

CARACTERISATION PHYSICOCHIMIQUE ET MECANIQUE DE MATERIAUX CERAMIQUES OBTENUS A PARTIR DES ARGILES TUNISIENNES

H. Baccour Zghal ^{a,*}, M. Medhioub ^b & T. Mhiri ^a

a : Laboratoire de l'Etat Solide, Faculté des Sciences de Sfax 3018, Sfax-Tunisie.

b : Laboratoire Géoresources, Faculté des Sciences de Sfax 3018, Sfax-Tunisie.

E-mail: hajerbaccour@yahoo.fr

Tel : (+216) 20264354 Fax : (00216)74274437.

Hajer Baccour, Faculté des Sciences de Sfax, Route de Soukra Km 3.5
PB 802, 3018, Département de Chimie Sfax, Tunisie.

Abstract:

This study concerns the determination of the phase composition and physical properties as well as mechanical properties of fired products of two samples clays A₁ and A₂, the most representative, taken from clay dominated formation in southern Tunisia.

For temperatures up to 900°C, the products have high values of apparent porosity, which lead to low bulk density ceramics having low mechanical resistance.

Above 900°C and up to 1200°C, the obtained products show the presence of mullite and cristobalite, the ceramics are dense and have high mechanical resistance, without deformation or defects. These clay materials may be used for the production of terracotta products and also for the formulation of low porosity ceramics.

Keywords: Clay; Physical and Mechanical properties; Mullite.

Résumé

L'étude porte sur la détermination de la composition minéralogique ainsi que les propriétés physiques et mécaniques des produits de cuisson de deux échantillons argileux A₁ et A₂, jugés représentatifs, prélevés dans une formation à dominance argileuse dans le sud tunisien.

Pour des températures atteignant 900°C, les produits de cuisson offrent des valeurs élevées de porosité apparente, ce qui se traduit par des céramiques peu denses avec de faibles résistances mécaniques.

Au dessus de 900°C jusqu'à 1200°C les produits obtenus font apparaître la mullite et la cristobalite et les céramiques sont denses avec des résistances mécaniques assez élevés, sans déformation ou défauts. Ces matériaux argileux peuvent être utilisés pour la production des produits de terre cuite et aussi pour la formulation des céramiques à tesson peu poreux.

Mots clés : Argile ; Propriétés physiques et mécaniques ; Mullite.

1. INTRODUCTION

L'utilisation des ressources argileuses par l'homme, principalement dans la fabrication des matériaux de constructions et des poteries, date depuis l'antiquité. Les argiles en Tunisie ont fait l'objet de plusieurs études ponctuelles depuis Agafonoff et Jouravsky (1934) [1] jusqu'à nos jours, ce qui a permis la découverte et l'exploitation de plusieurs carrières d'argiles sur tout le pays. L'utilisation des argiles dans les applications industrielles est tributaire de la connaissance de leurs propriétés physico-chimiques et technologiques. L'importance des matériaux à base d'argile dans l'industrie céramique, résulte de leurs propriétés plastiques et de la propriété que possède le produit façonné à garder sa forme après cuisson.

La complexité des transformations que subit le produit façonné, dépend de la composition chimique et minéralogique de la matière première et de la nature et la quantité des impuretés présentes. Le départ de l'eau de constitution s'effectue dans l'intervalle 400-800°C. Ce départ d'eau entraîne une déformation du réseau cristallin, ce qui rend la kaolinite moins stable et la formation de la métakaolinite. Au cours de la montée en température cette phase cristalline se dégrade de plus en plus pour devenir pratiquement amorphe vers 950°C. La métakaolinite a pour formule structurale $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. La déshydroxylation peut être précédée par un stade de prédéshydroxylation par délocalisation progressive des protons. Fripiat et Toussaint (1960) [2] ont observé ce phénomène sur les kaolinites à des températures (300°C) inférieures à la température de déshydroxylation (420°C). Cette modification à l'intérieur des couches octaédriques n'entraîne aucune perte de masse du minéral.

Aux environs de 800°C, le carbonate de calcium se décompose en chaux vive CaO lors de la cuisson avec dégagement de gaz carbonique CO₂ [3, 4]. Ce gaz se dégage plus ou moins facilement suivant la texture du produit à cette température et il peut maintenir une pression au cœur du produit, retardant ainsi le retrait. La nature des phases minérales issues de la composition de la calcite en CaO dépend de la nature de la température de cuisson, de la distribution en taille des grains de calcite et de sa concentration.

La géhlénite est la phase qui se forme la première. La prédominance de la géhlénite $Ca_2Al_2SiO_7$ par rapport à l'anorthite $CaAl_2Si_2O_8$ au début de la réaction a été constatée par certains auteurs [5, 6]. La géhlénite peut être détectée ou non par diffraction des rayons X, et conséquent sur la qualité du produit fini. L'analyse chimique quantitative des argiles a été réalisée

semble être une phase transitoire et métastable dans les mécanismes de transformation de la métakaolinite et de la chaux en anorthite. A partir de 900°C on note la présence de l'anorthite et de la géhlénite et l'anorthite se développe d'avantage à 1100°C.

Dans un souci de valorisation des matériaux utiles du Sud de la Tunisie, le présent travail est consacré à une caractérisation physico-chimique de l'affleurement daté du trias inférieur à moyen: de **Jbel Kirchaou**, suivi des tests technologiques pour une éventuelle utilisation en céramique. Dans ce contexte, les problèmes majeurs qui se posent aux utilisateurs des matières argileuses triasiques du Sud oriental de la Tunisie, sont la maîtrise de la composition et du processus de frittage des pâtes céramiques (850- 1150°C), en vue de l'amélioration des performances des produits cuits. Et les résultats obtenus pourraient permettre la connaissance des intervalles de températures auxquels les produits de cuisson de ces matériaux répondent aux caractéristiques de certains produits de la céramique.

2. MATERIELS ET METHODES

2.1. Matériaux argileux

Les séries triasiques du sud tunisien sont divisées en trois groupes à faciès différents : Trias argileux gréseux, Trias carbonaté et Trias évaporitique. Le Trias argileux gréseux comporte deux formations. A la base, la formation Sidi Stout (Trias inférieur) est constituée par des grès rouges et sombres très fréquents avec des passées d'argiles rouge briques plus au moins épaisses. Au sommet, la formation **Kirchaou** (Fig. 1), de même nature lithologique que celle de Sidi Stout, mais de granulométrie plus fine et beaucoup plus argileuse, est datée du trias moyen [7].

L'étude géologique du Trias de la plate forme saharienne (Fig.2) a mis en relief des niveaux argileux d'épaisseur et d'étendue importante. Ces niveaux vont faire l'objet d'une identification et caractérisation dans le but de voir leurs domaines d'applications dans l'industrie. Nous avons effectué un prélèvement d'une vingtaine de kilogrammes de terre argileuse en deux endroits différents du site (A₁ et A₂), ensuite rassemblés en un seul, après homogénéisation de l'ensemble, nous obtenons le mélange (M) d'argile triasique de la formation Kirchaou.

2.2. Analyses physicochimiques:

Les compositions chimique et minéralogique d'une argile ont une influence importante sur le comportement au séchage et à la cuisson et par spectroscopie d'émission en torche à plasma (ICP).

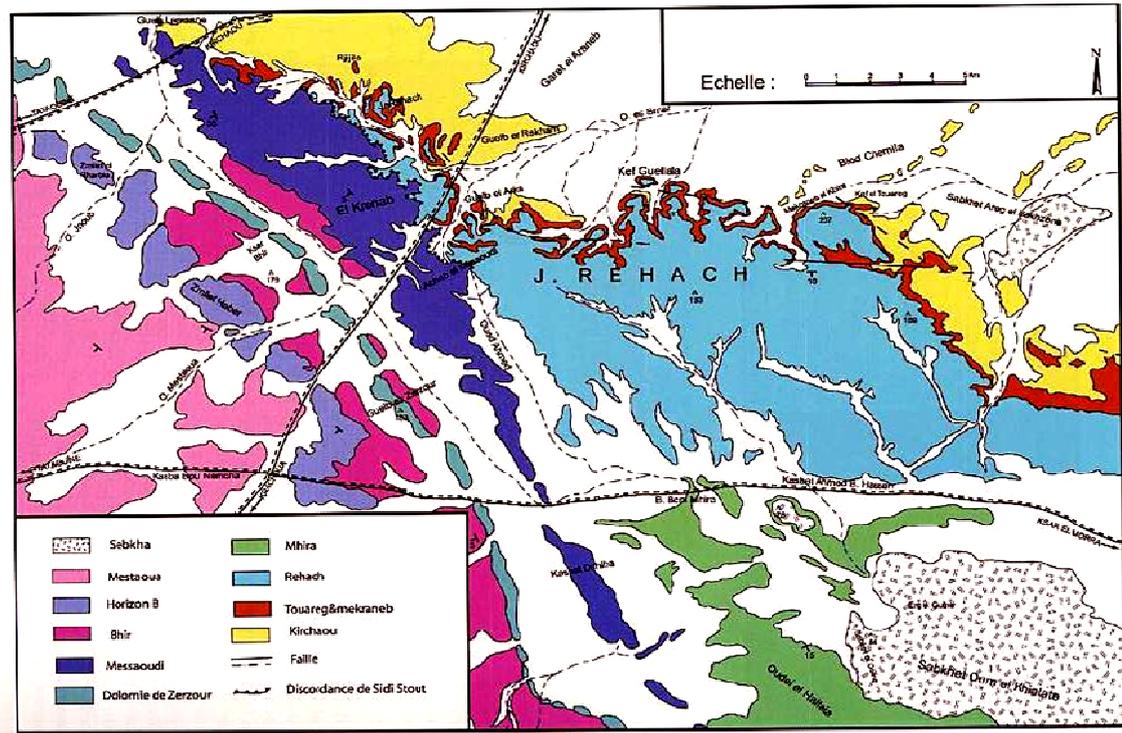


Figure 1. Carte géologique de la région du J. Rehach (Formation Kirchaou)

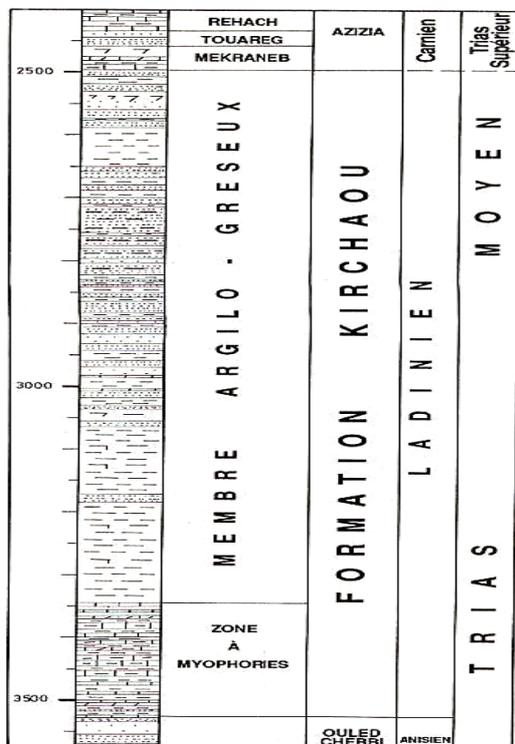


Figure 2. Coupe synthétique des séries triasiques de la formation Kirchaou [8]

Les compositions chimiques en pourcentages massiques des fractions argileuses des différents échantillons sont représentées dans le tableau 1. On remarque que les compositions chimiques de ces argiles triasiques sont comparables à celles des matières premières utilisées dans la fabrication des produits de terre cuite dans différents pays européens. En effet, ces argiles sont essentiellement constituées de SiO_2 et d'alumine, ces deux oxydes représentent 70 % en poids, de la fraction totale de l'argile brute.

Les résultats des analyses des échantillons bruts révèlent la dominance de SiO_2 entre 52 et 55 % et de Al_2O_3 dont les valeurs varient de 20 à 19%. Par comparaison à une argile réfractaire dont le taux d'alumine dépasse 45%, on peut dire que ces argiles sont non réfractaires et grésantes.

Les alcalis montrent des teneurs variant entre 1,5 et 0,45 % pour Na_2O et entre 4,85 et 4,3 % pour K_2O . Ces teneurs sont comprises dans les limites admissibles que doivent présenter une argile destinée à l'industrie céramique [9]. Les teneurs en potassium dues à la présence d'Illite sont relativement importantes [10].

Les échantillons sont assez riche en oxyde de fer Fe_2O_3 qui varie entre 7,8 et 8,9% ; ce taux n'a pas diminué après la purification, au contraire, il a enregistré plutôt un accroissement d'où la possibilité que le fer soit contenu dans le réseau cristallin. Le Fe_2O_3 n'est pas le seul qui influe sur la coloration du carreau cuit, CaO , MgO , MnO , et TiO_2 influent sur la coloration du produit fini [11].

La température de cuisson, le taux de Al₂O₃ et l'argile cuite [12].
l'atmosphère du four influent sur la coloration de

Tableau 1. Analyse chimique (en % massique) des fractions totales et argileuses des argiles Triasiques (Kirchaou)

Echantillon	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	SO ₄	P
A ₁	52,3	20,5	7,8	0,06	1,55	1,5	4,3	0,81	0,1	
A ₁ (<2µm)	74,8	23,3	9,7	0,06	1,8	0,55	5,0	0,82	0,07	1
A ₂	55,2	19,1	8,9	0,11	1,63	0,45	4,85	0,92	0,26	

L'analyse minéralogique a été faite par diffraction des rayons X (DRX), utilisant un appareil de type Phillips X'Pert radiation CuKα, sur la poudre et les lames à agrégats orientés (normales, traitées avec l'éthylène glycol et chauffées à 550°C pendant 2 h). Le tableau 2

donne une estimation semi quantitative des compositions minéralogiques des argiles triasiques A1, A2

Tableau 2. Composition minéralogique des argiles Triasiques (Kirchaou).

	Illite (%)	Kaolinite (%)	Quartz (%)	Hématite (%)
A1	51	9	30	10
A2	53	12	25	10
M	50	10	30	10

La partie phylliteuse de ces argiles est constituée de la kaolinite (7,13 Å) et de l'illite (10 Å). La première réflexion de l'illite (001) à 10 Å n'est pas affectée ni par le traitement au glycérol, ni par le traitement thermique (Fig.3). Les argiles Triasiques du sud tunisien sont illitiques kaolinitiques riches en quartz. Parmi les minéraux associés à la kaolinite et l'illite on a toujours le quartz et l'hématite. Il s'agit là des mélanges naturels semblables aux mélanges rencontrés en céramique traditionnelle et moderne où le quartz est souvent ajouté aux minéraux argileux.

Le dépouillement du spectre RX du mélange M (A₁+A₂) nous a permis d'observer, une prédominance du quartz (SiO₂) dans le mélange argileux. En effet, la raie caractéristique du quartz (3,34 Å) est la plus intense dans le diffractogramme du mélange M. De même, la raie de l'hématite (Fe₂O₃), à 3,69Å a été également observée.

Les résultats obtenus montrent la prédominance des illites qui sont les porteurs des propriétés céramiques, en ce qui concerne la teneur en quartz, elle est très tolérable. Les analyses minéralogiques étant conformes aux analyses chimiques, on peut déduire que les argiles de la formation Kirchaou peuvent présenter de l'intérêt dans la fabrication des pâtes céramiques.

Les mesures dilatométriques ont été réalisées à l'aide d'un dilatomètre ADAMEL LHOMARGY type DM 15, la température varie de la température ambiante jusqu'à 1000°C, avec une vitesse de chauffe égale à 10°C min⁻¹. La courbe d'analyse dilatométrique (Fig.4) de l'argile représentative M présente les allures suivantes: De la température ambiante jusqu'à 120°C, apparaît une légère dilatation. A partir de 150°C, la courbe montre une dilatation lente et régulière devenant plus marquée à partir de 573°C correspondant à la poussée due à la transformation du quartz de l'état α à l'état β pour

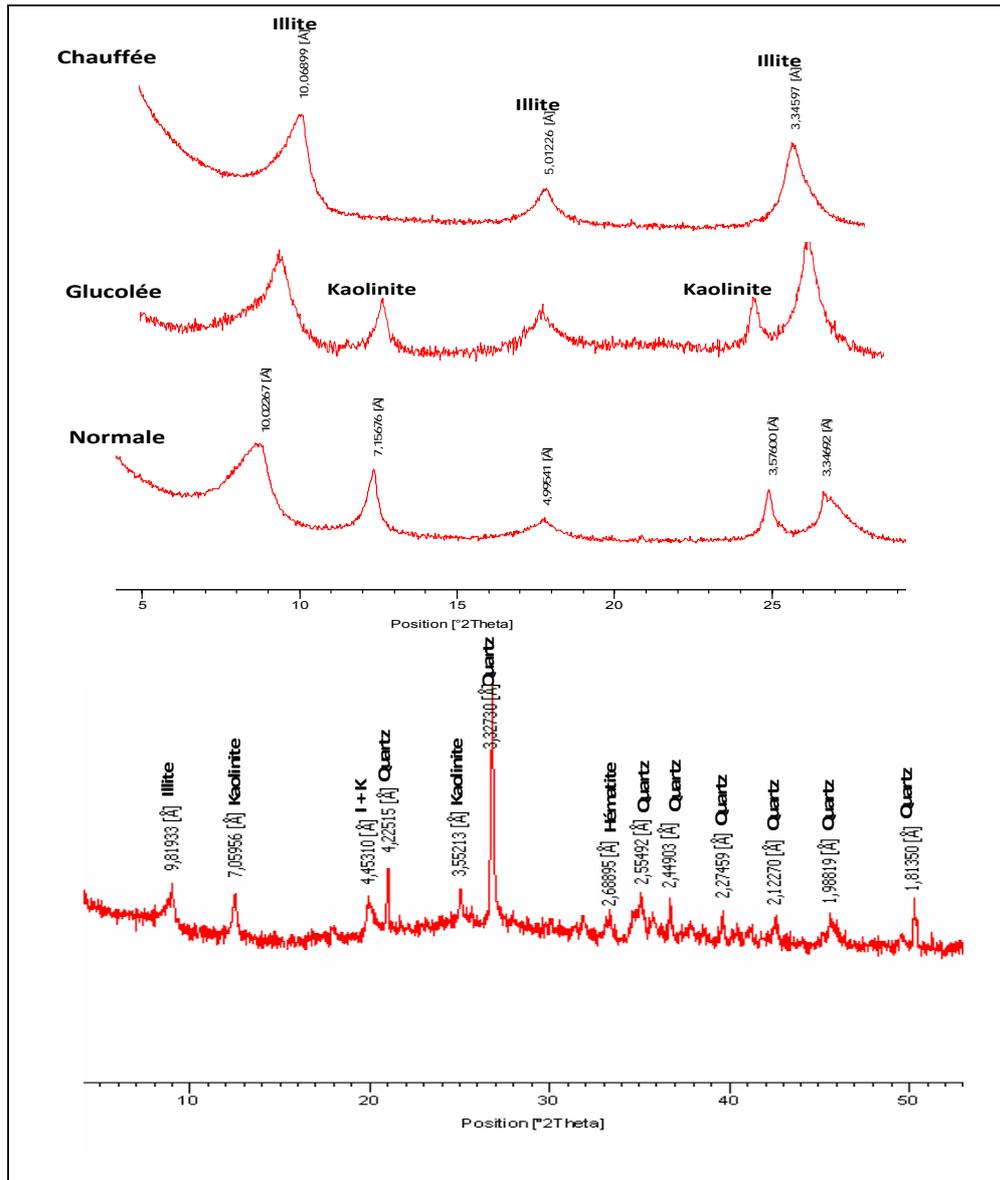


Figure 3. Diffractogramme RX du mélange l'argile M.

atteindre son maximum de 0,9 % pour une température de 820°C.

A partir de 860°C le retrait s'accroît et devient plus rapide, marquant le début de frittage du produit qui renseigne sur l'aptitude des grains à réagir entre eux pour devenir cohésifs.

Entre 820 et 910°C, la phase fusible apparaît en grande partie c'est un intervalle de température moyen (90°C) pour donner l'occasion aux grains de réagir correctement entre eux et donner des matériaux qui présentent une résistance à la déformation à des hautes températures. Lors du refroidissement, le retrait est considéré comme régulier avec la transformation du quartz β en α aux environs de 573°C. Le phénomène de retrait prend fin à une valeur estimée à 1,9%. La courbe dilatométrique montre que ces argiles de Kirchaou peuvent être cuites à basse température aux environs de 910°C.

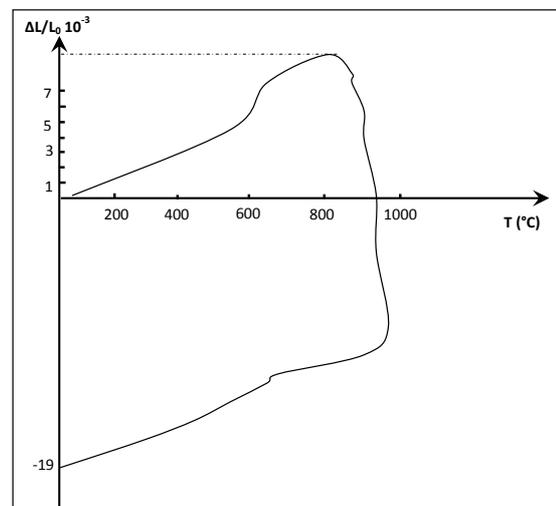


Figure 4. Courbe dilatométrique du mélange d'argile M

Les analyses thermodifférentielle et thermogravimétrique ont été faites à l'aide d'un appareil ATD- ATG couplé de type SETARAM. La vitesse de chauffe est de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

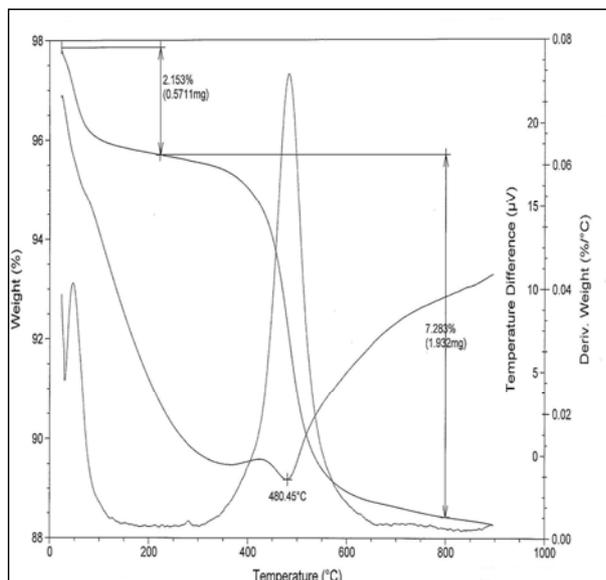


Figure 5. Courbe d'analyse thermique d'argile Triasique M

Le premier pic endothermique d'ATD observé à 68°C pour l'échantillon triasique représentatif de la formation étudiée (Fig.5) correspondant au départ de l'eau retenue à la surface de l'échantillon, le pourcentage en poids de cette perte calculée d'après la courbe ATG est de l'ordre de 2,153%, ce taux important est dû principalement au pourcentage important de la fraction fine dans cette argile. Le deuxième pic endothermique observé à 480°C correspondrait à une déshydroxylation de l'argile et une perte en poids 7,283%.

L'évaluation de la plasticité a été réalisée par la méthode de la coupelle de Casagrande déterminant les limites d'Atterberg [13]. Ces limites sont des constantes physiques conventionnelles qui marquent le seuil de passage de l'argile de l'état plastique à l'état liquide (WL), et le seuil de son passage de l'état plastique à l'état solide (WP). L'indice de plasticité, qui représente la différence entre la limite de liquidité et la limite de plasticité, définit l'étendue du domaine plastique de l'argile.

L'aptitude au séchage des échantillons étudiés a été déterminée par le traçage de la courbe de Bigot par un barellatographe ADAMEL-LHOMARGY de type BL. La courbe de Bigot fait ressortir les pourcentages de l'eau d'interposition et de l'eau colloïdale dont la somme donne théoriquement le pourcentage de l'eau de façonnage. D'après le tableau 3 le retrait de séchage prend fin à une valeur moyenne de 4,18% ce qui nous amène à dire que ces argiles

sont auto dégraissées et aptes au processus de séchage industriel rapide.

Le mélange M est choisi en raison de son caractère illite kaolinite, valeurs importantes de SiO_2 et de Al_2O_3 , riche en fondants alcalins et teneur faible en CaO, ces argiles peuvent être utilisées pour la fabrication des carreaux de faïences. Dans le but de maintenir un niveau de qualité acceptable des carreaux, les résultats des essais technologiques vont être confrontés aux normes européennes EN 87 [13] pour voir s'ils répondent aux exigences de la céramique.

Tableau 3. Comportement au séchage des argiles

Caractéristique Argile	Eau de façonnage (%)	Eau d'interposition (%)	Eau colloïdale (%)	Retrait de séchage (%)
A1	19,2	12,97	6,23	4,18
A2	18,4	12,44	5,96	4,21

2.3. Façonnage des carreaux céramiques et traitement thermique :

A partir du mélange M (deux échantillons argileux A₁ et A₂) l'élaboration des carreaux de faïence est fait, le mélange d'argile a été humidifié à 7 % puis homogénéisé et tamisé avec un tamis de maille 1 mm. Après un repos d'homogénéisation de 24 h, le pressage a été fait à l'aide d'une presse de laboratoire avec une pression de façonnage de 250 bars.

Les carreaux de dimensions $100 \times 50 \times 5$ mm obtenus ont été séchés à l'air libre pendant 24 heures puis dans une étuve à 110°C pendant 24 heures. Certains carreaux sont utilisés pour la mesure de la résistance mécanique à la flexion en cru, les autres ont été cuits dans un four électrique aux températures de 850°C , 900°C et 950°C avec un cycle de cuisson de 4 heures et les produits passent 1 heure à la température maximale de cuisson.

Sur les carreaux cuits (biscuit), la détermination des paramètres suivants : retraits de séchage et de cuisson, la perte au feu, l'absorption d'eau et la résistance mécanique à la flexion, a été faite. L'absorption d'eau est calculée selon la norme (EN99, 1982) [14] et la résistance mécanique à la flexion selon la norme (EN100, 1982) [15].

3. RESULTATS ET DISCUSSION

À basse température, le mélange M a donné des résultats acceptables, tableau 4. La couleur rouge brique des carreaux est due à la présence du Fe_2O_3 et du TiO_2 . L'aspect des carreaux, les retraits de séchage et de cuisson est conforme à

la Norme Européenne EN159 [16]. Les variations du retrait de 0,64 à 3,28 entre 850 et 950°C, sont dues à un développement de la phase vitreuse résultant de l'importance de K₂O et la fraction fine, on a constaté que le retrait augmente avec la vitrification du matériel étudié à des températures de cuisson élevées. Par conséquent la diminution du volume du matériel est généralement due à la disparition progressive de la porosité.

En se basant sur la porosité des carreaux de faïences, les carreaux obtenus sont classés dans le groupe BIII [16]. La détermination de la résistance mécanique à la flexion faite selon la Norme Européenne EN100 [15], a donné des valeurs proches de 24,46 N/mm² à 950°C, déjà au-delà de la valeur requise qui est de 15 N/mm². La résistance mécanique à la flexion augmente avec la vitrification, jusqu'à un certain point où elle est trop élevée et le matériel devient cassant, pour l'échantillon cuit même à 950°C, il possède une résistance supérieure à la norme. La valeur de l'absorption d'eau a manifesté un décroissement rapide de 13,54 à 8,72% pour un accroissement de la température de 850 à 950°C. La dolomite présente dans le mélange en quantités appréciables, constitue un bon fondant naturel, son rôle d'allonger le palier de vitrification, constitue une souplesse de cuisson supplémentaire du mélange M. La perte au feu est due au dégagement de CO₂ par élimination des carbonates, déshydroxylation des argiles et à la décomposition de la matière organique.

Entre 800 et 950°C le réseau du métakaolin s'effondre, donnant d'abord une phase amorphe (pro-promullite), cette germination fortement exothermique se poursuit par une faible croissance de la mullite primaire [17]. La présence de l'illite forme des phases liquides qui empêchent la formation de la promullite et par suite la mullite primaire [18]. La phase liquide entraîne une céramisation de l'argile cuite dès 950°C ; c'est le cas des argiles illitiques.

Lorsqu'on augmente la température de cuisson, on observe la destruction des phases argileuses (la kaolinite et l'illite) au-delà de 900°C ; de nombreuses études ont porté sur la déshydroxylation de la kaolinite et de l'illite. Après la déshydroxylation de la kaolinite, qui se transforme en métakaolinite, certains auteurs proposent la formation de mullite (Fig. 6) à partir de zones localement riches en alumine, tandis que d'autres proposent l'apparition d'une phase spinelle avant la mullite.

Okada et al. [19] montrent que les différentes réactions qui aboutissent à la "mullitisation" (kaolinite → métakaolin → phase type spinelle → mullite) libèrent progressivement du SiO₂ et les compositions des produits évoluent de 2SiO₂.Al₂O₃ (métakaolinite) à 2SiO₂.3Al₂O₃ (mullite).

Tableau 4. Evolution des valeurs des retraits de séchage sur carreaux cuits M, de la porosité, de la perte au feu et la résistance à la flexion pour les différentes températures de traitement

Mélanges	Température (C°)	Retrait de séchage (%)	Retrait de cuisson (%)	Porosité (%)	Perte au feu (%)	Résistance à la flexion (N/mm ²)
M	850	0,48	0,64	13,54	5,28	6,60
	900		1,15	12,31	7,20	11,25
	950		3,28	8,72	9,67	26,46
	1000		3,76	7,50	10,50	30,56
	1050		3,87	3,50	11,22	42,55
	1100		4,50	2,40	11,23	50,30
	1150		5	0,89	11,01	50,20

L'observation au MEB du mélange M fritté à 1000°C (Fig.7) révèle une structure hétérogène, avec des pores dont la taille peut atteindre 2 à 3 µm. L'assemblage quartz-liquide silicaté est toujours entourée d'espaces vides. A cette échelle d'observation, il ne semble pas y avoir d'autres minéraux présents dans la matrice. On observe aussi des grains distincts de tailles variables correspondant probablement à du quartz et à une masse vraisemblablement amorphe.

L'image MEB révèle un nombre plus important de grains distincts tandis que la densité des pores à grand diamètre a considérablement diminué. C'est sans doute cette répartition 'homogène' de pores et de grains qui confère à ce matériau une meilleure résistance à la flexion. La matrice liquide renferme toujours du quartz et les pores sphériques semblent grossir avec la température de cuisson. L'échelle d'observation précédente ne permet pas de voir les réactions situées au cœur des assemblages particulières.

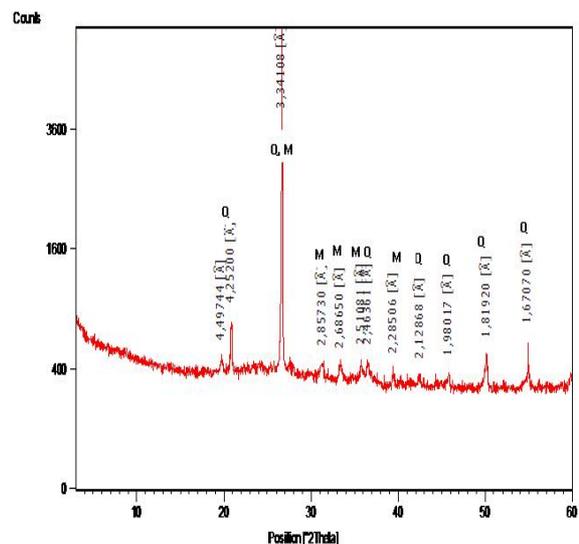


Figure 6. Diffractogramme de RX du mélange M à 1000°C

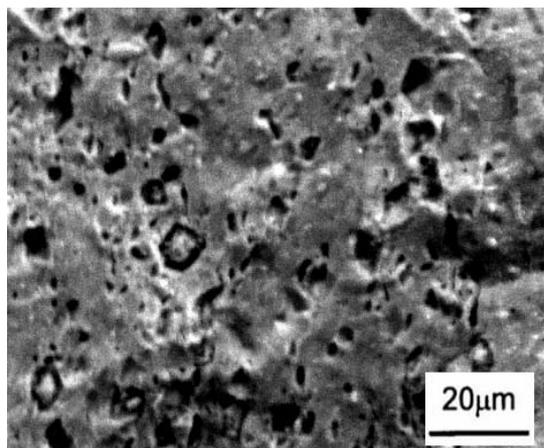


Figure 7. Texture du matériau M fritté à 1000°C

La température de cuisson à 1100°C transforme les assemblages particuliers en phase liquide qui contient un nombre important de petits pores, souvent sphériques, isolés les uns des autres. Les espaces vides sont toujours présents.

Lors de la cuisson, les minéraux des argiles se transforment en de nouveaux minéraux non hydratés, les transformations étant qualitativement fonction de l'énergie qui leur est fournie. Ainsi, avec l'augmentation de la température, les atomes des réseaux cristallins initiaux changent de position, d'autres configurations peuvent se constituer, caractéristiques de nouvelles phases et d'un nouveau état d'équilibre acquis d'autant plus rapidement que la température est plus élevée.

Par diffusion atomique, un transfert de matière de grains à grains peut s'effectuer, d'où modification de la granulométrie avec densification. Vers 800°C la phase cristalline initiale des minéraux a disparu, pour faire place en proportions variables à une phase amorphe et aux nouveaux minéraux. Un retrait accompagne cette réaction solide, et est associé aux changements de porosités et de dimensions des particules. Les proportions de la phase argileuse et/ou des minéraux associés jouent un grand rôle dans ces transformations de même que la granulométrie; le retrait est d'autant plus important que les particules sont plus fines, et qu'il y a des cristaux néoformés.

4. CONCLUSION :

L'analyse minéralogique des échantillons A1 et A2 prélevées de la formation Kirchaou indique la présence de l'illite, kaolinite comme minéraux essentiels, l'analyse chimique montre une forte teneur en Fe_2O_3 . La richesse en fer de ces argiles leur confère une couleur rouge caractéristique après cuisson. Leur richesse en

fondants permet sa cuisson à des températures relativement basses. Les essais technologiques ont démontré des propriétés industrielles convenables de ces argiles : un intervalle de frittage moyen à 90°C et une température de cuisson basse, une résistance à la flexion très forte ce qui est un facteur très favorable dans l'utilisation de cette argile en céramiques, la perte au feu moyenne et enfin un retrait de cuisson acceptable, peut être corrigé par l'ajout d'un dégraissant comme la chamotte ou sable siliceux. Au terme de cette étude, nous pouvons considérer l'argile de formation Kirchaou comme étant une argile performante pouvant être utilisée dans le domaine de la céramique. Ces résultats intéressants confirment la possibilité d'utilisation des argiles triasiques dans l'industrie céramique, surtout que l'importance des réserves et la facilité d'exploitation sont très encourageantes.

REFERENCES

1. Agafonoff et Jouravsky, L'analyse thermique des sols de la Tunisie. C. R. Acad. Sci. T. 198, N°15, (1934) pp. 1356- 1358.
2. Fripiat J., Toussaint F, Predehydroxylation state of kaolinite, Nature, 186, 1960, 627-628.
3. Escardino A, Single-fired ceramic wall tile manufacture. Tile Brick Int, 9, p14-9 (1993).
4. Sousa S.J.G., Holanda J.N.F, Development of red wall tiles by the dry process using Brazilian raw materials ceramics International, 2, p 215-222 (2005).
5. Alivest L. Cours de technologie des produits de terre cuite, les principaux défauts, Cours Ecol. Nat. Sup. de céramique industrielle. 45p (1980).
6. Traoré K. Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso, transformations thermiques et réorganisations structurales.Thèse de Doctorat de l'Université de Limoges (2003).
7. Busson G. Le mésozoïque Saharien. 1^{ère} partie : Extrême Sud tunisien ;Paris, série géologique, 8,p1-194 (1967).
8. Chandoul H., Burrolet P.F., Ben Ferjani . Entreprise tunisienne d'activités pétrolières, mémoire N°4 (2001).
9. El Yakoubi N, Aberkan M, Ouadia M, Potentialité d'utilisation d'argiles marocaines de Jbel Kharrou dans l'industrie céramique, 338, Géomatériaux , 693-702 (2006).

10. Jamoussi F, Les argiles de Tunisie : Etude minéralogique, géotechnique et utilisations industrielles, Ph.D.Thesis, The University of Tunis El Manar, Tunisia (2001).
11. Monteiro S, Vieira C, Influence of firing temperature on the ceramic properties of clays from Campos dos Goytacazes. Brazil, 27, Applied Clay Science, 229-234 (2004).
12. Aydın A, The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies, 24, Applied Clay Science, 257-269 (2004).
13. L.C.P.C, Limites d'Atterberg, limite de liquidité, limite de plasticité, méthode d'essai LCP, n°19, publication L.C.P.C.26. (1987).
14. AFNOR EN 99, Carreaux et dalles céramiques, Détermination de l'absorption d'eau p 6 (1982).
15. AFNOR EN 100, Carreaux et dalles céramiques, Détermination de la résistance à la flexion p 7 (1982).
16. AFNOR NORME Française N. F.EN.159 : Carreaux et dalles céramiques pressés à sec à absorption d'eau E > 10%, groupe BIII. pp8 (1991).
17. Chen C.Y., Lan G.S., Tuan W.H. Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts. *Ceram. Int.* 26, pp715-720. (2000).
18. Aras. The change of phase composition in kaolinite- and illite-rich clay-based ceramic bodies, *Appl. Clay Sci.*, 24, p. 257-269. (2004).
19. Okada K., Otsuka N. Characterization of spinel phase from SiO₂-Al₂O₃ xerogels and the formation process of mullite. *J. Am. Ceram. Soc.* 1986, 69, p 652-656. (1986).