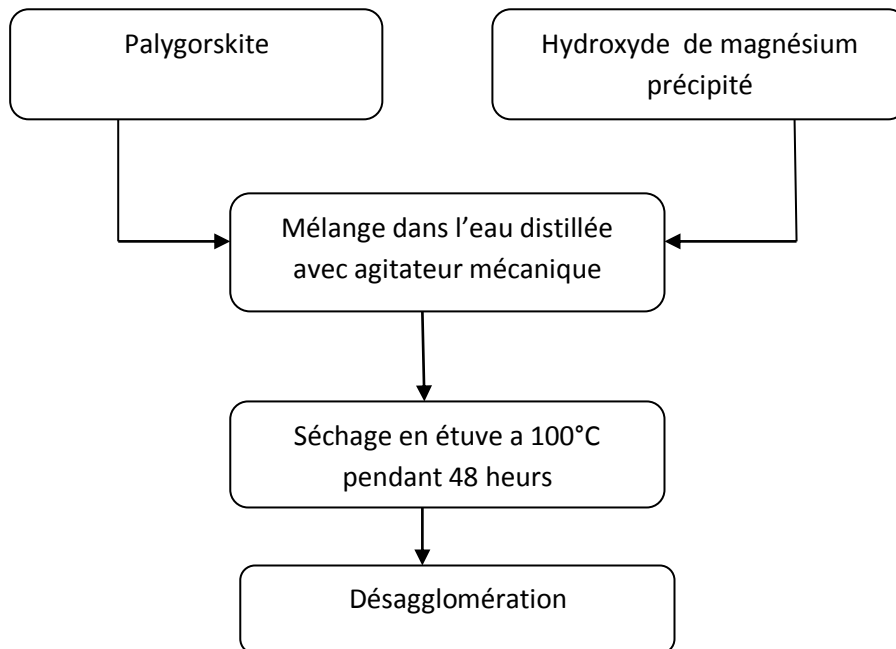


Figure IV-8 Etape de préparation de la poudre

2) Synthèse de ST₂

Produit de départ palygorskite 15 g et 8,05 g de Mg(OH)₂. Les étapes de préparation sont les mêmes que celles utilisées pour la préparation de la ST₁.

3) Synthèse ST₀

Cette phase est constituée seulement de la palygorskite (100% PAL)

IV-8- Caractérisation des mélanges préparés

IV-8-1 ST₀

➤ L'analyse thermique ATD-TG

L'analyse ATD-TG est effectuée au niveau de l'unité de recherche UR-MPE, à l'aide d'un appareil (analyse thermique simultanée STA) de NETZSCH model 409, l'analyse est menée sur un échantillon de palygorskite traité par HCl et tamisé sous 20 microns. Le cycle appliqué est le suivant :

4. Vitesse de montée en température 10 °C/min
5. Température maximal jusqu'à 1400 °C
6. Refroidissement naturelle jusqu'à l'ambiante

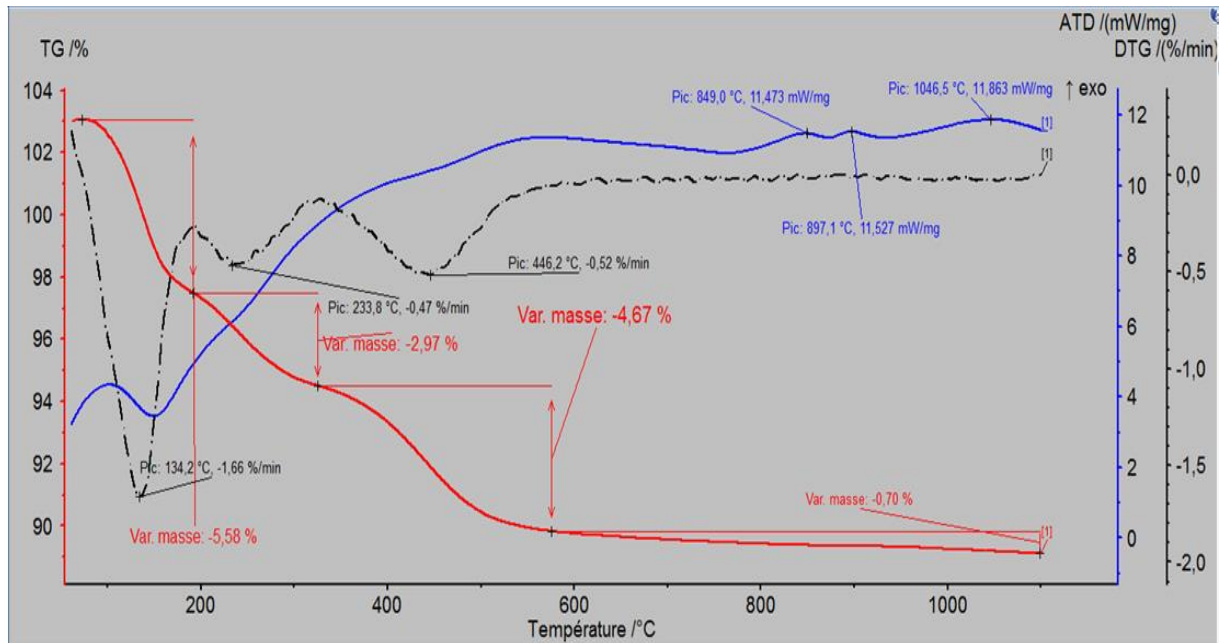


Figure IV-9 ATD –TG du palygorskite (H)

L'analyse thermique différentielle de cette palygorskite montre trois phénomènes endothermiques (absorption de la chaleur) et trois pics exothermiques.

- Le premier pic endothermique très important, vers 134 °C, s'explique par la perte de l'eau
- Le deuxième phénomène faible (pic vers 233 °C) correspond au départ de l'eau zéolitique qui est coordonnée aux cations octaédriques situés en bordure des éléments de feuillets [5].
- Le troisième effet relativement important (pic vers 446 °C) témoigne le départ des hydroxyles structuraux.
- Le premier pic exothermique situé vers 849°C on peut l'expliquer par cristallisation d'un silicate-magnésien donnant d'autre phase comme l'enstatite et la forstérite .
- Le deuxième pic vers 897°C la cristallisation d'un silicate-magnésien donnant d'autre phase comme ; enstatite forstérite .[31]

- Le troisième pic a partir de 1046°C, l'enstatite et la forstérite sont hydratés complètement et donne naissance à une autre phase la la Bredigite.

IV-8-2 ST₁ :

➤ L'analyse thermique ATD-TG :

Le spectre ATD-TG de mélange ST₁ est montré dans la figure IV-10 :

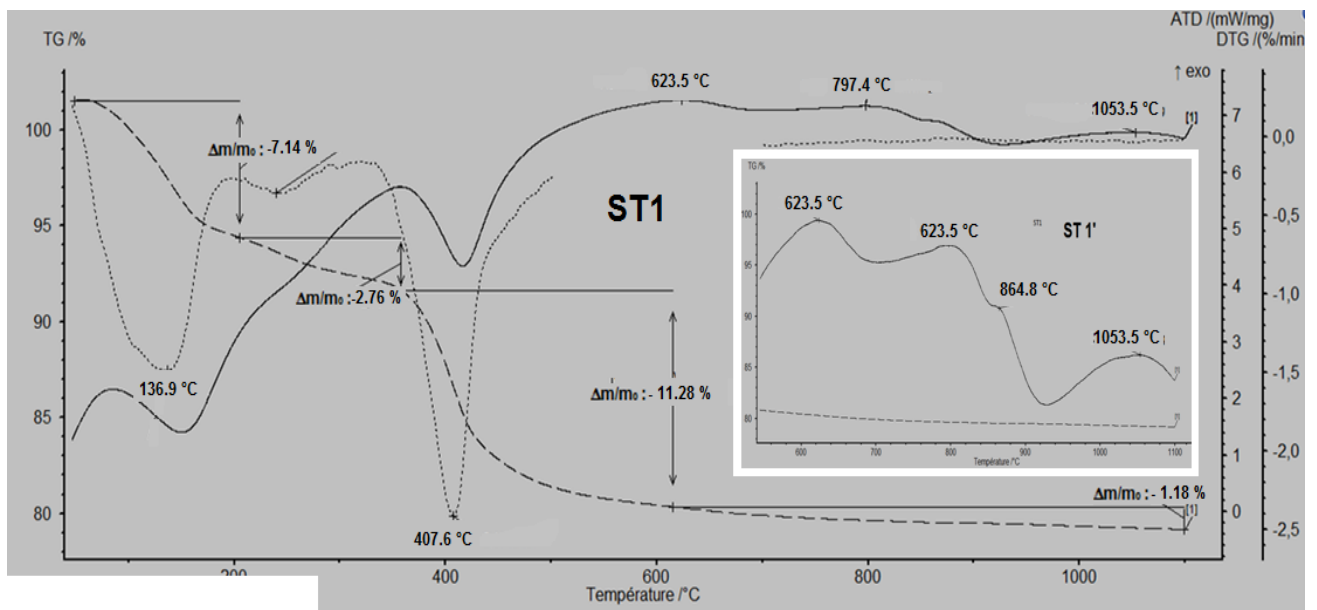


Figure IV-10 spectre ATD-TG du mélange ST₁

- Le premier pic endothermique très important, vers 136 °C, montre la perte d'eau.
- Le deuxième effet relativement important (pic vers 406 °C) témoigne le départ des hydroxyles structuraux.
- Les pics exothermique situé entre 623 et 1053 °C sont expliqués par la cristallisation des silicates-magnésien donnant d'autres phases comme ; enstatite forstérite .

➤ Analyse minéralogique :

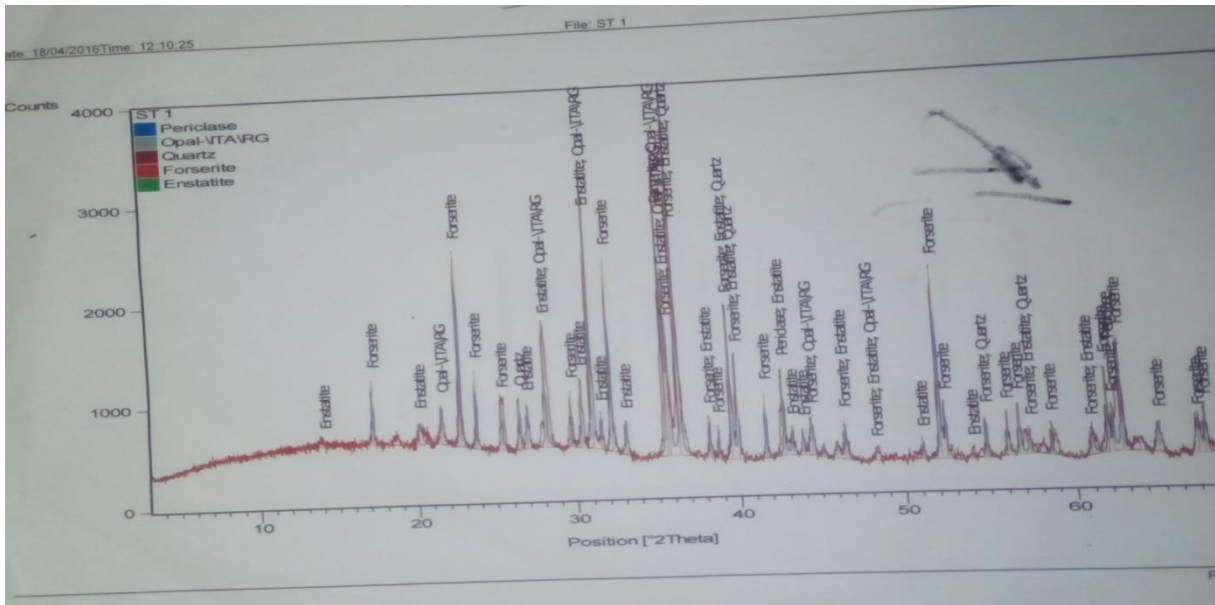


Figure IV-11 spectre DRX de mélange ST1

Le spectre DRX montre clairement que la majorité des pics sont attribués à la présence de l'enstatite et de la forstérite, Les autres minéraux sont représentés par, la periclase et un peu de quartz.

IV-8-3 ST2 :

➤ Le spectre ATD-TG de mélange ST2 est le suivant

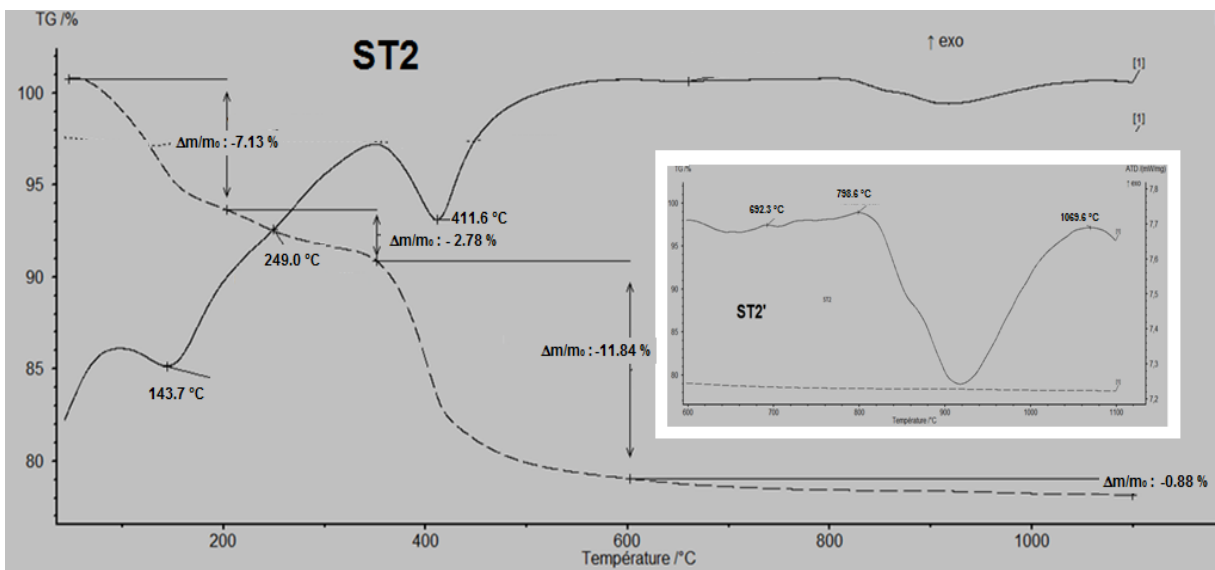


Figure IV-12 spectre ATD-ATG du mélange ST2

- Le premier pic endothermique très important, vers 143 °C, montre la perte de l'eau
- Le deuxième effet relativement important (pic vers 411 °C) témoigne le départ des hydroxyles structuraux.

➤ **Analyse minéralogique**

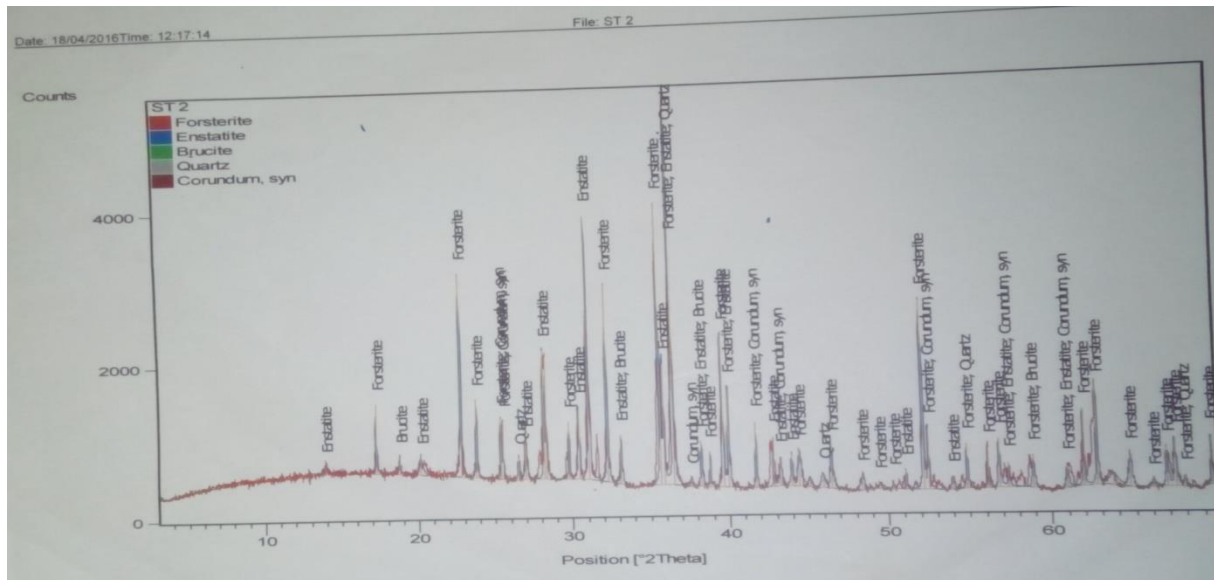


Figure IV-13 spectre DRX de mélange ST₂

Le spectre DRX montre clairement que la majorité des pics sont attribués à la présence de l'enstatite et de forstérite, Les autres minéraux sont représentés par, la periclase et un peu de quartz.

IV- 9- ELABORATION DE CERAMIQUE

IV- 9-1- Protocole de préparation des échantillons :

L'élaboration est effectuée par pressage de mélange après ajout de quelque goutte d'eau distillé, la poudre est en suite pressé sous une force de 5 tonnes se qui donne une pression de 39 MPa sous forme cylindre de diamètre de $\varnothing = 13$ mm et d'une épaisseur d'environ 3 mm, les échantillons subissent un séchage totale dans une étuve à 100 °C durant 48 heures.

Après pesage et mesure des dimensions, les pastilles sont frittées a 1150 °C dans un four électrique durant 2 heures la montée en température est de 5 °C/min, le refroidissement se fait naturellement.



Figure IV- 14 image des échantillons élaborés

IV- 9-2- Caractérisation des échantillons :

➤ ST₀ à sec:

Les caractérisations des échantillons sont résumées dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV-4 caractérisation des échantillons ST₀ à sec

Echantillon	Poids (g)	ϕ (mm)	Epaisseur (mm)	Densité a sec (g/cm^3)
01	0,594	13,27	3,48	1,23
02	0,578	13,28	3,41	1,22
03	0,539	13,33	3,19	1,21
04	0,575	13,24	3,52	1,18
05	0,547	13,29	3,37	1,17

➤ ST₀ frittés :Tableau IV-5 caractérisation des échantillons ST₀ fritté

Echantillon	Poids (g)	ϕ (mm)	Epaisseur (mm)	Densité (g/cm ³)	Retrait $\Delta e/e_0$ %	Retrait $\Delta \phi/\phi_0$ %	PAF (%)	Dr %	Pr %
01	0,522	10,74	2,54	2,27	12,12	27,87	19,06	87	13
02	0,511	10,72	2,41	2,35	11,59	29,01	19,27	90	10
03	0,472	10,64	2,31	2,29	12,43	28,20	20,18	88	12
04	0,497	10,58	2,57	2,20	13,56	26,90	20,09	84	16
05	0,477	10,53	2,51	2,18	12,79	25,96	20,76	83	17

Interprétation :

Le retrait que subissent les pastilles est de 27,58 % para port à l'épaisseur et 19,87 on diamètre en moyenne, et la densité de céramique varie entre [2,18-2,35] en moyenne 2,25 ce qui nous donne un taux de densification de 79,8%, et la porosité varie entre [17-25] en moyenne 20,2%

➤ ST₁ à secTableau IV-6 Caractérisation des échantillons ST₁ à sec

Echantillon	Poids (g)	ϕ (mm)	Epaisseur (mm)	Densité à sec (g/cm ³)
01	0,581	13,17	3,30	1,29
02	0,530	13,30	3,00	1,27
03	0,562	13,20	3,12	1,31
04	0,561	13,23	3,19	1,29
05	0,569	13,22	3,34	1,24

➤ ST1 fritté :

Tableau IV-7 caractérisation des échantillons ST₁ fritté

Echantillon	Poids (g)	ϕ (mm)	Epaisseur (mm)	Densité (g/cm ³)	Retrait $\Delta e/e_0$ %	Retrait $\Delta \phi/\phi_0$ %	PAF (%)	Dr %	Pr %
01	0,383	11,73	2,22	1,59	32,32	10,93	34	61	39
03	0,458	11,45	2,75	1,61	11,21	13,25	18	61	39
04	0,449	11,69	2,57	1,62	19,34	11,64	20	62	38
05	0,467	11,64	2,87	1,52	14,32	11,95	18	58	42

Interprétation :

Le retrait que subissent les pastilles est de 19,29 % para port à l'épaisseur et 11,94 on diamètre en moyenne, et la densité de céramique varie entre [1,52-1,62] en moyenne 1,58 ce qui nous donne un taux de densification de 51%, et la porosité varie entre [48-51] en moyenne 49%

➤ ST2 à sec:

Tableau IV-8 caractérisation des échantillons ST₂ à sec

Echantillon	Poids (g)	ϕ (mm)	Epaisseur (mm)	Densité à sec (g/cm ³)
01	0,502	13,33	3,12	1,15
02	0,551	13,17	2,74	1,47
03	0,485	13,27	2,69	1,30
04	0,562	13,32	3,06	1,319
05	0,541	13,28	2,95	1,27

➤ ST₂ fritté :Tableau IV-9 caractérisation des échantillons ST₂ fritté

Echantillon	Poids (g)	ϕ (mm)	Epaisseur (mm)	Densité (g /cm ³)	Retrait $\Delta\epsilon/\epsilon_0$ (%)	Retrait $\Delta\phi/\phi_0$ (%)	PAF (%)	Dr (%)	Pr (%)
01	0,479	11,80	2,89	1,51	7	9,87	4,5	58	42
02	0,432	11,87	2,39	1,63	12	11,47	21	62	38
03	0,393	11,64	2,18	1,69	18	12,28	19	65	35
04	0,445	11,56	2,49	1,70	18	13,23	20	65	35

Interprétation :

Le retrait que subissent les pastilles est de 13,75 % par rapport à l'épaisseur et 9,46 on diamètre en moyenne, et la densité de céramique varie entre [1,51-1,70] en moyenne 1,63 ce qui nous donne un taux de densification de 53%, et la porosité varie entre [45-51] en moyenne 47%

IV- 10- ELABORATION DE CONDENSATEUR A BASE DE CERAMIQUE DE PALYGORSKITE :**IV- 10-1- Réalisation d'électrodes :**

Pour confectionner un condensateur plan de céramique, les deux faces de la pastille doivent être métallisées c'est -à- dire deviennent conductrices d'électricité. On a utilisé pour la métallisation le lac d'argent, on utilise un pinceau et on fixe un fil conducteur de cuivre, après un polissage des deux faces des pastilles, après on a laissé sécher pendant 2 jours pour bien la fixé.

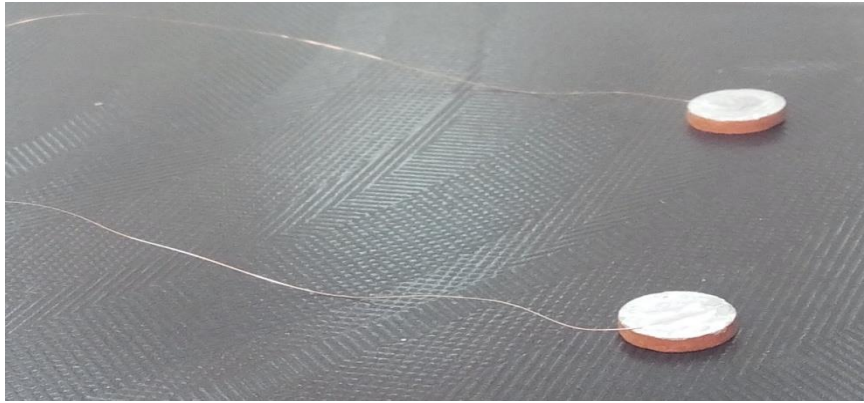


Figure IV-15 Les condensateurs céramiques préparés

IV) 10-2- Installation électrique :

Les caractérisations diélectriques se font à l'aide d'un pont RLC. Nous mesurons la capacité C à des fréquences différentes, la résistance et les pertes diélectrique $\text{tg}\delta$.

La figure IV-16 représente le montage utilisé pour les mesures de la capacité, la résistance et l'angle de perte.



Figure IV-16 Montage utilisé pour les mesures de la capacité, la résistance et l'angle de perte

IV- 10-3- Mesures des grandeurs électriques et diélectriques

➤ Calculs de la permittivité relative ϵ_r :

Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un RLC mètre en mesurant la capacité du condensateur et la résistance correspondant à la pastille.

On calcule le constant diélectrique en utilisant la relation suivante :

$$\epsilon = \frac{C e}{S}$$

S : surface de l'électrode (m^2)

e : épaisseur de la pastille.

La permittivité relative est calculée par la relation :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Avec $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ (Fm}^{-1}\text{)}$

➤ **Mesure de l'angle de perte (δ) :**

L'angle de perte diélectrique est calculé par la formule suivante :

$$\delta = \frac{\pi}{2} - \varphi$$

φ : représente le déphasage entre le courant et la tension est donnée directement par le RLC mètre.

En fin la tangente de l'angle de perte diélectrique $\text{tg } \varphi$ définie comme étant le rapport entre la composant résistive et la composante capacitive du courant est calculée.

Résultats diélectrique des condensateurs élaborés :

➤ ST₀:

Tableau IV-10 caractéristique diélectrique des échantillons ST₀

ECHT	Densité (g/cm ³)	fréquence	Capacité (PF)	θ (°)	Résistances (M Ω)	Permittivité diélectrique ϵ_{33} (F.m-1)	Permittivité relative ϵ_r	Angle de perte (tg δ)
01	2,27	100 Hz	8,8	40,4	212,7	$2,46 \cdot 10^{-10}$	27	1,17
		1 K Hz	3	73,96	15,32	$8,4 \cdot 10^{-11}$	9,5	0,28
		10 K Hz	2,4	85,00	0,5878	$6,73 \cdot 10^{-11}$	7,6	0,087
		100 K Hz	2,2	88,31	$2,0 \cdot 10^{-2}$	$6,17 \cdot 10^{-11}$	6,7	0,03
		1 M Hz	2,18	89,2	$1,04 \cdot 10^{-3}$	$6,11 \cdot 10^{-11}$	6,9	0,013
		10 M Hz	2,16	89,6	$5,642 \cdot 10^{-5}$	$6,06 \cdot 10^{-11}$	6,8	0,0069
		100 M Hz	3,3	86,80	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$9,2 \cdot 10^{-11}$	10,39	0,005
02	2,35	100 Hz	214,1	9,3	45,5	$5,71 \cdot 10^{-11}$	6,45	6,1
		1 K Hz	8,9	41,3	20,2	$2,3 \cdot 10^{-10}$	26	1,13
		10 K Hz	3,0	72,20	1,71	$8,01 \cdot 10^{-11}$	9,05	0,36
		100 K Hz	2,32	85,15	$5,816 \cdot 10^{-2}$	$6,9 \cdot 10^{-11}$	7,8	0,08
		1 M Hz	2,17	88,2	$2,30 \cdot 10^{-3}$	$5,79 \cdot 10^{-11}$	6,5	0,03
		10 M Hz	2,13	89,21	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$5,69 \cdot 10^{-11}$	6,42	0,013
		100 M Hz	3,3	86,9	$2,60 \cdot 10^{-5}$	$8,78 \cdot 10^{-11}$	9,92	0,05
03	2,29	100 Hz	6,74	49,83	$1,91 \cdot 10^{-5}$	$1,75 \cdot 10^{-10}$	19,8	0,84
		1 K Hz	3,13	76,67	12,04	$8,14 \cdot 10^{-11}$	9,2	0,23
		10 K Hz	2,62	85,55	471	$6,81 \cdot 10^{-11}$	7,7	0,07
		100 K Hz	2,48	88,42	17,55	$6,45 \cdot 10^{-11}$	7,3	0,03
		1 M Hz	2,41	89,24	864	$6,26 \cdot 10^{-11}$	7	0,013
		10 M Hz	2,39	89,48	59,4	$6,21 \cdot 10^{-11}$	7,01	0,009
		100 M Hz	3,9	86,40	25	$1,01 \cdot 10^{-10}$	11,4	0,06

Interprétation :

D'après le tableau de caractéristique des condensateurs ST_0 en remarque que la permittivité diminue avec l'augmentation de la fréquence et on remarque une stabilité entre 1000 et 10000 KHz.

➤ **La variation de la permittivité en fonction de la fréquence :**

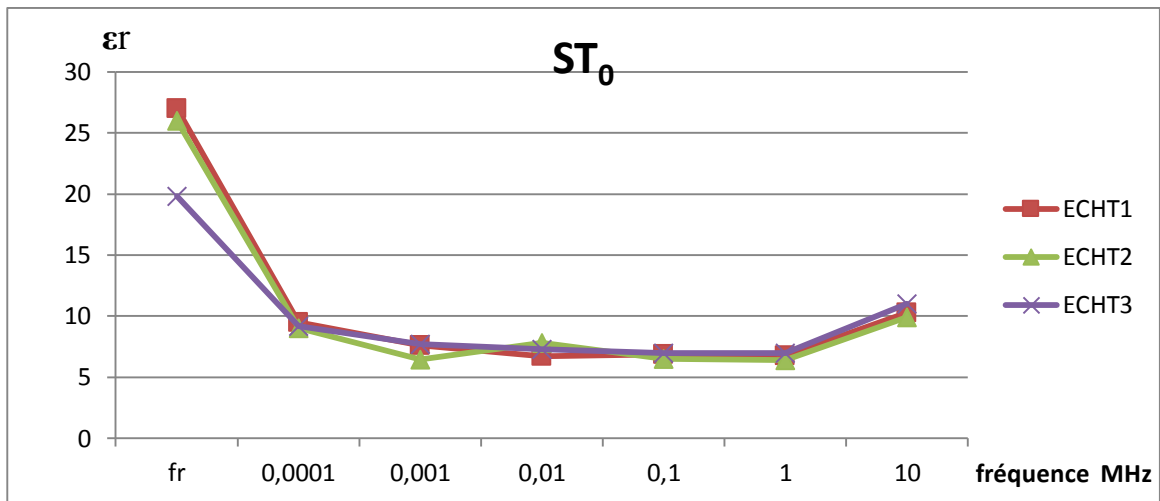


Figure IV-17 spectre représente la variation de la permittivité en fonction de la de la fréquence

Cette figure montre la variation de la permittivité en fonction de la fréquence en remarque que la permittivité stabilise dans l'intervalle de fréquence [1- 1000 KHz].

➤ **La variation de l'angle de perte en fonction de la fréquence :**

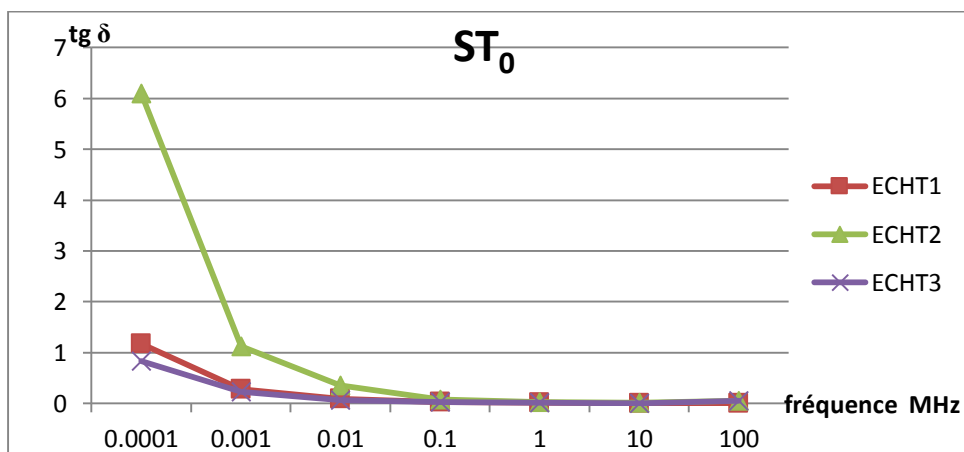


Figure IV-18 Variation de l'angle de perte en fonction de la fréquence

D'après la figure on remarque que l'angle de la perte se stabilise dans l'intervalle de fréquence [1- 1000 KHz]

➤ **ST₁** :

Tableau IV-11 caractéristique diélectrique des échantillons ST1

ECHT	Densité (g/cm ³)	fréquence	Capacité (PF)	θ (°)	Résistances (M Ω)	Permittivité diélectrique ϵ_{33} (F.m-1)	Permittivité relative ϵ_r	Angle de perte (tg δ)
03	1,62	100 Hz	58,6	38,7	33,9	$1,58.10^{-9}$	178	1,24
		1 K Hz	14,0	48,99	9,90	$3,7. 10^{-10}$	41	0,86
		10 K Hz	5,02	62,21	1,7	$1,3. 10^{-10}$	14	0,52
		100 K Hz	2,65	76,07	0,148	$7,1. 10^{-11}$	8,02	0,24
		1 M Hz	2,17	86,23	0,0048	$5,8. 10^{-11}$	6,55	0,06
		10 M Hz	2,12	89,10	$1,18 \times 10^{-4}$	$5,7.10^{-11}$	6,45	0,015
		100 M Hz	3,19	87,2	$2,42 \times 10^{-5}$	$8,6.10^{-11}$	9,71	0,04
05	1,52	100 Hz	43,3	31,37	60	$1,17.10^{-9}$	132	1,6
		1 K Hz	6,65	53,31	17,8	$1,8.10^{-10}$	20	0,74
		10 K Hz	2,75	68,02	2,32	$7,4. 10^{-11}$	8,36	0,4
		100 K Hz	1,18	80,24	0,152	$3,9.10^{-11}$	4,40	0,7
		1 M Hz	1,58	87,75	$3,94 \times 10^{-3}$	$4,3.10^{-11}$	4,85	0,04
		10 M Hz	1,55	89,4	$1,08 \times 10^{-4}$	$4,19.10^{-11}$	4,73	0,01
		100 M Hz	2,11	88,02	$2,59 \times 10^{-5}$	$5,710^{-11}$	6,44	0,034

Interprétation :

D'après le tableau de caractéristique des condensateurs ST1 on remarque que la permittivité diminue avec l'augmentation de la fréquence et elle se stabilise entre 100 KHz à 10 MHz.

➤ **La variation de la permittivité en fonction de la fréquence :**

La figure IV-19 montre la variation de la permittivité en fonction de la fréquence.

Nous constatons que la permittivité se stabilise dans l'intervalle de fréquence 100 KHz à 10 MHz

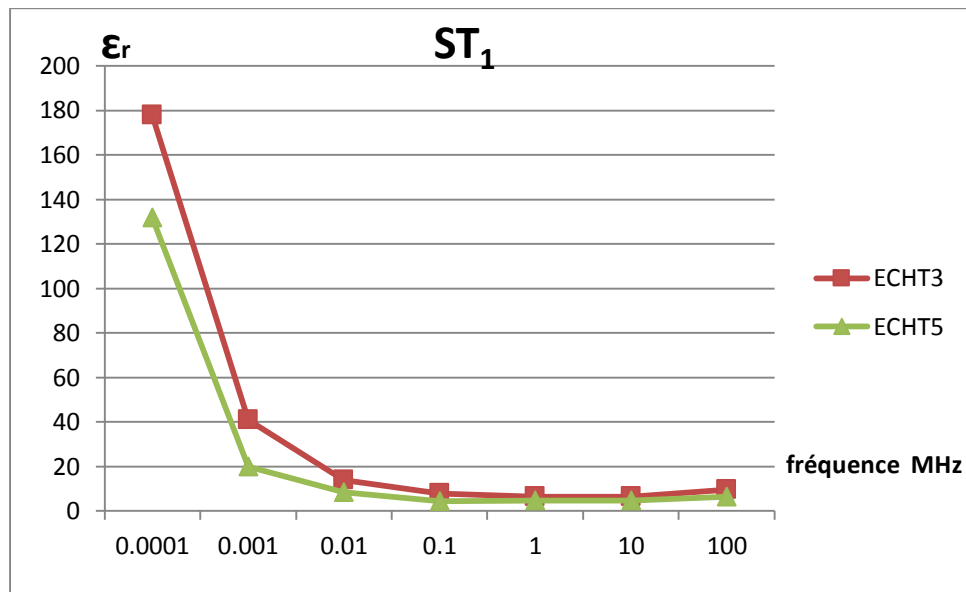


Figure IV-19 Variation de la permittivité en fonction de la fréquence

➤ **La variation de l'angle de perte en fonction de la fréquence :**

La variation de l'angle de perte en fonction de la fréquence est représentée sur la figure IV-20.

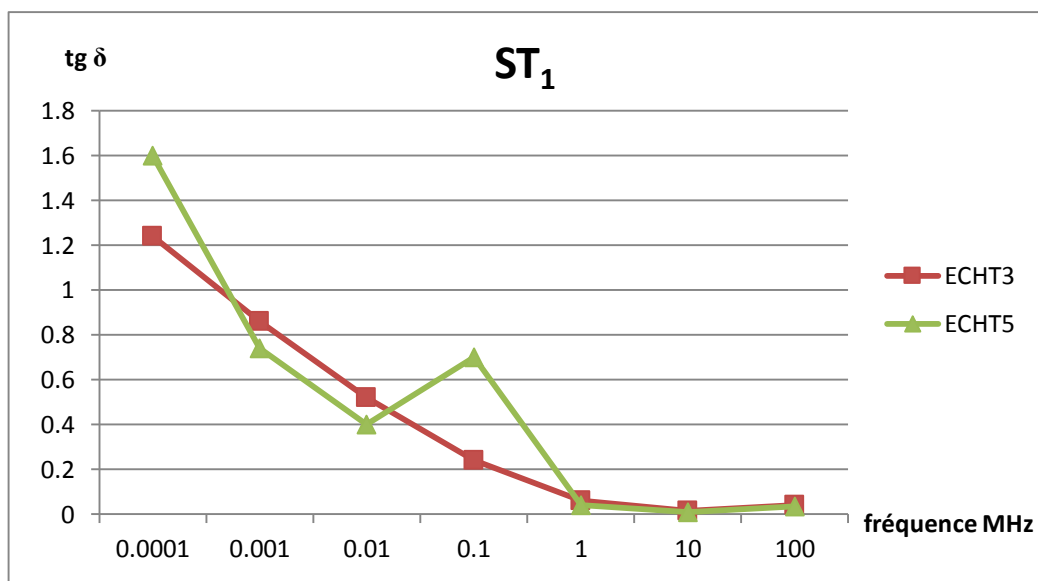


Figure IV-20 Variation de l'angle de perte en fonction de la fréquence

Cette figure nous montre la variation de l'angle de perte en fonction de la fréquence en remarque que l'angle des pertes se stabilise dans l'intervalle de fréquence [1- 100 MHz].

➤ ST₂ :

Tableau IV-12 caractéristique diélectrique des échantillons ST₂

ECHT	Densité (g/cm ³)	fréquence	Capacité (PF)	θ (°)	Résistances (M Ω)	Permittivité diélectrique ϵ_{33} (F.m-1)	Permittivité relative ϵ_r	Angle de perte (tg δ)
03	1,7	100 Hz	171,4	22,30	22,6	$3,5 \cdot 10^{-9}$	395	2,43
		1 K Hz	20,7	41	8,85	$4,11 \cdot 10^{-10}$	46	1,15
		10 K Hz	5,83	61,46	1,5	$1,19 \cdot 10^{-10}$	13,4	0,54
		100 K Hz	3,1	75,34	0,134	$6,37 \cdot 10^{-11}$	7,20	0,26
		1 M Hz	2,35	84,23	$6,83 \times 10^{-3}$	$4,8 \cdot 10^{-11}$	5,42	0,10
		10 M Hz	3,32	88,7	$1,512 \times 10^{-4}$	$4,77 \cdot 10^{-11}$	5,38	0,02
		100 M Hz	3,35	88,2	$1,434 \times 10^{-5}$	$6,88 \cdot 10^{-11}$	7,77	0,03
04	1,7	100 Hz	64	28,11	46,51	$1,5 \cdot 10^{-9}$	169	1,87
		1 K Hz	9,76	47,56	14,9	$2,3 \cdot 10^{-10}$	26	0,91
		10 K Hz	3,55	66,42	1,95	$8,42 \cdot 10^{-11}$	9,5	0,43
		100 K Hz	2,12	78,5	0,1523	$5,02 \cdot 10^{-11}$	5,7	0,20
		1 M Hz	1,78	87,08	$4,54 \times 10^{-3}$	$4,22 \cdot 10^{-11}$	4,76	0,05
		10 M Hz	1,75	89,32	$1,077 \times 10^{-4}$	$4,15 \cdot 10^{-11}$	4,68	0,011
		100 M Hz	2,27	89,15	$1,034 \times 10^{-5}$	$5,38 \cdot 10^{-11}$	6,08	0,014

Interprétation :

D'après le tableau de caractéristique des condensateurs ST2 en remarque que la permittivité diminue avec augmentation de la fréquence et une stabilité dans l'intervalle 100 KHz à 10 MHz.

➤ La variation de la permittivité en fonction de la fréquence :

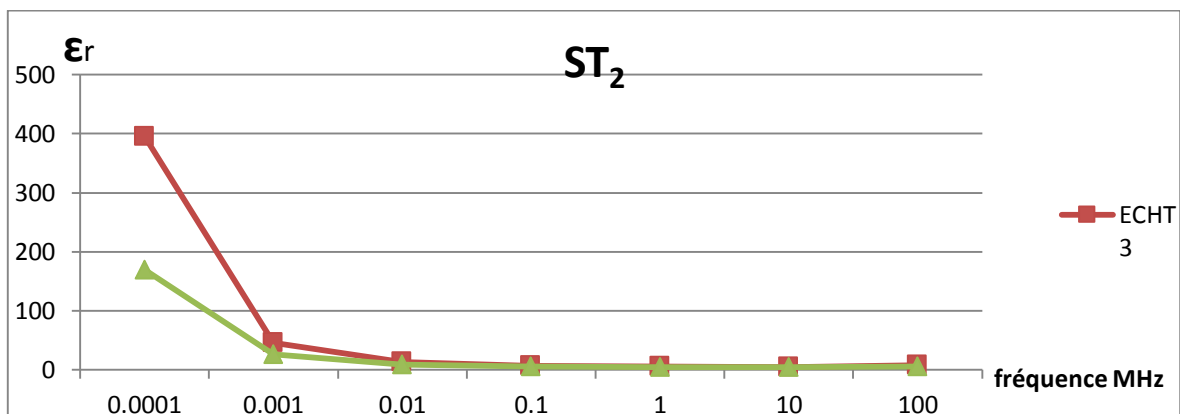


Figure IV-21 Variation de la permittivité en fonction de la fréquence

Cette figure montre la variation de la permittivité en fonction de la fréquence. On remarque que la permittivité se stabilise dans l'intervalle de fréquence 100 KHz à 100 MHz

➤ **La variation de l'angle de perte en fonction de la fréquence :**

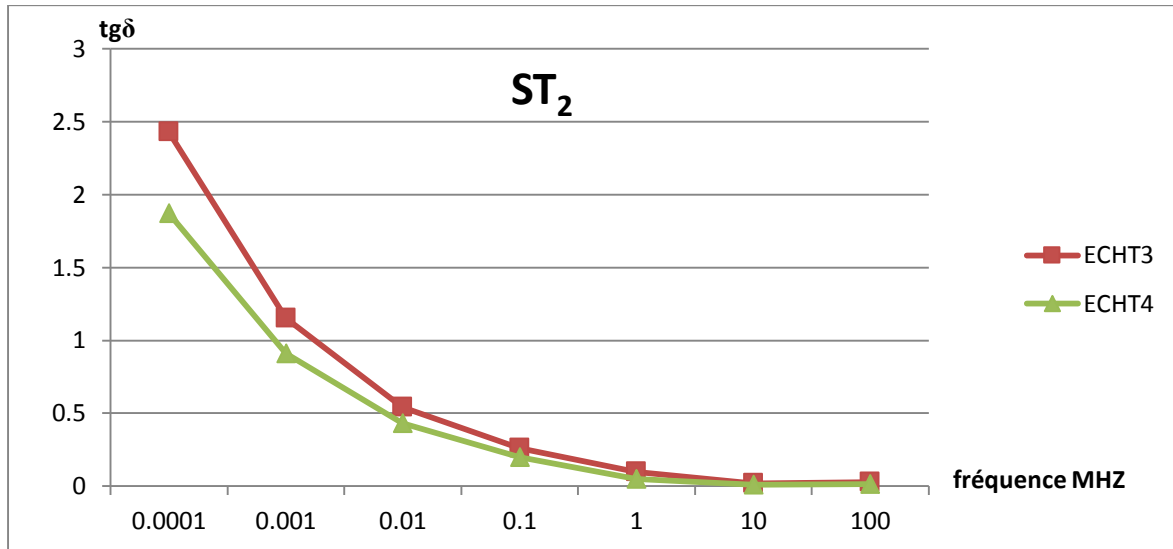


Figure IV-22 Variation de l'angle de perte en fonction de la fréquence

Cette figure nous montre la variation de l'angle de perte en fonction de la fréquence. On remarque que l'angle des pertes se stabilise dans l'intervalle de fréquence [1- 100 MHz].

IV- 11- CONCLUSION :

Les résultats obtenus montrent que les céramiques élaborées ne sont pas totalement concluantes, cela revient au manque de densification et à une porosité élevée. Ce qui justifie aussi la permittivité qui n'est pas très bonne. Nous recommandons l'utilisation de ces condensateurs dans l'intervalle de fréquence de 100 KHz à 10 MHz.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUE

- [1] Laetitia Comparon. Etude experimentale des proprietes electriques et dielectriques des materiaux argileux consolides. G_eophysique [physics.geo-ph]. Institut de physique du globe de paris IPGP, 2005. Fran_cais.
- [2] GHELAIMI Abdallah observation des defauts lors de la fabrications des ceramiques par la caracterisations physico-chimique et réologique
- [3] Nibambin S. S., thèse de l'Université de Limoges mineralogie et proprietes physico-chimiques des smectites de bana et sabga (cameroun). (2003)
- [4] Rollet A-P. and Bouaziz R., T.2; Les nanoparticules métalliques : Synthèse et applications Paris : Gauthier-Villars , 454 – 457,1972.
- [5] Traoré K., thèse de l'Université de Limoges «Dielectric Properties of SrTiO₃ at Low Temperatures», Phys. Rev. Letters., 26 (1971) 851-853. (2000).
- [6]** Castelin O. Soulestin B., Bonnet J. P., Blanchart P., Ceram Int Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso , 27, 517-522, 2001
- [7] Chen Y., Wang M., Hon M., J. Eur. Ceram. Structured Mullite Ceramic Membrane for Simulated Oil-in-Water Emulsion Wastewater Treatment Soc, 24, 2389-2397, 2004
- [8] Bochart H.J. and Daniels F., Applcation of Differential Thermal Analysis, Vol 79, 41 – 46, 1957
- [9] Nathalie Fagel. " Géologie des argiles, chapitre 3, département de géologie, unité argile et paléoclimat(URAP) ". Université de liège Belgique 2005.
- [10] A. Michot "Caractéristiques thermo physiques de matériaux à base d'argile évolution avec des traitements thermiques jusqu'à 1400°C ". Thèse de Doctorant. (GEMH).ENSCI Limoges. 2008.
- [11] mohamed réda boudchicha étude de la cristallisation et des propriétés mécaniques et diélectriques de céramiques pré parés à partir de kaolin-dolomite
- [12]- J.M. Haussonne, « Ceramics for components », Tech.Ing. Electron., 1986, pp 1-16.
- [12]- T. Nishiyama & al. Res. And Devrlop. Ceramics for components », Tech.Ing. Electron, July 1988.
- [13]- V.M. Ferreira, F. Azough, R. Freer, J.L. Baptista, « The effect of Cr and La on MgTiO₃ and MgTiO₃-CaTiO₃ microwave dielectric ceramics », J. Mater Res 12 (1997) 3293-3299.
- [14]- E.R. Kipkoech, F. Azough, R. Freer, C. Leach, S.P. Thomposon, C. C. Tang, « Structural study of Ca_{0.7}Nd_{0.3}Ti_{0.7}A_{10.3}O₃ dielectric ceramics using synchrotron X-ray diffraction » J. Eur. Ceram Soc 23 (2003) 2677–2682.

- [15]- L. Zhou, P.M. Vilarinho, J.L. Baptista, «Solubility of Bismuth Oxide in Barium Titanate», *J. Am. Ceram Soc* 82[4] (1999) 1064–1066.
- [16]- K.D. Madal, L. Behera, K. Ismail, « Electrical conduction and dielectric behavior of the $Gd_{1-x}Ca_xCoO_3$ system synthesized by the chemical route ($x=0.10, 0.20, 0.30$) », *J. Alloys Comp* 352[1-2](2003)309–314.
- [17]- N.J. Shaw, «Densification and Coarsening during Solid-State Sintering of Ceramics – a Review of the Models », *Powder Metallurgy International*, 21[3] (1989) 16-29.
- [18]- H. Gleiter, «Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure », *Acta Materialia*, 48 (2000) 1-29.
- [19]- A. Poulon-Quintin, « Comportement mécanique et microstructure de filaments céramiques Alumine-Zircone pour applications à haute température », Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Paris, 26 Avril 2002.
- [20]-B. Jaffe, R.S. Roth and S. Marzullo, *J. Res. Nat. Pu. Std.* 25, (1954), 809.
- [21]-V.A. Isupov, *Sov. Phys- Solid State Commun* 10, (1968), 989.
- [22]-B. Dominique, Thèse de doctorat, université de Rennes I, (1978).
- [23]-E. Sawaguuchi, *J. Phys, Soc, Japan Electronic Conduction in Oxides* 8, (1953), 615.
- [24]- C. Kittel; " Physique de l'état solide «, Dunod, Paris (1983) 399-433.
- [25] –M. Nemoz, Thèse de doctorat, université Joseph Fourier – Etude nano-structurale de superreseaux d'oxydes ferroélectriques Grenoble France, (2004)
- [26]- M. Bertin, J. B. Faraux et J. Renault, " milieu diélectrique et milieu aimanté " Dunod, Paris (1984).
- [27]- W. D. Kingery, "introduction to ceramic ", A .Wiley, Intersciences publication. John weiley & sons, New York (1996).
- [28]- H. Bensmira, thèse de magister, Les propriétés diélectriques des céramiques Université Mentouri, Constantine (2004).
- [29]- J. M .Gay, M. A. Marinkvic , B.D. Stojanovic , V.B. Pavlovic , V.P. Pvlavic , M.M. Ristic , "correlation of microstructure and dielectricals properties of $BaTiO_3$ sintered from mechanically activated powders " *Materials structures*, vol 6 number 2 (1999). (2003).
- [30]- T. Takechi, A. Tabuchi, K. Ado, K. Honjo, O .Nakamura, H. Kageyama "Grain size dependence of dielectric properties of ultrafine $BaTiO_3$ prepared by a sol–crystal method" *Journal of materials science* 32 (1997) 4053- 4060.
- [31] amparo mifsud, michel rautureau* za" vicente fornes « étude de l'eau dans la palygorskite à l'aide des analyses thermiques » *Clay Minerals* (1978) 13, 367. 369

Conclusion générale

Au cours de notre étude nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation d'une céramique à base de palygorskite (kaolin algérienne) en vue de leur intégration au sein des condensateurs et valorisation de ce dernier.

La courbe ATD-ATG enregistré de la palygorskite montre les pics endothermiques de la perte de l'eau entre [96-134] °C. Le deuxième phénomène entre 220 et 300 °C correspond au départ de l'eau de zéolitique qui est coordonnée aux cations octaédriques situés en bordure des éléments de feuillets. Le troisième effet relativement important entre 390 et 446 °C témoigne le départ des hydroxyles structuraux. Les pics exothermique se situent entre 623 et 1053 °C sont expliqués par la cristallisation des silicates-magnésin donnant d'autres phases comme l'enstatite et la forstérite.

La diffraction du rayon X de la poudre naturelle est très riche en palygorskite et présente un taux élevé des impuretés de dolomie et de calcite (15,07% CaO). Cependant après traitement avec HCl nous constatons l'élimination presque à 100% (environ 0,02 %) de la dolomie et la calcite.

Après l'élaboration des céramiques de palygorskite, nous remarquons que le retrait que subissent les pastilles de ST0 est de 27,58 %. La densité de céramique varie entre 2,18 et 2,35] ce qui nous donne un taux de densification de 79,8%, et la porosité varie entre 17 et 25 en moyenne de 20,2%.

Pour ST1, le retrait que subissent les pastilles est de 19,29 %, la densité de céramique varie entre 1,52 et 1,62] en moyenne 1,58 ce qui nous donne un taux de densification de 51%, et la porosité moyenne de 49%

Pour la céramique ST2, le retrait que subissent les pastilles est de 13,75 %, la densité de céramique varie entre 1,51 et 1,70 ce qui nous donne un taux de densification de 53%, et une porosité moyenne de 47%.

Les caractéristiques diélectriques des condensateurs élaborés à partir des céramiques ST0, ST1, ST2 en concluent qu'ils ne montrent pas une bonne permittivité diélectrique à cause de la porosité élevée, et l'utilisation de ces condensateurs doit se faire dans l'intervalle de fréquence 100KHz – 10 MHz.

Résumé

Au cours de notre étude nous nous sommes intéressés à l'élaboration et à la caractérisation d'une céramique à base de palygorskite (kaolin algérienne) en vue de leur intégration au sein des condensateurs et valorisation de ce dernier.

Les courbes ATD-ATG des céramiques synthétisées ont montrés les différents pics (endothermique et exothermique). Les phases cristallines de céramiques élaborées ont été déterminées par la DRX.

Les caractéristiques diélectriques des condensateurs élaborés à partir des céramiques en concluent qu'ils ne montrent pas une bonne permittivité diélectrique a cause de la porosité élevée, et l'utilisation de ces condensateurs doit se faire dans l'intervalle de fréquence 100KHz – 10 MHz.

Mots clés : céramique diélectrique, Palygorskite, DRX, ATD-TG, condensateur