

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE MOHAMMED SEDDIK BENYAHIA-JIJEL
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET
INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE



Thèse

Pour obtenir le diplôme de doctorat en sciences

Option : Physique des matériaux

Thème :

**Détermination des paramètres cinétiques
des céramiques à base de Kaolin-Alumines**

Présentée par :

Toufik SAHRAOUI

Soutenu le : 23/02/2017, devant le jury :

F. BOUZERARA	Professeur	Univ M^{ed}.S.B-Jijel	Président
H. BELHOUCHE	Professeur	Univ M^{ed}.B-M'sila	Rapporteur
N. BRIHI	Professeur	Univ M^{ed}.S.B-Jijel	Co-rapporteur
F. SAHNOUNE	Professeur	Univ M^{ed}.B-M'sila	Examineur
A. OUALI	M. C. A	Univ M^{ed}.B-M'sila	Examineur
Z. TAKKOUK	Professeur	Univ M^{ed}.S.B-Jijel	Examineur

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :
Mes très chers, mon père et ma mère
Mes frères et ma sœur
Ma chère femme et mes enfants
Toute ma famille
L'ensemble de mes amis et collègues
de travail

Toufik Bahraoui

Remerciements

Remerciements

Je remercie d'abord **ALLAH** le tout puissant qui m'a guidé et qui m'a donné la force et la volonté pour réaliser ce travail.

Je remercie mon directeur de thèse, Monsieur **Hocine BELHOUCHE** Professeur à l'Université de M'sila, d'avoir accepté de diriger ce travail avec beaucoup de disponibilité et d'efficacité, pour m'avoir fait partager son expérience, pour les conseils et encouragements qu'il a su me prodiguer pendant toute la durée de cette thèse.

Je remercie aussi le Co-encadreur de thèse, Monsieur **Noureddine BRIHI** Professeur à l'Université de Jijel, de m'avoir apporté une aide et me diriger pour la réalisation de ce travail.

Il m'est tout à fait agréable d'exprimer ma profonde gratitude à Monsieur **Farhat BOUZERARA** professeur à l'université de Jijel pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

J'exprime mes profonds remerciements aux Messieurs: **Foudil SAHNOUNE** Professeur à l'université de M'sila, **Zahi TAKKOUK** Professeur à l'université de Jijel et **Ameur OUALI** Maître de conférences à l'université de M'sila pour avoir accepté de juger ce travail et pour les discussions constructives dont ils ont bien voulu me faire profiter.

Je présente ici mes sincères remerciements à Madame **Maximina ROMERO** professeur à l'institut d'Eduardo Torroja (Madrid, Espagne) et directrice de Laboratoire des Verres et Matériaux Céramiques, pour m'avoir aidé et autorisé de réaliser une partie de ce travail au niveau de son laboratoire.

Mes remerciements sont adressés à l'ensemble du corps enseignant en graduation et en post-graduation qui ont contribué à ma formation.

Je tiens à remercier mes amis et collègues de travail ; **Abdelrazzek LAACHACHE, Abdelkrim BENARBIA, Meftah HARABI, Hacen ROUABHI, Saïd MOKRAN, Samir MOUSSAI, Karim HERZI** pour leurs aides, je remercie notamment **Fateh CHOUIA, Saïd DERBANE** pour son intérêt et pour ses précieux conseils.

Enfin, mes pensées vont, bien entendu, vers mes parents, mes frères, ma sœur, mon épouse, mes enfants ; **SIRADJ et DJASSER**, ainsi que vers toute ma famille, leur soutien et leur compréhension ont été un atout majeur pour la réalisation de ce travail.

Sommaire

SOMMAIRE

Remerciements.....	(i)
Sommaire.....	(ii)
Introduction générale.....	01

Chapitre I : LES MATERIAUX CERAMIQUES

I. Les matériaux céramiques.....	03
I.1. Définition.....	03
I.2. Les différents types de céramiques.....	03
I.2.1. Les céramiques traditionnelles (silico-alumineux).....	03
I.2.2. Les céramiques techniques (associations métal-métalloïde).....	05
I.3. Propriétés générales des céramiques.....	06
I.3.1. Propriétés physiques.....	06
I.3.2. Propriétés mécaniques.....	07
I.4. Elaboration des céramiques.....	08
I.4.1. Matières premières.....	10
I.4.2. Broyage des poudres.....	11
I.4.2.1. Le broyage à haute énergie.....	11
I.4.2.2. Principe du broyage.....	12
I.4.2.3. Les différents broyeurs mécaniques.....	13
I.4.2.4. Paramètres influençant la nature du produit obtenu par méchanosynthèse.....	15
I.4.2.5. Types de matériaux soumis au broyage.....	17
I.4.3. Mise en forme.....	18
I.4.3.1. Compaction des poudres.....	18
I.4.3.2. Coulage en barbotine.....	19
I.4.3.3. Le frittage.....	20
I.4.3.3.1. Définition.....	20
I.4.3.3.2. Frittage en phase liquide.....	21
I.4.3.3.3. Frittage en phase solide.....	22
I.4.3.3.4. Frittage par flux visqueux.....	24
Références.....	25

Chapitre II : LES KAOLINS

II. Les kaolins.....	29
II.1. Définition.....	29
II.2. Structure.....	30
II.3. Morphologie.....	31

II.4. Formation des kaolins.....	32
II.5. Principaux usages industriels de Kaolin.....	33
II.6. Transformation de la kaolinite pendant un traitement thermique.....	38
II.6.1. Généralités.....	38
II.6.2. Phénomènes thermiques observés pendant le traitement thermique de la kaolinite.....	39
II.6.3. Nature de la transformation observée vers 980 °C.....	40
II.6.4. Composition de la phase de structure spinelle formée.....	41
II.6.5. Formation de la mullite.....	42
II.6.6. Système Al ₂ O ₃ -SiO ₂	45
II.6.7. Cyanite.....	48
Références.....	50

Chapitre III : LES ALUMINES

III. Les alumines.....	56
III.1. Généralités.....	56
III.2. Propriétés et domaines d'application de l'alumine.....	57
III.3. Les alumines de transition et l'alumine- α	58
III.3.1 Structure spinelle.....	59
III.3.2 L'alumine- γ (γ -Al ₂ O ₃).....	60
III.3.3 L'alumine- δ (δ -Al ₂ O ₃).....	62
III.3.4 L'alumine- θ (θ -Al ₂ O ₃).....	63
III.3.5 L'alumine- α (α -Al ₂ O ₃), corindon.....	65
III.4 Élaboration des alumines.....	68
III.5 Les mécanismes d'oxydation de l'aluminium.....	69
Références.....	73

Chapitre IV : MATERIAUX ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

IV.1. Caractérisation des matières premières.....	76
IV.1.1. Kaolin DD3.....	76
IV.1.1.1. Localisation du kaolin de Djbel Debagh.....	76
IV.1.1.2. Caractérisation du kaolin DD3.....	78
IV.1.1.3. Composition chimique et minéralogique.....	78
IV.1.1.4. Analyse granulométrique.....	79
IV.1.1.5. comportement thermique.....	80
IV.1.1.6. Analyse par microscope électronique à Balayage.....	82
V.1.2. Poudre d'aluminium.....	83

IV.1.3. Préparation des mélanges.....	86
IV.2. Méthodes expérimentales de caractérisation.....	88
IV.2.1. Analyse granulométrique.....	89
IV.2.2. Analyse par spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier.....	90
IV.2.3. Analyse thermogravimétrique et différentielle.....	91
IV.2.4. Analyse par calorimétrie différentielle (DSC).....	92
IV.2.5. Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX).....	93
IV.2.6. Observations morphologiques.....	94
IV.2.6.1. microscopique électronique à balayage (MEB) couplées à l'EDX.....	94
IV.2.6.2. Microscopie optique.....	96
IV.2.7. Mesure de densité effective et porosité ouverte.....	96
IV.2.8 Cinétique de transformation.....	97
IV.2.8.1. Traitement isothermique.....	97
IV.2.8.2. Traitement non-isothermique.....	99
Références.....	101

Chapitre V : RESULTATS ET DISCUSSIONS

Introduction.....	104
V. Traitement des poudres de mélanges kaolin-aluminium.....	104
V.1 Traitement des poudre broyée avant frittage.....	104
V.1.1 Analyse dimensionnelle.....	104
V.1.2 Analyse par diffraction des rayons X.....	107
V.1.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier.....	110
V.2 Traitement des poudres broyées.....	113
V.2.1 Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG)....	113
V.2.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) :	
L'influence de la vitesse de montée en température sur l'oxydation de l'aluminium.....	121
V.2.3 Diffraction des rayons X (DRX).....	127
V.2.4 Analyses par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	133
V.2.5 La densification.....	136
V.2.6 Etude morphologique et analyse par EDX de la composition chimique.....	138
V.2.7 Cinétique de transformation.....	142
V.2.7.1 Traitement nonisotherme.....	142
Références.....	153
Conclusion générale	157

Introduction
Générale

Introduction générale

La céramique définie comme un premier matériau artificiel découvert par l'homme, composé essentiellement de matériaux non organiques et non métalliques, obtenues par l'action de fortes températures. Actuellement, les matériaux céramiques occupent dans notre vie quotidienne une place très importante et sont classés en deux types:

- Les céramiques traditionnelles sont tous les produits élaborés essentiellement à partir de matières premières naturelles (silicatées), elles sont présentes dans de nombreux secteurs d'activités tels que : la porcelaine, la poterie, les sanitaires, les briques...

- les céramiques techniques sont présentes dans des secteurs nouveaux et en pleine expansion comme l'électronique, la mécanique, la médecine, l'industrie aérospatiale, l'industrie nucléaire. Leurs composés sont essentiellement non silicatés comme les oxydes, les carbures, les nitrures, les borures,...

La céramique traditionnelle est très développée dans notre pays (Algérie) grâce à l'abondance des matières premières argileuses nécessaires à sa fabrication (kaolin, phosphate, dolomite, quartz,...). Notre pays dispose de plusieurs gisements plus importants de kaolin (Djebel Debbagh, Tamazert, ...). En plus de leur facilité d'extraction, les kaolins de Djebel Debbagh contiennent des taux d'alumine relativement élevés contre un pourcentage assez faible d'impuretés. Cette étude est consacrée aux céramiques à base de kaolin (DD3) qui sont très prisées industriellement. Il est bien connu que la kaolinite subit une série de réactions au cours de traitement thermique et enfin forme la mullite.

La mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), est un matériau très important dans le domaine des céramiques. La synthèse de la mullite comprend les méthodes conventionnelles, le traitement hydrothermal, le procédé sol-gel et la pulvérisation par pyrolyse. La réaction de kaolinite avec l'alumine présente un intérêt dans la production de la mullite. Au cours de traitement thermique (1000-1300 °C), les monocristaux de mullite primaires sont formés uniquement à partir de la décomposition de métakaolinite. Le reste de silice se cristallise sous forme de cristobalite. A haute température (~1400 °C), l'alumine réagit avec la silice fondu (cristobalite) pour former des cristaux de la mullite secondaire.

La technique de broyage à haute énergie provoque la fracture des poudres et la soudure des particules, cette technique est un nouveau procédé d'élaboration conduit en final à un mélange atomique entre les atomes des éléments de départ. Le broyage à haute énergie permet de stabiliser les phases hors d'équilibre. Il a utilisé comme un moyen d'activation de certaines réactions ou formation des nouvelles phases, en raison de l'énergie introduite au cours de broyage.

L'objectif principal de ce travail, est la synthèse de la mullite à partir de kaolin de Djebel Debbagh (kaolin DD3) et de poudre métallique d'aluminium, l'oxydation des poudres d'aluminium devrait permettre d'initier la synthèse de la mullite par frittage naturel. D'ailleurs, afin d'étudier l'effet du temps de broyage sur la formation et le frittage de mullite à partir des mélanges kaolin-aluminium. Nous avons broyé ces mélanges à différents temps en utilisant la technique de broyage à haute énergie.

Ce travail s'articule sur cinq chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un rappel des notions de bases sur les céramiques ainsi qu'à la présentation des techniques et méthodes d'élaboration de ces matériaux ;

Le deuxième chapitre, seront consacrés à une présentation bibliographique à des notions générales relatives au kaolin, aux principaux usages industriels de ce minéral, et leur transformation pendant un traitement thermique ;

Le troisième chapitre présente quelques notions bibliographiques concernant les alumines de transition et l'alumine- α . Nous avons aussi inséré un résumé des procédés de fabrication de ces matériaux;

Le quatrième chapitre précisera les caractéristiques des matières premières utilisés et détaillé les méthodes et techniques expérimentales mises en œuvre au cours de ce travail;

Enfin, le dernier chapitre de ce travail présente l'étude expérimentale avec les résultats et discussions. Il est consacré à la synthèse de mullite à partir du mélange kaolin-aluminium obtenue par frittage-réaction.

*Chapitre I : LES
MATERIAUX
CERAMIQUES*

I Les matériaux céramiques

I.1 Définition

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. Kingery [King 60] a proposé la définition suivante d'une céramique: « Une céramique est un produit solide composé essentiellement de matériaux non métalliques et non organiques obtenu par cuisson, frittage ou calcination tel les poteries, porcelaines, réfractaires, abrasifs, émaux, verres, matériaux magnétiques non métalliques, matériaux ferroélectriques..... » [Boul 93].

A l'heure actuelle, le terme céramique englobe une grande variété de matériaux. En effet, en plus des céramiques traditionnelles fabriquées à partir d'argiles, on retrouve les oxydes purs (Al_2O_3 , ZnO , ZrO_2 , MgO ...), les verres, les carbures (SiC , B_4C ,...), les nitrures (AlN , BN , Si_3N_4 ,...), les borures (AlB_2 ,...) [Talan 08]. De nouvelles céramiques techniques, très performantes, ont vu le jour et sont utilisées dans les secteurs de la construction mécanique, de la chirurgie réparatrice, de l'industrie nucléaire, de l'électronique, de l'électrotechnique et des télécommunications [Ashb 91, Jano 01].

La composition des matières premières entrant dans la fabrication des produits céramiques n'est pas normalisée. Cette absence de normalisation est en partie due au fait que les matières premières utilisées ne sont pas pures et qu'un même produit traditionnel peut être élaboré à partir de processus de fabrication et de matières premières différentes. La fabrication d'un produit céramique est avant tout un savoir-faire et seule la notoriété des fabricants sert de référence.

I.2 Les différents types de céramiques

On distingue deux types des céramiques.

I.2.1 Les céramiques traditionnelles (silico-alumineux)

Elles sont issues de matières premières naturelles (argile, feldspath, kaolin, quartz) et généralement mises en œuvre par coulée (barbotine) [Aklo 09, Bous 15, Laval 99]. Les céramiques traditionnelles (figure I.1) sont présentes dans de nombreux secteurs d'activités tels

que les matériaux de construction, les sanitaires, le culinaire, le revêtement, les réfractaires [Devi 02].

Les minéraux argileux constituent la matière fondamentale de la quasi-totalité des matériaux céramiques. Leurs propriétés spécifiques, dues à leur nature colloïdale en présence d'eau permettent le façonnage des produits céramiques dont elles assurent la cohésion des pièces en cru. Les argiles à haute teneur en alumine (kaolins) permettent la fabrication des réfractaires et elles sont également utilisées pour la fabrication de céramiques fines (faïences fines, grès, sanitaires et surtout porcelaine) en apportant leur blancheur. Les argiles grésantes (type illite, montmorillonite) sont à la base des produits de faible porosité de par la présence d'alcalins, considérés comme éléments fondants, dans leur réseau [Galt 92]. Le tableau I.1, donne les différents types de céramiques traditionnelles et leurs modes d'emplois.



Fig I.1 : Exemple des céramiques traditionnelles: (a) Les porcelaines, (b) Les poteries, (c) Les faïences, (d) Le grès [Haus 05].

Céramiques traditionnelles			
nuances	matières premières		exemples d'emploi
terre-cuite	marnes, argiles		tuiles, briques, horticulture,
faïence	argile, silice, quartz		vaisselles, carrelage (mur), art
produits grésés	argile, kaolin, feldspath		Carrelage (sol)
réfractaires	argile réfractaire, silice, chamotte, alumine, magnésie, carbone-graphite...		Ciment, béton, brique pour four, produits frittés
grés cérame	argile, chamotte, silice		Eviers, lavabos, baignoires
porcelaine	Kaolin, argile, feldspath, quartz		Vaisselle, art, optique
verres	silice alumine oxydes chaux magnésie	silico-calcique	Vitres, flacons, ampoules
		(oxyde de plomb)	Vaisselle, art, optique
		borosilicate	Résistants aux chocs thermiques
		aluminosilicates	Résistance à la chaleur
		spéciaux	Optique, laser, fibre optique
abrasifs	Oxydes, carbures, diamant		Meules, papiers abrasifs

Tabl I.1 : Types de céramiques traditionnelles et leurs modes d'emplois [Benl 92].

La céramique traditionnelle est très développée en Algérie grâce à l'abondance des matières premières argileuses nécessaires à sa fabrication, malheureusement il n'en est pas de même pour la céramique avancée où beaucoup reste à faire. Si la céramique conventionnelle ne pose aucun problème de fabrication, la céramique technique doit être élaborée avec beaucoup de soins afin de contrôler la microstructure et moduler les propriétés pour répondre aux exigences spécifiques des circuits ou des systèmes dans lesquels elle intervient [Taib 98].

I.2.2 Les céramiques techniques (associations métal-métalloïde)

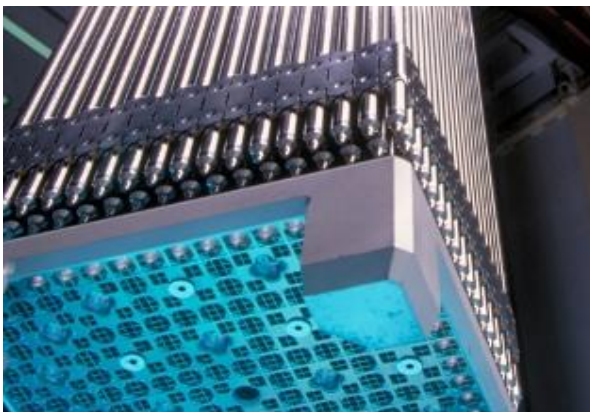
Les céramiques techniques (figure I.2) regroupent les matériaux développés récemment dans les laboratoires de recherche en raison de leurs propriétés chimiques ou physiques exceptionnelles. Elles sont obtenues le plus souvent par frittage (traitement thermomécanique qui dans un premier temps, provoque la cohésion de granulés de poudre avec un « aggloméré » préparé par compression à froid, cette ébauche étant ensuite chauffée dans des fours spéciaux) ou électro-fusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule) [Lava 99]. Elles sont présentes dans des secteurs nouveaux et en pleine expansion comme l'électronique, l'aérospatiale, l'automobile, le biomédical. Leurs composés sont essentiellement non silicatés et les matières premières employées sont synthétiques (oxydes, carbures, nitrures, ...) [Devi 02].



Pièces de roulements (Si_3N_4)



Bougie de voiture et ébauche en céramique



Combustible nucléaire (UO_2)



Isolateur électrique (Al_2O_3)

Fig I.2 : Quelques exemples de céramiques technique [Haus 05].

I.3 Propriétés générales des céramiques.

La céramique se présente sous la forme d'un matériau dur, rugueux s'il n'a pas subi de glaçage. Sa composition minéralogique n'est pas modifiée pendant la cuisson, dont l'effet est seulement de faire fluer la phase vitreuse et d'assurer sa liaison chimique avec la phase cristalline. Les défauts du matériau (fissures et porosités) expliquent sa fragilité.

I.3.1 Propriétés physiques

-Thermiques : En général les céramiques sont considérées comme des isolants thermiques à cause de l'absence totale des électrons libres et la nature des liaisons chimiques. La conductibilité dépend de la composition chimiques de l'état d'agrégation et de la température, elle dépend aussi considérablement de la forme, de la grosseur, de l'orientation et de la répartition des pores.

Des considérations purement théoriques, il résulte que dans les substances vitreuses la conductibilité thermique croît avec la température mais dans les corps cristallins au contraire elle est inversement proportionnelle à la température [Alip 79].

-Électriques : Les céramiques sont des excellents isolants électriques et peuvent servir de support à des éléments de circuits électriques. Ce sont elles, en particulier, qui constituent les isolateurs des lignes à haute tension. Dans certaines conditions, comme des températures extrêmement basses, certaines céramiques deviennent des supraconducteurs [Lava 99, Devi 02].

-Optiques : Au delà des propriétés optiques, c'est l'impression visuelle qui compte. Celle-ci résulte de la combinaison de nombreux facteurs relatifs aux propriétés optiques de la surface, des différentes phases et des différentes couches, de la couleur et du spectre de la lumière incidente. Les rendus des diverses céramiques vont de l'opaque au transparent, avec des luminosités variables, des effets de fluorescence, d'opalescence, avec des couleurs et des saturations différentes. Tout ceci est obtenu en jouant sur la composition, la nature chimique, la taille, la quantité et l'indice de réfraction des charges cristallines et des pigments répartis dans la phase vitreuse [Dejo 09].

I.3.2 Propriétés mécaniques

-Ténacité : la transformation de la structure cristalline que subissent les céramiques (à base de zircon) lorsqu'elles sont soumises à une contrainte explique la ténacité élevée de ces matériaux [Chot 13].

-Dureté : la dureté de la céramique est légèrement supérieure à celle de l'émail : 380 à 460 VHN contre 340 VHN (dureté Vickers). Ainsi, une reconstitution en céramique peut être traumatogène pour la dent naturelle antagoniste. Une part importante de cristaux diminue la propagation des fissures mais réduit leur translucidité. La rupture des céramiques étant souvent initiée par extension brutale d'un défaut interne (porosité) ou de surface, la conception et la finition d'une céramique doit donc être parfaite pour assurer sa pérennité. Un polissage minutieux s'impose après chaque retouche.

-Module d'élasticité : il se situe pour la céramique entre 60 et 70 GPa contre 70 à 90 GPa pour l'émail humain. Celui des alliages nobles est de 90 GPa, ce qui entraîne des contraintes de flexion au niveau des reconstitutions céramo-métalliques de grandes portées, avec des risques de

fracture de la céramique. Concernant les alliages Ni-Cr ou Co-Cr leur module d'élasticité est plus important, de 170 à 200 GPa, ce qui dans ce cas minimise les risques de fracture de la céramique [Helf 12].

I.4 Elaboration des céramiques

Le principe de fabrication de la céramique est fondé sur la propriété que possède l'argile de former avec l'eau, dans des proportions convenables, une pâte liante et ductile que l'on peut modeler et cuire afin d'obtenir sans déformation des produits finaux durs et sonores. Il est bon de rappeler ici les différentes classes des matières premières susceptibles d'être employées dans les compositions céramiques. On peut distinguer deux grandes catégories :



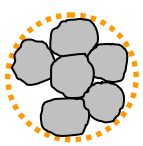
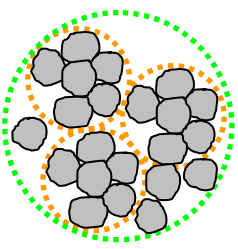
-Les matières premières plastiques qui augmentent fortement de volume en présence d'eau (argiles, marnes, kaolins, bentonites...);

-Les matières premières non plastiques appelées également dégraissantes, dont le contact avec l'eau consiste à un simple mouillage sans variation dimensionnelle importante. Ces matières peuvent être considérées comme inertes de point de vue physico-chimique dans les conditions de leur emploi en tant qu'ajout (sables quartzes, chamottes, feldspaths, pegmatites, scories, verre broyé, etc.).

En général, le cycle d'élaboration d'un produit céramique comprend trois étapes principales : la préparation de la poudre, la mise en forme puis un traitement thermique appelé frittage. Chacune de ces étapes peut être une source potentielle de défauts. Il existe plusieurs types de défauts qui sont introduits lors des phases de l'élaboration et qui persistent lors de la densification. Ces défauts microstructuraux pénalisent par la suite les propriétés mécaniques des céramiques. C'est pourquoi il est important de bien maîtriser toutes les phases de l'élaboration [Belh 08]. Un bilan de différents types de défauts susceptibles d'être créés pour chaque étape de l'élaboration est donné au tableau I.2. Les agglomérats et les agrégats qui sont les défauts les plus communs sont définis au tableau I.3. Ces agglomérats et agrégats sont constitués de particules élémentaires (particule dure constituée de cristallites, figure I.3).

Phases d'élaboration	Types de défauts
Poudre	Agglomérats, agrégats, Inclusion organiques, Inclusion inorganiques, Impuretés solubles, autres impuretés,...
Traitement des poudres	Agglomérats, agrégats, pollutions diverses (poussières, broyages,...), création des phases liantes (cf. hydroxydes dans alumines), granulats de forme et résistance mal contrôlée, agglomération de phase (composites),...
Mise en forme	Gradients de densité dans les crus, porosité résiduelle de grande taille et/ou inhomogène, fissuration des crus,...
Frittage	Grossissement de grains, frittage différentiel, fissuration (déliantage), création de porosité (de frittage ou production de réactants gazeux), ségrégation,...

Tabl I.2 : Bilan des différents types de défauts susceptibles d'être créés pour chaque étape de l'élaboration [Jora 91, Belh 08].

Dénomi- nation	Description	Nature des liaisons	Taille	Aspect	Obs.
Cristallite	Cristal de dimensions extrêmement réduites.	Atomiques	1 - 10 nm		D.R.X
Particule élémentaire	C'est la plus petite particule pouvant être individualisée par des moyens physiques de dispersion sans création de nouvelles interfaces par fragmentation	Atomiques	10 nm - 1 µm		D.R.X M.E.T
Agrégat	Particule dure et pratiquement non poreuse constituée de particules élémentaires avec une forte énergie de cohésion	Chimiques	0,1 - 10 µm		M.E.T M.E.B Granulo
Agglomérat	Amas moins résistant et plus poreux constitué d'agrégats et de cristallites avec une faible énergie de cohésion	Van der Waals	10 - 100µm		M.E.T M.E.B Granulo

Tabl I.3 : Définition des différentes particules effectives contenues dans les poudres céramiques [Jora 91, Belh 08].

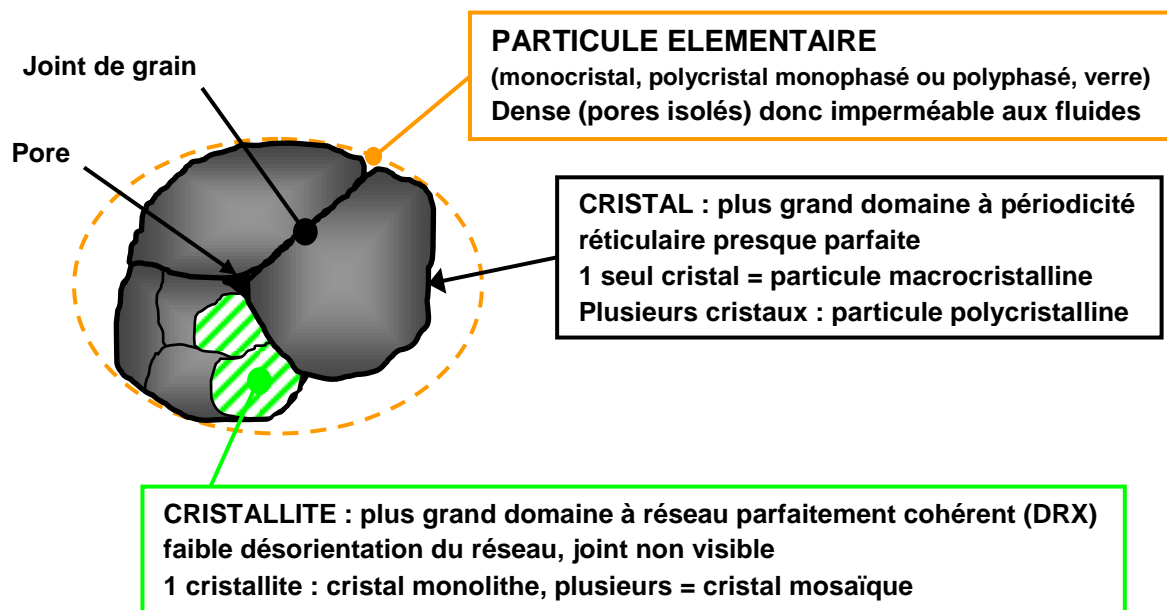


Fig I.3 : Aspect d'une particule élémentaire [Belh 08].

I.4.1 Matières premières

Les matières premières utilisées pour la préparation de la plupart des produits céramiques sont généralement :

- des mélanges d'argiles (silicates d'alumine – exemple smectite, kaolinite, illite) et/ou de limons offrant la plasticité à la pâte ;
- du quartz, du sable, des feldspaths, du basalte, de l'andésite, du porphyre, de la chamotte, de la calcite, du schiste pour fournir la structure à la céramique (squelette), pour réduire la température de fusion lors de la cuisson (fondant) et réduire la plasticité de la pâte ;
- de l'eau pour adapter la plasticité de la pâte.

Pour certains produits réfractaires, l'argile, laquelle joue un rôle de liant, est mélangée à des minéraux possédant des propriétés de résistance à la cuisson. Ces minéraux sont entre autres la bauxite calcinée, la cyanite, le corindon, du carbure de silicium et du graphite.

Pour la production de produits poreux et de grandes capacités isolantes, des matières organiques (sciures de bois, fibres de cellulose, polystyrène,...) sont ajoutées dans la pâte.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des

cations interfoliaires. Ces derniers appelés aussi compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [Tali 06].

Les argiles traditionnelles se trouvent dans la nature en grande quantité et sont facilement exploitable. Elles sont généralement constituées de silicate ou d'alumino-silicate et d'impuretés. Ce genre de produit est utilisé pour la fabrication de certains produits de construction (briques tuiles) de poteries, de verres et de ciments. Les produits dérivés des argiles sont constitués des composants silicatés d'une grande pureté. Ils sont obtenus par des traitements chimiques et/ou thermiques des argiles. La majorité de ces produits sont constitués de composants binaires (Al_2O_3 , TiO_2 , SiC , SiO_2 ,...) ou bien binaires-ternaires comme ($3\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$), ($2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$), ($\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$) [Meci 10].

I.4.2 Broyage des poudres

I.4.2.1 Le broyage à haute énergie

Contrairement au broyage classique utilisé depuis la préhistoire pour réduire en poudre des matériaux, le broyage à haute énergie permet de synthétiser, à température ambiante, des matériaux organisés à l'échelle nanométrique, difficiles, voire impossibles à obtenir par des méthodes classiques telles que la fusion-solidification. Cette nouvelle méthode de synthèse a été développée par Benjamin dans les années 60 afin de disperser de très fines particules d'oxydes (O.D.S. = Oxide Dispersion Strengthening) dans une matrice métallique, dans le but d'améliorer ses propriétés mécaniques [Benj 70]. A partir des années 80, le broyage à haute énergie connaît un véritable essor. On découvre en effet qu'il permet de synthétiser toutes sortes de matériaux : des alliages amorphes [Koch 83, Hell 87], des solutions solides sursaturées à partir d'éléments immiscibles à l'équilibre thermodynamique [Schw 85], des composés quasi-cristallins [Shec 84, Ecke 88], des alliages métalliques désordonnés [Bakk 92].

Deux terminologies sont employées pour définir le broyage à haute énergie : on parle de mécanosynthèse (MA, « mechanical alloying » en anglais), quand les poudres initiales ont une composition différente de celle d'arrivée, et de « mechanical milling », dans le cas contraire [Gald 01].

I.4.2.2 Principe du broyage

Durant le broyage, de nombreuses collisions billes/poudres et billes/poudres/paroi du creuset ont lieu. Les particules de poudres vont être ainsi écrasées, fracturées et soudées de manière répétée. Dans un premier temps, des particules lamellaires des éléments constitutifs vont se former et avoir tendance à former des agglomérats grossiers. Par la suite, un mécanisme de fatigue va permettre de favoriser la fracturation au détriment du soudage et ainsi réduire la taille moyenne des particules. Puis en prolongeant encore le broyage, un équilibre entre soudage et fracturation des particules dépendant de la ductilité des éléments, va se mettre en place. Lors du broyage, un grand nombre de défauts cristallins sont introduits dans la structure (lacunes, dislocations, joints de grains), qui vont engendrer la fracturation des particules mais aussi faciliter la diffusion des éléments afin de former un alliage. À la fin du broyage, la poudre est généralement de taille micrométrique mais présente une structure nanocristalline (figure I.4) (typiquement, taille des cristallites d'une dizaine de nm). Le matériau obtenu est également chimiquement homogène, chaque particule étant de composition identique. De plus, s'agissant d'une méthode de synthèse hors équilibre et s'effectuant à température ambiante [Valé 13].

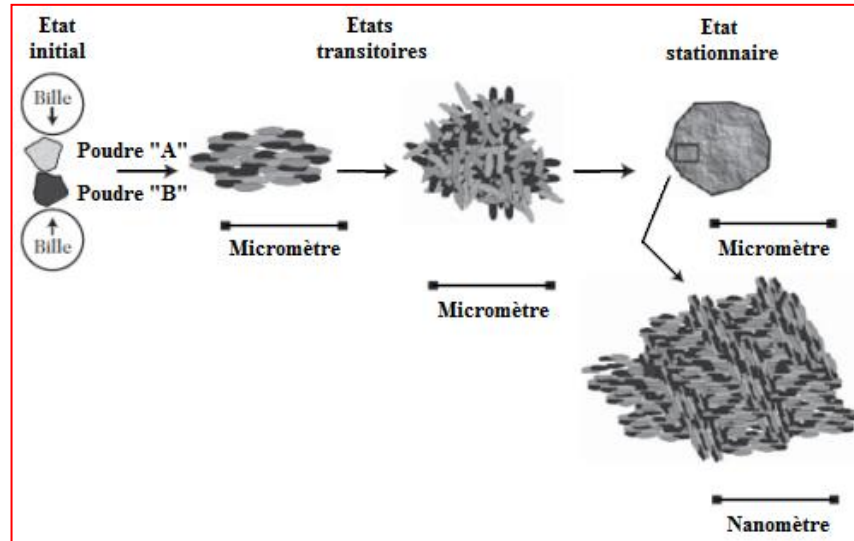


Fig I.4 : Différentes étapes dans l'évolution des poudres élémentaires pendant le broyage [Gaff 03].

Cette technique consiste à réaliser des réactions chimiques, non par activation thermique traditionnelle, mais en appliquant des sollicitations mécaniques (broyage) visant à faire diffuser des atomes conduisant à des recombinaisons atomiques, c'est-à-dire des réactions chimiques.

La première conséquence d'un broyage est la diminution de tailles des grains. Cette diminution de taille s'accompagne de la création de surfaces dites actives, de l'augmentation de surfaces spécifiques qui facilite alors l'interdiffusion des atomes entre grains de compositions chimiques différentes [Khac 07].

I.4.2.3 Les différents broyeurs mécaniques

L'équipement typique pour réaliser la mécanosynthèse est le broyeur à haute énergie. Tous types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Les jarres et les billes ou barres sont construites en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure et pour éviter la contamination.

Les trois types de broyeur de laboratoire les plus courants sont :

broyeur planétaire, dans lequel une dizaine de billes de 1 ou 2 cm de diamètre sont placées avec la poudre dans une enceinte (jarre) qui tourne avec une vitesse angulaire ω , solidaire d'un disque qui tourne en sens opposé à elle avec une vitesse angulaire Ω (figure I.5). Le broyage agit

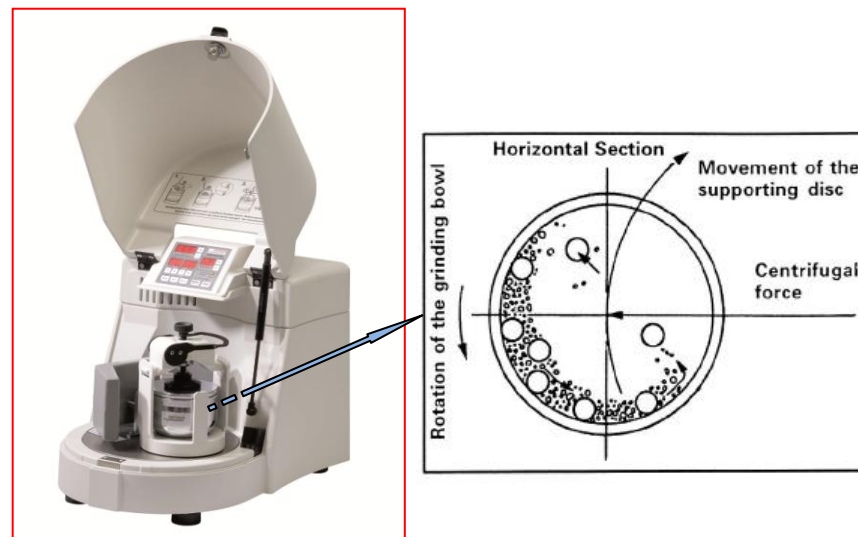


Fig I.5 : Schéma d'un broyeur planétaire.

soit par chocs, soit par frottements. Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est comprise entre 50 °C et 120 °C suivant la vitesse des billes, l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300 °C [Ecke 88]. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos.

L'état stationnaire est stabilisé après 24-100 h de broyage, suivant les matériaux broyés. Les broyeurs planétaires sont couramment utilisés en laboratoire et représentent un moyen efficace pour la synthèse de quelques dizaines de grammes de poudres nanostructurées par broyage [Graf 04].

broyeur à attrition, dans lequel plus de 1000 billes de 0,2 à 1 cm de diamètre sont maintenues avec la poudre dans un caisson vertical et sont agitées par des éléments fixés à l'axe qui tourne (figure I.6). Le broyage agit uniquement par frottements des billes sur la poudre. La température moyenne du creuset peut atteindre 150 °C [Kimu 89]. La durée moyenne d'un broyage est de l'ordre de quelques heures [Gald 01]. Ces broyeurs, efficaces à l'échelle industrielle, sont nettement moins utilisés pour les études de recherche et développement. Par contre les broyeurs planétaires d'une capacité de 10 à 250 cm³ sont largement utilisés [Graf 04] ;

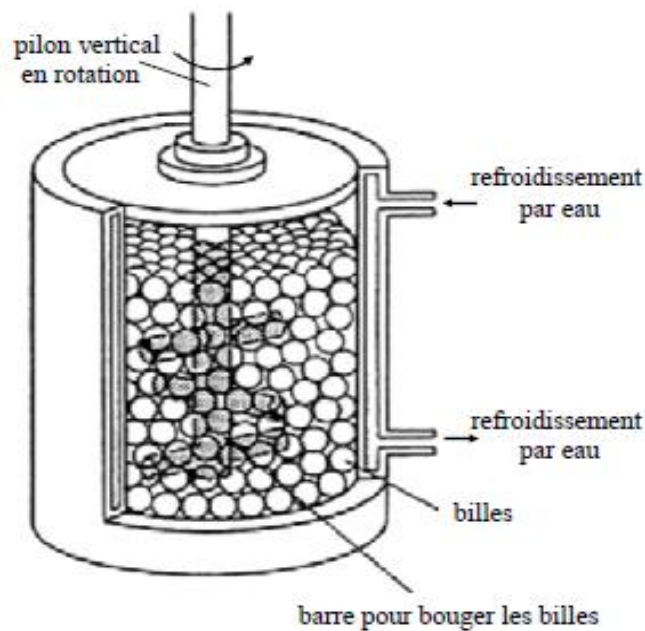


Fig I.6 : Schéma d'un broyeur à attrition [Sury 01].

broyeurs à vibrations, le principe du broyeur vibrant est basé sur un mouvement de vibration à haute fréquence d'un cylindre contenant la poudre à broyer et des billes. Le broyeur vibrant le plus couramment utilisé est le SPEX 8000. L'agitateur SPEX, est composé d'une jarre dans laquelle sont contenues des billes. La jarre est déplacée horizontalement en avant, en arrière et latéralement avec une fréquence d'environ 20 Hz [Gaff 04, Sury 01, Sury 04] (figure I.7). Hors chauffage extérieur, la température moyenne du creuset est de l'ordre de 60 °C [Koch 89]. L'élévation locale de température peut atteindre 200 °C [Chen 92]. La durée moyenne d'un

broyage est de l'ordre de 24 h. Ce broyeur est couramment utilisé en laboratoire pour produire des alliages, des poudres nanostructurées, ...

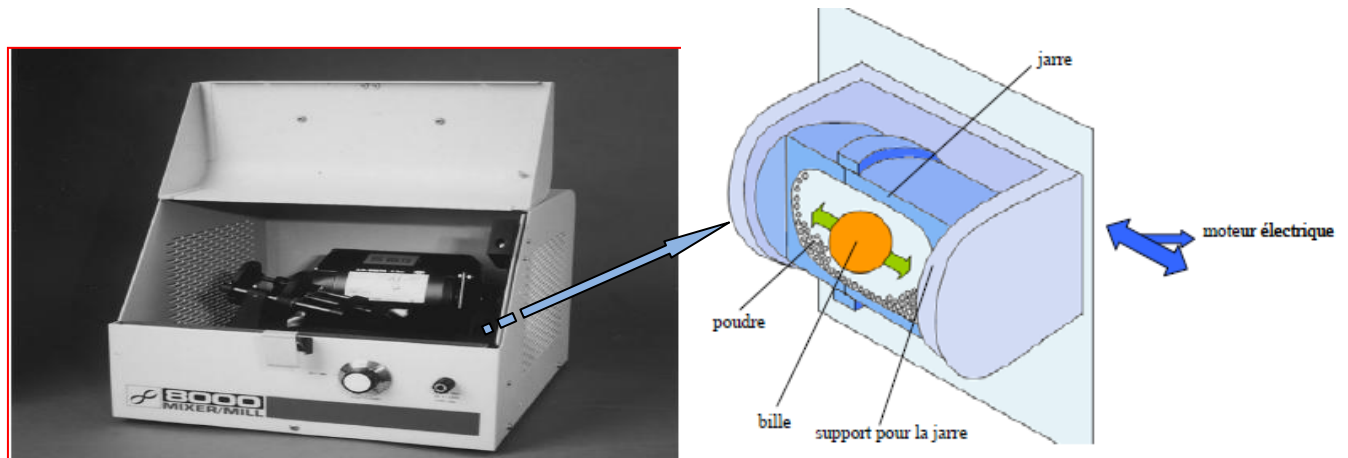


Fig I.7 : Schéma d'un agitateur SPEX 8000M [Valé 13].

I.4.2.4 Paramètres influençant la nature du produit obtenu par mécanosynthèse

-L'énergie du broyeur : l'énergie du broyeur dépend de chaque type de broyeur. En principe une énergie élevée conduit à une obtention plus rapide du produit final [Koch 96]. L'énergie du broyeur nous donne un autre paramètre important : la vitesse de broyage. Une vitesse trop grande fait que les billes restent collées sur les parois sans agir sur la poudre et fait croître la température de la jarre, avec des effets négatifs sur le produit final (par exemple oxydation) [Sury 01, Sury 04].

-Le rapport masse billes/masse poudre : il influence la formation des phases dans les poudres broyées. Il peut varier de 1/1 jusqu'à 220/1. Avec l'augmentation de ce rapport, il est possible de réduire le temps nécessaire pour obtenir le produit final [Gaff 04, Sury 01, Surya 04]. Ainsi, plus le rapport est grand, plus le nombre de collisions par unité de temps, qui entraîne une augmentation de la température locale, est grand et par conséquent, le processus de broyage serait plus rapide. Le transfert d'énergie à la poudre est fonction du nombre et du diamètre des billes [Boud 11].

-L'atmosphère : dans laquelle se poursuit le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes sont utilisés (Ar, He) pour éviter la contamination, mais aussi l'air, N_2 ou H_2 pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc. Il a été trouvé que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans la poudre finale, mais aussi qu'ils

peuvent être « emprisonnés » dans le composé final [Spar 04]. En fonction de la nature de l'atmosphère de broyage, la mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N₂ ou H₂) ou humide (des composées organiques peuvent être introduites par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte) [Popa 08].

-Temps de broyage : il s'agit d'un paramètre clé dont va dépendre la structure ainsi que la morphologie de la poudre. La détermination du temps de broyage optimal, propre à chaque composé et variable selon les conditions de broyage, nécessite un suivi via des caractérisations morphologiques est structurales des temps de broyage définis. Que ce soit pour la formation des alliages, des composites ou autre, il est impératif de passer par ce processus expérimental pour obtenir le composé souhaité [Valé 13].

-La température de broyage : elle a aussi une influence sur la formation de l'état final du produit. Une température élevée fait que la taille des cristallites augmente mais réduit leurs contraintes et la solubilité dans l'état solide [Popa 08]. La température varie pendant le processus de broyage ; une température plus haute pendant la période de formation du produit final est observée. Il est constaté l'existence d'une différence entre la température des billes et celle de la paroi et entre différents types des poudres broyées (ductiles, fragiles) [Kwon 02].

-Broyage continu ou séquentiel : le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses [Spar 05]. L'utilisation des agents de contrôle du processus peut conduire à une taille de cristallite déterminée, par la régulation des processus de soudage à froid, mais avec des effets contaminants sur la poudre finale.

-La contamination : c'est le grand défi du broyage mécanique est difficile à éliminer. Elle dépend des plusieurs facteurs, tels que : l'intensité de broyage, l'atmosphère de broyage et la nature des équipements de broyage [Sury 95].

-Le degré de remplissage de la jarre avec les billes : est un autre facteur important dans le broyage mécanique. Un remplissage trop faible ou trop grand diminue l'efficacité du processus ; un taux optimal de remplissage est trouvé à 50-60 % du volume du jarre. Le produit final peut dépendre du taux de remplissage de la jarre avec les billes [Popa 08].

I.4.2.5 Types de matériaux soumis au broyage

L'élaboration d'un nouveau composé à partir des poudres par broyage mécanique a comme base des processus de soudage et fracturation répétés assurés par l'action des billes qui frappent une certaine quantité de poudre entre eux et entre les billes et la paroi [Sury 01, Gaff 04, Koch 96]. La conséquence de la fracture des poudres est la formation de nouvelles surfaces qui peuvent coller sur d'autres particules de poudres ou sur lesquelles des grains peuvent être attachés [Wata 95]. Quand le produit final est obtenu entre les processus de soudage et fracture, un équilibre est établi, ce qui conduit à une dimension stable pour les particules. Cette dimension minimale de grains est probablement donnée par l'impossibilité de la propagation et nucléation des fissures dans la cristallite [Zhan 04].

Il existe trois types de mélanges de départ qui ont été décrits : systèmes ductile-ductile, ductile-fragile et fragile-fragile.

-Système ductile-ductile

Au cours du broyage, les poudres ductiles conduisent à la formation d'une structure lamellaire alternée de deux éléments. Cette structure se développe en créant des interfaces nécessaires au mélange. Les lamelles s'affinent en fonction du temps de broyage jusqu'à ce qu'elles ne soient plus détectables et l'espace interlamellaire diminue avec un broyage continu. L'homogénéité des poudres, mesurée par l'épaisseur moyenne des lamelles, est bien approchée par une fonction logarithmique du temps, et est obtenue après un long temps de broyage.

-Système ductile-fragile

Le composé ductile est laminé et celui fragile est fragmenté dans la première étape du broyage, suivi par l'incorporation du composé fragile entre les lamelles du composé ductile. Avec la poursuite du broyage, ce mélange est fragmenté, suivi par une distribution uniforme du composé fragile dans la matrice ductile et en final il est possible de réaliser un mélange au niveau atomique.

-Système fragile-fragile

Normalement ces poudres ne peuvent pas être alliées par broyage mécanique, mais, sous l'influence de la température, il est possible de faire une activation thermique accompagnée par une diminution de la taille des particules quand la poudre moins fragile peut se comporter

comme les matériaux ductiles (limite de fragmentation). Quand un constituant est devenu ductile, le processus a lieu comme pour les systèmes fragile-ductile.

I.4.3 Mise en forme

I.4.3.1 Compaction des poudres

La compaction de poudres peut être effectuée en matrice fermée ou en condition isostatique.

- Le pressage uniaxiale

La forme d'une pièce fabriquée par compression en matrice fermée est déterminée par les outils (parois de la matrice ou poinçons) et la densification s'obtient par application d'une force axiale, qui génère des contraintes radiales, assurant le moulage de la poudre contre les parois verticales des outils. Un des plus grands problèmes pour une compaction uniaxiale concerne la distribution de contraintes à l'intérieur du comprimé. Les contraintes générées par la compression deviennent plus faibles quand on s'éloigne du poinçon qui applique la charge, à cause du frottement entre la poudre et les parois de la matrice. Cette différence de contraintes produit une différence dans la densité à l'intérieur du compact : la densité est plus élevée près des outils et plus faible au centre de l'échantillon. Ceci crée des propriétés hétérogènes dans le compact.

Finalement l'éjection du comprimé par déplacement du piston inférieur est une étape délicate à cause du relâchement localisé des contraintes et du frottement avec les parois de la matrice. Ces efforts peuvent causer la fissuration du comprimé [Nava 09].

- Le pressage isostatique

Le pressage isostatique est employé pour la réalisation de pièces difficiles à obtenir en pressage uniaxial: pièces présentant une direction allongée (tubes), pièces de forme complexes et/ou de volume important. Cette méthode de pressage offre l'avantage de conduire à une répartition homogène de la pression au sein de la pièce et est donc également utilisée pour élaborer des pièces nécessitant une densité en cru élevée et très uniforme (billes de roulement et de broyage, prothèses médicales) [Belh 08]. Dans cette méthode, la poudre est introduite à l'intérieur d'un moule élastique (généralement du polyuréthane). Ensuite le moule avec la poudre

est placé dans une enceinte haute pression en acier et la pression est appliquée par l'intermédiaire d'un liquide, souvent de l'huile [Nava 09].

I.4.3.2 Coulage en barbotine

Cette technique est très largement utilisée dans la fabrication des appareils sanitaires, de la vaisselle et des objets décoratifs ainsi que pour la fabrication des céramiques techniques et des produits réfractaires spéciaux et complexes. On mélange la matière minérale finement broyée avec de l'eau pour produire une barbotine d'argile (suspension aqueuse stable) que l'on verse dans un moule poreux qui va rainer le liquide grâce aux forces capillaires (figure I.8), laissant un tesson (couche de poudre compacte) sur la surface du moule. Après séchage, on obtient le corps en cru. Donc le coulage se décompose en deux étapes essentielles :

- formation du tesson ou « prise » ;
- consolidation du tesson ou « raffermissement ».

La filtration, c'est-à-dire la formation du tesson lors du coulage, peut être considérée comme un processus d'élimination d'une partie de l'eau de la barbotine ; cette eau migre à travers la couche du tesson déjà formé, sous l'effet :

- du pouvoir de succion du plâtre (coulage classique) ;
- ou d'une pression appliquée sur la barbotine (coulage sous pression) [Belh 08].

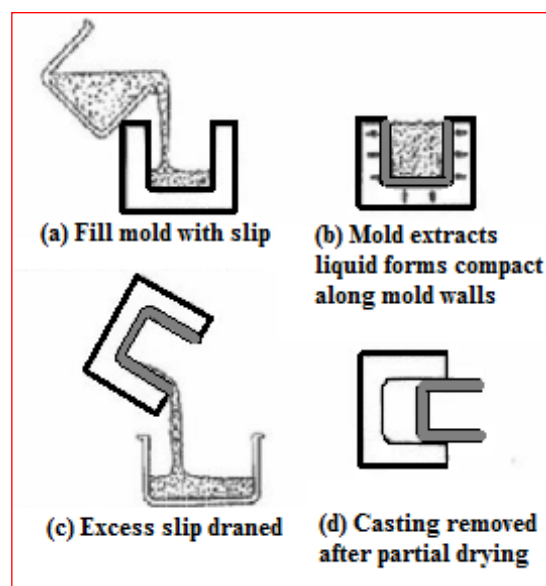


Fig I.8 : Moulage à partir de barbotine [Paut 93].

I.4.3.3 Le frittage

I.4.3.3.1 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. Il peut être considéré comme une opération qui consiste à transformer un matériau mis en forme en une céramique (dense ou poreuse) présentant une certaine tenue mécanique. Il s'agit d'une consolidation s'effectuant sans fusion totale (figure I.9). La consolidation est souvent accompagnée d'une densification (élimination des pores) et d'un grossissement des grains (diminution du nombre de grains). Le phénomène de frittage favorise la création de liaisons fortes entre les particules qui se traduit par la diminution de porosité et le retrait du matériau. Dans le cas où la porosité est éliminée, on parle de densification [Cize 68]. Le phénomène de frittage est alors décrit par le taux de densification noté d_r (Eq I.2) :

$$P = \frac{V_p}{V} \quad (I.1)$$

$$d_r = \frac{V_{th}}{V} = 1 - p \quad (I.2)$$

Avec p la porosité, V_p le volume de pores, V le volume total, V_{th} le volume théorique à densification maximale et d_r le taux de densification.

D'un point de vue physico-chimique, il existe trois principaux modes de frittage :

- le frittage en phase liquide ;
- le frittage en phase solide ;
- le frittage par flux visqueux.

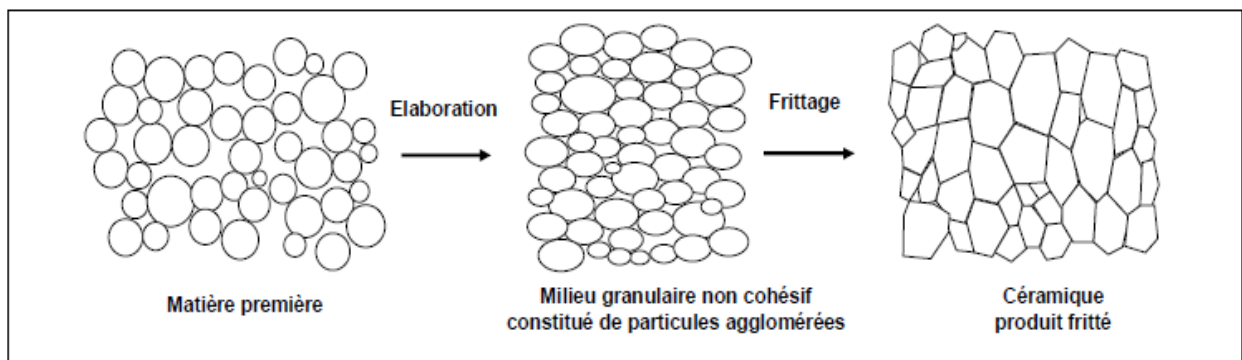


Fig I.9 : Schéma illustrant le frittage densifiant [Cize 68, Asso 93].

I.4.3.3.2 Frittage en phase liquide

Le frittage réalisé grâce à l'action d'un liquide est appelé frittage en phase liquide [Asso 05]. Ce procédé d'élaboration est utilisé depuis le début du 20^{ième} siècle pour la réalisation d'alliages lourds (W-Ni, W-Ni-Cu, ...). Plusieurs études ont été réalisées sur les principes du frittage en phase liquide, mais il reste des zones d'ombre à cause de la complexité des systèmes étudiés. Pour ce qui est des mélanges de matières premières argileuses, il y a d'abord une étape de pré-frittage jusqu'à 950 °C. Chaque minéral argileux évolue alors de façon individuelle, les interactions n'intervenant qu'au delà de cette température. La présence d'alcalin ou d'alcalino-terreux dans les formulations initiales peut modifier fortement la température d'apparition d'une phase liquide dans les céramiques au cours du frittage. Cette dernière, même en très faible quantité va accentuer fortement les phénomènes de densification.

Compte tenu de la complexité des interactions entre phases dans les céramiques, la présence d'un liquide est souvent difficile à mettre en évidence étant donné que plusieurs mécanismes peuvent alors être en compétition. La compréhension des phénomènes impliqués dans le frittage en phase liquide nécessite une bonne maîtrise de l'influence du cycle thermique, du temps de palier et de la granulométrie des poudres sur la microstructure et les propriétés du produit final.

La densification durant le frittage en phase liquide se déroule en 3 étapes : réarrangement, dissolution- reprécipitation et grossissement de grains comme on peut l'observer sur la figure I.10. Pendant le chauffage pour atteindre la température de fusion d'un des composants, une densification en phase solide peut se produire. Elle peut être conséquente pour certains systèmes. Une fois que la phase de plus bas point de fusion devient liquide, l'étape de réarrangement de grains est activée. Ensuite il y a un ajustement de forme des grains qui conduit à une élimination de pores importante. Finalement pendant la dernière étape une croissance microstructurale est observée au cours de laquelle la taille moyenne des grains et des pores augmente continuellement [Nava 09].

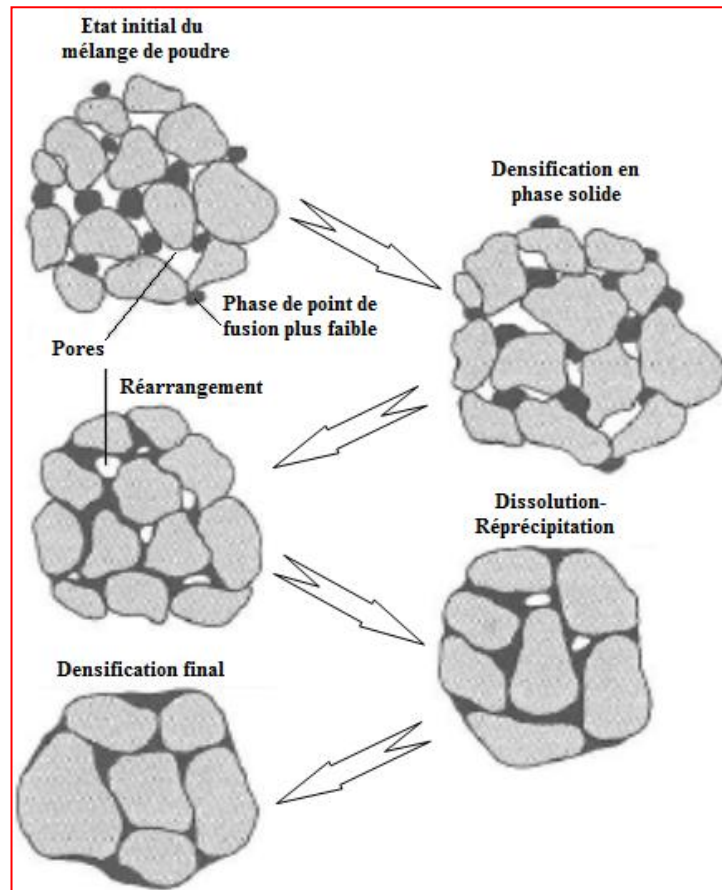


Fig I.10 : Étapes classiques durant le frittage en phase liquide du mélange de poudres [Germ 96].

I.4.3.3 Frittage en phase solide

Le frittage en phase solide, est un frittage où tous les constituants restent à l'état solide et la densification résulte alors de la soudure et du changement de la forme des grains. La densification, lorsqu'elle a lieu au cours du frittage en phase solide, se produit en trois étapes d'après la courbe isotherme de l'évolution de la densité relative en fonction du temps (figure I.11):

- la formation des ponts entre les grains qui se termine vers une densité relative de 0,65 ;
- l'élimination de la porosité ouverte qui se déroule entre des valeurs de densité relatives de 0,65 et 0,92 ;
- l'élimination de la porosité fermée jusqu'à la fin du frittage, cette dernière étape est la plus difficile.

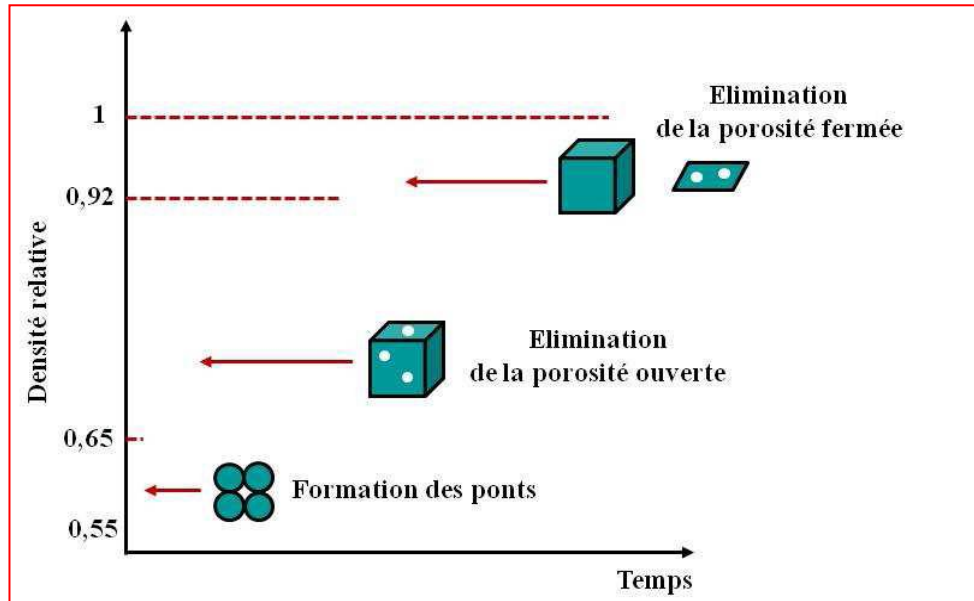


Fig I.11 : Représentation schématique des étapes du frittage en phase solide [Hout 15].

Le transport de matière peut s'effectuer à partir de la surface des joints de grains ou de celle des grains (figure I.12). Au départ de la surface des grains, la matière peut être diffusée par voie gazeuse (1) et se condenser ce qui caractérise le processus d'évaporation-condensation. La diffusion en volume décrit la propagation de la matière par l'intérieur des grains (2). Le troisième chemin de diffusion se situe à la surface des grains, ce qui caractérise la diffusion superficielle ou de surface (3). La diffusion au départ de la surface des grains favorise la consolidation du matériau par le biais de ponts entre les grains. Le matériau ne subit pas de retrait ni de densification puisque la distance entre les grains demeure inchangée. On parle de processus non densifiant.

Au départ de la surface des joints de grains, la matière peut être diffusée par les joints de grains ce qui caractérise la diffusion aux joints de grains (4) ou la diffusion de type Coble. Une diffusion en volume ou de type Nabarro-Herring est également possible par l'intérieur du grain (5). Ce type de transport de matière implique le rapprochement des grains entre eux et par conséquent le retrait du matériau. Il s'ensuit une consolidation et une densification du système [Hout 15].

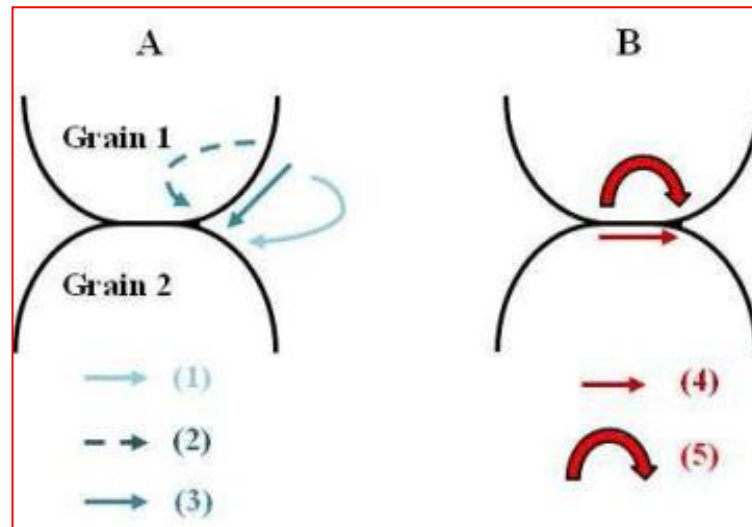


Fig I.12 : Représentation schématique des chemins de diffusion de la matière au cours du frittage au départ ; (A) de la surface des grains et (B) des joints de grains.

I.4.3.3.4 Frittage par flux visqueux

Au cours de ce type de frittage, Le mécanisme de frittage est le plus caractéristique des céramiques silicatées. En effet, les phases amorphes produites par ce type de matériau sont généralement trop visqueuses ($\eta > 10^5$ dPa.s) pour permettre la densification régie par les mécanismes de frittage en phase liquide. Dans le cas du frittage par flux visqueux, l'écoulement se répand dans les pores sous l'influence de gradients de pression générés par les courbures entre les grains. La vitesse d'écoulement dépend de la quantité de flux, de sa viscosité, de la composition des matières premières de départ et du cycle thermique adopté. La cinétique de l'écoulement visqueux influence significativement l'évolution de la microstructure. Plusieurs modèles ont été proposés afin de décrire plus précisément les étapes du frittage par flux visqueux [Hout 15].

Références

- [Aklo 09] N Aklouche., Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite. Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2009.
- [Alip 79] G Aliprandi., Matériaux réfractaires et céramiques techniques, Ed, septima, 1979.
- [Ashb 91] M.F Ashby, D.R.H Jones., Matériaux, Microstructure et Mise en œuvre, Edité par Dunod, Paris, 1991.
- [Asso 05] D Assolant-B, J.P Bonnet., Frittage : Aspects physicochimiques– Partie 2 : frittage en phase liquide. Techniques de l'Ingénieur, AF 6 621, 2005.
- [Asso 93] D Assolant-B., Chimie physique du frittage, Hermès Editions, 1993.
- [Bakk 92] H Bakker, L.M Di., Atomic disorder and phase transitions in intermetallic compounds by high energy ball milling, Mat. Sci. For. 88-90, 27-34, 1992.
- [Belh 08] H Belhouchet., Elaboration et caractérisation d'un composite à dispersoïdes à base d'alumine et de zircon, Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas-Setif UFAS, 2008.
- [Benj 70] J.S Benjamin., Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metall. Trans. 1, 2943-2951, 1970.
- [Benl 92] F Benlizidia., Etude des phénomènes de rupture à long terme des isolants pour câbles d'énergie sous pression, Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier Toulouse, 1992.
- [Boud 11] N Boudinar., Élaboration et études structurales et microstructurales des poudres nanostructurées à base de fer, Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar-Annaba, 2011.
- [Boul 93] A Boultif., Thèse de doctorat d'université, Université de Rennes, 1993.
- [Bous 15] H Boussak., Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia, Thèse de doctorat, Université M'Hamed Bougara-Boumerdes, 2015.
- [Chen 92] Y Chen., Contribution à la physique du procédé de mécanosynthèse, Thèse de doctorat, Université d'Orsay : rapport CEA R-5620, 1992.
- [Chot 13] K Chotard., Critères de choix des matériaux à utiliser dans le cadre d'une réhabilitation conjointe en CFAO, Thèse de Doctorat, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2013.
- [Cize 68] G Cizeron., Le frittage sous son aspect physico-chimique, L'industrie Céramique, 713-729, 1968.
- [Dejo 09] J Dejou., Les céramiques, Support de Cours (Version PDF), Société Francophone de Biomatériaux Dentaires, 2009.
- [Devi 02] K Devineau., Destabilisation haute température de poudres granitiques : évolution des propriétés minéralogiques et physiques. Thèse doctorat, Université de Lorraine, 2002.

[Ecke 88] J Eckert, L Schultz, K Urban., Formation of quasicrystals by mechanical alloying, Appl. Phys. Lett. 55, 117-119, 1988.

[Gaff 03] E Gaffet, G.Le Caër., Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, American Scientific Publishers, 2003.

[Gaff 04] E Gaffet, G.Le Caër., Mechanical processing for nanomaterials, Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, Edited by H. S. Nalwa, Vol. X, 1-39, 2004

[Gald 01] S Galdeano., Influence des conditions de broyage sur la distribution de nanoparticules magnétiques (Fe,Co) dans une matrice de cuivre, Thèse de doctorat, Université Paris-7, 2001.

[Galt 92] L Galtier, L Lecrivain, P Rocher, et M Vouillement., Approvisionnement de la France en minéraux industriels. BRGM, OMP, SFC, 1992.

[Germ 96] R.M German., Sintering theory and practice, Ed. John Wiley and Sons, 1996.

[Graf 04] M Grafoute., Etude des propriétés structurales et modélisations de poudres nanostructurées de fer obtenues par broyage mécanique, Thèse de doctorat, Université du Maine, 2004.

[Haus 05] J.M Haussonne, C Carry , P Bowen, J Barton., Traité des Matériaux : Tome 16, Céramiques et verres : principes et techniques d'élaboration, presse polytechnique et universitaire romandes, 2005.

[Helf 12] M. Helfer., Etude des matériaux de reconstruction prothétique odontologique en salive artificielle, Thèse de Doctorat, Université de Lorraine, 2012

[Hell 87] E Hellstern, L Schultz., Glass formation in mechanically alloyed transition-metal-Zr alloys, Phil. Mag. B 56 (4), 443-448, 1987.

[Hout 15] Houta N., Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2015.

[Jano 01] C Janot, B Ilschner., Traité des Matériaux 19, Matériaux Emergents, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, Lausanne, 2001.

[Jora 91] Y Jorand., Elaboration and characterisation of ternary dispersoid composites bases on zirconia-alumina compositions for thermomechanical applications, Thèse de Doctorat, INSA de Lyon, 1991.

[Khac 07] M Khachane., Étude des matériaux ferroélectriques (céramiques et couches minces à base de niobates alcalino-terreux) et multicouches ferroélectriques-catalytiques pour capteur de gaz, Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var, France, 2007.

[Kimu 89] H Kimura., Process design for solid state amorphization in high-energy ball milling, Sol. State Phen. 8-9, 47-60, 1989.

[King 60] W.D Kingery., Introduction to ceramics, John Wiley and Sons éditions, New York, 1960.

[Koch 83] C.C Koch, O.B Cavin., C.G McKamey and J.O Scarbrough., Preparation of amorphous $\text{Ni}_{60}\text{Nb}_{40}$ by mechanical alloying, Appl. Phys. Lett. 43, 1017-1019, 1983.

- [Koch 89] C.C. Koch., Materials synthesis by mechanical alloying, *Annu. Rev. Mater. Sci.* 19, 121-143, 1989.
- [Koch 96] C.C Koch, J.D Whittenberger., Review Mechanical milling-alloying of intermetallics, *Intermetallics* 4, 339-355, 1996.
- [Kwon 02] Y.S Kwon, K.B Gerasimov, S.K Toon., Ball temperatures during mechanical alloying in planetary mills, *J. All. Comp.* 346, 276-281, 2002.
- [Lava 99] M Lavalou., *Les Céramiques Industrielles*, Etude réalisée par le CARMA, 1999.
- [Mesi 10] A Mesif., *Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon*, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [Nava 09] L.R.O Navarrete., *Etude du frittage de poudres par microtomographie in situ et modélisation discrète*, Thèse de doctorat, Institut polytechnique de Grenoble, 2009.
- [Paut 93] M Pauty., *Coulage, moulage à la barbotine*. Actes, JIES XV, 1993.
- [Popa 08] F Popa., *Elaboration et étude de poudres magnétiques douces (Ni-Fe, Ni-Fe-X, Ni-Fe-X-Y) à l'état nanocristallin par broyage mécanique de haute énergie*, Thèse de doctorat, Université Technique de Cluj-Napoca, 2008.
- [Schw 85] R.B Schwarz, R.R Petrich, C.K Saw., The synthesis of amorphous Ni-Ti alloy powders by mechanical alloying, *J. Non-Cryst. Sol.* 76, 281-302, 1985.
- [Shec 84] D Shechtman, I Blech, D Gratias, J.W Cahn., Metallic phase with long-range orientational order and no translational symmetry, *Phys. Rev. Lett.* 53, 1951-1953, 1984.
- [Spar 04] Z Sparchez, I Chicinas., *Proc. World Congress on Powder Metallurgy*, Vienna, Austria, vol. 1, 213-218, 2004.
- [Spar 05] Z Sparchez , I Chicinas., *Proceedings of European Congress on Powder Metallurgy*, vol. 2, 99-104, 2005.
- [Sury 01] C Suryanarayana., Mechanical alloying and milling, *Progress Mater. Sci.* 46, 1-184, 2001.
- [Sury 04] C Suryanarayana., *Mechanical alloying and milling*, Marcel Dekker, USA, 2004.
- [Sury 95] C Suryanarayana., *Intermetallics*, 3, 153-160, 1995.
- [Taib 98] L.B Taibi., *De la céramique traditionnelle à la céramique technique*, 2^{ème} Colloque National sur l'Elaboration et la Caractérisation des Matériaux (ELACAM 98), Alger, 1998.
- [Talan 08] D Talantikite., *Synthèse et caractérisation de phases oxyfluorées dérivées de pérovskites ATiO₃ : A = Ca, Sr, Ba*, Thèse de doctorat, Université Houari Boumediene, 2008.
- [Tali 06] A Talidi., *Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée*, Thèse de doctorat, Université Mohammed V-Agdal, 2006.

[Valé 13] O.B Valéry., Nouveaux matériaux d'anodes inertes élaborés par mécanosynthèse pour la production d'aluminium, Mémoire du grade de Maître ès sciences, Université du Québec, INRS, 2013.

[Wata 95] R Watanabe, H Hashimoto, G.G Lee., Computer simulation of milling ball motion on mechanical alloying (Overview), Materials transactions, JIM, Vol. 36, No. 2, 102-109, 1995

[Zhan 04] D.L Zhang., Processing of advanced materials using high-energy mechanical milling, Progress Mater. Sci. 49, 537-560, 2004.

Chapitre II :
LES KAOLINS

II Les kaolins

II.1 Définition

Le kaolin est l'élément fondamental dans la plupart des argiles employées dans l'industrie céramique [Meci 10]. Le terme kaolin, d'origine chinoise, vient de "Kao ling" [Chen 97]. Il signifie littéralement « haute colline ». Cette matière première entrant dans la fabrication des porcelaines chinoises était extraite d'une colline proche de King Teching à partir de 210 avant Jésus-Christ [Soro 03, Bouz 12].

Le terme « China Clay » est utilisé comme synonyme de kaolin [Murr 99]. Selon la dimension des particules de kaolin et la présence de la matière organique, certaines argiles kaoliniques peuvent être très plastiques et prennent le nom de Ball Clay. Fire Clay est un terme général utilisé pour les argiles réfractaires, mais il désigne plus précisément les argiles réfractaires et plastiques. Flint clay désigne une argile réfractaire dure, non plastique, et ressemblant au silex. Les argiles réfractaires qui se forment sous les couches de charbon sont connues sous le nom de « under-clay » [Loug 78].

Les plus grands gisements de kaolins sont d'origine sédimentaire sont en Angleterre et en Géorgie et Caroline (Etats-Unis) et en Amazonie (Brésil) et en Charentes (France) [Bich 05, Murr 00]. La kaolinite reste fréquemment utilisée et recherchée pour la fabrication des céramiques de grande diffusion mais également des céramiques techniques. De dureté Mohs 2.5, le kaolin est une charge d'emploi fréquent dans les papiers et plastiques. Malgré sa mauvaise dispersion dans les résines, il est utilisé pour les bonnes propriétés électriques et d'écoulement à l'état fondu dans les compositions de polymères. Dans les prémix de polyesters, il contribue à une meilleure résistance chimique et électrique, et diminue l'absorption d'eau. On peut l'ajouter à des taux atteignant 60% dans les compositions à base d'esters polyvinyliques, mais habituellement les poudres à mouler en contiennent de 20 à 45%. Le kaolin calciné est utilisé dans les mélanges pour l'isolation de câbles et dans les isolants. Mélangé à de l'alumine et de la silice, le kaolin calciné est utilisé pour assurer la résistance aux acides [Baro 88]. Le kaolin est souvent blanchâtre. La présence d'impuretés, particulièrement à base de fer ou de titane, donne au kaolin une certaine coloration. Généralement, le kaolin naturel brut contient d'autres impuretés telles que le quartz, feldspath... [Laur 04, Saik 03]. Le kaolin présente une grande

surface spécifique (comprise entre 10 et 100 m²/g) et une masse volumique d'environ 2,6 g/cm³ [Laur 04].

II.2 Structure

Après la première étude de Pauling qui a décrit la structure cristalline de la kaolinite il y a presque quatre-vingt cinq ans [Paul 30], plusieurs études ont été menées sur la structure de la kaolinite pour clarifier les détails sur sa structure. Gruner a décrit la première interprétation structurale de la kaolinite par le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre [Grun 32]. Brindley et Robinson ont proposé une structure de symétrie triclinique C1 [Brin 45, Brin 46]. Quelques années plus tard, d'autres études ont été réalisées, comme l'étude de diffraction de neutrons sur poudres à basse température par Bich [Bich 93], ou bien celle basée sur l'ab initio [Hobb 97], ou bien d'affinements de structure à partir de données synchrotron monocristallin [Nede 99].

La kaolinite présente une structure de type 1:1 (structure de type TO), avec une équidistance d'environ 7Å et elle est de type dioctaédrique (un site octaédrique sur trois reste vacant). 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 : Si₄Al₄O₁₀(OH)₈.

Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement des couches se fait suivant l'axe c, et elles sont composées par répétition identique d'une couche tétraédrique siliceuse (T) et d'une couche octaédrique alumineuse (O). Cet empilement est successif de telle façon que le plan basal des atomes d'oxygène de la couche tétraédrique se trouve en face de celui des groupements hydroxyles de la couche octaédrique (figure II.1). La couche tétraédrique (T) est constituée de tétraèdres de SiO₄ formant une hexagonale planaire. Les tétraèdres sont connectés à travers des atomes d'oxygène où chaque tétraèdre partage 3 de ses 4 atomes d'oxygène avec 3 autres tétraèdres. Les oxygènes apicaux tétraédriques sont partagés avec des octaèdres de AlO₆ dans la couche octaédrique qui possède aussi des groupements OH [Bena 10].

Le feuillet est constitué d'un empilement de 5 plans atomiques :

- Un plan d'atomes d'oxygène (plan hexagonal) qui forme la base de la couche tétraédrique ;

- Un plan d'atomes de silicium (Si) ;
- Un plan d'atomes d'oxygène et de groupements d'hydroxydes (dits hydroxydes internes) qui se situe entre les deux couches octaédrique et tétraédrique ;
- Un plan d'atomes d'aluminium (Al) ;
- Un plan d'atomes de groupements d'hydroxyles (dits hydroxydes externes).

La kaolinite présente un système triclinique et son groupe spatial est C1. Les paramètres cristallographiques, d'après l'affinement structural de Bish et de Von Dreele, sont les suivants [Bous 13].

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

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

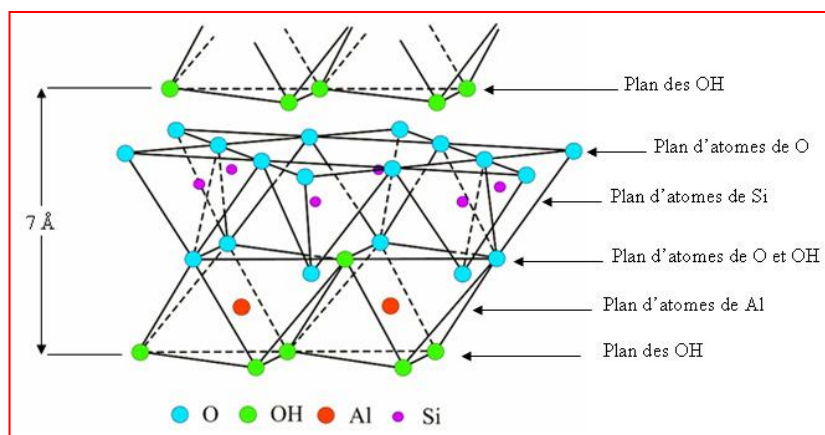


Fig II.1 : Feuillet élémentaire de la kaolinite [Bena 10].

Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire 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 interfeuillet. 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 [Bari 77].

II.3 Morphologie

Au niveau de sa morphologie, les particules de kaolinite se présentent au MEB (Microscopie électrique à balayage) sous forme de plaquettes hexagonales de dimensions variables entre 0.3 et

10 μm de diamètre et 0.05 à 2 μm d'épaisseur [Bena 10] (figure II.2), la morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020) [Bous 13]. Les faces latérales portent des groupes Si-OH ou Al-OH, susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu [Aklo 09].

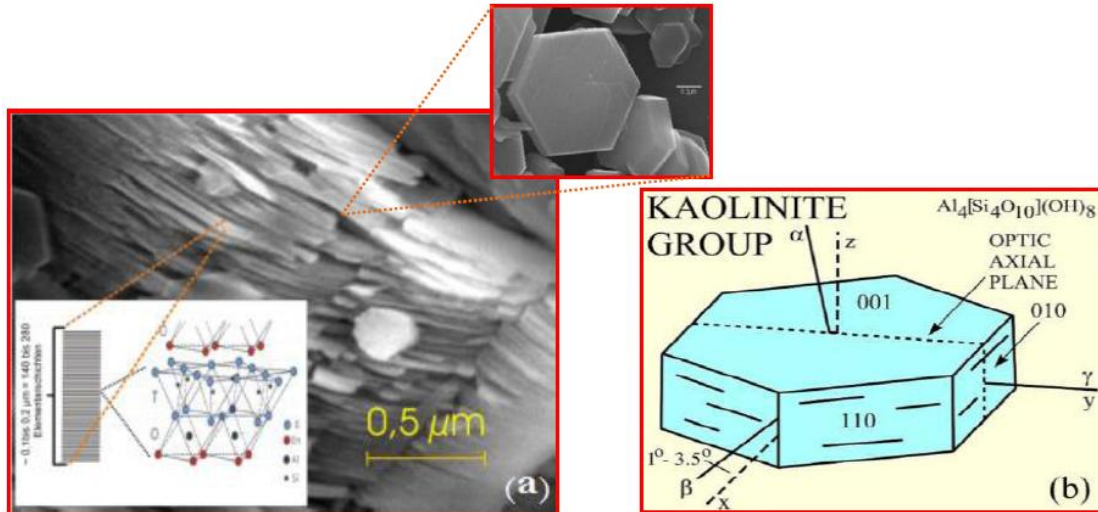


Fig II.2 : (a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée [Bena 10] et (b) représentation d'une plaquette de kaolinite [Bous 13].

II.4 Formation des kaolins

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation des silicates primaires ou des roches volcaniques, sous l'influence des processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre [Rabe 13, Kito 13].

La kaolinite provient généralement de l'hydrolyse de n'importe quel minéral ou verre silicoalumineux. Par exemple la formation de kaolinite à partir de feldspath potassique peut s'écrire :



Le processus ci-dessus conduit à des kaolins dits primaires, en contact direct avec la roche silicoalumineuse qui leur a donné naissance [Koll 07].

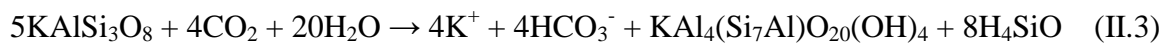
Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. D'après Helgeson et al. [Helg 69] la

dissolution du gaz carbonique atmosphérique peut, lors de l'hydrolyse, tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite [Kont 79, Aklo 09].

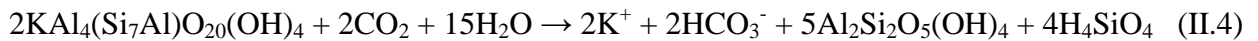
Ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite suivant la réaction :



En revanche, si le drainage est faible, le transfert de potassium est incomplet et il se forme de l'illite selon la réaction :



Lors d'un drainage ultérieur, cette illite peut poursuivre son hydrolyse, en expulsant le potassium, pour conduire alors à la kaolinite [Kont 79]:



Des réactions analogues permettent de décrire l'hydrolyse de l'albite (feldspath sodique) directement en kaolinite ou en un composé intermédiaire (montmorillonite sodique).

D'après Helgeson et ses collègues [Helg 69], dans les mêmes conditions d'hydrolyse, la formation de kaolinite est dix fois plus rapide à partir de l'albite que des feldspaths potassiques. La stabilité chimique des autres roches formatrices de minéraux varie également au cours du temps. En règle générale, elle dépend de l'environnement de l'eau de surface, de la force des liaisons entre les cations et les atomes d'oxygène dans la structure du minéral et de l'état d'hydratation de ces cations. La stabilité d'un silicate est souvent d'autant plus élevée que le nombre de groupements SiO_4 est grand. Elle varie pratiquement comme le rapport Si/O.

II.5 Principaux usages industriels de Kaolin

Dans les diverses utilisations du kaolin, chaque utilisateur se concentre sur certaines propriétés. Les propriétés souhaitées et les niveaux d'exigence varient d'une industrie à une autre ; le comportement rhéologique est très important pour l'industrie de céramique, mais cela n'est pas le cas pour la fabrication des réfractaires. Le quartz n'est pas bienvenu dans le kaolin destiné à l'industrie du papier, tandis que sa présence empêche la déformation de la céramique pendant

la cuisson [Rahi 89]. Une bonne connaissance de la relation entre les propriétés, et les rôles des composants du kaolin industriel est indispensable pour la commercialisation du produit.

Le kaolin est utilisé dans de nombreuses applications. C'est un minéral unique qui reste chimiquement inerte sur une plage relativement large de pH (4 à 9) et possède un excellent pouvoir couvrant lors de son utilisation comme pigment ou agent d'étirement pour les applications de revêtement et de bouchage. Il est également non abrasif et possède une faible conductibilité thermique et électrique. Il est hydrophile et se disperse aisément dans l'eau, que son coût est faible.

Ses deux plus importantes applications sont le couchage du papier pour masquer les fibres de la pâte à papier et la production de produits céramiques de haute qualité. Il est également utilisé dans de nombreux autres processus industriels :

-Céramiques

Les argiles sont les matériaux plus consommés et aussi plus anciens dans l'industrie de la céramique. Les propriétés importantes du kaolin dans l'industrie céramique peuvent être présentées sous deux classes :

a- les propriétés intrinsèques sont la composition minéralogique (compris analyse qualitative, dosage de phases minérales), la composition chimique et la distribution granulométrique (surface spécifique et CEC). Dans la composition chimique les facteurs suivants méritent d'être mentionnés ; éléments traces, soufre, carbone organique, chlore, de fluor, et sels solubles. La quantification de la composition minéralogique se fait par le calcul basé sur l'analyse chimique et la connaissance minéralogique qualitative ;

b- Le comportement au délitage, le refus sur tamis, la teneur en eau (l'humidité et la perte au feu), comportement à la défloculation, demande en flocculant et la concentration critique, la courbe de défloculation, le comportement au coulage (test de filtration), la cohésion en cru, la plasticité, le comportement au séchage et à la cuisson sont des propriétés technologiques intervenant lors de la mise en forme d'un produit céramique. La densité, la porosité, le retrait, le module de rupture, la déformation pyroplastique, la blancheur, la coloration et le comportement dilatométrique sont les paramètres technologiques du comportement à la cuisson d'un produit céramique [Voui 98].

Les spécifications techniques recherchées pour la fabrication des céramiques fines sont les suivantes :

- Teneur en kaolinite prédominante ;
- Eléments colorants non souhaités (argiles cuisant blanc) : $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 2 \%$, $\text{TiO}_2 < 2 \%$;
- La présence de quartz peut être souhaitable, sauf pour le réfractaire ;
- Présence de feldspaths, micas/illites et calcite à des teneurs $< 25 \%$, souhaitée pour les produits grésés (argile grésantes) ;
- Présence de smectites (teneur $< 5 \%$), d'halloysite et de matière organique souhaitée (amélioration de la plasticité) ;
- Présence de gypse et de sels solubles prohibée.

La teneur en alumine, la pureté chimique et la couleur à la cuisson, sont les atouts principaux des produits céramiques [Deli 94]. Les matériaux argileux sont caractérisés par la présence d'une proportion importante de particules fines de phyllosilicates de taille $< 2 \mu\text{m}$.

-Réfractaires

Les réfractaires sont produits à partir de matériaux naturels, de combinaisons de minéraux tels que du kaolin. Les matériaux réfractaires sont utilisés dans les processus de production qui impliquent un contact avec des substances corrosives à haute température. Les matériaux réfractaires doivent être inertes avec les substances avec lesquelles ils sont en contact, ils doivent être résistants mécaniquement et stables thermiquement ($T_{\text{fusion}} > 1500 \text{ }^\circ\text{C}$). Les principales utilisations de l'argile réfractaire concernent la fabrication de briques réfractaires, de chamottes (argile cuite utilisée comme «dégraissant » dans les produits céramiques) et de divers ustensiles accessoires, tels que des creusets, les nacelles, cornues, et pot de verrerie, utilisés dans les industries métallurgies [Koll 07, Pasq 88]. Le quartz, la perte au feu, les composés du fer et les alcalins sont des minéraux qui jouent des rôles négatifs sur les propriétés des produits réfractaires.

-La transformation réversible de quartz- β et de quartz- α à $573 \text{ }^\circ\text{C}$ s'accompagne d'une variation volumique qui peut être à l'origine d'un abaissement des propriétés mécaniques des matériaux frittés. Par contre, la transition de cristobalite- β à cristobalite- α s'avère moins dommageable pour les produits frittés.

-Les argiles kaolinitiques ont une perte au feu élevée qui est due à l'élimination de l'eau de constitution, à la décomposition de certains minéraux associés tels les carbonates et la combustion des matières organiques. La composition chimique d'une kaolinite correspondant à la formule structurale théorique $\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ est la suivante:

$$\text{SiO}_2 = 46.5\% \qquad \text{Al}_2\text{O}_3 = 39.5\% \qquad \text{H}_2\text{O} = 14.0\%.$$

Le carbone et le soufre sont les impuretés communes et devraient normalement être inférieures 1.5 % et 0.1 % respectivement.

Selon Singer. [Sing 63] une faible teneur de fer peut baisser le point de fusion 20 à 30 °C. Soro, [Soro 03] a étudié les changements des composés ferriques des kaolins lors du processus de cuisson. Les ions de fer favorisent la cristallisation, dans un premier temps, d'une phase de structure spinelle et dans un second temps, de mullite primaire, permettant même de convertir 50 % du métakaolin en mullite dès 1150° C. Ils abaissent la température de mullitisation (mullite secondaire) des micro-domaines riches en silice et celle de formation de cristobalite. Castelein, [Cast 00] note que les impuretés peuvent avoir une influence significative sur les transformations des phases. Une étude par spectroscopie Mössbauer lui a permis de caractériser l'évolution de l'environnement chimique et structural du fer en fonction de la température.

La présence d'alcalis d'une teneur supérieure 1-2% cause des sérieux problèmes de vitrification et de retrait du produit [Sing 63]. Avec l'augmentation de la température, il y a augmentation de la quantité de phase vitreuse et diminution de sa viscosité et les pores ont tendance à se fermer progressivement. Dans le même temps, sous l'effet de la température élevée, les gaz piégés se dilatent et font gonfler le matériau. On arrive ainsi au point d'inversion de la courbe dilatation-retrait qui par conséquent, n'est pas caractérisée par le minimum de la porosité. On comprend facilement que la résistance mécanique la plus élevée correspond au développement maximal de la phase cristalline et au développement optimal de la phase vitreuse. Cela veut dire une quantité suffisante de phase vitreuse qui permet une bonne cimentation des grains cristallins.

-Matériaux de construction

La majorité des gisements d'argile se composent de mélange d'argiles et de minéraux non-argileux. Une telle argile généralement n'est pas vendue à l'état brut, mais elle est employée par

les producteurs principalement dans l'industrie du bâtiment ou dans la fabrication de ciment. Le kaolin est employé dans l'industrie du bâtiment ou dans la fabrication de ciment [Borm 04, Gill 87]. Les kaolins calcinés à basse température, ou métakaolins, présentent des caractéristiques pouzzolaniques très élevées, qui en font d'excellents additifs pour les mortiers et bétons à base de ciment Portland [He 94, Bich 05]. Le kaolin, en tant que source d'alumine, en remplacement des argiles communes, riches en fer, permet d'éviter la présence de fer pour la production de ciment blanc. Les métakaolins intéressent particulièrement les utilisateurs de ciments blancs, ainsi que les fabricants de mortiers et de bétons techniques. Ces métakaolins peuvent être vendus à l'industrie du caoutchouc [Sonn 06].

-Les applications médicales et cosmétiques

Le kaolin a une longue tradition d'utilisation dans des applications médicales et cosmétiques. Ces marchés exigent les niveaux les plus élevés de pureté et des spécifications de produit qui, naturellement, ont un coût assez considérable [Helg 69].

Le kaolin est employé comme diluant et complément dans des médicaments et cataplasmes, comme par exemple en mélange avec de la morphine. Les propriétés absorbantes du kaolin peuvent réduire le taux auquel un médicament est libéré dans le corps et même la quantité réelle absorbés par le corps. La quantité de kaolin change considérablement selon les applications, entre 7.5 et 55 % de kaolin dans des applications absorbantes, autour de 25 % dans des poudres de saupoudrage, et jusqu'à 55 % dans les cataplasmes.

L'utilisation principale pour le kaolin en produits de beauté est le fond de teint. Les fonds de teint sont un mélange de la poudre teintée et parfumée employée pour améliorer l'aspect de la peau. La quantité du kaolin dans un fond de teint peut changer seulement de 3 % dans une poudre lâche à 10 % dans un gâteau, serré, ou la formulation lourde. Le kaolin est concurrencé par le carbonate de calcium précipité (PCC) comme remplisseur en produits de beauté, mais le kaolin est encore considéré comme de loin supérieur dans cette application.

Le kaolin peut contenir des micro-organismes ; pour cette raison, le kaolin utilisé dans ces applications est stérilisé [Cann 06]. On s'assure par ailleurs de faibles taux en métaux lourds tels que Pb, As ou Cd. Le kaolin est séché à l'humidité de 10 % et stocké dans un compartiment adapté habituellement d'environ 200 tonnes. Une fois approuvé par le laboratoire de contrôle de qualité, le kaolin est transféré à un silo équipé d'un moulin d'attrition à gaz. Ceci ramène le

kaolin à l'état de poudre homogénéisée fine et ramène simultanément l'humidité à moins de 1.5 %.

-Autres applications

a-Zéolite synthétique

La kaolinite entre dans la production de zéolites synthétiques avec des hydroxydes de Na, de Ca, de Mg et de K. Le traitement à environ 100 °C convertira la kaolinite en structures de zéolite avec différentes tailles de pore.

b-Production de SiC et Alumine

Des études récentes ont prouvé que la kaolinite peut être exploitée comme source d'alumine, puisque la réduction carbothermique d'argiles kaoliniques à 1360-1505°C produit séparément de l' Al_2O_3 récupérable et du SiC.

c-Fibres de verre

Le remplacement des feldspaths par du kaolin permet d'obtenir des verres à faible teneur d'alcalins, présentant d'excellentes caractéristiques mécaniques.

II.6 Transformation de la kaolinite pendant un traitement thermique

II.6.1 Généralités

La mullite est la phase stable dans le système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Elle est l'une des plus importantes phases aussi bien dans les céramiques conventionnelles que dans les céramiques avancées. Dans la nature, la mullite est rare, vu les conditions de sa formation qui exigent de hautes températures et de faibles pressions. Le terme mullite est issu du nom de l'île de Mull en Ecosse où se trouve la mullite naturellement formée par le contact d'argiles et de magma volcanique. Reconnue comme étant une phase cristalline par Bowen en 1924 [Bowe 24], la mullite est très largement utilisée dans les matériaux réfractaires, composites et céramiques du fait de ses très bonnes propriétés thermomécaniques (principalement grâce à sa résistance aux chocs thermiques). La mullite se présente sous la forme de cristaux aciculaires favorisant la rigidification d'une pièce céramique à haute température et améliorant ainsi sa résistance mécanique [Bech 91, Proc 83].

II.6.2 Phénomènes thermiques observés pendant le traitement thermique de la kaolinite

Comme la plupart des matériaux de la nature, les minéraux argileux subissent des transformations de phases lors de leur chauffage, notamment dans le cas des minéraux kaolinitiques.

La kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques au cours d'un chauffage observables sur une courbe d'analyse thermique différentielle (figure II.3). Si les températures associées à ces différents événements sont bien connues et admises de tous, il n'en est pas de même, de la nature de certaines des transformations qui les accompagnent.

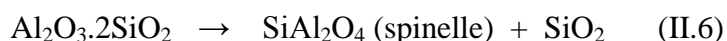
Les pics ATD caractéristiques d'une kaolinite sont bien présents. Au cours du traitement thermique, on assisterait donc à une suite de transformations allant du métakaolin à la mullite en passant par un état amorphe [Joue 79, Lee 08, Mitr 58].

Cette analyse montre deux pics endothermiques qui sont accompagnés par deux pertes de masse, la première à 142,1 °C, le kaolin subit une déshydratation (dégagement d'eau non liée) qui se manifeste par une légère perte de masse sans modification structurale. Le deuxième à 563,4 °C indiquant la déshydroxylation de la kaolinite et sa transformation en métakaolin. Ce processus de déshydroxylation correspond au dégagement de l'eau de constitution par condensation des groupements hydroxyles puis par diffusion dans les plans de feuillets.

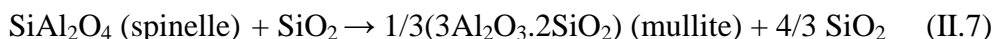


La perte de masse associée à cette déshydroxylation arrive à 11,50 % ce qui permet d'estimer la teneur en kaolinite qui est de : 82 %.

Autour de 980°C, la métakaolinite subit une réorganisation structurale associée à un pic exothermique sur la courbe ATD. D'après l'équation II.6, la métakaolinite peut former une phase de type spinelle (mullite surstoéchiométrique en Al_2O_3).



Au delà de 1100 °C, l'arrangement structural résiduel de la kaolinite engendre la formation de la mullite parfois qualifiée de primaire. Elle se caractérise par des cristaux aciculaires dont la taille est comprise entre 20 et 30 nm. Les groupements hydroxyles contenus dans la métakaolinite influencent significativement la formation de mullite primaire.



La silice amorphe issue de la métakaolinite se transforme au-delà de 1200 °C en cristobalite. Autour de 1300°C, la silice contribue au développement d'une phase liquide présente après le refroidissement sous la forme d'une phase vitreuse. La mullite primaire devient en parallèle une mullite dite secondaire dont les aiguilles plus allongées présentent une taille comprise entre 5 et 10 µm [Hout 15].

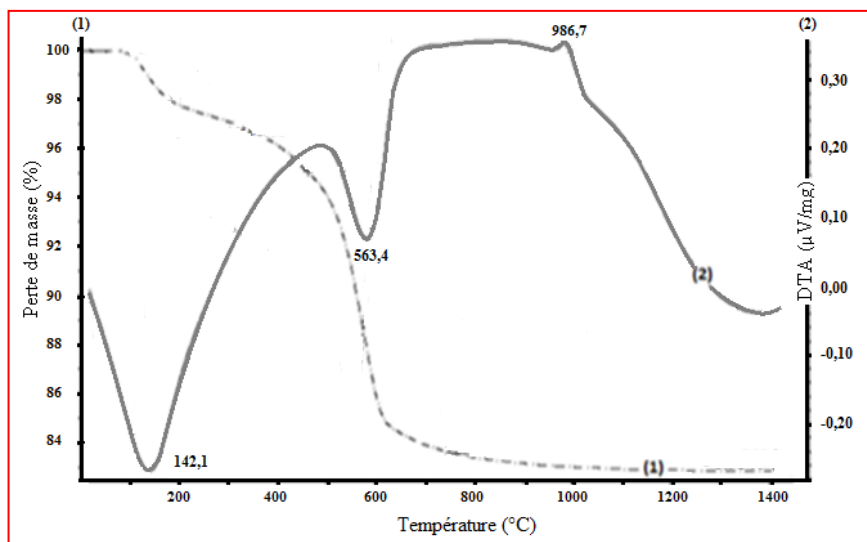


Fig II.3 : Analyse Thermique différentielle et gravimétrique du kaolin DD3 [Rabe 12].

II.6.3 Nature de la transformation observée vers 980 °C

De nombreuses études ont été effectuées pour expliquer le phénomène exothermique du métakaolin observé vers 980 °C. En utilisant plusieurs techniques (diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire, microscopie électronique en transmission, spectroscopie infrarouge, ...), trois explications ont été proposées :

- Formation d'une phase de structure spinelle et /ou nucléation de mullite [Sonu 87, Srik 90, Brow 85, Okad 86, Gual 95] ;
- Evolution de l'aluminium vers la coordinence (VI), la plus stable [Sanz 88, Pask 91] ;
- Extraction de silice amorphe [Lee 99].

Il s'agit en fait de trois aspects différents d'une même réalité. Ainsi selon Gualtieri et al [Gual 95], la kaolinite bien ordonnée, conduirait à une ségrégation entre des zones riches en silice et des zones riches en alumine. Ces dernières seraient à l'origine d'une phase intermédiaire de structure spinelle. Les matériaux très désordonnés conduiraient eux directement à la formation de

mullite. Des vitesses de traitement thermique très faibles favoriseraient aussi la ségrégation dans le métakaolin et la formation de la phase intermédiaire de structure spinelle.

En revanche lors d'une montée en température rapide, la ségrégation restant très limitée, la mullite pourrait se former directement. Le rapport entre les quantités de phase de structure spinelle et de mullite formées pendant le phénomène exothermique dépendrait de l'importance de la ségrégation au sein du métakaolin.

Les études réalisées sur d'autres produits à base de silice et d'alumine sont en accord avec l'hypothèse selon laquelle la présence de zones enrichies en alumine favorise la formation de la phase de structure spinelle. Ainsi, Okada et Otsuka. [Okad* 86] ont pu montrer que la quantité de cette phase formée à partir d'un xerogel $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ augmente avec la teneur en Al_2O_3 du produit de départ. Par ailleurs, Lemaître et al. [Lema 82] n'ont obtenu qu'une très faible quantité de phase de structure spinelle à partir de pyrophyllite ($4\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$).

En 1955, Roy et al. [Roy 55] ont montré, en utilisant le microscope électronique à transmission, que la formation de l'alumine- γ s'effectue entre 950 °C et 1000 °C. Ils ont observé une fragmentation des particules de métakaolin en petites particules à 855 °C avec une nouvelle structure, le même phénomène est observé pour l'hallowysite à 670 °C. Alors que dans les deux cas l'analyse thermique différentielle indique la réaction exothermique à 980 °C. D'après Roy et al, ceci peut être expliqué par la seule germination de la mullite.

Li et al. [Li 91] ont montré que la seule phase formée à 980 °C est la mullite quadriatique (quoidrique) métastable avec une teneur primaire d'alumine atteignant 70% mol, ce qui est en accord avec la proposition de Sanz et al. [Sanz 88], selon lesquels l'énergie libérée par l'évolution de l'élément aluminium vers la coordinence (VI) qui facilite la formation de la mullite, est détectée par le pic exothermique à 980 °C.

II.6.4 Composition de la phase de structure spinelle formée

La composition chimique proposée pour la phase de structure spinelle formée à partir du métakaolin varie selon les auteurs. Brindley et Nakahira. [Brin 59] qui ont été parmi les premiers à identifier la présence de cette phase, ont conclu, comme d'autres après eux, à la présence d'un réseau cationique constitué de Al et Si. La composition proposée par Brindley et Nakahira était $3\text{SiO}_2\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$, valeur confirmée par Srikrishna et al. [Srik 90] en 1990 suite à une étude en

microscopie électronique en transmission (MET) réalisée à partir d'un monocristal de kaolinite. Chakravorty et Ghosh. [Chak 91, Chak 78] après traitement chimique par NaOH, ont obtenu eux, la composition $2\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3$.

D'autres chercheurs ont identifié cette phase comme étant du spinelle Al-Si structurellement similaire à $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Brow 85, Leon 76] avec des quantités variables de Si. C'est notamment le cas de Leonard, qui a étudié la densité du produit de décomposition de la métakaolinite, de Percival et al [Perc 74], qui ont analysé les bandes d'adsorption infrarouge de cette phase. L'hypothèse d'une alumine- γ ayant dissous un faible taux de silice est aussi fréquemment retenue [Okad 86] (moins de 10 % pour Sonuparlak et al, de l'ordre de 8 % en poids ($\text{SiO}_2.6\text{Al}_2\text{O}_3$) pour Okada et al).

II.6.5 Formation de la mullite

Les phases créées dans les systèmes binaires silico-aluminates et silico-aluminates hydratés ont un rôle important sur les propriétés des céramiques de grande diffusion, mais aussi de certaines céramiques techniques et réfractaires. D'une part, les silico-aluminates hydratés sont les différents types d'argile couramment utilisés dans les compositions en raison de leurs propriétés spécifiques, et notamment la plasticité, lors de la mise en forme des céramiques [Nort 70]. D'autre part, le groupe des silico-aluminates anhydres contient les minéraux silimanite, cyanite et andalousite ($\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$) ainsi que le minéral mullite ($2\text{SiO}_2.3\text{Al}_2\text{O}_3$), qui est la seule phase stable à la pression atmosphérique. La mullite est bien connue pour son importance dans les matériaux réfractaires et dans les matériaux composites dès lors qu'elle possède de très bonnes propriétés thermomécaniques [Bech 91, Somi 91], et notamment un fluage limité et une bonne résistance aux chocs thermiques. La mullite est aussi utilisée comme substrat dans les circuits hybrides multicouches [Proc 83] et montre des propriétés optiques intéressantes dans l'infrarouge moyen [Bowe 24].

Depuis la première reconnaissance de la mullite, un très grand nombre de recherches ont été menées aussi bien pour les applications dans les matériaux de grande diffusion, que pour les applications dans les matériaux réfractaires et les céramiques techniques. D'autres développements ont aussi été poursuivis en vue d'applications intéressantes en relation avec les propriétés optiques et électroniques des céramiques de mullite. Néanmoins, les caractéristiques

très spécifiques de la mullite laissent encore la place à de nombreux développements possibles. La mullite est synthétisée par :

- Méthodes conventionnelles de réactions à l'état solide d'alumine (Al_2O_3) et de silice (SiO_2) de haute pureté. Ce procédé nécessite un traitement à 1650 °C pour plusieurs heures [Chen 00]. Cela augmente la consommation d'énergie ainsi que le prix de revient du produit ;

- L'hydrolyse sol-gel, la synthèse hydrothermale, la co-précipitation, la pulvérisation par pyrolyse ultrasonique. Ces procédés sont complexes et coûteux ce qui entrave leurs applications industrielles à grande échelle [Dong 08] ;

- Frittage d'argiles tel que le kaolin. La synthèse à partir d'argiles reste la plus économique [Chen 00, Visw 04, Bai 10], à côté de la facilité de la mise en forme elle permet aussi d'avoir de la mullite dense que de la mullite poreuse [Bai 10].

Au microscope électronique à transmission (figure II.4) , la mullite primaire a une forme de petits cristaux aciculaires de taille de l'ordre de 20-30 nm. Elle est apparaît à l'intérieure des feuillets des argiles à basse température (980 °C). Les OH^- résiduels encore présents au sein de la métakaolinite pourraient jouer un rôle primordial lors de la formation de mullite primaire.

A haute température, une autre forme de mullite apparaît dite secondaire (figure II.5). Elle se distingue de la mullite primaire par la morphologie et la taille des cristaux. Selon Lundin. [Lund 59] seules les aiguilles de mullite secondaire peuvent grossir et être observables au microscope optique, alors que la mullite primaire est formée d'agrégats de cristaux aciculaires de taille voisine de 100 Å. Aucune différence n'a été détectée entre les spectres de diffraction des rayons X de ces deux mullites, par contre sur des spectres d'absorption infrarouge, des différences sont observées. Les grains de la mullite primaire grandissent au cours de l'élévation de la température, alors que ceux de la mullite secondaire tendent à se dissoudre dans la phase vitreuse [Meci 10].

Chen et al. [Chen* 00] ont montré, à partir de l'étude d'un mélange de kaolinite et d'alumine, que la formation de mullite secondaire diminue la quantité de phase vitreuse. Les mécanismes évoqués pour rendre compte de cette réaction sont les suivants :

- interdiffusion à l'état solide entre l'alumine et la silice;

- dissolution des phases riches en alumine par un liquide eutectique métastable, suivi d'une précipitation de la mullite [Liu 94] ;
- réaction entre les phases riches en alumine et les impuretés contenues dans la phase vitreuse riche en silice pour former un liquide transitoire, à partir duquel précipiterait la mullite. En présence de K_2O le premier liquide riche en impuretés peut apparaître dès 985 °C.

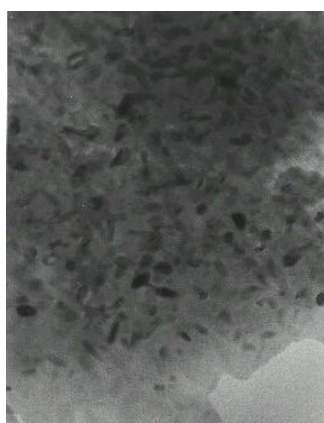


Fig II.4 : Photos MET des cristaux de mullite primaire [Cast 00].

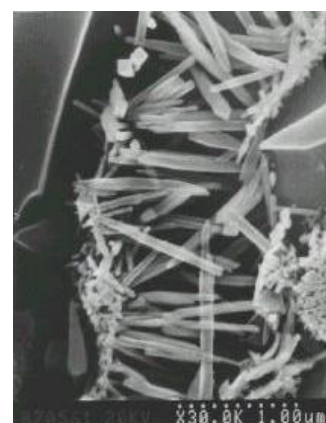
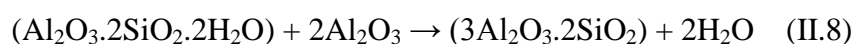


Fig II.5 : Photos MEB des aiguilles de mullite secondaire [Cast 00].

L'évolution thermique des argiles et en particulier de la kaolinite, intervenant dans la fabrication de la porcelaine, est actuellement bien connue. Leurs transformations sont liées à la composition chimique et minérale de. Actuellement il est admis que lors de son chauffage la kaolinite subit une première étape endothermique de déhydroxylation (500-600 °C) au cours de laquelle elle se transforme en phase amorphe de métakaolin, à partir duquel aux environs de 980 °C cristallise de façon exothermique, au sein d'une matrice vitreuse, de l'alumine- γ , de structure spinelle [Joue 79, Mitr 58] ou de la mullite primaire sous-stoechiométrique. La cristallisation de mullite secondaire donne lieu à un phénomène exothermique, généralement peu marqué qui se situe aux environs de 1250 °C [Joue 79].

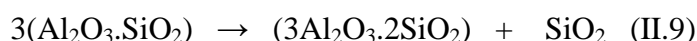
Le kaolin est l'argile la plus couramment utilisée, son constant principal est la kaolinite qui est déficitaire en aluminium par rapport à la mullite stoechiométrique il est donc nécessaire d'ajouter de l'alumine pour obtenir la mullite 3:2 suivant la réaction :



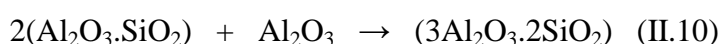
Le mélange kaolin/alumine- α est broyé en voie humide soit en suspension aqueuse soit en suspension alcoolique [Chen* 00, Sain 00] puis, après séchage, mis en forme par pressage à sec avant traitement thermique à haute température (1500-1600 °C). L'adjonction d'alumine au kaolin peut également s'effectuer après calcination de ce dernier à 700 °C [Sahn 08] afin de la transformer en métakaolin pour augmenter la réactivité du mélange.

Au lieu de partir de l'alumine- α , certains auteurs ont effectué des synthèses à partir d'hydrates d'alumine tels que la Boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) [Beln 04, Visw 03] ou la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) [Visw 03, Visw 02]. L'obtention de mullite, à partir de tels mélanges s'effectue toujours à des températures élevées, voisines de 1600 °C.

Cyanite ou sillimanite, deux minéraux de formule générale ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) ne diffèrent que par leur structure cristalline (triclinique pour la cyanite et orthorhombique pour la sillimanite), ils se transforment en mullite et en silice par traitement thermique. Cette transformation s'effectue entre 1250 et 1350 °C pour la cyanite et au dessus de 1545 °C pour la sillimanite [Joue 79] :



Comme lors de l'utilisation de la kaolinite il est nécessaire d'ajouter de l'alumine pour obtenir la stœchiométrie de la mullite :



Cette méthode a été utilisée par Goski [Gosk 99] pour préparer un composite alumine/mullite à partir d'un mélange de cyanite-alumine et par Ganesh [Gane 08] pour préparer des agrégats de mullite.

II.6.6 Système Al_2O_3 - SiO_2

Le système SiO_2 - Al_2O_3 est considéré toujours comme un exemple classique dans les diagrammes d'équilibres et connu comme un repère quand il s'agit des matériaux argileux et réfractaires à base d'alumine. Bowen et Gerig [Bowe 24], sont parmi les premiers qui ont étudié le système SiO_2 - Al_2O_3 en 1924, Ils ont déduit que la mullite fond d'une manière non congruente. Toropov et Galakhov [Toro 58], ont aussi proposé en 1958 un diagramme différent où la fusion de la mullite est toujours non congruente.

En 1962 Aramak et Roy [Aram 62], ont présenté un diagramme de $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure II.6), où la fusion de la mullite est congruente vers 1850°C avec deux eutectiques correspondants à 94% massique de SiO_2 à 1595°C et 22 % massique de SiO_2 à 1840°C .

Horibe et Kuwabara en 1967 [Hori 67], ont montré que la mullite à une fusion congruente à 1890°C . Cette étude a été présentée d'une manière plus détaillé par Aksay et Pask [Aksa 75], qui eux ont considéré que la mullite fond d'une manière incongruente à 1828°C (figure II.7).

Un raffinement ultérieur de ce diagramme a été effectué par Klug et al. [Klug 87, Boch 01] qui ont confirmé la fusion incongruente de la mullite et les extensions métastables (figure II.8).

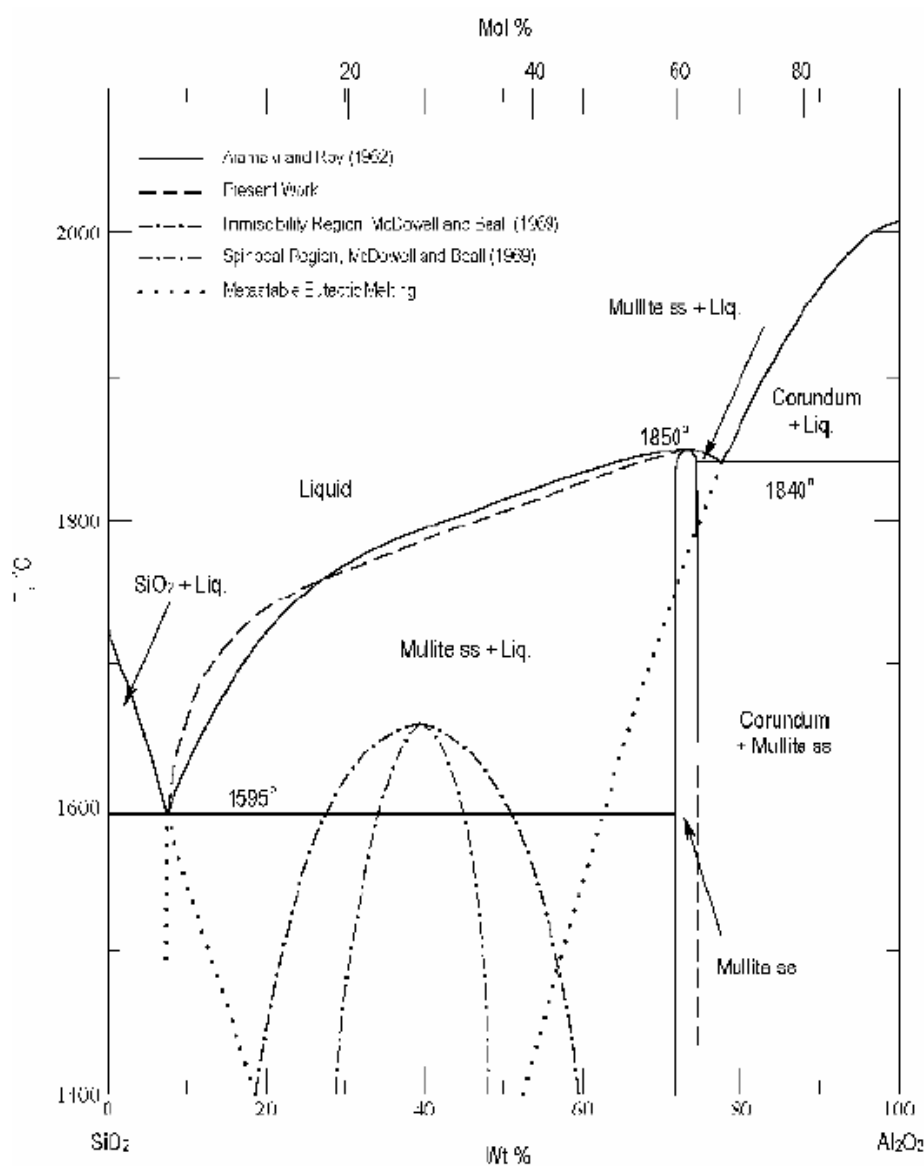


Fig II.6 : Diagramme d'équilibre du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ [Aram 62].

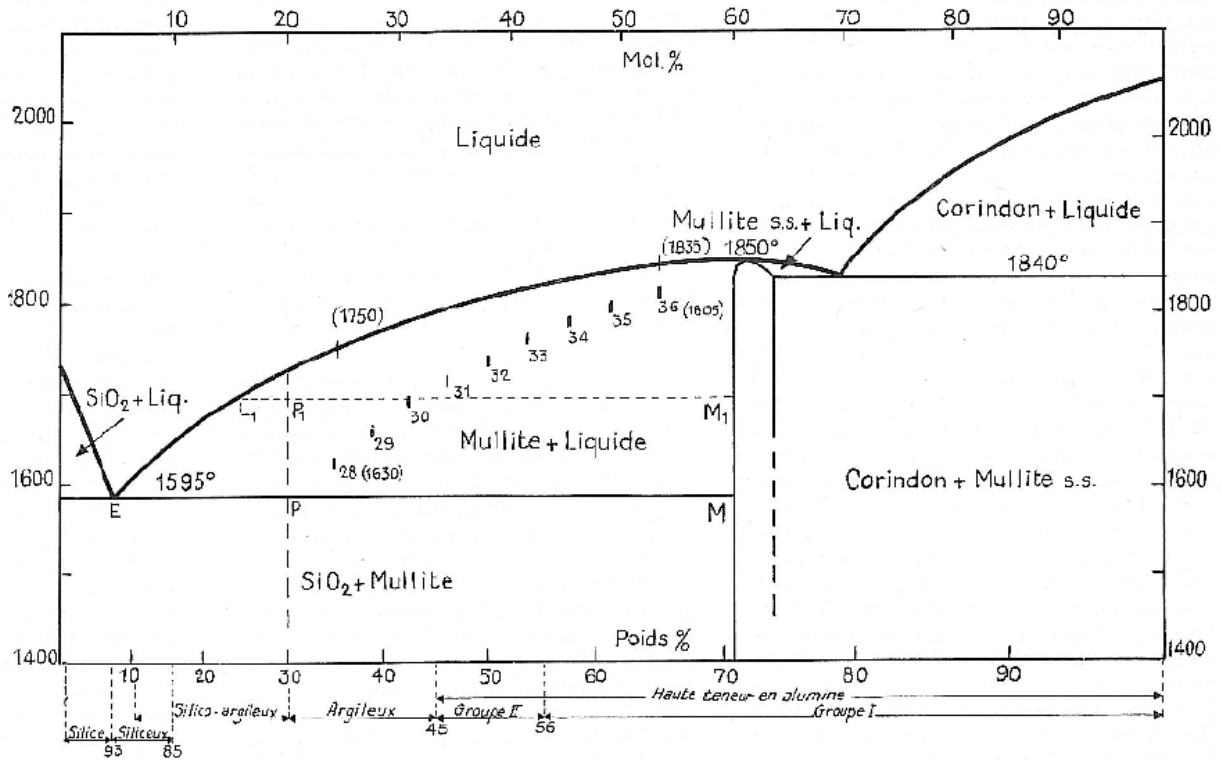


Fig II.7 : Diagramme d'équilibre du système $Al_2O_3-SiO_2$ [Aksa 75].

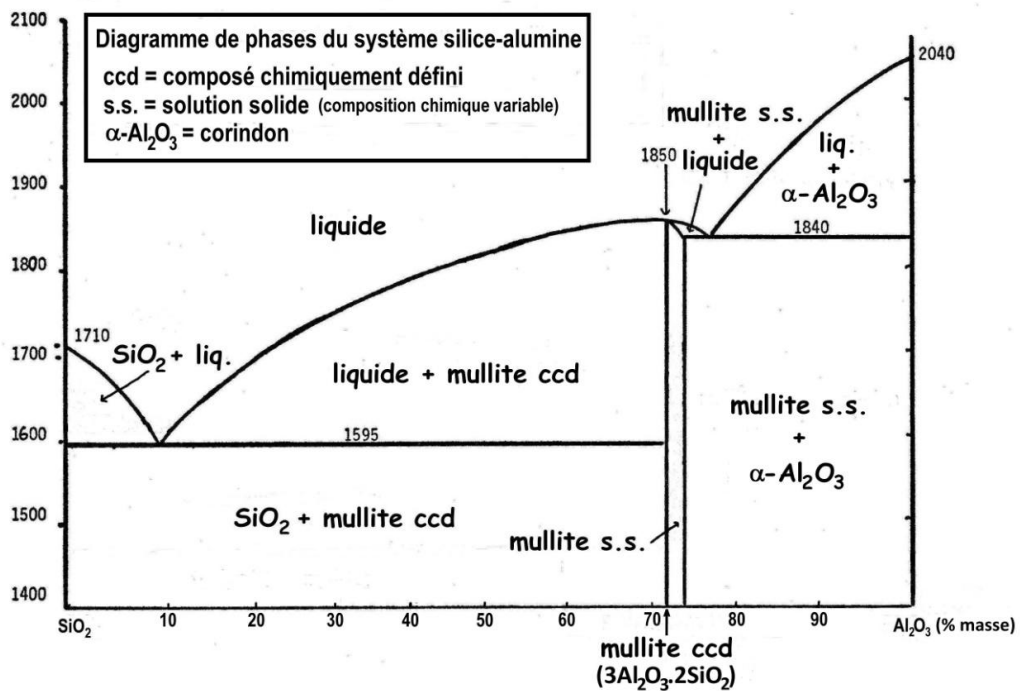


Fig II.8 : Diagramme d'équilibre du système $Al_2O_3-SiO_2$ [Klug 87].

II.6.7 Cyanite

La cyanite (en anglais, kyanite) trouve son origine dans le mot grec « kyanos » appelant sa couleur bleue, est un minéral naturel du groupe sillimanite, polymorphe de silicate d'alumine anhydre de formule chimique $(Al_2O_3 \cdot SiO_2)$, i.e sillimanite, andalusite) [Pime 15]. Il est largement répandu dans l'écorce terrestre. Principalement dans les roches alumineuses d'origine métamorphique comme les schistes cristallins ainsi dans les filons de pegmatite et de quartz qui traversent ces roches. Il peut aussi se concentrer dans des gisements de type secondaire, tels que des sables de plage et des éluvions fluviaux. Cependant les concentrations économiques de groupe sillimanite sont assez rares [Spen 94].

La cyanite présente un système triclinique (figure II.9) et son groupe spatial est P1. Les paramètres cristallographiques sont les suivants [Como 97, Pime 15] :

$$a = 0.7162 \text{ nm}, b = 0.79 \text{ nm}, c = 0.56 \text{ nm}, \alpha = 89.99^\circ, \beta = 101.15^\circ, \gamma = 105.95^\circ, \text{ and } Z = 4$$

La structure de la cyanite sont formés de l'empilement des couches se fait suivant l'axe c, et elles sont composées par répétition identique d'une couche tétraédrique SiO_4 et d'une couche octaédrique AlO_6 . L'empilement des couches tétraédrique et octaédrique peut être lié à la dureté différente de la cyanite, mesurée sur différents plans cristallographiques. Par conséquent la dureté Mohs de la cyanite est égale 7 pour [100] et [010], et 5 pour [001].

Soumis à des traitements thermiques à haute température, les minéraux du groupe sillimanite (andalusite, cyanite et sillimanite) se décomposent en un mélange de silice et mullite, avec une augmentation de volume de 18% avant la décomposition totale. Au niveau des applications industrielles, on peut incorporer l'andalusite et la sillimanite directement dans une brique réfractaire en attendant que la mullite se forme in-situ après sa mise en place dans la formation. En revanche, la cyanite, en raison de son augmentation de volume, doit impérativement subir un étape de calcination (formation de mullite) avant être incorporé dans la brique.

Les minéraux du groupe sillimanite sont destinés à réduire les pertes de chaleur dans des installations industrielles. Ils sont donc caractérisés par leurs faible conductivité thermique, leurs densité plus élevée, et leurs forte porosité. Les matières premières de base sont les mêmes que pour les produits denses, mais on y ajoute différentes substances permettent d'obtenir des vides après

la cuisson : il peut s'agir de charbon, papier, plastique, diatomites, perlite, vermiculaire, laine de roche, ...ect, ainsi que des agents chimiques de moussants [Spen 94].

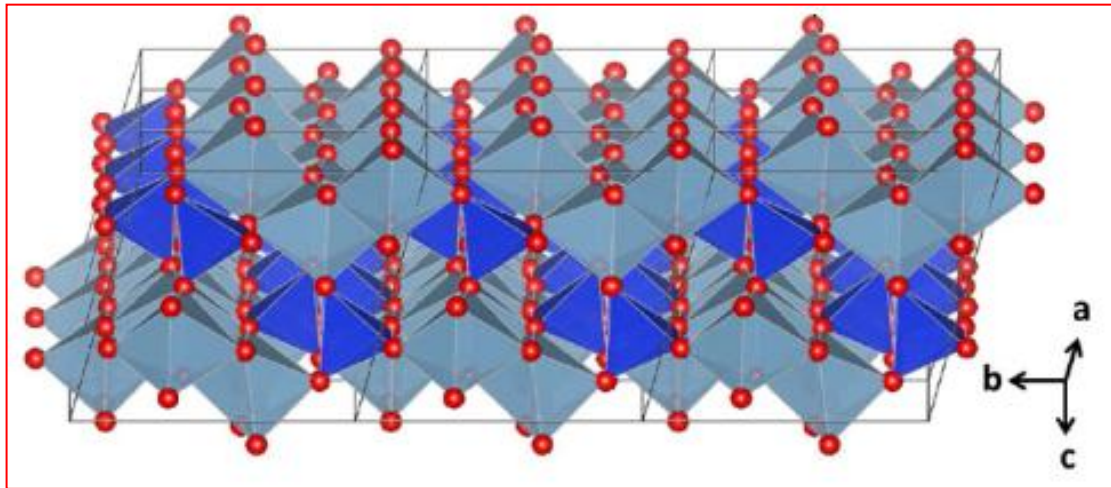


Fig II.9 : Structure de cyanite. Les couches AlO_6 et SiO_4 sont représentés dans la figure de couleur bleu clair et bleu foncé, respectivement. Les atomes d'oxygène sont représentés en tant que sphères rouges [Pime 15].

Références

- [Aklo 09] N Aklouche., Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2009.
- [Aksa 75] I.A Aksay, J.A Pask., Stable, Metastable Equilibria in the System $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mixtures, Amer. Ceram. Soc. Vol 58. n° 11. 1476-1482. 1975.
- [Aram 62] S Aramak, R Roy, J. Am. Ceram. Soc., Vol 45, 229-242, 1962.
- [Bai 10] J Bai., Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ceram, Inter, 36, 673-678, 2010.
- [Bari 77] P Bariand, F Cesbron, J Geffroy., Les minéraux : leurs gisements, leurs associations, Minéraux et Fossiles, 123, 77-78, 1977.
- [Baro 88] A Baronnet., Minéralogie, édition Dunod, Collection géosciences, 161-166, 1988.
- [Bech 91] P.F Becher., Microstructural Design of Toughened Ceramics, J. Am. Ceram. Soc., vol. 74, no. 2, 255-269, 1991.
- [Beln 04] F Belnou, D Goeuriot, P Goeuriot, F Valdivieso., Nanosized alumina from boehmite additions in alumina porcelain-1. Effect on reactivity and mullitisation, Ceram. Int., 30, 883-892, 2004.
- [Bena 10] B.K Benazzouz., Etude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite, Thèse de doctorat, Université de Lille, 2010.
- [Bich 05] C Bich., Contribution à l'Etude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de Doctorat, Université de Lyon, 2005.
- [Bish 93] D.L Bish., Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K, Clays and Clay Minerals, 41, 738-744, Locality: Keokuk, Iowa, USA, 1993.
- [Boch 01] P Boch, J.P Bonnet, A Bouquillon, T Chartier, J.M Gaillard, P Goursat., Matériaux et processus céramiques, Edition Hermes Science, p 287, 2001.
- [Borm 04] P Bormans., Ceramics are more than clay alone. Cambridge international science publishing, 2004.
- [Bouz 12] N Bouzidi., Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Thèse de Doctorat, Université A/Mira, Bejaia, 2012.
- [Bowe 24] J.L Bowen, J.W Greig., the System: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, Journal of the American Ceramic Society, vol 7, n°4, 238-254, 1924.
- [Brin 45] G.W Brindley, K Robinson., Structure of kaolinite, Nature 156, 661-663, 1945.
- [Brin 46] G.W Brindley, K Robinson., The structure of kaolinite, Mineral Mag. 27, 242-253, 1946.
- [Brin 59] G.W Brindley, M Nakahira., The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A Survey of Outstanding Problems, J. Am. Ceram. Soc., 42, 311-314, 1959.

- [Brin 59] G.W Brindley., M Nakahira., The kaolinite-mullite reaction series: III, the high temperature phases, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 319-324, 1959.
- [Brow 85] I.W.M Brown, K.J.D Mackenzie, M.E Bowden, R.H Meinhold., Outstanding problems in the kaolinite-mullite reaction sequence investigated by ^{29}Si and ^{27}Al solid state Nuclear Resonance: II, high temperature transformations of metakaolin, *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 298-301, 1985.
- [Cann 06] R Canning., Cosmetic kaolin: not just a pretty face, *Industrial Minerals*, 79-82, 2006.
- [Cast 00] O Castelein., Influence de la vitesse du traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2000.
- [Chak 78] A.K Chakravorty, D.K Ghosh., Reexamination of the kaolinite-to-mullite reaction series, *J. Am. Ceram. Soc.*, 61, 170-173, 1978.
- [Chak 91] A.K Chakravorty, D.K Ghosh., Kaolinite-mullite reaction series: the development and significance of a binary aluminosilicate phase, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 1401-1406, 1991.
- [Chen 00] C.Y Chen, G.S Lan, W.H Tuan., Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powders compacts, *Ceram. Int.* 26, 715-720, 2000.
- [Chen* 00] C.Y Chen, G.S Lan, W.H Tuan., Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 2519-2525. 2000.
- [Chen 97] P.Y Chen, M.L Lin, Z Zhi., On the origin of the name kaolin and the kaolin deposits of the Kauling and Dazhou areas, Kiangsi, China, *Applied Clay Science*, Volume 12, Issues 1- 2, 1-25, 1997.
- [Como 97] P Comodi, P.F Zanazzi, S Poli, M.W Schmidt., *American Mineralogist* 82, 452 – 459, 1997.
- [Deli 94] T Delineau., Les argiles kaoliniques du bassin des Charentes (France): Analyses typologique, cristallographique, spéciation du fer et applications, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, ENSG de Nancy. 1994.
- [Dong 08] Y Dong, X Feng, X Feng, Y Ding, X Liu, G Meng., Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash, *Journal of Alloys and Compounds*, 460,599-606, 2008.
- [Gane 08] I Ganesh, G Sundararajan, J.M.F Ferreira., Formation and Densification Behavior of Mullite Aggregates from Beach Sand Sillimanite, *J. Amer. Ceram. Soc.*, 91, 2464-2468, 2008.
- [Gill 87] J Gillott., *Clay in engineering geology*, Elsevier, Amsterdam, 486p, 1987.
- [Gosk 99] D.G Goski, W.F Caley., Reaction sintering of kyanite and alumina to form mullite composites, *Can. Metal. Q.* 38, 119-126, 1999.
- [Gual 95] A Gualtieri, M Belloto, G Artioli, S.M Clark., Kinetic study of the kaolinite-mullite reaction sequence. Part II : mullite formation, *Phys. Chem. Miner.*, 22, 215-222,1995.
- [He 94] C He, E Makovicky, B Osbæck., Thermal stability and pozzolanic activity of calcined kaolin, *Applied Clay Science*, Vol. 9, N° 3 September, 165-187. 1994.

[Helg 69] H.C Helgeson, R.M Garrels, F.T Mackenzie., Evaluation of irreversible reactions in geochemical processes involving mineral and aqueous solutions: II applications *Geochim. Cosmochim. Acta*, 33, 455-481, 1969.

[Hobb 97] J.D Hobbs, R.T Cygan, K.L Nagy, P.A Schultz, M.P Sears., All-atom ab initio energy minimization of the kaolinite crystal structure, *American Mineralogist*, Vol 82, 657-662, 1997.

[Hori 67] T Horibe, S Kuwabara., *Bull. Chem Soc. Jpn.*, Vol 40, P 972-975, 1967.

[Hout 15] N Houta., Dispersion de phyllosilicates et processus de frittage de céramiques silicatées, thèse de doctorat, Université de Limoges, 2015.

[Joue 79] C.A Jouenne., *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Editions Septima, Paris, 590-598, 1979.

[Bous 13] K Boussois., *Céramiques silicatées à résistance mécanique et ténacité élevées*, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2013.

[Kito 13] S Kitouni., Impact des additions en petites et grandes proportions sur les propriétés physiques de la porcelaine, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine1, 2013.

[Klug 87] F.J Klug, S Prochazka, R.H Doremus, *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 70, 750-759, 1987

[Koll 07] M Kolli., Elaboration and characterization of a refractory based on Algerian kaolin, *Ceram, inter*, N° 33, 1435-1443, 2007.

[Kont 79] J Konta., Deposits of ceramic raw materials, monograph 1.1.3, *Ceramic Monographs-Handbook of Ceramics*, 1979.

[Laur 04] N.K.L.G Laure., Transformations thermiques, organisation structurale et frittage des composés kaolinite-muscovite, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2004.

[Lee 08] W.E Lee, G.P Souza, C.J.Mc Conville, T Tarvornpanich, Y Iqbal., Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 465-471, 2008.

[Lee 99] S Lee, Y.J Kim, H.S Moon., Phase transformation sequence from kaolinite to mullite investigated by an energy-filtering transmission electron microscope, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82, 2841-48, 1999.

[Lema 82] J Lemaitre, A.J Léonard, B Delmon., Mechanism of the thermal transformations of metakaolinite, *Bull. Mineral.*, 105, 501-507, 1982.

[Leon 76] A.J Leonard., Structural analysis of the transition phases in the kaolinite-mullite thermal sequence, *J. Am. Ceram. Soc.*, 60, 37-43, 1976.

[Li 91] D.X Li And W.J Thomason, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74 [10], 2328-2387, 1991.

[Liu 94] K.C Liu, G Thomas, A Caballero, J.S Moya, S De Aza., Mullite formation in kaolinite, α -alumina, *Acta Metall. Mater.* 42, 489-495, 1994.

[Loug 78] F.C Loughnan., Flint clays, tonsteins and the kaolinite clay rock facies, *Clay Minerals*, Vol.13, 387-400, 1978.

[Lund 59] S.T Lundin, Stockholm : Almquist and Wiksell, 1959.

[Meci 10] A Mecif., *Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon*, Thèse de Doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2010.

[Mitr 58] G.B Mitra., Evidence of lattice defects preceding oriented transformations during the heat treatment of kaolinite, *Nature*, 182, 1794, 1958.

[Murr 99] H.H Murray., *Applied clay mineralogy today and tomorrow*, *Clay Minerals*, N° 34, 39-49, 1999.

[Nede 99] R.B Neder, M Burghammer, T Grasl, H Schulz, A Bram, S Fiedler., Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data, *Clays and Clay Minerals*, Vol 47, no 4, 487-494, 1999.

[Nort 70] F.H Norton., *Fine Ceramics, Technology, and Applications*, McGraw-Hill, New York, 1-91. 1970.

[Okad* 86] K Okada, N Otsuka., Characterization of the spinel phase from $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ xerogels and the formation process of mullite, *J. Am. Ceram. Soc.* 69, 652-656, 1986.

[Okad 86] K Okada, N Otsuka, J Osaka., Characterisation of spinel phase formed in the kaolinite-mullite thermal sequence, *J. Am. Ceram. Soc.*, 69, C251-C253, 1986.

[Pask 91] J.A Pask, A.P Tomsia., Formation of mullite from sol-gel mixture and kaolinite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 67-73, 1991.

[Pasq 88] J.F Pasquet., *Le kaolin, mémento roches et minéraux industriels*, BRGM, 1988.

[Paul 30] L Pauling., The structure of the chlorites, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 16, 578-582, 1930.

[Grun 32] J.W Gruner., The crystal structure of kaolinite, *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 83, 75-80, 1932.

[Perc 74] H.J Percival, J.F Duncan, P.K Foster., Interpretation of the kaolinite reaction sequence from infrared absorption spectra, *J. Am. Ceram. Soc.*, 57, 57-61, 1974.

[Pime 15] C Pimentel, G Enrico, M.P Carlos., High resolution imaging of (100) kyanite surfaces using friction force microscopy in water. *Surface Science*, Vol 635, 123–127, 2015.

[Proc 83] S Prochazka, F.J Klug., Infrared-Transparent Mullite Ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 66, no. 12, 874-880, 1983.

[Proc 83] S Prochazka, F.J Klug., Infrared-Transparent Mullite Ceramic, *J. Am. Ceram. Soc.* 66 [12], 874-80, 1983.

- [Rabe 12] B Rabehi, Kh Boumchedda, Y Ghernouti., Study of calcined halloysite clay as pozzolanic material and its potential use in mortars, *International Journal of the Physical Sciences* Vol. 7(31), 5179-5192, 2012.
- [Rabe 13] B Rabehi., Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh, Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2013.
- [Rahi 89] A Rahimi, M Matin., *Technology of Cermics*, 2 tomes, 572. En persan, 1989.
- [Roy 55] R Roy, D.M Roy, E.E Francis., New Data on Thermal Decomposition of Kaolinite and Halloysite, *J. Am. Ceram. Soc.* 38 [6], 198-205, 1955.
- [Sahn 08] F Sahnoune, M Chegaar, N Saheb, P Goeuriot, F Valdivieso., Algerian kaolinite used for mullite formation, *Appl. Clay Sci.*, 38, 304-310. 2008.
- [Saik 03] N.J Saikia, D.J Bharali, P Sengupta, D Bordoloi, R.L Goswamee, P.C Saikia, P.C Borthakur., Characterization, beneficiation and utilization of a kaolinite clay from Assam, India, *Appl. Clay Sci.*, Vol. 24, 93-103, 2003.
- [Sain 00] M.A Sainz, F.J Serrano, J.M Amigo, J Bastida, A Caballero., XRD microstructural analysis of mullites obtained from kaolinite-alumina mixtures, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 20, 403-412. 2000.
- [Sanz 88] J Sanz, A Madani, J.M Serratosa, J.S Moya, S Aza., Aluminum-27 and Silicon-29 magic-angle spinning nuclear magnetic resonance study of the kaolinite-mullite transformation, *J. Am. Ceram. Soc.*, 71, 418-421, 1988.
- [Sing 63] F Singer, S.S Singer, *Industrial ceramics*, Chapman & Hall, 1963.
- [Somi 91] S Somiya, Y Hirata., Mullite Powder Technology and Applications in Japan, *Am. Ceram. Soc. Bull.* 70 [10], 1624-32, 1991.
- [Sonn 06] R Sonnier., *Recyclage des pneus : incorporation de poudrette pneus usagés dans une matrice polyéthylène*, Thèse de doctorat, Université Montpellier II, 2006.
- [Sonu 87] B Sonuparlak, M Sarikaya, I Aksay., Spinel phase formation during the 980°C exothermic reaction in the kaolinite-to-mullite reaction series, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, 837-842, 1987.
- [Soro 03] N.S Soro., Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2003.
- [Spencer 94] C.H Spencer., *Mémento roches et minéraux industriels, andalusite, disthène et sillimanite*, Rap. BRGM R 38211, 1994
- [Srik 90] K Srikrishna, G Thomas, R Martinez, M.P Corral, S De Aza, J.S Moya., Kaolinite mullite reaction series: a TEM study, *J. Mater. Sc.*, 25, 607-612, 1990.
- [Toro 58] N.A Toropov, F.Ya Galakhov, *Uch Zap. Kazan. Gos. Univ*, No 1, 8-11, 1958.
- [Visw 02] V Viswabaskaran, F.D Gnanam, M Balasubramanian., Mullitisation behavior of south Indian clays, *Ceram. Int.*, 28, 557-564, 2002.

[Visw 03] V Viswabaskaran, F.D Gnanam, M Balasubramanian., Mullitisation behavior of calcined clay alumina mixtures, *Ceram. Int.*, 29, 561-571, 2003.

[Visw 04] V Viswabaskaran, F.D Gnanam, M Balasubramanian., Mullite from clay-reactive alumina for insulating substrate application, *Applied Clay Science*, 25, 29-35, 2004

[Voui 98] M Vouillemet., Les matières premières pour l'industrie du sanitaire, Mines et Carrières, SIM, Les techniques III-IV/98, Supplémentaire à Nov, 1998.

Chapitre III :
LES ALUMINES

III Les alumines

III.1 Généralités

L'alumine ou oxyde d'aluminium est un matériaux très dur, seul le diamant et quelques produits de synthèse ont une dureté supérieure. A température ambiante, elle est inattaquée par les composés chimiques courants. Elle fond à plus de 2000 °C. L'alumine très pure peut être utilisée jusqu'à 1700 °C. Elle est étanche aux gaz jusqu'à 1300 °C [Bour 10], sa formule chimique est Al_2O_3 , lorsqu'elle est sous la forme anhydre [Sova 06]. Elle existe sous trois grandes familles peuvent être distinguées : les hydrates d'alumines, les alumines de transition et l'alumine- α . Le type d'alumine obtenu dépend de la nature de l'hydrate de départ.

La formule générale des hydrates d'alumine est la suivante : $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, avec x le degré d'hydratation.

On distingue au moins six types d'hydrates, qui sont bien définis :

- Trihydroxydes d'aluminium ($\text{Al}(\text{OH})_3$), $x = 3$: gibbsite, bayerite et norstrandite ;
- Monohydroxydes d'aluminium ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ou AlOOH), $x = 1$: boehmite et diaspore ;
- Hydroxydes très déshydratés ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 1/5 \text{H}_2\text{O}$), $x = 0,2$: tohdite.

Seules la gibbsite, la bayerite, la diaspore et la boehmite sont naturelles, elles peuvent cependant être obtenues en laboratoire selon différentes méthodes de préparation.

Les alumines de transition sont issues de la déshydratation thermique des hydrates d'alumine, et la phase finale de la déshydratation conduit à l'alumine- α . Il existe huit formes cristallographiques de l'alumine. Les plus connues sont : η , γ , δ , θ et α , et les moins employées sont : χ , λ et ρ . Les hydroxydes ont des propriétés structurales communes : un réseau d'oxygène commun et bien défini, où les atomes d'aluminium se placent de façon différente selon les hydroxydes. La symétrie du réseau d'oxygène de l'hydroxyde de départ gouverne les mécanismes de déshydroxylation et donc la filiation des alumines de transition obtenues [Carr 06].

L'alumine- α : correspondant à la phase ultime de la décomposition thermique de l'alumine, elle est la phase thermodynamiquement stable de l'alumine. Le saphir (ou corindon) est la forme monocristalline de l'alumine- α [Cibe 07].

Du point de vue structural, les alumines de transition peuvent être divisées en deux familles, (i) celles possédant un empilement d'oxygènes cubiques à faces centrées (cfc) et (ii) celles possédant un empilement d'oxygènes hexagonal compact (hcp) [Sall 14]. C'est ensuite les différentes distributions des cations dans chaque structure qui donnent les différents polymorphes. Les structures d'alumine fondées sur une structure cubique à faces centrées (cfc) d'oxygènes sont : gamma (γ , cubique), éta (η , cubique), thêta (θ , monoclinique), delta (δ , tétragonale ou orthorhombique), kappa (κ , orthorhombique), chi (χ , cubique), tandis que la structure fondée sur une structure hexagonale compacte (hcp) est représentée par α (trigonal).

Il est noté que la phase initiale utilisée pour former les polymorphes d'alumine peut varier et dépendre des techniques d'élaboration et des précurseurs hydroxydes utilisés. La figure III.1, représente les différentes séquences thermiques de transformations de phase de l'alumine à partir de différents précurseurs hydroxydes. L'alumine de transition la plus connue est γ - Al_2O_3 qui peut se former à partir de tous les précurseurs d'alumines, à l'exception de la diaspore [Azar 09].

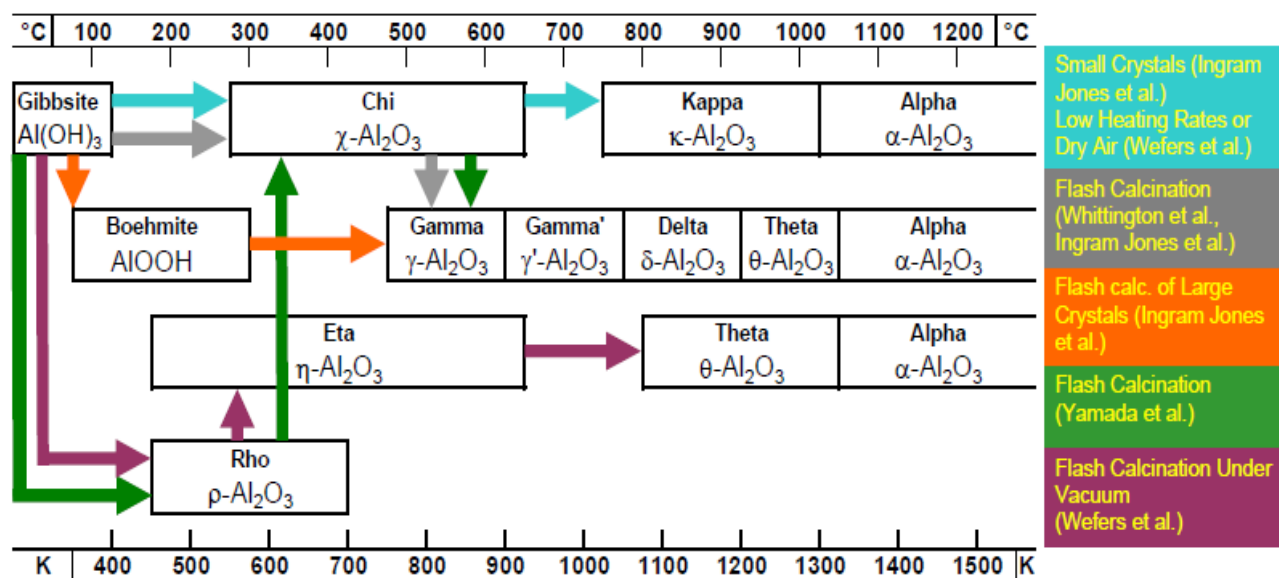


Fig III.1 : Filiation des alumines de transition en fonction de l'hydroxyde de départ et de la température. Les températures de transition sont données à titre indicatif et peuvent varier avec les conditions opératoires [Wefe 87, Pera 10, Azar 09].

III.2 Propriétés et domaines d'application de l'alumine

L'alumine est une très bonne alternative à la silice SiO_2 de par ses propriétés supérieures. Une température de fusion plus élevée ainsi qu'un coefficient de dilatation plus loin de celui des

aciers ($\alpha \sim 16.10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et une conductivité thermique plus importante permettent l'utilisation de l'alumine à haute température. La combinaison d'un coefficient thermique élevé, d'une faible dilatation thermique et d'une résistance élevée à la compression permet une bonne tenue aux chocs thermiques. On l'utilise donc comme matériau réfractaire, par exemple pour le revêtement de fours ou comme creusets, tubes et gaines de thermocouples soumis à des chocs thermiques. L'alumine offre également une bonne isolation électrique à température élevée et une bonne résistance à l'usure, ce qui permet de l'utiliser comme matériau d'outillage. Elle présente de plus une dureté beaucoup plus élevée que la silice (30 GPa pour l'alumine- α contre 7 GPa pour la silice fondue), conduisant à son introduction comme abrasif ou comme revêtement protecteur pour outils de coupe et composants optiques [Gott 99]. Elle possède également un module d'Young très élevé, de 400-440 GPa pour l'alumine- α [Renz 87].

L'alumine est transparente dans le visible, son indice de réfraction (1,76 pour la phase alpha à 632,8 nm, 1,7 pour la phase gamma), supérieur à celui de la silice, permet de l'utiliser comme guide d'onde, notamment en dopant les couches avec des métaux (Ti, Cr) ou des terres rares (Er, Eu par exemple) [Haan 95, Pill 99]. La permittivité relative de l'alumine, comprise entre 9 et 10, autorise son utilisation comme couche mince diélectrique et permet de réduire la taille des composants MOS (Metal-Oxyde-Semiconducteur) et MEMS (Micro-ElectroMechanical Systems) dans lesquels elle est intégrée, en comparaison à la permittivité de la silice ($\epsilon_r = 3,9$). La permittivité peut être fortement augmentée, selon la fréquence de fonctionnement, grâce à un dopage par des agrégats métalliques de taille nanométrique [Bouc 05]. L'alumine peut également être utilisée comme matériau de structure pour les MEMS grâce à ses excellentes propriétés mécaniques (module d'Young de 130 GPa pour une couche déposée par ablation laser à température ambiante) [Orli 03].

III.3 Les alumines de transition et l'alumine- α

Les alumines de transition sont composées d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 avec un ratio octaèdre sur tétraèdre variable selon les phases. Dans les phases métastables, les octaèdres peuvent partager des sommets et des arrêtes avec des polyèdres voisins alors que les tétraèdres ne partagent que leurs sommets. L'alumine- α ne se compose que d'octaèdres qui partagent en plus des sommets et des arrêtes, une surface avec un voisin. De nombreuses études ont été réalisées sur la détermination des structures et des mécanismes de transition entre les alumines.

Cependant, il reste de nombreuses incertitudes sur les mécanismes de transition et sur la distribution exacte des aluminiums dans toutes les structures métastables d'alumine.

L'alumine cristallise sous différentes formes, l'une stable (α - Al_2O_3), les autres métastables (γ -, δ -, θ -, κ -, ε -, η -, χ - Al_2O_3). Elle existe aussi à l'état amorphe. Les phases métastables sont souvent considérées comme des alumines de transition (ou basse température). Les phases α , γ , δ , θ et κ sont observables sous forme d'alumine pure, tandis que les autres (ε , η , χ) ne le sont qu'en présence d'ajouts tels que ZrO_2 , des silicates et des alcalins [Sova 06].

III.3.1 Structure spinelle

Les structures des alumines métastables peuvent être décrites comme des structures spinelles lacunaires. La structure de la spinelle normale, AB_2O_4 , peut être décrite comme un sous réseau cubique $2 \times 2 \times 2$ compact d'oxygène dans lequel les cations A et B occupant les sites tétraédriques (cations A) et les sites octaédriques (cations B). Chaque maille comprend huit unités formulaires AB_2O_4 soit 32 anions d'oxygène et 24 cations.

La maille élémentaire peut être divisée en huit octants (figure III.2). Ces octants sont de deux types structuraux différents. Le premier type est centré sur un site tétraédrique. Ils renferment un tétraèdre AO_4 et $4/8$ d'ions A. Le deuxième type d'octant contient 4 ions B en sites octaédriques et quatre ions d'oxygènes disposés en cube B_4O_4 et $4/8$ d'ions A. Les ions oxygènes occupent les mêmes positions dans chacun des huit octants et forment un réseau cubique à faces centrées qui coordonne tétraédriquement les ions A et octaédriquement les ions B [Math 90, Arno 05].

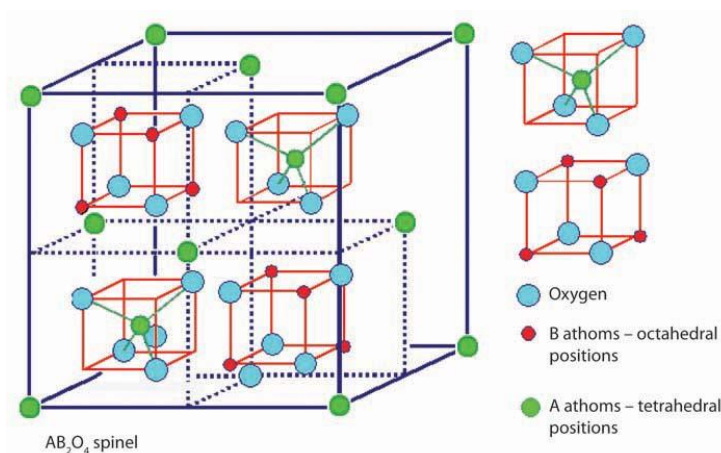


Fig III.2 : Représentations de la structure spinelle AB_2O_4 basée sur le réseau cubique faces centrés des cations A [Arno 05].

III.3.2 L'alumine- γ (γ -Al₂O₃)

La phase gamma, n'est pas complètement déterminée, malgré les études effectuées depuis de nombreuses années, et plusieurs modèles sont proposés. La structure de l'alumine- γ doit être proche de la structure cubique spinelle AB₂O₄ avec des lacunes d'aluminium pour obtenir la stoechiométrie de l'alumine. Cependant, il apparaît qu'un des points de discussion de cette structure porte sur le fait que certains atomes d'aluminium occupent des sites cristallographiques n'appartenant pas à la symétrie cubique spinelle [Sall 14].

Nous avons choisi un modèle de structure cubique non-spinelle proposé par Krokidis et al. [Krok 01] dont la maille élémentaire est monoclinique (figure III.3). Les paramètres de maille sont donnés par Digne et al [Dign 04]:

$$a = 5,587 \text{ \AA}, b = 8,413 \text{ \AA}, c = 8,068 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 90,59^\circ.$$

Ce modèle est basé sur la simulation du processus de déshydratation de la boehmite. La différence entre les deux modèles est due à la présence ou à l'absence de défauts de sites dans la structure.

Dans cette maille monoclinique, quarante atomes sont disposés dans les positions de wyckoff 2e et 4f. Les atomes d'oxygènes sont disposés selon une structure cfc qui, par symétrie, se réduit à huit oxygènes dont respectivement six ont une coordinence de quatre et deux ont une coordinence de trois avec leurs voisins aluminium. Les positions des atomes d'aluminium se retrouvent par symétrie grâce à six positions indépendantes et occupent deux sites octaédriques pour un site tétraédrique. Comme présenté sur la figure III.4, la structure peut être vue comme une superposition de deux types de plans. Un plan composé d'octaèdres se partageant des arêtes, et quelques sites non-occupés. Un deuxième plan composé : (i) de tétraèdres qui se placent à l'aplomb des sites non-occupés et ne partagent que leurs sommets avec les autres polyèdres, et (ii) d'octaèdres ne partageant que leurs arêtes avec leurs homologues des autres plans.

La figure III.5 (A), montre une micrographie obtenue en microscopie électronique à transmission (MET) des cristaux de l'échantillon γ -Al₂O₃ : c'est un cristal lamellaire avec une bordure bien aiguisée, d'une paire formant un angle 80 ° et une autre formant un angle 105 °. La figure III.5 (B), représente la diffraction électronique de l'échantillon γ -Al₂O₃ ; il est en accord avec la carte ICDD n° 10-0425 de γ -Al₂O₃. Les cristaux ont une texture poreuse, qui forme des

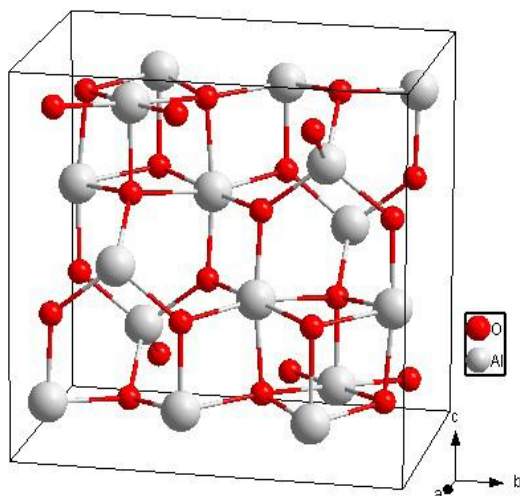


Fig III.3 : Maille élémentaire de l'alumine- γ [Sall 14]

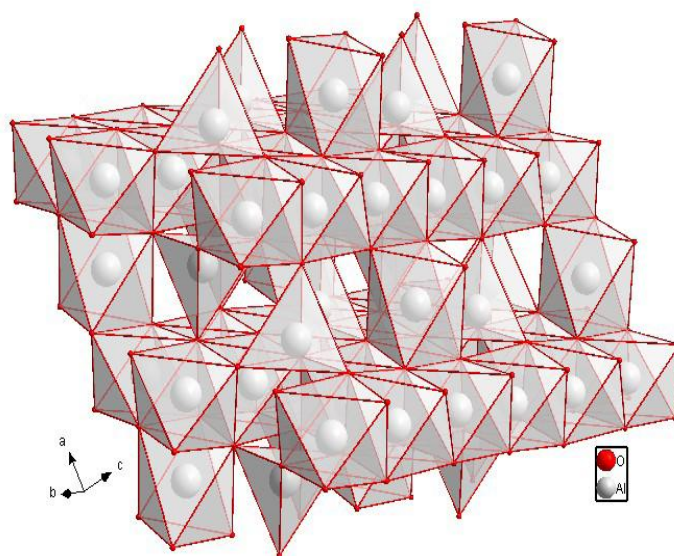


Fig III.4 : Empilement d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine- γ [Sall 14].

striations parallèles. La figure III.5 (C), montre une micrographie obtenue en microscopie électronique à balayage (MEB) de l'échantillon $\gamma-Al_2O_3$: il montre clairement que les losanges sont pseudomorphes d'un rhombe de boehmite. Ainsi, cette $\gamma-Al_2O_3$ est un échantillon très spécial, parce que $\gamma-Al_2O_3$ est un produit industriel largement utilisé dans les catalyseurs et les adsorbants [Sant 00, Misr 86].

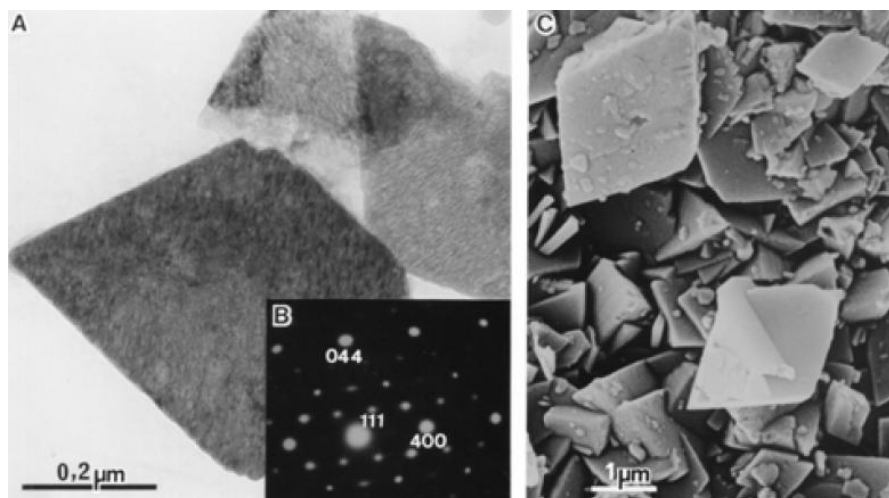


Fig III.5 : $\gamma-Al_2O_3$ (A) microscopie électronique à transmission (MET) ; (B) diffraction électronique ; (C) microscopie électronique à balayage (MEB) [Sant 00].

III.3.3 L'alumine- δ (δ - Al_2O_3)

La phase delta est considérée comme une phase intermédiaire lors de la transformation $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cependant cette phase n'est pas toujours observée lors de cette transition. Il n'existe pas pour cette phase de modèle structural bien défini [Levi 98, Arno 05].

La phase δ peut cependant être considérée comme une surstructure de la phase γ . Sa maille élémentaire est composée de trois mailles spinelle avec 160 ions. La répartition des lacunes est plus ordonnée que la phase γ .

Deux descriptions ont été proposées :

- une maille tétragonale avec comme paramètres de maille : $a = b = a_\gamma$ et $c = 3a_\gamma$;
- une maille orthorhombique de paramètres de maille: $a = a_\gamma$, $b = 2a_\gamma$ et $c = 1.5a_\gamma$.

Il n'est pas explicite qu'elles existent toutes les deux ou que l'une ne soit pas une déformation de l'autre. En effet leurs existences semblent très liées à la méthode de synthèse.

L'alumine- δ est obtenue par frittage des plaquettes d'alumine- γ . On observe alors un grossissement des cristallites, une déformation de la structure et une diminution de la surface spécifique. On n'observe pas de changement de répartition des Al^{IV} et Al^{VI} durant la transformation $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Les figures III.6 (A) et (C), sont des micrographes obtenues en MET et en MEB de cristaux de l'échantillon $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, respectivement. Il est très clair qu'elles soient des pseudomorphes après la transformation des cristaux de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figures III.5 (A) et (C)), la texture pseudomorphe du $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ conservant les striations parallèles, mais entre eux on peut observer plusieurs pores ou trous.

La figure III.6 (B), représente la diffraction électronique de l'échantillon, ils sont en accord avec la carte ICDD n :04-0877 du $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Sant 00].

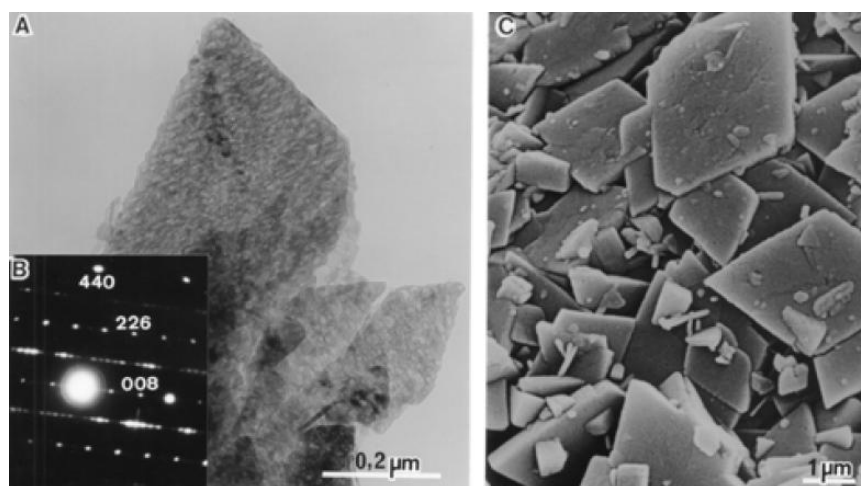


Fig III.6 : $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (A) microscopie électronique à transmission (MET), (B) diffraction électronique, (C) microscopie électronique à balayage (MEB) [Sant 00].

III.3.4 L'alumine- θ ($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$)

C'est la dernière forme d'alumine métastable avant la stabilisation en phase alpha. La phase θ cristallise dans le système monoclinique (figure III.7) et repose sur quatre paramètres cristallins a , b , c et β qui sont donnés par Zhou et Snyder [Zhou 91] :

$$a = 11,85 \text{ \AA}, b = 2,904 \text{ \AA}, c = 5,622 \text{ \AA} \text{ et } \beta = 103,8^\circ.$$

Les atomes occupent le site 4i selon les positions de wyckoff. La maille contient 20 atomes disposés de façon à ce que les atomes d'oxygène s'arrangent dans une structure cfc construite par symétrie à partir de trois positions indépendantes, dont deux ont une coordinence de quatre et la dernière de trois. Les atomes d'aluminium occupent autant de sites octaédriques que tétraédriques et se réduisent à deux positions indépendantes.

La figure III.8 représente l'empilement de polyèdres dans l'alumine- θ . La maille allongée suivant la direction $\langle 100 \rangle$ est constituée d'un empilement suivant la direction $\langle \bar{1}01 \rangle$ de couches de polyèdres, successivement composées soit d'octaèdres soit de tétraèdres. Les octaèdres d'une même couche s'ordonnent en rangées par deux, alignées selon la direction $\langle 010 \rangle$. Ils partagent entre eux quatre arêtes et sont connectés avec les tétraèdres des autres couches par leurs sommets. Les tétraèdres partagent leurs quatre sommets à la fois avec des octaèdres et des tétraèdres [Sall 14].

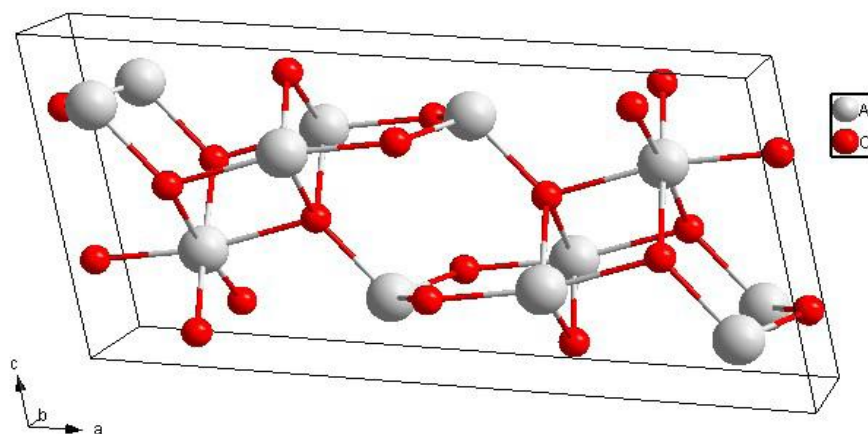


Fig III.7 : Maille élémentaire de l'alumine- θ [Sall 14]

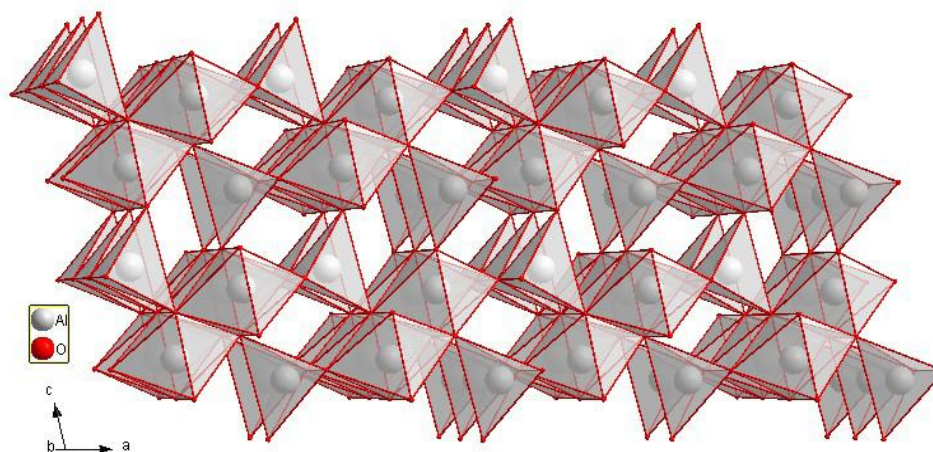


Fig III.8 : Empilement d'octaèdres AlO_6 et de tétraèdres AlO_4 dans l'alumine- θ [Sall 14].

La transformation $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ entraîne une réorganisation de la structure. Des atomes d'aluminium en position octaédrique se déplacent vers une position tétraédrique et la maille devient alors monoclinique. La proportion des Al^{IV} est alors supérieure à celle de l'alumine- δ . C'est l'alumine la mieux cristallisée de la filiation.

Les figures III.9 (A) et (C), sont des micrographes de MET et de MEB de l'échantillon de l'alumine- θ , respectivement. La première observation est que les cristaux ne sont pas clairement des pseudomorphes de l'alumine- δ , parce que les cristaux lamellaires avec des angles de 80° sont absents. Les particules ont des bordures irrégulières et sont des agglomérés de petites particules sphériques, présentant une orientation parallèle des séries des particules observées dans les particules plus minces. Dans les micrographes de balayage, les particules semblent être des paquets des couches.

La morphologie des cristaux de l'échantillon d'alumine- θ est embrouillant : (i) ce n'est pas un pseudomorphe de rhombe; (ii) sa forme irrégulière suggère d'être les particules de base, mais pas du δ - Al_2O_3 pseudomorphes (absence de lamellaire, certains avec 80°); (iii) pourrait être un pseudomorphe après la formation de l'alumine- η , c'est l'hypothèse la plus probable.

La figure III.9 (B), représente la diffraction électronique de l'échantillon, ils sont en accord avec la carte ICDD n° : 35-0121 et n° : 23-1009 du θ - Al_2O_3 [Sant 00].

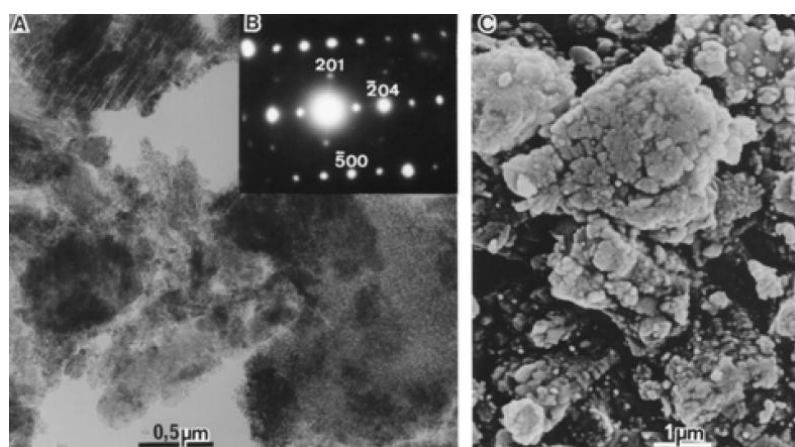


Fig III.9 : θ - Al_2O_3 (A) microscopie électronique à transmission (MET), (B) diffraction électronique, (C) microscopie électronique à balayage (MEB) [Sant 00].

III.3.5 L'alumine- α (α - Al_2O_3), corindon

C'est la phase thermodynamiquement stable de l'alumine, obtenue par calcination à haute température. L'alumine- α cristallise dans le système trigonal. La maille élémentaire contient trente atomes, ce qui correspond à six molécules d'alumine. Les atomes d'oxygène s'organisent en une structure hcp dans laquelle les atomes d'aluminium occupent les deux tiers des sites octaédriques AlO_6 , comme nous pouvons le voir sur les figures III.10 et 11. La maille primitive se dessine dans un système d'axes rhomboédriques avec, à chaque nœud, un motif contenant deux molécules d'alumine arrangées en deux diamants triangulaires disposés le long de l'axe c du repère hexagonal correspondant. Les paramètres de cette cellule hexagonale unité sont :

$$a_0 = 4,7589 \text{ \AA}, c_0 = 12,951 \text{ \AA},$$

$$\alpha = \beta = 90^\circ \text{ et } \gamma = 120^\circ.$$

Cette phase est stable au-delà de 1150°C. La transformation qui aboutit à sa formation est exothermique et irréversible. Le tableau III.1, suivant présente quelques propriétés de l'alumine- α .

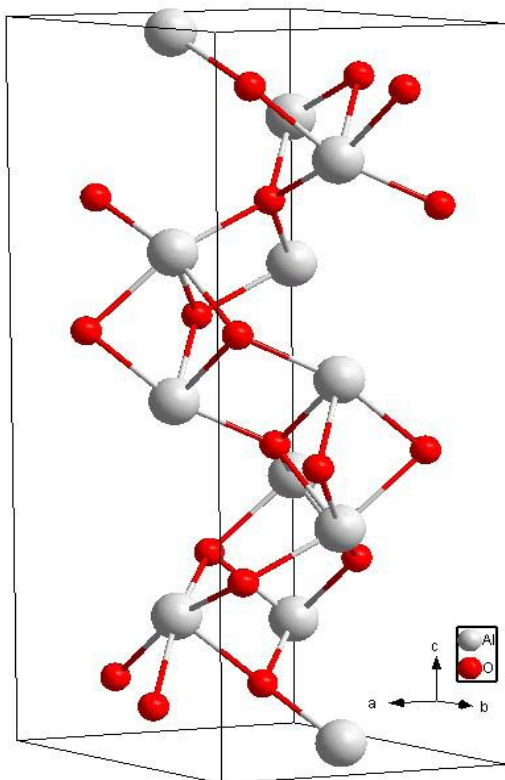


Fig III.10 : Maille élémentaire de l'alumine- α .
[Sall 14]

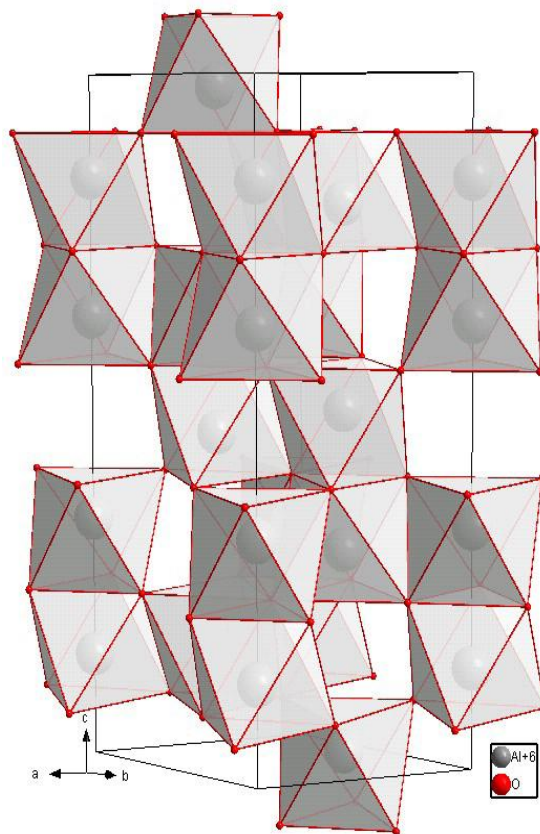


Fig III.11 : Empilement d'octaèdres AlO_6 dans l'alumine- α [Sall 14].

L'évolution de l' γ - Al_2O_3 vers δ - Al_2O_3 est expliquée par la migration des cations des sites tétraédriques vers les sites octaédriques. Le passage d'une structure à l'autre peut se faire sans qu'il y ait un bouleversement notable de la structure et que cela requiert une énergie considérable.

Les transformations : γ - $Al_2O_3 \rightarrow \delta$ - Al_2O_3 et de δ - $Al_2O_3 \rightarrow \theta$ - Al_2O_3 sont alors displacives avec une énergie d'activation relativement faible. Dans ce cas, la transformation peut avoir lieu à basse température. La transformation de différentes formes polymorphiques représente alors une déformation dite topotactique du réseau.

Numéro atomique effectif (Z_{eff})	10,2
Masse molaire (g/mol)	101,96
Densité (g/cm ³)	3,98
Nombre d'atomes par unité de volume	$2,35 \cdot 10$
Abondance isotopique naturelle (%)	${}^8\text{O}^{16}$: 99,79 ; ${}^{13}\text{Al}^{27}$: 100
Spin nucléaire	O^{16} : 0 ; Al^{27} : 5/2
Energie de cohésion (eV)	160
Energie de seuil de déplacement (eV)	Al : 20 ± 5 ; O : 65 ± 15
Température de fusion (°C)	2050
Coefficient de dilatation à 25 °C (°C ⁻¹)	$5 \cdot 10^{-6}$
Conductivité thermique (W/m°C)	40 (à 20 °C), 18 (à 300 °C), 4 (à 1200 °C)
Chaleur spécifique (J/kg °C)	750
Indice de réfraction (à 589,3 nm)	1,765
Puissance dispersive (nf-nc)	0,011 ; $\lambda_f=486,1$ nm ; $\lambda_c=656,3$ nm
Emissivité	< 0,02 à 880 °C ; $\lambda=2,6$ à 3,7 μm
Transmission	De 140 à 6000 nm (> 85% dans le visible)
Gap optique (eV)	~ 9,5
Constante diélectrique	~ 10
Tangente d'angle de perte (à 25 °C)	< 10^{-3}
Résistance diélectrique à 60 Hz	$4 \cdot 5 \cdot 10^6$
Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$)	10^{16} (à 25 °C), 10^{11} (à 300 °C)
Dureté Mohs	9
Dureté Knoop (kg.mm ⁻²)	1600-2200
Module d'élasticité (GPa)	440
Module de rupture (MPa)	440
Module de compression (GPa)	390
Résistance à la compression à 25 °C (GPa)	2
Résistance à la traction à 25 °C (MPa)	190
Résistance à la flexion (MPa)	550-600
Ténacité (MPa.m ^{1/2})	3
Coefficient de poisson	0,30

Tabl III.1 : Les principales propriétés de l'alumine- α [Nico 03, Belg 14].

La transformation de phase : $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ est différente de celles effectuées sur les alumines de transition. Cette transformation se fait par changement des positions des anions oxygènes de la structure cfc vers une structure hexagonale compacte. La transformation de θ vers α est alors reconstructive [Bour 10].

Les distances inter réticulaires de certains plans cristallographiques dans les alumines ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) sont similaires [Azar 09]. A cause de cette similitude proche entre les distances réticulaires des différents polymorphes, l'identification des phases durant la transformation d'une polycristalline peut être équivoque. De plus, la plupart de ces polymorphes coexistent durant la transformation.

La transformation de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ s'accompagne systématiquement de la transformation d'une microstructure vermiculaire caractérisée par la présence de larges porosités. Un changement drastique dans la taille des cristallites, la densité, la taille des pores et la distribution de la porosité après cette transformation [Yang 88, Macr 93] a été observé. Ce qui rend cette étape critique dans le contrôle de l'évolution microstructurale.

La forme des particules $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ changent avec la nature des précurseurs, la figure III.12, montre une micrographie obtenue en microscopie électronique à transmission des cristaux de l'échantillon $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ d'une poudre fibrillaire de pseudoboehmite fritté à 1200 °C pour illustrer la morphologie : une partie des particules de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ont changé en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et ont commencé à se regrouper dans des particules plus grandes qui produisent le frittage de la poudre, mais quelques pseudomorphes de $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ demeurent inchangés. Après le frittage jusqu'à 1500 °C, ne produit pas la formation des lamellaires hexagonales du $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figure III.13) [Sant 00].

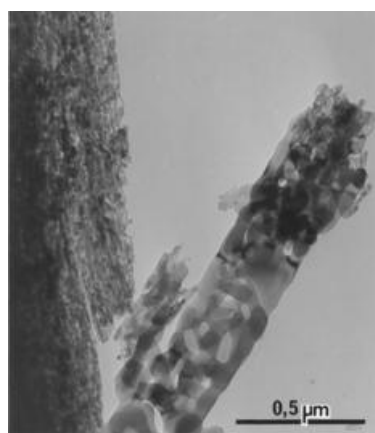


Fig III.12 : Photos MET de l'alumine Alpha [Sant 00].

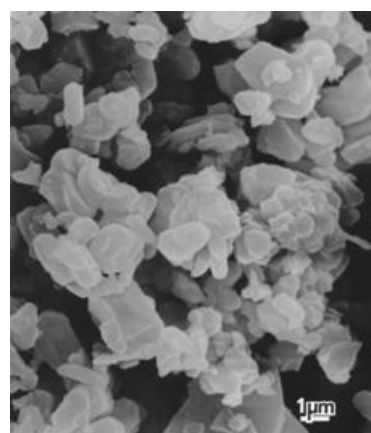


Fig III.13 : Photos MEB de l'alumine Alpha [Sant 00].

III.4 Élaboration des alumines

Il est nécessaire de transformer la poudre d'alumine en sa phase stable alpha avant la consolidation, Pour la fabrication des céramiques d'alumine dense, afin d'éviter les transformations durant le frittage. Cependant, la formation de la phase stable d'alumine- α impose une température élevée afin d'atteindre l'énergie d'activation nécessaire pour sa formation. Les procédés de synthèse doivent permettre l'obtention des cristallites alpha de taille nanométrique. A notre connaissance, toutes les études reportent la formation d'une alumine alpha avec une taille de grain supérieure à 100 nm, c.à.d. environ un ordre de grandeur de plus que celle de l'alumine de transition de départ. De plus, aucun nuclei d'alpha isolé n'a été observé, suggérant

ainsi que la croissance d' α -Al₂O₃ dans la matrice de l'alumine de transition est «explosive» une fois qu'une taille critique de nucleus est atteinte. Le résultat de cette croissance d' α -Al₂O₃ est une structure de poudre vermiculaire.

Il est difficile d'obtenir une poudre d'alumine- α nanométrique avec une taille de particule inférieure à 100 nm avec une distribution de taille étroite et sans agglomérat [Wen 99, Zeng 99]. Actuellement, les poudres commerciales d' α -Al₂O₃ proposées sur le marché sont toutes des tailles de grain supérieures à 100 nm.

III.5 Les mécanismes d'oxydation de l'aluminium

Il est connu que l'oxydation de l'aluminium pur est ralentie par la formation d'une couche protectrice d'alumine ce qui nécessite, dans le cas de ce procédé, dans le système aluminium-oxygène, l'oxydation de l'aluminium à lieu d'abord en phase solide par réaction avec l'oxygène de l'air, puis en phase liquide, après fusion de l'aluminium. Dans ce système, la pression partielle d'oxygène en équilibre avec l'alumine est très faible et bien plus basse que ce qui peut être atteint dans les systèmes sous vide ou en atmosphère protectrice [Mich 92].

L'aluminium se trouve toujours recouvert d'une couche protectrice d'oxyde amorphe pouvant atteindre 2 nm [Kowa 92]. Afin de déterminer la nature des phases formées, de nombreuses études ont été réalisées sur l'oxydation de feuilles d'aluminium exemptes de défauts de surface, d'impuretés ou de contraintes mécaniques [Thom 61, Beck 67].

Beek et al. [Beck 67] ont montré que, entre 450 °C et 575 °C à 1.10^{-4} Pa de pression partielle d'oxygène, une alumine- γ amorphe et une alumine- γ cristalline coexistent dans la couche d'oxyde adjacente à l'aluminium. L'alumine- γ cristalline qui apparaît dans cette gamme de température n'est pas uniquement liée à la cristallisation de la couche d'oxyde amorphe initiale mais dépend aussi de la présence d'oxygène dans le système. L'apport d'oxygène à l'interface Al/oxyde favorise la formation d'alumine- γ . La couche d'alumine formée est extrêmement protectrice et empêche l'oxydation totale de l'aluminium même après sa fusion.

Ainsi, Shinohara et al. [Shin 82] ont montré que l'oxydation de feuilles d'aluminium, entre 350 °C et 660 °C sous une pression partielle d'oxygène de $1,33.10^{-3}$ Pa, débute par la formation d'une couche d'oxyde amorphe qui cristallise ensuite en alumine- γ à l'interface oxyde amorphe/Al.

Claussen et al. [Clau 94, Holz 95, Wu 93] ont proposé un schéma réactionnel adapté aux systèmes Al/Al₂O₃, expliquant l'oxydation totale de l'aluminium. La figure III.14, représente la courbe caractéristique d'une analyse thermogravimétrique (ATG) réalisée sur un mélange Al/Al₂O₃. La figure III.15, schématise les mécanismes d'oxydation proposés par Claussen. A chaque numéro noté sur la figure III.14 correspond un mécanisme particulier.

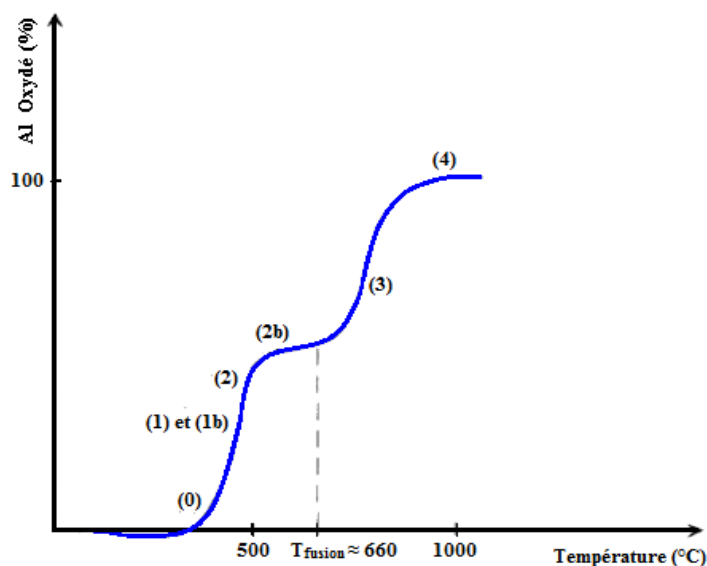


Fig III.14 : Représentation schématique d'une ATG de Al/Al₂O₃ [Mich 92].

Michalet. [Mich 92] a montré que, entre la température ambiante et 400 °C, la perte de masse est liée au départ d'espèces volatiles (H₂O, H₂ et C_xH_y) résidus des milieux de broyages ou de la décomposition d'hydroxydes formés durant le broyage. En dessous de 450 °C, la faible gain de masse visible sur la figure III.14 correspond à l'oxydation de la poudre d'aluminium suivant le mécanisme proposé par Beck et al [Beck 67] et Von Thiele [Thie 62] à savoir : croissance de la couche protectrice d'oxyde amorphe, formée durant le broyage, par diffusion cationique de Al³⁺ à travers la couche et réaction avec l'oxygène à l'interface oxyde/air (point (0) dans la figure III.15). Entre 450 °C et 660 °C, l'aluminium s'oxyde directement en γ -Al₂O₃ cristalline et la couche initialement amorphe, cristallise elle aussi en alumine- γ , lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est supérieure à l'épaisseur critique d'alumine amorphe (à environ 2 nm) . Dans cette gamme de température, la cristallisation de l'alumine- γ est due par diffusion de l'oxygène aux joints de grains, à travers la couche d'oxyde, et la réaction avec l'aluminium à l'interface métal/oxyde qui contrôle la cinétique d'oxydation. La diffusion de l'oxygène est favorisée par la petite taille des grains formés et par l'apparition de fissures dans la couche d'oxyde formée, Ces

fissures ont été produites par la différence existant entre les coefficients de dilatation thermique de l'aluminium solide et de l'alumine amorphe [Esha 09]. En effet, l'oxydation de Al en γ -Al₂O₃ s'accompagne d'une augmentation de volume (39%) qui se traduit par des contraintes (tension et/ou compression) [Shev 91, Evan 95]. A ces contraintes d'origine géométrique s'ajoute une contrainte d'origine thermique en raison de la grande différence de coefficient de dilatation entre l'alumine ($7,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et l'aluminium ($23,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Il faut en fait considérer un mécanisme d'oxydation suivant la taille de la particule, comme cela est représenté sur la figure III.15.

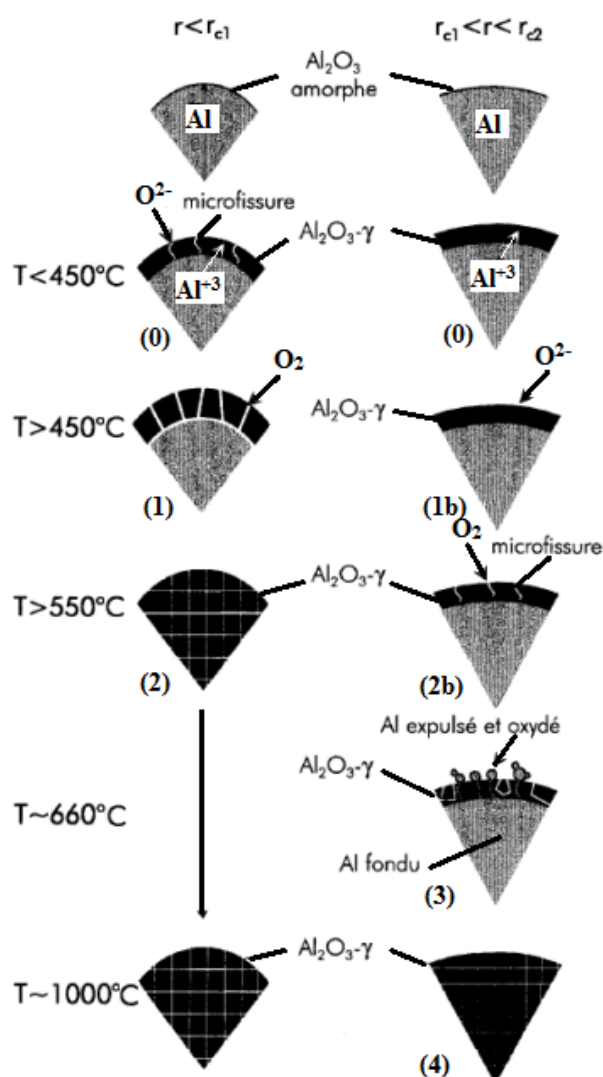


Fig III.15 : Représentation des mécanismes d'oxydation du RBAO [Beck 67, Mich 92].

En dessous d'une taille critique r_{c1} , estimée à $0,5 \mu\text{m}$ par Claussen et al [Clau 95], l'oxydation se fait dans un premier temps par diffusion de l'oxygène (O^{2-}) à travers les joints de grains, puis très rapidement par diffusion de O_2 via les macrofissures formées dans la couche d'oxyde ((1)

figure III.15). Au cours de chauffage, les petites particules d'aluminium sont cristallisées en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cette dernière transformation se produit à environ 550 °C, lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est supérieure à l'épaisseur critique d'alumine amorphe (2). Pour les particules comprises entre r_{c1} et r_{c2} , estimée à 500 μm , l'oxydation se fait essentiellement par diffusion de O^{2-} (1b), ce qui explique le ralentissement de la prise de masse observée sur la figure III.14 avant la fusion de l'aluminium (660 °C). Durant cette période des microfissures se forment dans la couche de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2b).

Après la fusion de l'aluminium (~ 660 °C), l'oxydation de l'aluminium s'accélère comme le montre l'importante gain de masse de la figure III.14. Lors de la fusion de l'aluminium, le passage solide-liquide s'accompagne d'une augmentation de volume (11%), conduisant à une forte élévation de la pression interne sous la couche d'oxyde, la dilatation en volume de l'aluminium liquide est beaucoup plus élevée que celle de l'aluminium solide et les fissures créées dans la couche d'alumine accélèrent l'oxydation. L'aluminium fondu est alors expulsé sous forme de fines gouttelettes, via les microfissures, dans les porosités avoisinantes (3). En raison de la mauvaise mouillabilité de l'alumine par l'aluminium [Lebe 95, Weir 86], ces gouttelettes sont rapidement recouvertes d'une couche d'oxyde, et le phénomène d'expulsion/oxydation se répète jusqu'à la complète transformation de l'aluminium vers 1000 °C (4).

Au-dessus de 1000 °C l'alumine- γ se transforme en alumine- α , et en raison de la petite taille des grains formés (< 0,5 μm) le frittage commence dès 1200 °C, permettant alors au comprimé de reprendre ses dimensions initiales (stade (4)). Ce processus se termine lorsque la formation d'une phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ dense et stable, résultant en une diminution brutale du taux d'oxydation, le taux d'oxydation ralentit lorsque la transformation de phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a lieu car l'alumine- α étant plus compacte que l'alumine- γ elle va pouvoir jouer le rôle de barrière de diffusion et la vitesse d'oxydation de l'aluminium va se trouver ralentie. Finalement, l'oxydation est caractérisée par la formation et la croissance de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Références

[Arno 05] C Arnoult., Croissance de nano-filaments d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de gallium dans un arc électrique. Etude microstructurale et propriétés optiques, Thèse de Doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2005.

[Azar 09] M Azar., Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : Cas d'une alumine de transition, Thèse de doctorat, Institut NSA de Lyon, 2009.

[Beck 67] A.F Beck, M.A Heine, E.J Caule, M.J Pryor., The kinetics of the oxidation of Al in oxygen at high temperature, Corrosion Science, 7, 1-22, 1967.

[Belg 14] H Belghalem., Etude de la résistance au choc thermique d'un matériau fragile : cas d'une céramique type alumine, Thèse de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Setif 1, 2014.

[Bouc 05] F D-Bouchiat., Agrégats nanométriques métalliques : mise au point et optimisation d'un générateur par ablation laser ; élaboration et caractérisation d'empilements d'agrégats et de composites nanostructures, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2005.

[Bour 10] A Bourbia., Etude du durcissement mécanique des matériaux métalliques : Al-Al₂O₃, Thèse de doctorat, Université de Badji Mokhtar-Annaba, 2010.

[Carr 06] S Carre., Développement de réactions modèles pour la caractérisation de l'acido-basicité de catalyseurs et d'adsorbants, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, 2006.

[Cibe 07] C Cibert., Films minces d'oxyde et de nitrure d'aluminium pour applications hyperfréquences ; synthèse par PLDet PECVD et caractérisations, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2007.

[Clau 94] N Claussen, S Wu, D Holz., Reaction bonding of aluminum oxide (RBAO) composites: processing, reaction mechanisms and properties, J. Eur. Ceram. Soc., 14, 97-109, 1994.

[Clau 95] N Claussen, R Janssen, D Holz., Reaction bonding of aluminum oxide, J. Ceram. Soc. Jap., 103, 749-758, 1995.

[Dign 04] M Digne, P Sautet, P Raybaud, P Euzen and H Toulhoat., Use of DFT to achieve rational understanding of acid-basic properties of α -alumina surfaces. J. Catal, 226(1): 54, 2004.

[Esha 09] A Esharghawi, C Penot, F Nardou., Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders, J. Eur. Ceram. Soc. 29, 31-38, 2009.

[Evan 95] H.E Evans., Stress effects in high temperature oxidation of metals, Int. Mat. Rev., 40, 1-40, 1995.

[Gott 99] J Gottmann, E.W Kreutz., Pulsed laser deposition of alumina and zirconia thin films on polymers and glass as optical and protective coating, Surf. Coat. Technol. 1189, 116-119, 1999.

[Haan 95] V.A.C Haanappel, V.H.D Corbach, T Fransen, P.J Gellings., Properties of alumina films prepared by metal-organic chemical vapour deposition at atmospheric pressure in the presence of small amounts of water, Surf. Coat. Technol. 72, 1-12, 1995.

[Holz 95] D Holz, N Claussen., Reaction bonded Al_2O_3 (RBAO) and related technology, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 16, 252-258, 1995.

[Kowa 92] L Kowalski, B.M Korevnr, J Duszczyk., Some new aspects of the theory of oxidation and degassing of aluminium-based alloy powders, *J. Mat. Sci.*, 27, 2770-2780, 1992.

[Krok 01] X Krokidis, P Raybuaud, A.E Gobichon, B Rebours, P Euzen, H Touloat., Theoretical study of the dehydration process of boehmite to α -alumina. *J. Phys. Chem. B*, 105, 5121-5130, 2001.

[Lebe 95] T Lebaeau, J.O Strom-O, J.E Gruzleski, R.A.L Drew., Aluminum alloy/Alumina-based ceramic interactions, *Mat. Char.*, 35, 11-22, 1995.

[Levi 98] I Levin, D Brandon., Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences, *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 81, no. 8, 1995-2012, 1998.

[Macr 93] J.L Macrdle, G.L Messing., Transformation, Microstructure Development, and Densification in α - Fe_2O_3 -Seeded Boehmite-Derived Alumina, *J. Am. Ceram. Soc.*, 76 [1] 214-22, 1993.

[Math 90] F Mathieu., Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier, Toulouse, 1990.

[Mich 92] T Michalet., Elaboration par frittage-réaction de céramiques en alumine et en mullite, Thèse de doctorat, Université de sciences et de technologie de Lille, 1992.

[Misr 86] C Misra., Industrial Alumina Chemicals, American Chemical Society, Washington, USA, p. 76, 1986.

[Nico 03] L Nicolas., Influence de Dopage à la silice ou à l'oxyde de calcium sur le frittage et sur l'évolution microstructurale d'une alumine-alpha ultra-pure, Thèse de Doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, 2003.

[Orli 03] J.C Orlianges., Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dopé; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, 2003.

[Pera 10] L.M Perander., Evolution of nano- and microstructure during the calcinations of bayer gibbsite to produce alumina, Thèse de doctorat, Université de Auckland, 2010.

[Pill 99] A Pillonnet, C Garapon, C Champeaux, C Bovier, R Brenier, H Jaffrezic, J Mugnier., Influence of oxygen pressure on structural and optical properties of Al_2O_3 optical waveguides prepared by pulsed laser deposition, *Appl. Phys. Vol 69*, 735-738, 1999.

[Renz 87] D.J.D Renzo., Ceramic Raw Materials, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, 1987.

[Sall 14] N Salles., Etude des différents polymorphes de l'alumine et des phases transitoires apparaissant lors des premiers stades d'oxydation de l'aluminium. Simulation à l'échelle atomique par un modèle à charges variables en liaisons fortes, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne, 2014.

[Sant 00] P.S Santos, H.S Santos, S.P Toledo., Standard Transition Aluminas. *Electron Microscopy Studies, Materials Research*, Vol. 3, No. 4, 104-114, 2000.

[Shev 91] V.G Shevchenko, V.L Kononenko, L.N Latosshi, M.A Bulatov., influence of the degree of dispersion on the kinetics of oxidation of aluminum, Soviet powder metallurgy and metal ceramics, 30, 422-424, 1991.

[Shin 82] K Shinohara, T Seo, H Kyogoku., Transmission electron microscopy studies on oxidation of aluminum, Z. Metallkd., 73, 774-780, 1982.

[Sova 06] M.M Šovar., Du tri-isopropoxide aux oxydes d'aluminium par dépôt chimique en phase vapeur ; procédé, composition et propriétés des revêtements obtenus, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2006.

[Thie 62] W Thiele (Von)., Die oxydation von aluminium und aluminium legierungs-schmelzen, aluminium, 38, 707-786, 1962.

[Thom 61] K Thomas, M.W Roberts., Direct observation in the electron microscope of oxide layers on aluminum, J. Appl. Phys., 32, 70-75, 1961.

[Wefe 87] K Wefers, C Misra., Oxides and Hydroxides of Aluminum, Alcoa Technical Paper No 19, Aluminum Company of America: Pittsburgh, PA. 1987.

[Weir 86] D.A Weirauchd., A reappraisal of wetting in the system Al-Al₂O₃ from 750-1000 °C, Mat. Sei. Res., 21, pp. 329-339, 1986.

[Wen 99] H.L Wen, Y.Y Chen, F.S Yen, C.Y Huang., Size Characterization of q-and α -Al₂O₃ Crystallites during Phase Transformation, Nanostructured Mater., 11 (1), 89-101, 1999.

[Wu 93] S Wu, D Holz, N Claussen., Mechanisms and kinetics of reaction-bonded aluminum oxide ceramics, J. Am. Ceram. Soc., 76, 970-80, 1993.

[Yang 88] X Yang, A.C Pierre, D.R Uhlmann., TEM study of boehmite gels and their transformation to alpha-alumina. Journal of Non- crystalline solids, 100 (1-3), 371-377, 1988.

[Zeng 99] W Zeng, L Gao, L Gui, J Guo., Sintering kinetics of α -Al₂O₃ powder, Ceramics International, 25(8), 723-726. 1999.

[Zhou 91] R.S Zhou and R.L Snyder., Structures and transformation mechanisms of the η , γ and θ transition aluminas. Acta Cryst., B47: 617, 1991.

Chapitre IV :
MATERIAUX ET
PROCEDURE
EXPERIMENTALE

IV.1 Caractérisation des matières premières

Les matières premières utilisées dans nos travaux sont le kaolin et la poudre métallique de l'aluminium. Le kaolin choisi est issu de la région de Guelma, des montagnes de Debbagh. Il existe différents types de kaolin dans cette région qui dépendent intimement de la nature des impuretés et de leurs concentrations. Nous utiliserons dans nos travaux le kaolin dénoté DD3. Les poudres d'aluminium utilisées pour cette étude proviennent de la société ALDRICH leur pureté est de 99 %.

Ce chapitre présente les principes de fonctionnement des appareils utilisés pour les caractérisations chimique, structurale, microstructurale et thermique des matières premières utilisées et des matériaux élaborés.

IV.1.1 Kaolin DD3

IV.1.1.1 Localisation du kaolin de Djbel Debbagh

Le kaolin de Djebel Debbagh (Guelma), ou kaolin DD est un kaolin naturel, connu et exploité depuis presque un siècle, il est extrait d'un gisement situé à Djebel Debbagh s'étale sur une superficie de 391 Km², qui se trouve à 35 Km au nord-ouest de la ville de Guelma (figure IV.1) et à 90 Km au Nord-Est de la ville d'Annaba (Algérie) [Rabe 13], l'altitude au dessus de la mer varie de 700 à 1060 m, avec une réserve estimée à six millions de tonnes. [Aklo 09]. Ce gisement est de nature hydrothermal et à proximité se trouvent des sources thermales réputées [Bour 89], a suggéré altération hydrothermale à des températures plus élevées liées à la lixiviation hypothétique à des éléments principaux, vu dans les sources thermales de la région tandis que d'autre travaux on suggère d'autres températures de transformation [Assa 06, 08].

La région de Djebel Debbagh est une unité tertiaire formant un anticlinal au sommet duquel se trouvent de nombreux karsts contenant des argiles [Bouz 12]. Elle se caractérise par des reliefs montagneux, qui occupent environ 60 % de la région. Les kaolins de Djbel Debbagh qui se trouvent dans des poches (karst), sont très riches en alumine 36 à 40 %, mais contiennent un taux élevé en oxyde de manganèse (MnO) qui varie de 0,56 à 3 % et qui donne une couleur grise pour plus de 80 % des réserves du gisement en kaolin. La qualité du kaolin DD varie beaucoup avec les filons d'extractions. Certains filons donnent un kaolin

pur avec une concentration d'impuretés d'oxydes métallique inférieurs à 1 % en poids et parfois des concentrations inférieurs à 0,5 % en poids (kaolin DD 1^{ère} nuance), ce type de kaolin a une apparence très blanche. Les tailles des grains sont inférieures à 2 µm. Il est considéré comme un produit de bonne qualité. D'autres filons, par contre, donnent des kaolins de puretés inégales, avec des concentrations d'impuretés de 2 à 5 % selon la catégorie. La catégorie qui peut renfermer jusqu'à 5 % d'impuretés, perd totalement l'aspect d'un kaolin elle est d'apparence noirâtre [Rabe 13]. Le kaolin est constitué principalement du minéral kaolinite qui est un aluminosilicate hydraté de formule bien précise ($2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Les différentes qualités du kaolin DD sont classifiées en trois catégories ou nuances selon la concentration des impuretés d'oxydes métalliques. Les trois argiles DD1, DD2 et DD3 se diffèrent par leurs couleurs, blanche grisâtes pour les argiles DD1 et DD2 et grise pour DD3.

La roche blanche est totalement épuisée, alors que la roche noire est estimée à plus de 18 millions de tonnes d'après SOALKA (Société Algérienne des Kaolins) l'entreprise qui est propriétaire de ce gisement.

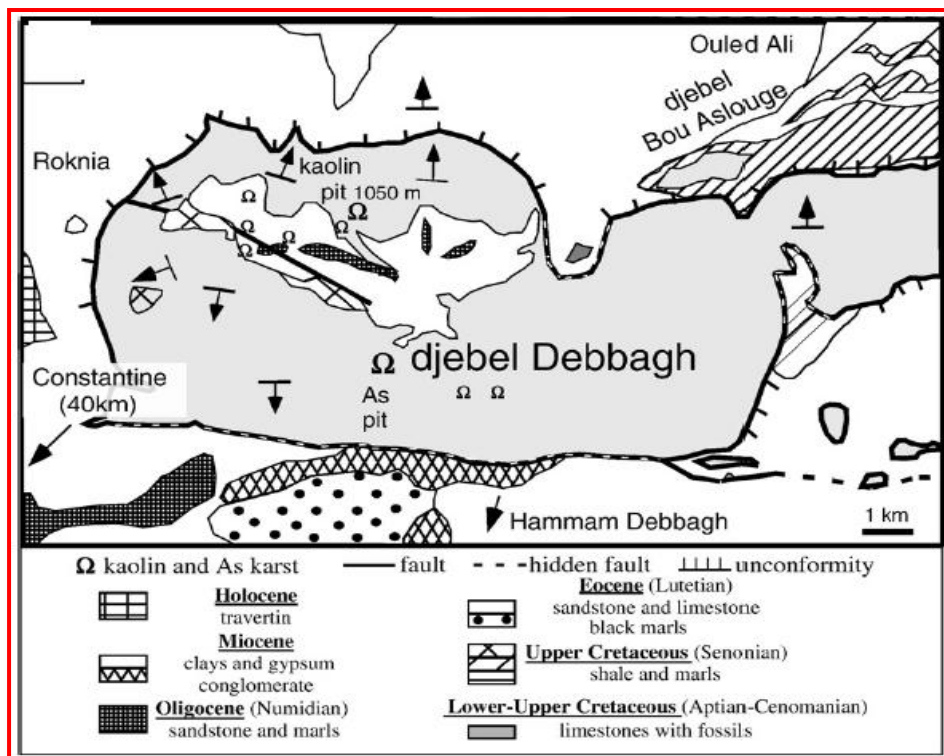


Fig IV.1 : Position du gisement dans l'anticlinal [Rena 09, Bouz 12].

IV.1.1.2 Caractérisation du kaolin DD3

Le kaolin DD3 se présente en blocs friables composés de kaolin blanc (DD1) et de kaolins grisâtres (figure IV.2). Cette coloration est due à la présence, dans sa composition chimique, d'un certain nombre d'éléments colorateurs (Fe, Mn, Ti, ...).



Fig IV.2 : Echantillon brut de kaolin DD3.

IV.1.1.3 Composition chimique et minéralogique

L'analyse chimique (peut également être exprimée en pourcentage massique) est menée sur une poudre fine de kaolin DD3 par fluorescence X (XRF) après la calcination à 700 °C, le tableau IV.1 donne les principaux éléments chimiques qui composent le kaolin DD3. Cette analyse montre que ce kaolin est riche en alumine (44,40 %). La silice arrive difficilement à 53,05 %, et le fer est quasi-absent, alors que les minéraux porteurs des alcalins (K₂O) alcalino-terreux (CaO) sont très peu présents, ce qui conforte la réfractarité du kaolin DD3, mais contiennent un taux élevé en oxyde de manganèse (MnO) environ de 1,54 % qui donne une couleur grise pour le kaolin DD3.

Composant	Al ₂ O ₃	SiO ₂	MnO	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O
% massique	44.40	53.05	1.54	0.027	0.020	0.02
Composant	Co ₃ O ₄	NiO	ZnO	As ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃
% massique	0.13	0.09	0.08	0.37	0.170	0.06

Tabl IV.1 : Composition Chimique de métakaolin déterminé par XRF [Sah 08].*

La recherche de minéraux composant le kaolin DD3 est menée au moyen d'un diffractomètre de rayons X sur une plage de $2\theta = 10$ à 70° (figure IV.3). L'indexation des pics montre que le principale phase cristallines constituent le kaolin DD3, est la kaolinite qui est largement présente.

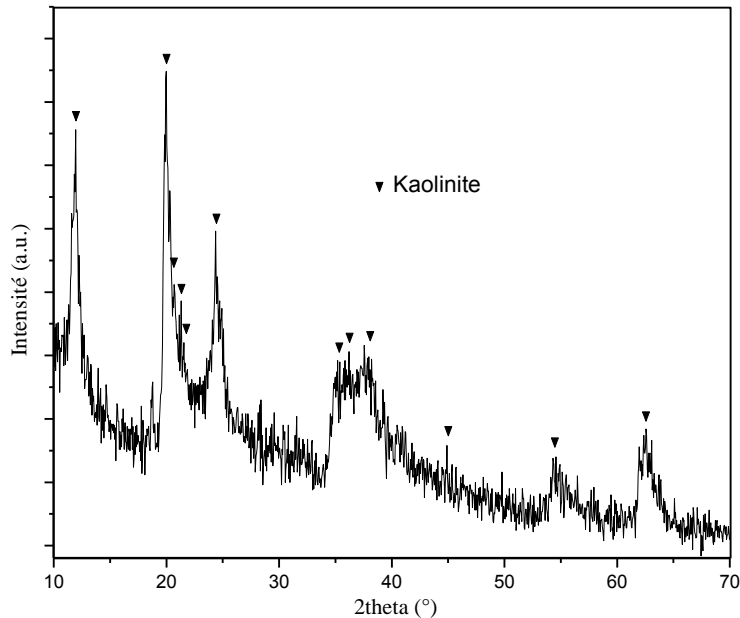


Fig IV.3 : Analyse par DRX du kaolin DD3.

IV.1.1.4 Analyse granulométrique

La mesure de la taille des particules, est un paramètre extrêmement important dans la fabrication des céramiques. La stabilité des matériaux, leur réactivité chimique, leur opacité, leur fluidité et leur résistance sont affectées par la taille et les caractéristiques des particules qui les composent. Dans la fabrication de céramique, la bonne dispersion des particules est essentielle pour empêcher la formation d'agrégats qui créeraient des vides, et donc affaibliraient le produit final.

La répartition granulométrique de la poudre, mesurée par granulométrie laser, montre que le diamètre moyen de la poudre de kaolin DD3 (D_{50}) est de l'ordre de $17,47 \mu\text{m}$ (figure IV.4). En réalité la kaolinite ne se présente pas sous forme sphérique, comme le suppose le modèle de la granulométrie laser pour calculer D_{50} , mais sous forme de plaquettes. La valeur obtenue ($17,47 \mu\text{m}$) n'a donc pas de signification physique réelle. Sa masse volumique est environ de $2,53 \text{ g/cm}^3$ (98,1 % de sa masse volumique théorique).

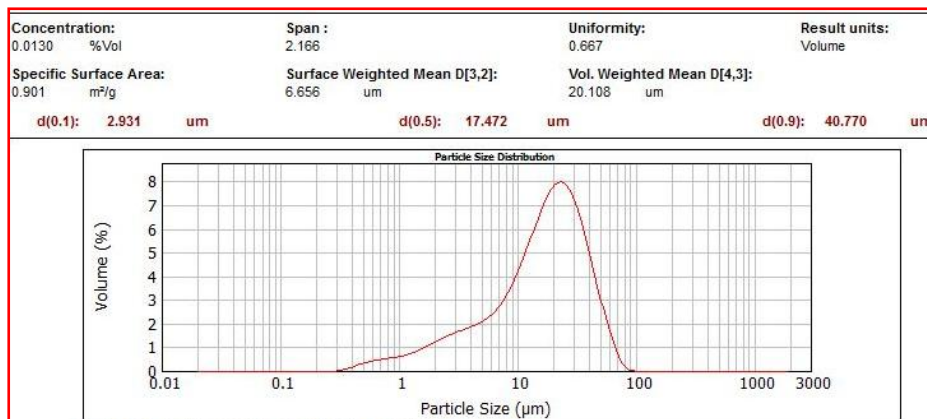


Fig IV.4 : Distribution granulométrique de la poudre de kaolin DD3.

IV.1.1.5 comportement thermique

L'analyse thermique représentée dans la figure IV.5 confirme les résultats minéralogiques et chimiques. Les pics ATD caractéristiques d'une kaolinite sont bien présents. Au cours du traitement thermique, on assisterait donc à une suite de transformations allant du métakaolin à la mullite en passant par un état amorphe [Joue 79, Lee 08, Mitr 58].

La figure IV.5, représentent l'évolution thermique de l'échantillon de kaolin DD3. L'analyse thermogravimétrique indique :

- une première perte de masse, d'environ 1,60 %, se produisant à une température voisine de 100 °C, elle est correspond à la vaporisation de l'eau d'humidité résiduelle de l'échantillon,

- une deuxième perte de masse d'environ 14,13 % qui apparaît dans la gamme de 200-700 °C. Elle est due au départ de l'eau de constitution de la kaolinite, au-dessus de cette température on obtient du métakaolin amorphe,

- au delà de 800 °C la masse de l'échantillon reste pratiquement constante.

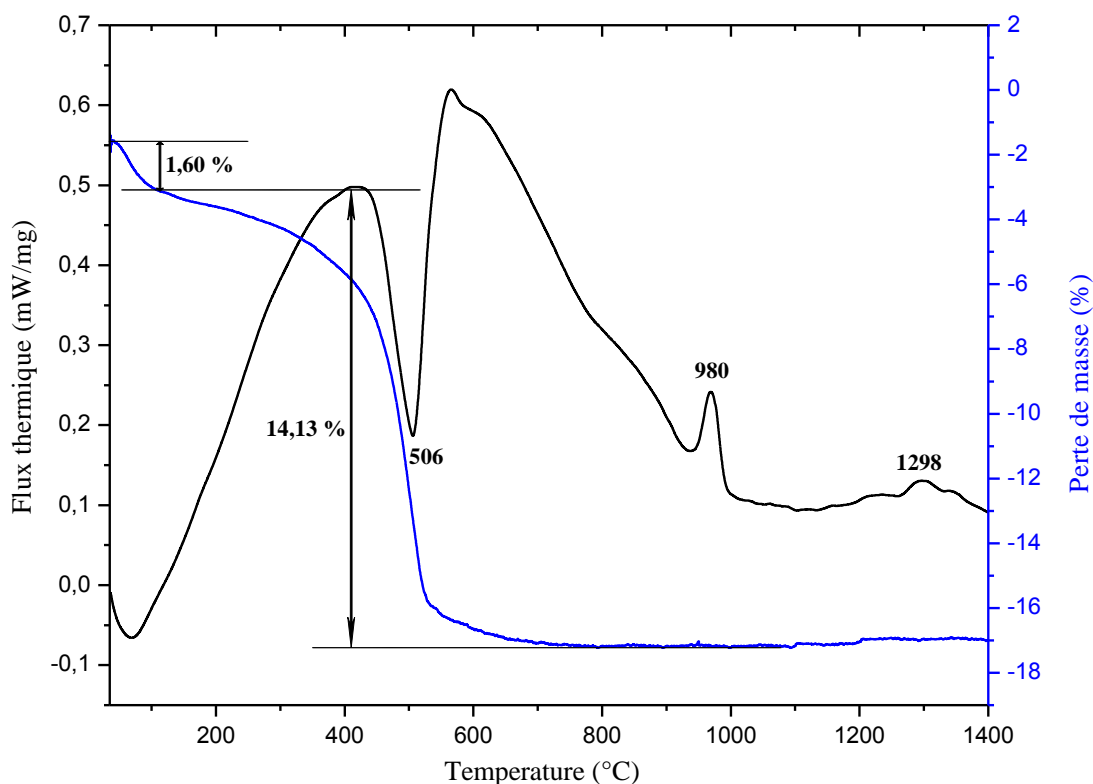


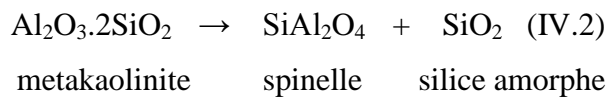
Fig IV.5 : Évolution thermique du kaolin DD3 (vitesse de chauffe : 10 °C/min).

Les pertes de masse observées sont à relier aux effets thermiques observés en analyse thermique différentielle. La courbe ATD présente en effet deux pics endothermiques, l'un dont le maxima se situe à 75 °C doit être associé au départ de l'eau d'humidité, l'autre, avec un maxima situé à 506 °C, correspond au départ de l'eau de constitution, indiquant la déshydratation de la kaolinite et sa transformation en métakaolin :



Outre ces deux pics endothermiques la courbe ATD présente deux effets exothermiques qui ne sont associés à aucune variation de masse. Le premier situé vers 980 °C correspond, suivant les auteurs [Visw 03 et 04, Sahn 08], à la formation de germes de mullite 2/1 ou à la formation d'une solution solide spinelle/alumine- γ . Traditionnellement cette transition correspond à la formation de spinelle [Joue 79]. Le deuxième pic exothermique situé vers 1298 °C correspond quant à lui à la cristallisation de la mullite à partir de la promullite amorphe.

La restructuration du métakaolin se fait vers 980 °C, selon l'équation :



Par analyse DRX, après traitement thermique à 1400°C, l'échantillon de kaolin DD3 présente, comme seules phases détectables (figure IV.6), la mullite (fiche JCPDS no: 96-901-0160) formée à partir de la décomposition de la kaolinite, et la cristobalite (fiche JCPDS no: 01-082-0512) résultant de la transformation du silice fondue [Joue 79].

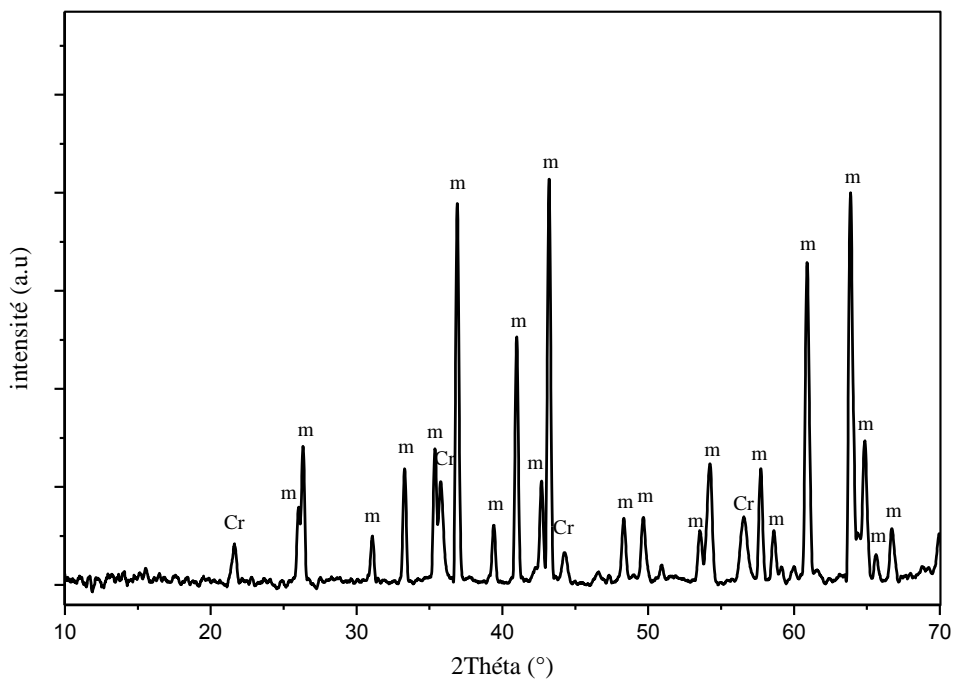


Fig IV.6 : Diagramme de diffraction X d'un échantillon de kaolin DD3 après traitement thermique à 1400 °C (m : mullite, Cr : cristobalite).

IV.1.1.6 Analyse par microscope électronique à Balayage

L'analyse par microscope électronique à balayage (MEB), représentées par la figure IV.7, montre que le kaolin DD3 utilisé dans ce travail est constitué d'une structure sphérique qui ne reflète pas une structure parfaite. Les particules constitutives de kaolin DD3 se présentent sous forme de sphère irrégulier et allongé, se compose des feuillets enroulés. Cette morphologie permet de stocker une quantité importante d'eau à l'intérieure des tubules susceptible de conférer aux argiles un caractère très plastique. La surface spécifique de l'argile a été mesurée à l'aide de la méthode BET, la valeur obtenue pour le kaolin DD3 est de 46,5 m²/g.

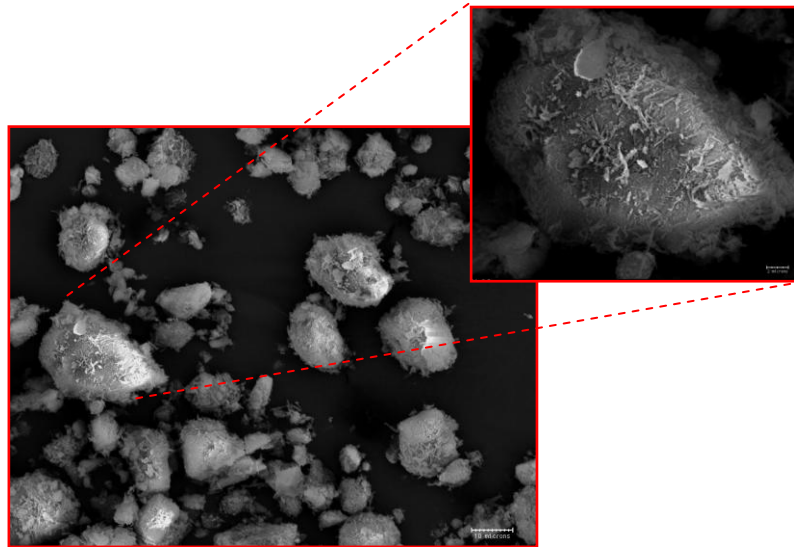


Fig IV.7 : Photo MEB du Kaolin DD3.

V.1.2 Poudre d'aluminium

Nos principaux critères de sélection étant la taille et la pureté de la poudre d'aluminium, nous avons choisi une poudre commercialisée par la société ALDRICH (France). La taille moyenne des particules donnée par le fabricant est de 45 μm , leur pureté est de 99 %. Nous avons réalisé des essais de granulométrie sur cette même poudre et nous avons trouvé 37,38 μm en moyenne (figure IV.8).

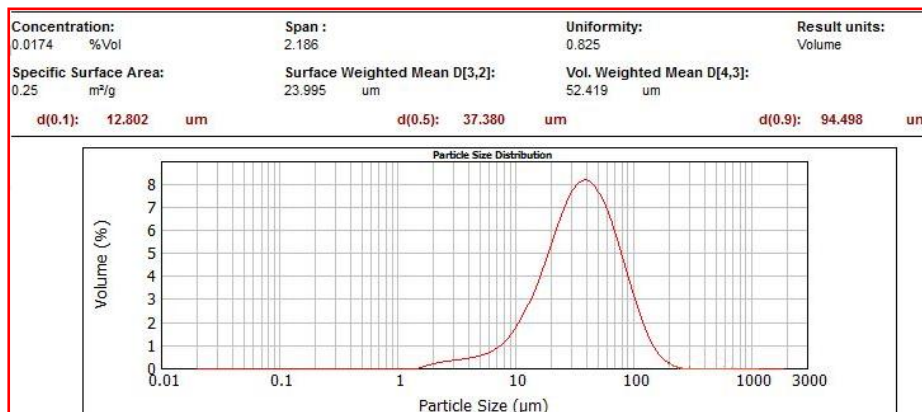


Fig IV.8 : Distribution granulométrique de la poudre de l'aluminium.

Cette différence peut s'expliquer par la forme des particules d'aluminium qui se présentent plus ou moins agglomérés dont les dimensions varient de 25 à 45 μm , comme le montrent la photographie optique de la figure IV.9. Cette architecture peut être attribuée à la grande plasticité de l'aluminium. Une analyse par diffraction des rayons X de la poudre de

l'aluminium a été effectuée afin d'identifier les phases cristallines. La figure IV.10, représente la diffractogrammes relatif à cette poudre, l'analyse confirme que seuls sont présents les pics caractéristiques de l'aluminium de structure cubique à faces contrées ($a = 4,05 \text{ \AA}$) (fiche JCPDS no: 01-085-1327).

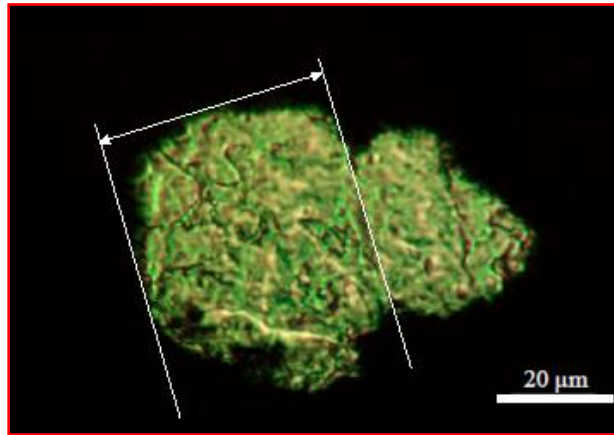


Fig IV.9 : Micrographie optique de poudre d'aluminium (Al ; $\varnothing < 45\mu\text{m}$).

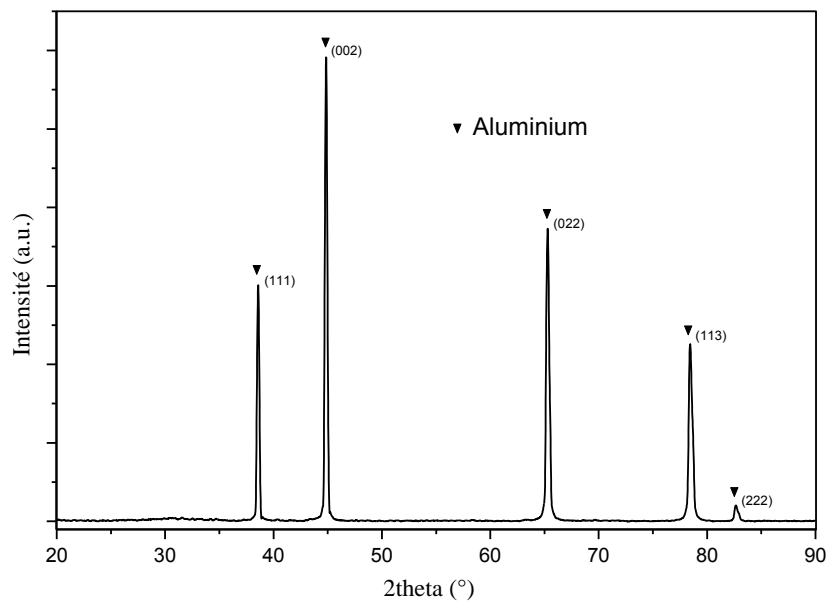


Fig IV.10 : Analyse minéralogique par DRX de la poudre d'aluminium.

Esharghawi et al. [Esh* 09, Esha 09], ont montré que les traitements thermiques effectués sous air à pression atmosphérique, donnent pour l'aluminium l'oxygène nécessaire, qui peut réagir avec ce dernier pour donner à la fin la phase oxydée (Al_2O_3). Le comportement thermique de la poudre d'aluminium a été suivi par les analyses, TG et ATD (figure. IV.11). Les résultats mettent en évidence plusieurs zones :

- Au dessous de 550 °C, la faible gain de masse visible, correspond à la croissance de la couche protectrice d'oxyde amorphe, formée durant le broyage, par diffusion cationique de Al^{3+} à travers la couche et réaction avec l'oxygène à l'interface oxyde/air ;
- A partir d'environ 550°C une oxydation à l'état solide qui se poursuit jusqu'au point de fusion de l'aluminium (660°C), par diffusion de l'oxygène aux joints de grains, à travers la couche d'oxyde, et la réaction avec l'aluminium à l'interface métal/oxyde ;
- Au delà de 660 °C, une oxydation à l'état liquide jusqu'à environ 1050 °C ;
- Une post-oxydation, à l'état liquide au-dessus de 1050 °C.

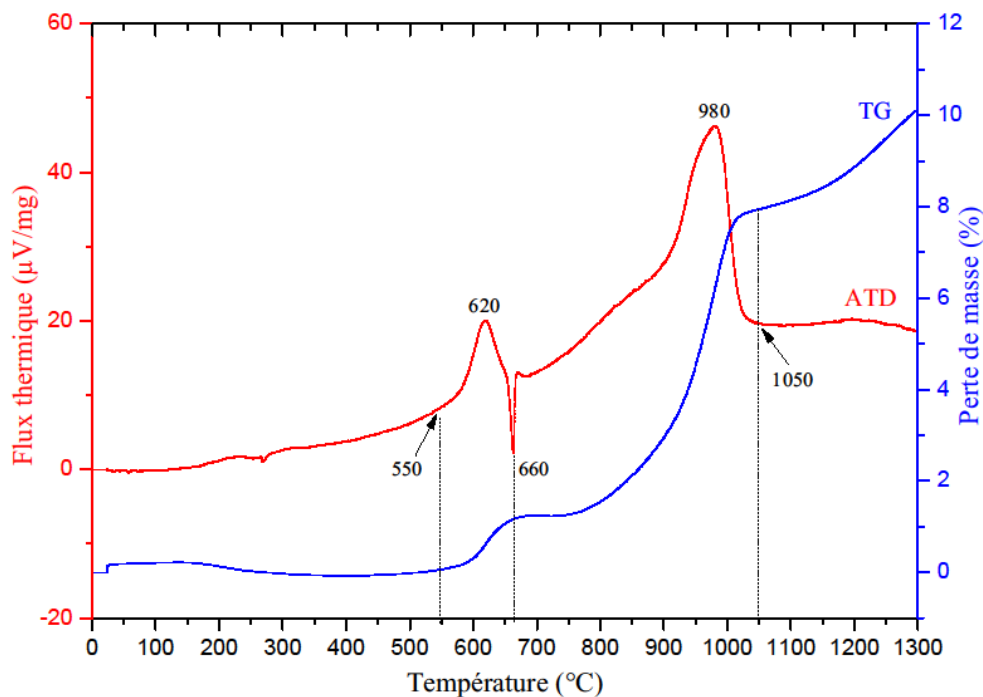
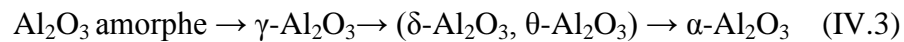


Fig IV.11 : Évolution thermique de la poudre d'Aluminium (vitesse de chauffe 5°C/min).

Ces phénomènes sont étés associés à un gain de masse entre 570°C et 1400°C présentant des accélérations dans chaque domaine. Les grains de la poudre d'aluminium sont naturellement protégés d'une couche d'oxyde amorphe qui reste plus stable que les phases de l'alumine cristallisée tant que son épaisseur ne dépasse pas une valeur critique (à environ 2 nm). Au cours de chauffage, l'alumine amorphe cristallise en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cette dernière transformation se produit à environ 600 °C, lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est supérieure à l'épaisseur critique d'alumine amorphe. La densité de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est supérieure à

celle de l'alumine amorphe. Une nouvelle surface d'aluminium est produite à la suite de la transformation de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, l'alumine amorphe cristallise successivement en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ puis en $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ au environ 1000 °C. Cette dernière transformation ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) aurait lieu par l'intermédiaire d'alumines de transition ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ puis $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$). Avec la température, la succession des transformations d'alumine peut être résumée par l'enchaînement suivant [Esha 09]:



Lors de la cristallisation de l'alumine amorphe en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, son volume spécifique étant inférieur à celui de l'alumine amorphe la fissuration de la couche d'oxyde s'accroît et augmente ainsi le taux d'oxydation jusqu'à environ 1000 °C. Au-dessus de cette température, le taux d'oxydation ralentit lorsque la transformation de phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a lieu car l'alumine- α étant plus compacte que l'alumine- γ elle va pouvoir jouer le rôle de barrière de diffusion et la vitesse d'oxydation de l'aluminium va se trouver ralentie. Avec l'augmentation de la température la diffusion de l'oxygène vers l'aluminium augmente et la vitesse d'oxydation connaît une nouvelle accélération.

IV.1.3 Préparation des mélanges

Les poudres de kaolin DD3 ont été chargées dans un flacon cylindrique de zircone de diamètre de 80 mm (250 ml de volume) et 15 billes de zircone ayant un diamètre de 15 mm ont été utilisées comme milieu de broyage. L'eau a été ajoutée aux poudres dans un rapport de 2:1 en poids. Les expériences de broyage ont été réalisées dans un broyeur planétaire Fritsch (pulverisette 6 (figure IV.12)) et ont été réalisées à la température ambiante à une vitesse de rotation de 250 tours/min. Après le broyage la barbotine obtenue a été séchée à l'étuve pendant 24 h à 150 °C, puis tamisée par l'utilisation des tamis d'ouverture de 63 μm . Cinq mélanges de poudre, dont les compositions sont données au tableau IV.2. ont été effectués à partir de kaolin broyé et de poudre métallique de l'aluminium, ont été préparés en mélangeant 89,5 % en poids de kaolin broyé avec 10,5 % en poids de poudre d'aluminium, L'éthanol a été ajoutée aux poudres broyées dans un rapport de 2:1 en poids. Les mélanges ont été broyées à l'air à la température ambiante pendant différents temps de broyage (1, 5, 10, 20 et 40h), par l'utilisation d'un broyeur planétaire à une vitesse de

rotation de 280 tours/min. La boue obtenue a ensuite été séchée à l'étuve pendant 24 h à 100 °C et tamisée en utilisant des tamis d'ouverture de 63 μm .



Fig IV.12 : Broyeur planétaire (Fritsch P6).

Lot	Kaolin (% massique)	Al (% massique)	Ethanol (ml)	Temps de broyage (h)
(K+A) 1h	89,5 (17,9g)	10,5 (2,1g)	30	1
(K+A) 5h	89,5 (17,9g)	10,5 (2,1g)	30	5
(K+A) 10h	89,5 (17,9g)	10,5 (2,1g)	30	10
(K+A) 20h	89,5 (17,9g)	10,5 (2,1g)	30	20
(K+A) 40h	89,5 (17,9g)	10,5 (2,1g)	30	40

Tabl IV.2 : Composition des différents mélanges.

Les échantillons sont mis en forme de pastilles de diamètre 13 mm et des épaisseurs comprises entre 4 et 5 mm. Les pastilles cylindriques de chaque lot ont été pressés manuellement à l'aide d'une presse de laboratoire uniaxiale (figure IV.13) à 100 MPa. Après la pression, les pastilles ont été frittées dans l'air en utilisant un four de modèle Neber therm à différentes températures selon le cycle thermique suivant, montée en température de 10 °C/min jusqu'à la température de maintien durant 2 h (figure VI.14), il est connu qu'un temps de deux heures est largement suffisant pour que la température pénètre à l'intérieur des particules. Pour ensuite faire subir aux échantillons un refroidissement naturel dans le four.



Fig IV.13 : Appareil de pressage uniaxiale.

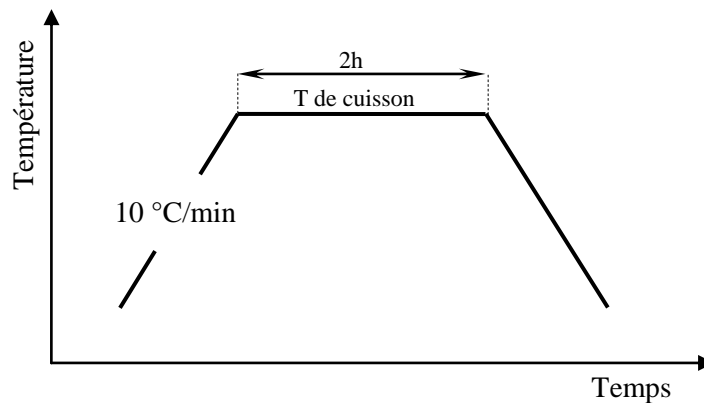


Fig IV.14 : Cycle thermique pour le frittage des pastilles.

Le comportement thermique d'argile de différents lots a été étudié par l'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) par l'utilisation de dispositifs de SETARAM. Les analyses thermiques (ATD et TG) ont été réalisées dans l'air à une vitesse de 10 °C/min de chauffage. L'identification des phases cristallines a été effectuée par diffraction des rayons X (XRD) (XPert Pro) avec un rayonnement Cu K_α ($\lambda=1.54056 \text{ \AA}$). La morphologie des échantillons a été observée par microscopie électronique à balayage MEB (JEOL JSM-7001F).

IV.2 Méthodes expérimentales de caractérisation

L'étude et la caractérisation chimique, structurale, microstructurale et thermique des matières premières utilisées (kaolin et poudres métalliques de l'aluminium) ainsi que celles des matériaux élaborées nécessitent l'utilisation des techniques suivantes :

- granulométrie laser ;
- spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ;
- méthodes de caractérisation thermique adaptées à l'étude des transformations qui se produisent avec une consommation ou une libération d'énergie (analyse thermique différentielle : ATD), celles-ci pouvant être associées à une perte de masse (analyse thermogravimétrique : TG). Analyse Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) ;
- diffraction des rayons X permettant d'identifier la nature des phases cristallisées ;
- observations au microscope optique (MO) et au microscope électronique à balayage (MEB) couplées à l'EDS de la morphologie des matériaux ;

IV.2.1 Analyse granulométrique

La granulométrie laser est une technique créée dans les années 1970. De façon générale la granulométrie permet la mesure de la taille moyenne des particules qui est un paramètre physique indispensable à contrôler. Cette mesure par granulométrie laser procure des résultats bien plus précis que ceux obtenus par la technique du tamisage puisqu'elle permet d'accéder à une distribution granulométrique continue de particules submicrométriques et micrométriques [Perr 12].

La granulométrie laser est une technique basée sur l'interaction entre la poudre à analyser et un rayonnement laser incident (figure IV.15). Les particules sont éclairées par un faisceau parallèle de lumière cohérente et monochromatique. Il apparaît des motifs de diffraction sous forme de franges (ou couronnes) concentriques alternativement claires et sombres [Meci 10]. Un détecteur mesure ensuite l'intensité du rayonnement diffusé et en déduit la taille des particules. La courbe obtenue représente le pourcentage volumique d'une classe granulométrique en fonction de la taille des particules.

On peut analyser la poudre par voie humide. L'analyse par voie humide nécessite que la poudre soit préalablement mise en suspension avec ou sans dispersant. Quelques gouttes sont alors placées dans une cellule de mesure maintenue sous agitation ultrasonore durant la mesure. Quelle que soit la voie d'analyse, l'appareil effectue trois mesures par échantillon et calcule automatiquement la moyenne avant d'afficher sous la forme d'un graphique.

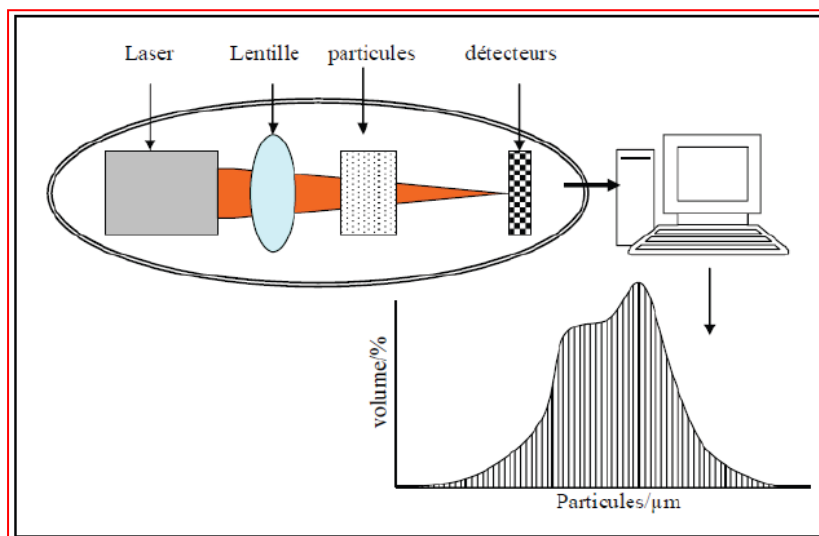


Fig IV.15 : Représentation schématique du principe de fonctionnement d'une granulométrie laser [Perr 12].

IV.2.2 Analyse par spectrométrie infrarouge à Transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge fournit des informations relatives à la nature et l'environnement local des liaisons chimiques présentes dans un matériau. En plus d'être économique et non destructive, la spectroscopie infrarouge est une méthode analytique efficace car mis à part les atomes et les molécules diatomiques, les composés chimiques présentent un spectre vibrationnel spécifique [Perr 12]. L'analyse par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode complémentaire à la diffraction X pour les matériaux mal cristallisés. Les mesures sont réalisées en transmission. Les atomes, les ions et les électrons vibrent autour de leur position d'équilibre, quelque soit leur arrangement. Ils deviennent de véritables oscillateurs dont les fréquences propres sont variables selon la nature des types de liaisons. Irradiés, ces oscillateurs sont excités et lorsque la fréquence de rayonnement est égale à l'une des fréquences propres du système, il y a absorption d'énergie électromagnétique [Zibo 09].

Les spectres IR constituent de véritables « empreintes digitales de la matière ». Dans les argiles, la molécule d'eau donc l'ion hydroxyle jouent un rôle important dans le degré d'organisation ou d'amorphisation de la matière, le repérage des bandes d'absorption associées est fondamental. La spectrométrie infrarouge permet de reconstituer la nature

chimique d'un produit minéral par identification de bandes d'absorption présentes sur un spectre [Ghos 92, Mart 89, Bich 05]. Cette méthode consiste à analyser une pastille constituée d'un mélange intime de poudre broyée et tamisée à 63 μm et de bromure de potassium (KBr). Le mélange homogène est mis dans un moule et est pressé à quelques MPa. Des pastilles transparentes sont réalisées et permettent l'obtention d'un spectre infrarouge [Russ 87, Ferr 82, Avra 70]. Les groupes fonctionnels chimiques ont été étudiés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier Type (FT-IR) Shimadzu Corporation FT-IR 8300 E, dans la gamme de nombre d'onde ($4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$).

IV.2.3 Analyse thermogravimétrique et différentielle

L'analyse thermique est une série de techniques qui mesurent le comportement de l'échantillon à tester au cours d'une montée en température imposée. L'analyse thermique différentielle (ATD), est une technique d'analyse thermique qui consiste à suivre l'évolution de la différence de température entre l'échantillon et la référence. Si l'échantillon est plus froid que la référence c'est qu'il est le siège d'un phénomène endothermique tel qu'une décomposition. Inversement si l'échantillon est plus chaud, il s'agit d'un phénomène exothermique, par exemple une recristallisation. L'ATD de matériaux minéraux permet de mettre en évidence les changements de structure par corrélation avec d'autres méthodes physicochimiques. En ce qui concerne l'ATG (Analyse Thermogravimétrique) souvent couplée à l'ATD, l'échauffement d'un aluminosilicate entraîne d'abord l'élimination des matières organiques et le départ de l'eau. En d'autres termes, L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de masse entre l'échantillon et la référence. La perte de masse peut être due à un départ d'eau, ou tout autre composé volatil à la température considérée, ou à une combustion. Les mesures d'analyses thermiques différentielles et gravimétriques ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé de type SETARAM (figure IV.16) qui peut atteindre à $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dans le cadre de cette étude, des creusets en alumine ont été utilisés pour les différentes expérimentations. Les mesures ont été réalisées avec des masses d'échantillons de 15 mg dans des creusets d'alumine. La vitesse de chauffe a été de $5\text{ à }40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, entre la température ambiante et $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$.

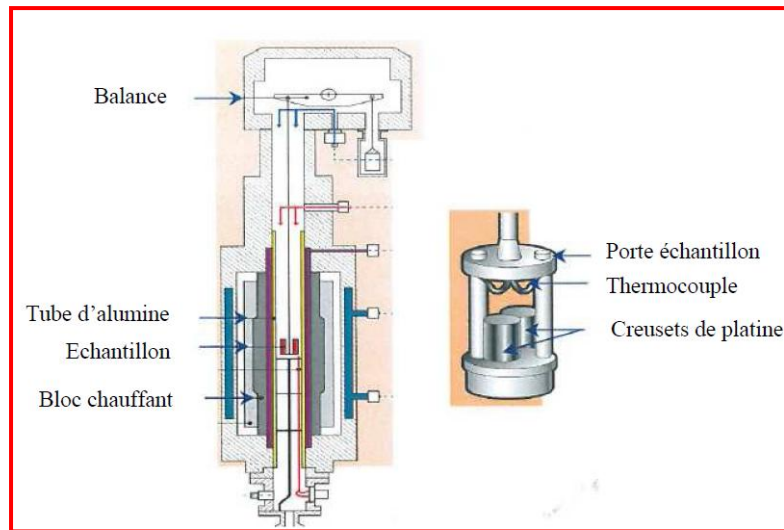


Fig IV.16 : Représentation schématique du dispositif ATD-ATG employé [Bous 13].

IV.2.4 Analyse par calorimétrie différentielle (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais, Differential Scanning Calorimetry ou DSC) est une technique d'analyse thermique. Elle mesure l'écart de flux de chaleur entre un échantillon à analyser et la référence (soumis aux mêmes variations de température dans une atmosphère contrôlée).

Le principe (Figure IV.17) de cette technique repose sur le fait que lors d'une transformation physique, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenu à la même température que la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et l'équipement dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. Ainsi, par exemple, un solide qui fond va absorber plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. La fusion est en effet une transition de phase endothermique car elle absorbe la chaleur. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la cristallisation, lorsqu'il transmet de la chaleur au système.

En mesurant la différence de flux de chaleur entre l'échantillon et la référence, un calorimètre différentiel à balayage peut mesurer la quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition. Cette technique peut également être utilisée pour observer des changements de phase plus subtils, comme les transitions vitreuses.

L'appareil utilisé dans le cadre de ce travail est un Multi HTC 96 de la société SETARAM. Les analyses ont été faites sous air dynamique. Les vitesses de chauffe utilisées étaient 10, 15, 20, 30 et 40°C/min.

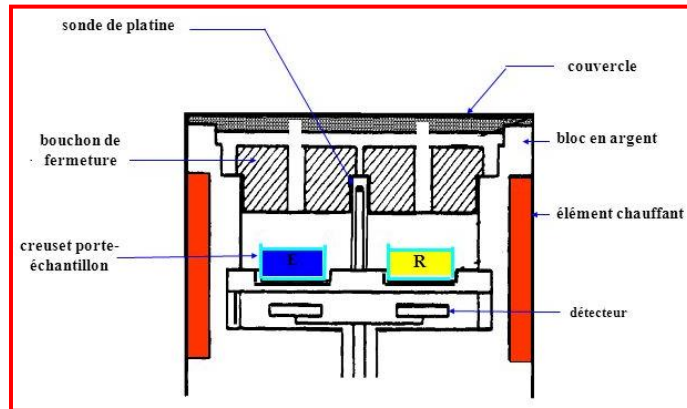


Fig IV.17 : Représentation schématique de la cellule du DSC SETARAM.

IV.2.5 Analyse structurale par diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (en anglais, X-ray diffraction ou XRD), est une technique d'analyse fondée sur la diffraction des rayons X sur le matériau, permet d'une part, d'identifier les phases cristallines présentes dans un matériau par comparaison avec un fichier de références JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard), et d'autre part, de calculer leur degré de cristallinité et les paramètres de maille associés. Toute modification de la périodicité du réseau se traduit par un élargissement des raies sur le diagramme de diffraction X. La largeur à mi-hauteur de l'intensité maximale est le paramètre généralement utilisé pour estimer l'élargissement des raies.

Le principe de cette technique (Figure IV.18), est consisté à envoyer un faisceau de rayon X monochromatique, de longueur d'onde λ , dirigé sur l'échantillon et le signal diffracté est analysé. A chaque onde d'incidence (diffraction) du faisceau correspond une intensité du signal diffracté qui se manifeste par un pic de diffraction de rayon X. Lorsqu'un rayon X de longueur d'onde λ frappe sous un angle θ l'ensemble des plans réticulaires du corps cristallin de l'argile, séparés par une distance d [Bous 15]. La loi de BRAGG donne la relation entre la différence de marche, $2d \sin\theta$, et la longueur d'onde λ , soit :

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad (\text{IV.4})$$

avec :

d_{hkl} : distance entre deux plans réticulaires, c'est-à-dire distance séparant les plans d'indice (hkl).

θ : angle d'incidence des rayons X sur les plans diffractés.

n : ordre de la réflexion (entier positif).

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

Les différents diffractogrammes des matériaux massifs présentés ont été obtenus sur un appareil XPert Pro utilisant la radiation Cu K_{α} ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) produite sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA, et un monochromateur arrière en graphite. La gamme d'analyse est comprise entre 10° et 80° avec un pas de $0,02^{\circ}$ et un temps d'acquisition de 2 s. Le logiciel employé pour l'identification des phases cristallines est DIFFRAC plus.

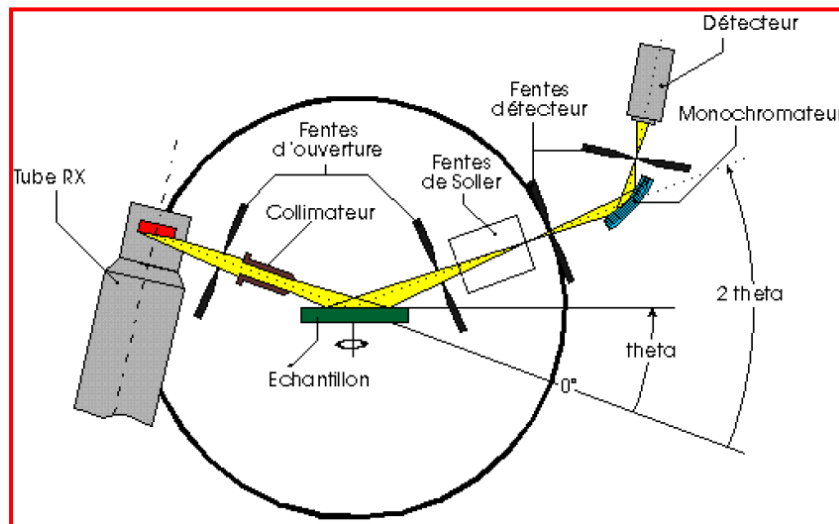


Fig IV.18 : Schéma du principe de diffraction de RX [Esha 09].

IV.2.6 Observations morphologiques

IV.2.6.1 microscopie électronique à balayage (MEB) couplées à l'EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais), est une technique de microscopie électronique capable de produire des images en haute résolution de la surface d'un échantillon, elle permet d'observer la microstructure d'un matériau avant ou après traitement thermique. Dans le cas où le contraste chimique le permet, la microscopie électronique à balayage met en évidence la présence de nouvelles phases dans les échantillons traités thermiquement. Des analyses

qualitatives et quantitatives peuvent être effectuées en couplant un analyseur de dispersion d'énergie au MEB. Le microscope électronique à balayage se caractérise principalement par sa capacité à réaliser des images à fort grossissement et à une forte profondeur de champ.

Le principe de cette technique (figure IV.19) est basé sur l'interaction forte entre un échantillon à analyser et un faisceau d'électrons finement focalisé. Les électrons secondaires et rétro diffusés émis par l'échantillon permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les rayons X issus de ces mêmes interactions analysés par un spectromètre EDX permet d'obtenir des informations de la composition chimiques en tous points de l'objet examiné. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à X 30000. Un papier abrasif (grades 800 à 2000) est utilisé pour éliminer les contaminations grossières sur les échantillons. Les échantillons observés sont préalablement recouverts d'une couche d'or afin de les rendre conducteurs par métallisation sous vide. Avec une distance de pulvérisation de 35 mm et un courant de 15 mA maintenu durant 120 s, on obtient une couche d'or dont l'épaisseur varie entre 10 et 20 nm.

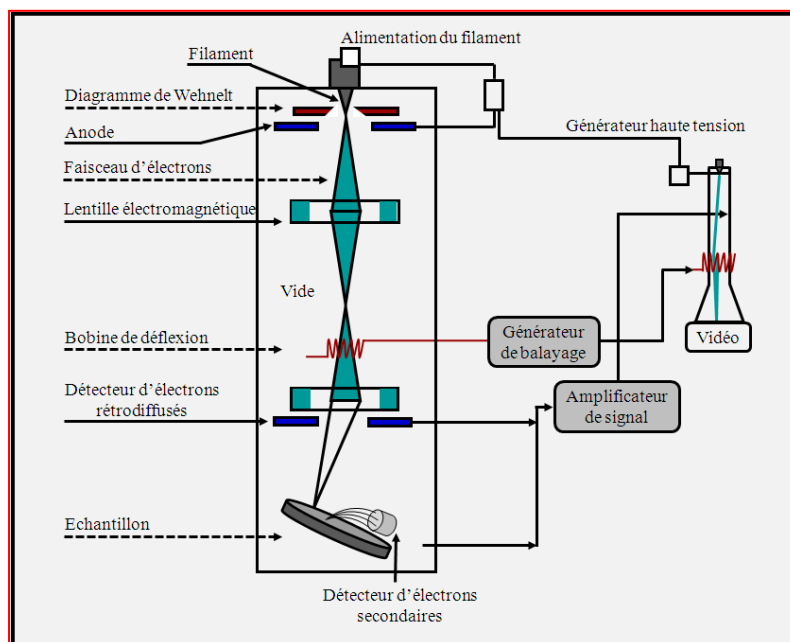


Fig IV.19 : Schéma de principe du MEB [Hout 15].

Les observations des échantillons (poudres et compacts) sont effectuées, après métallisation au l'or, à l'aide d'un équipement JEOL JSM-7001F, XL30, travaillant sous une tension d'accélération de 30 kV.

IV.2.6.2 Microscopie optique

La microscopie optique apporte de précieux renseignements sur la texture des matériaux compacts, elle permet notamment d'évaluer le taux de porosité du matériau ceci grâce à un fort grossissement et un éclairage bien adapté. Cette technique est limitée par la profondeur du champ qui est extrêmement faible. De ce fait elle est difficilement applicable aux poudres et ne sera utilisée que pour des échantillons massifs. Seules les surfaces rigoureusement planes peuvent être examinées, ce qui impose une préparation initiale des échantillons à examiner [Esh* 09]. L'observation est effectuée sur un microscope optique à platine inversée (OLYMPUS - PMG3) qui permet des grossissements allant de 50 à 1800.

IV.2.7 Mesure de densité effective et porosité ouverte

La densité effective des échantillons est mesurée par la méthode d'Arthur. Cette technique utilisable pour des échantillons à porosité fermée et porosité ouverte. Elle permet de déterminer, à la fois, la densité effective et le taux de porosité ouverte, fermée et totale. Après un nettoyage de l'échantillon dans l'acétone aux ultrasons et son étuvage à 110 °C durant 2 h, on le pèse à l'air (m_a). Ensuite, on utilise un dessiccateur contenant du xylène pour mettre les échantillons sous vide durant 2 h. On laisse un certain temps pour évacuer l'air existant dans les pores d'échantillons, puis on les plonge dans le xylène afin que ce dernier pénètre dans les porosités ouvertes. Après un temps de maintien (2 h), les échantillons imprégnés de xylène sont retirés et essuyés avec une peau de chamois de façon à ne pas extraire le xylène ayant pénétré dans les porosités. Ensuite, ils sont pesés dans l'air (m_{ia}) puis dans l'eau (m_{ie}) [Belh 08].

Les formules de calculs de la densité effective et des porosités ouvertes sont comme suit:

$$d_{eff} (g/cm^3) = \frac{m_a}{(m_{ia} - m_{ie})} \cdot d_{eau} \quad (IV.5)$$

$$P.O (\%) = \left[\frac{m_{ia} - m_a}{m_{ia} - m_{ie}} \cdot \frac{d_{eau}}{d_{xylène}} \right] \cdot 100 \quad (IV.6)$$

Où :

- m_a : masse de l'échantillon dans l'air ;
- m_{ia} : masse de l'échantillon imprégné de xylène dans l'air ;

- m_{ie} : masse de l'échantillon imprégné de xylène dans l'eau ;
- d_{eau} : densité de l'eau (0,997 g/cm³ à 25°C) ;
- $d_{xylène}$: densité de xylène (0,880 g/cm³) ;
- $P.O$: est le pourcentage des porosités ouvertes.

IV.2.8 Cinétique de transformation

IV.2.8.1 Traitement isothermique

La détarmination des paramètres cinétiques en utilisant DSC est basé sur la théorie Johnson-Mehl-Avrami (JMA) [Sahn11, Matu 85, Rome 06], qui décrit l'évolution de la fraction de cristallisation x en fonction du temps t , au cours d'une transformation de phase dans des conditions isothermes.

$$x = 1 - \exp[-(kt)^n] \quad (\text{IV.7})$$

où x est la fraction de volume cristallisée après un temps t , n est le coefficient d'Avrami qui dépend du mécanisme de cristallisation et k (s⁻¹) est la vitesse de processus global.

Dans un domaine de température restreint, k dépend de la température suivant une loi de type Arrhenius [Rome 06] :

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (\text{IV.8})$$

où k_0 (s⁻¹) est le facteur de fréquence du processus global de cristallisation, E_a (KJ /mol) est l'énergie d'activation apparente décrivant l'ensemble du processus de recristallisation, R (J/K.mol) est la constante des gaz parfaits et T est la température de pic isotherme en Kelvin.

Les équations (IV.7) et (IV.8) constituent la base du traitement des données DSC des processus de cristallisation. Elles sont censées s'appliquer aux mesures en processus isotherme comme admis ci-dessus. De nombreux travaux ultérieurs ont appliqué l'équation (IV.7) à l'étude de processus non-isothermes et certains auteurs ont proposé des modèles mathématiques pour le traitement des données correspondantes [Trao 07].

L'introduction de logarithme sur l'équation (IV.7) donne la simplification suivante :

$$-\ln(1-x) = (kt)^n \quad (\text{IV.9})$$

on obtient aussi :

$$\ln[-\ln(1-x)] = n \ln k + n \ln t \quad (\text{IV.10})$$

A une température donnée, les valeurs de n et k sont obtenus à partir d'une courbe DSC isotherme en utilisant l'équation (IV.10), l'ajustement par la méthode des moindres carrés de $\ln[\ln(1-x)]$ en fonction de $\ln t$. Les valeurs de k ont été évaluées à des différentes températures en répétant la même procédure. L'énergie d'activation, E_a , et le facteur de fréquence k_0 , sont ensuite évalués à partir de la forme logarithmique de l'équation (IV.8), l'ajustement par la méthode des moindres carrés $\ln k$ en fonction de $1/T$ [Rome 06].

Le taux de cristallisation peut être exprimé par:

$$dx/dt = kf(x) = k_0 \exp[-E/RT]f(x) \quad (\text{IV.11})$$

L'introduction de logarithme donne :

$$\ln[dx/dt] = \ln[k_0f(x)] - E/RT \quad (\text{IV.12})$$

Ces équations ont été établies pour le procédé de cristallisation isotherme, mais il a été prouvé qu'avec certaines inhibites [Suri 83], ils peuvent être appliqués à des expériences non-isothermes avec des résultats satisfaisants.

Ligero et al. [Lige 91] ont proposé une méthode mathématique à travers des techniques nonisothermes. Pour déterminer la fraction de cristallisation x , à une température T et une vitesses de chauffe varies. Par conséquent, les courbes de dx/dt en fonction de la température sont également différents. Si nous choisissons la même valeur de x dans chaque expérience à différentes vitesses de chauffe, il devrait y avoir une relation linéaire entre dx/dt et $1/T$. La pente de cette courbe donne l'énergie d'activation E_a . Ensuite, il est possible de calculer, par l'équation (IV.12), la valeur de $\ln[k_0f(x)]$ pour chaque fraction cristallisée à chaque vitesse de chauffe. A partir de la courbe de $\ln[k_0f(x)]$ en fonction de x , nous pouvons sélectionner plusieurs paires de x_1 et x_2 qui satisfont la condition :

$$\ln[k_0f(x_1)] = \ln[k_0f(x_2)] \quad (\text{IV.13})$$

et donc,

$$\ln(1-x_1) + [(n-1)/n] \ln[-\ln(1-x_1)] = \ln(1-x_2) + [(n-1)/n] \ln[-\ln(1-x_2)] \quad (\text{IV.14})$$

A partir de l'équation (IV.14) le paramètre d'Avrami n peut être calculé par,

$$n = \ln[\ln(1-x_2)/\ln(1-x_1)] / \ln[(1-x_2) \ln(1-x_2)/(1-x_1) \ln(1-x_1)] \quad (\text{IV.15})$$

le facteur de fréquence k_0 peut également être calculé par l'équation suivante:

$$\ln[k_0 f(x)] = \ln k_0 + \ln n + \ln(1-x) + [(n-1)/n] \ln[-\ln(1-x)] \quad (\text{IV.16})$$

IV.2.8.2 Traitement non-isothermique

Dans une expérience DSC non-isotherme, la température est changée linéairement avec le temps à une vitesse de balayage connue ϕ ($= dT/dt$) [Rome 06] :

$$T = T_0 + \phi t \quad (\text{IV.17})$$

où T_0 est la température de départ, et T est la température après un temps t . Comme la température change constamment avec le temps l'équation (IV.17) devient :

$$x = 1 - e^{\left\{-\left(\frac{k(T-T_0)}{\phi}\right)^n\right\}} \quad (\text{IV.18})$$

Si le taux de transformation est maximal au pic de courbe DSC et $T = T_p$, on a :

$$\frac{d^2x}{dt^2} = 0 \quad (\text{IV.19})$$

Après la simplification de l'équation (IV.18), Bansal et al. [Bans 83] ont développé une méthode pour une analyse non-isotherme. La relation finale était comme suit:

$$\ln\left(\frac{T_p^2}{\phi}\right) = \ln\left(\frac{E_a}{R}\right) - \ln k + \frac{E_a}{RT_p} \quad (\text{V.20})$$

la courbe de $\ln(T_p^2/\phi)$ en fonction de $1/T_p$ devrait donner une ligne droite dont la pente et l'interception peut être utilisée pour calculer E_a et k , respectivement. La valeur de coefficient d'Avrami n est déterminée à partir de la forme de cristallisation et est liée à T_p [Ray 91, Augi 78] comme suit :

$$n = \frac{2,5}{\Delta T} \cdot \frac{T_p^2}{E_a/R} \quad (\text{IV.21})$$

où ΔT est la largeur du pic de cristallisation à demi-hauteur.

La méthode cinétique couramment utilisée pour analyser les données DSC est la méthode de Kissinger, qui est écrit comme suit :

$$\ln\left(\frac{\phi}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{RT_p} + \text{const} \quad (\text{IV.22})$$

où T_p est la température au sommet du pic de cristallisation et ϕ est la vitesse de chauffage. La courbe de $\ln(\phi/T_p^2)$ en fonction de $1/T_p$ doit être une ligne droite, dont la pente donne l'énergie d'activation pour la cristallisation E_a .

Mattusita et al. [Matu 75, 80] ont proposé une forme modifiée de l'équation Kissinger comme suit :

$$\ln\left(\frac{\phi^n}{T_p^2}\right) = -\frac{mE_a}{RT_p} + \text{const} \quad (\text{IV.23})$$

où n est le coefficient d'Avrami qui indique le mode de cristallisation et m est un facteur numérique qui dépend de la dimension de la croissance cristalline. Les valeurs de n et m pour les différents mécanismes de cristallisation obtenus par Matusita et al [Matu 85], sont présentés dans le tableau IV.3.

	Three-dimensional (polyhedron)		Two-dimensional (plates)		One-dimensional (needles)	
	n	m	n	m	n	m
Bulk nucleation with varying number of nuclei						
Interface reaction	4	3	3	2	2	1
Diffusion	2.5	1.5	2	1	1.5	0.5
Bulk nucleation with constant number of nuclei						
Interface reaction	3	3	2	2	1	1
Diffusion	1.5	1.5	1	1	0.5	0.5
Surface nucleation						
Interface reaction	1	1	1	1	1	1
Diffusion	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5

Tabl IV.3 : Valeurs de n et m pour les différents mécanismes de cristallisation [Rome 06].

Références

- [Avra 70] M Avram, G ?H Maatesc., Spectroscopie Infra-rouge, Paris: Dunod, 1970.
- [Aklo 09] Aklouche N., Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2009.
- [Assa 06] F Assassi., Reconstruction of fluids temperatures of karstic mineralization of kaolin of western of Djebel Debbagh (Guelma, Northeastern of Algeria), Thèse de doctorat, Université de Badji-Mokhtar, Annaba, Algeria, 2006.
- [Assa 08] F Assassi, C Renac, L Djabri, A Hani., Temperatures of Formation of a Metahalloysite Deposit at Djebbel, Debbagh, North Eastern-Algeria. The Open Geology Journal, 2, 30-45, 2008.
- [Augi 78] J.A Augis, J.D Bennet., Calculation of Avrami parameters for heterogeneous solid-state reactions using a modification of Kissinger method. J. Therm. Anal, 13, 283-292, 1978.
- [Bans 83] N.P Bansal, R.H Doremus, A.J Bruce, C.T Moynihan., Kinetics of crystallization of ZrF_4 - BaF_2 - LaF_3 glass by differential scanning calorimetry. J. Am. Ceram. Soc, 66, 233-238, 1983.
- [Belh 08] H Belhouchet., Elaboration et caractérisation d'un composite a dispersoïdes à base d'alumine et de zircon, Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie, 2008.
- [Bich 05] C Bich., Contribution à l'étude de l'activation thermique du kaolin : évolution de la structure cristallographique et activité pouzzolanique, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2005.
- [Bour 89] M Bourezg., Mineralogical and geochemical study of hat iron in the north-east Algerian, Thèse de magistère, Université Mentouri-Constantine, Algeria, 1989.
- [Bous 15] H Boussak., Effet de la température sur les performances des céramiques contenant la bentonite de Maghnia, Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2015.
- [Bous 13] K Boussois., Céramiques silicatées à résistance mécanique et ténacité élevées, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2013.
- [Bouz 12] N Bouzidi., Influence des impuretés des kaolins sur les propriétés des produits de cuisson, Thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie, 1012.
- [Esh* 09] A Esharghawi., Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [Esha 09] A Esharghawi, C Penot, F Nardou., Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders, Journal of the European Ceramic Society, 29,31-38, 2009.
- [Ferr 82] J.R Ferraro., The Sadtler Infrared Spectra Handbook of minerals and clays. London: sadtler/heyden, 1982.
- [Ghos 92] S.N Ghosh, S.K Handoo., Infrared and raman spectral studies, Cement and concrete Research, n°10, 771-782, 1992.

- [Hout 15] N Houta., Dispersion de phyllo-silicates et processus de frittage de céramiques silicatées, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2015.
- [Joue 79] C.A Jouenne., Traité de céramiques et matériaux minéraux, Editions Septima, Paris, 246, 1979.
- [Lee 08] W.E Lee, G.P Souza, C.J Mc Conville, T Tarvornpanich, Y Iqbal., Mullite formation in clays and clay-derived vitreous ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 28, 465–471, 2008.
- [Lige 91] R.A Ligeró, J Vazques, M Casas-R, R Jiménez-G., A study of the crystallization kinetics of some Cu–As–Te glasses. *J. Mater. Sci.*, 26, 211-215, 1991.
- [Mart 89] C.S Martin., Pouzzolanité d'argiles thermiquement activées : influence de la minéralogie et des conditions de calcination, Thèse de doctorat, INSA de Lyon, 1989.
- [Matu 75] K Matusita, S Sakka, Y Matsui., Determination of activation energy for crystal growth by differential thermal analysis. *J. Mater. Sci.*, 10, 961–966, 1975.
- [Matu 80] K Matusita, S Sakka., Kinetic study on crystallization of glass by differential thermal-analysis. Criterion on application of Kissinger plot. *J. Non-Cryst. Solids*, 38–39, 741–746, 1980.
- [Matu 85] K Matusita, K Miura, K Komatsu., Kinetics of non-isothermal crystallization of some fluorozirconate glasses. *Thermochim. Acta*, 88, 283–288, 1985.
- [Meci 10] A Mecif., Elaboration et Etude Des Réfractaires à Base de Mullite et du Zircon, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [Mitr 58] G.B Mitra., Evidence of lattice defects preceding oriented transformations during the heat treatment of kaolinite, *Nature*, 182, 1794, 1958.
- [Perr 12] I Perraud., Combustion auto-propagée et méchanosynthèse de ZnS. Etude des conversions ZnS ZnO et application à la désulfuration des gaz, Thèse de doctorat, Université de Montpellier 2, 2012.
- [Rabe 13] B Rabehi., Evaluation des propriétés réfractaires et cimentaires du kaolin de Djebel Debbagh, Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2013.
- [Ray 91] C.S Ray, W Huang, D.E Day., Crystallization kinetics of a lithia silica glass. Effect of sample characteristics and thermal-analysis measurement techniques. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74, 60-66, 1991.
- [Rena 09] C.C Renac, F Assassi., Formation of non-expandable 7Å halloysite during Eocene-Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria. A geochemical and stable-isotope study. *Sedimentary Geology*, 217, 140-153. 2009.
- [Rome 06] M Romero, J Martín-M, J.M Rincón., Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26, 1647-1652, 2006.
- [Russ 87] J.D Russel., Infrared spectroscopy of inorganic compounds, *Laboratory Methods in infrared Spectroscopy*. New York: Wiley, 1987.

[Sah* 08] F Sahnoune., Thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, Algérie, 2008.

[Sahn 08] F Sahnoune, M Chegaar, N Saheb, P Goeuriot., F Valdivieso., Algerian kaolinite used for mullite formation. *Appl. Clay Sci.* 38, 304-310, 2008.

[Sahn 11] F Sahnoune, H Belhouchet, N Saheb, M Heraiz, M Chegaar, P Goeuriot., phase transformation and sintering behaviour of mullite, *advances in appl. ceram*, 110 No 3, 175-180, 2011.

[Suri 83] S Surinach, M.D Baro, M.T Clavaguera, N Clavaguera., Kinetic study of isothermal and continuous heating crystallization in $\text{GeSe}_2\text{-GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ alloy glasses. *J. Non-Cryst. Solids*,58, 209-217, 1983.

[Trao 07] K Traoré, C.B Bama, P Blanchart, M Gomina, M Pléa., Détermination des énergies d'activation liées aux transformations thermiques d'une argile utilisée pour la poterie au Burkina Faso, *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 023 ; 1-8, 2007.

[Visw 03] V Viswabaskaran, F.D Gnanam, M Balasubramanian., Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures, *Ceram. Int.*, 29, 561-571, 2003.

[Visw 04] V Viswabaskaran, F.D Gnanam, M Balasubramanian., Mullite from clay-reactive alumina for insulating substrate application, *Appl. Clay Sci.*, 25, 29-35, 2004

[Zibo 09] F Zibouche., Phénomènes physico-chimiques liés aux transformations des kaolins, Thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2009.

Chapitre V :
RESULTATS ET
DISCUSSIONS

Introduction

Afin d'élaborer de la mullite à basse température à partir de kaolin, nous avons ajouté la poudre d'aluminium dans le but d'utiliser l'énergie développée par l'oxydation de l'aluminium pour faciliter la mullitisation par frittage naturel.

Le traitement thermique à haute température du kaolin conduisant à la formation de mullite, il est nécessaire d'étudier l'influence de l'addition d'aluminium au kaolin sur sa transformation en mullite.

Le broyage a pour conséquence de diminuer la température de transformation de phase. Il est ainsi montré que la vitesse de nucléation est augmentée. Les grains de la poudre d'aluminium sont naturellement revêtus d'une couche d'alumine amorphe, nous avons également étudié l'influence de broyage dans le but d'accélérer son oxydation et de favoriser la formation de la mullite.

V Traitement des poudres de mélanges kaolin-aluminium

V.1 Traitement des poudre broyée avant frittage

V.1.1 Analyse dimensionnelle

Les courbes de distributions granulométriques des poudres de mélange kaolin-aluminium broyées à différents temps sont représentées dans les figures V.1, V.2, V.3, V.4 et V.5 où sont réunis les différents graphes correspondants. Il est plus facile de comparer les granulométries à partir des D_{10} , D_{50} et D_{90} qui sont les tailles des particules (en μm) découpant la courbe cumulative aux ordonnées 10, 50 et 90 (% passant ou % inférieur à). La majorité des poudres sont composés de deux populations (distribution bimodale).

La poudre de kaolin-aluminium broyée pendant 1h, présente une seule distribution de taille de particules. Cependant elle est étalée, en effet, la largeur de distribution (span) est de l'ordre de 2,1. Une largeur faible signifie que la distribution est resserrée autour du D_{50} (50 % du volume des particules se trouve en dessous de cette taille), une largeur de distribution élevée signifie que la distribution est étalée autour du D_{50} ou qu'il y a plusieurs distributions. Le diamètre moyen (D_{50}) de cette poudre est de l'ordre de 25,7 μm .

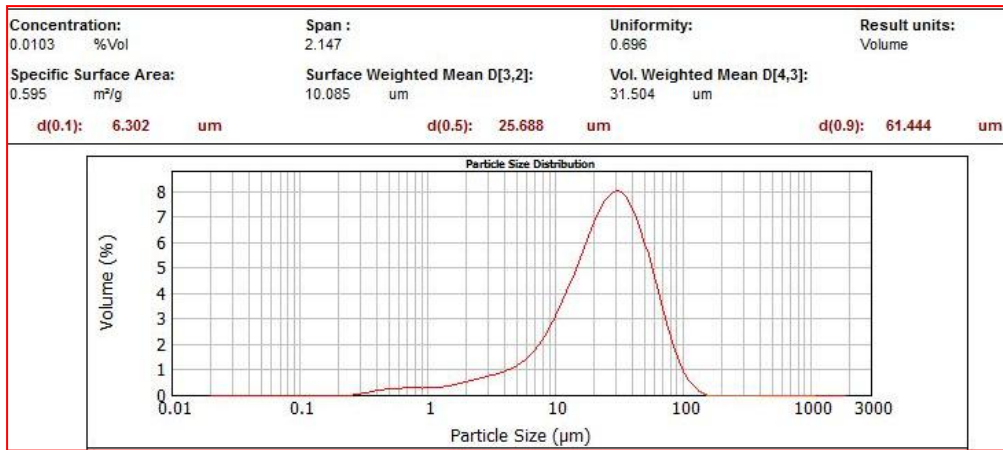


Fig V.1 : Distribution granulométrique de mélange kaolin-aluminium broyé pendant 1h.

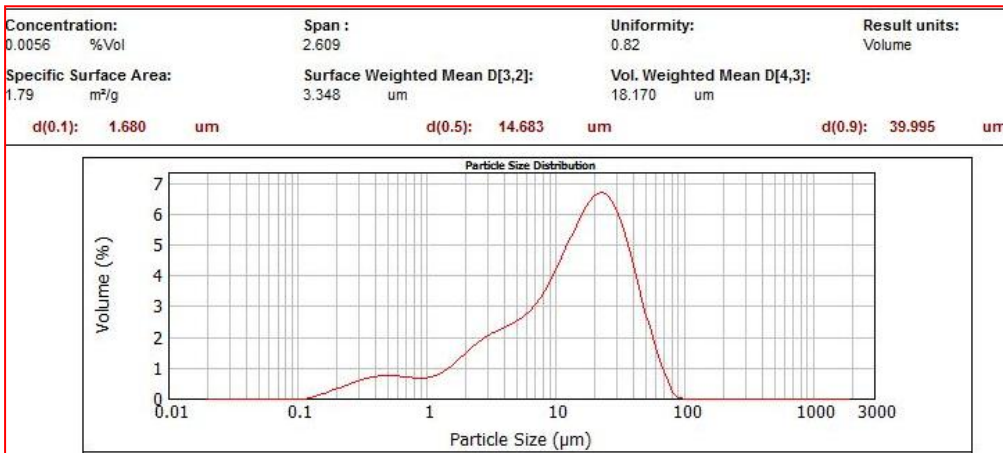


Fig V.2 : Distribution granulométrique de mélange kaolin-aluminium broyé pendant 5h.

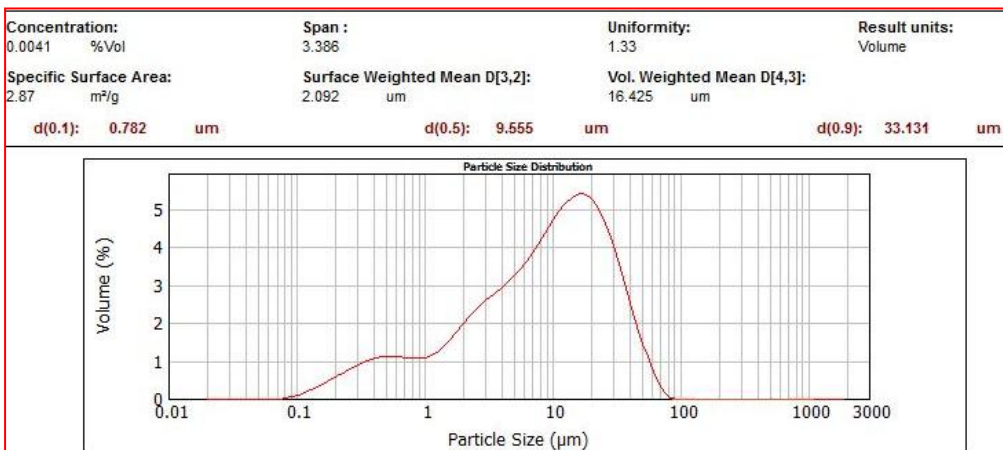


Fig V.3 : Distribution granulométrique de mélange kaolin-aluminium broyé pendant 10h.

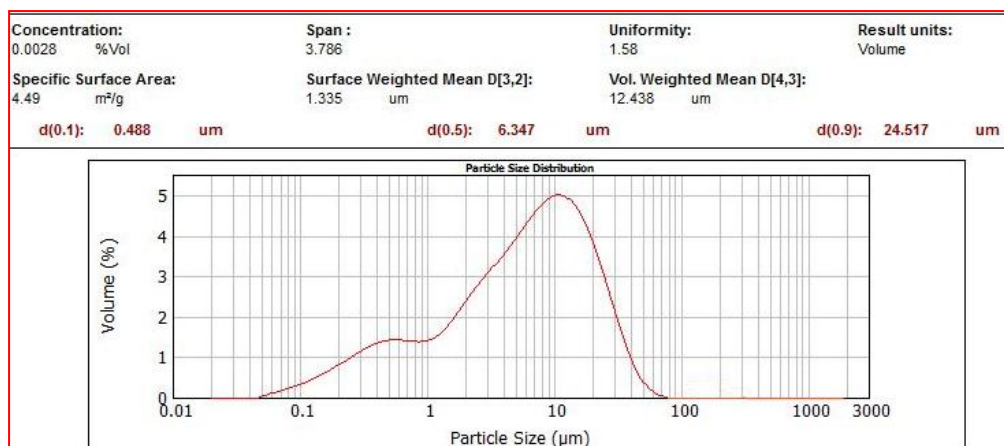


Fig V.4 : Distribution granulométrique de mélange kaolin-aluminium broyé pendant 20h.

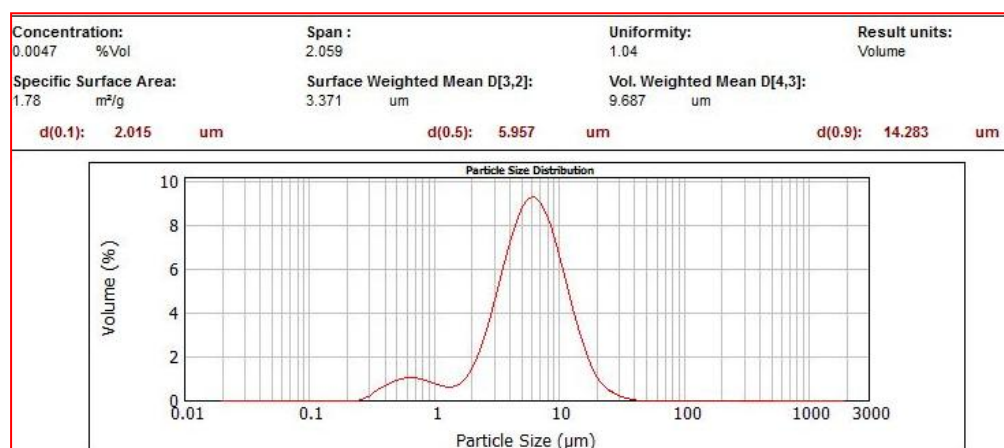


Fig V.5 : Distribution granulométrique de mélange kaolin-aluminium broyé pendant 40h.

Par contre, les poudres broyées pendant 5h, 10h, 20h et 40h présentent une distribution bimodale. Le diamètre moyen (D_{50}) de ces poudres est de l'ordre de 14,7, 9,6, 6,3 et 5,9 μm , respectivement. Cela montre que le broyage réduit la taille des particules de 25,7 μm pour la poudre broyée pendant 1h à 5,9 μm pour la poudre broyée pendant 40h.

Le broyage planétaire permet d'obtenir une répartition granulométrique plus homogène de la poudre. On peut remarquer un effet bénéfique du temps de broyage. Plus le temps de broyage augmente, plus les agglomérats sont cassés. Le Tableau V.1 résume les résultats obtenus par l'analyse granulométrique de ces poudres.

Poudres	(K+Al) 1h	(K+Al) 5h	(K+Al) 10h	(K+Al) 20h	(K+Al) 40h
Nombre de population	1	2	2	2	2
D₁₀ (µm)	06,3	01,7	0,8	0,5	02,0
D₅₀ (µm)	25,7	14,7	09,6	06,3	05,9
D₉₀ (µm)	61,4	39,9	33,1	24,5	14,3
Span ((D₉₀-D₁₀)/D₅₀)	02,1	02,6	03,4	03,8	02,1

Tabl V.1 : nombre de distribution et les diamètres D_{10} , D_{50} , et D_{90} obtenus par analyse granulométrique.

V.1.2 Analyse par diffraction des rayons X

Des analyses de diffraction des rayons X du mélange kaolin-aluminium sont effectuées à différents temps de broyage. Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons élaborés par un broyeur planétaire à haut énergie permettent la formation des nouvelles phases (figure V.6). Les pics caractéristiques montrant des changements graduels lie au temps de broyage dans la gamme ($2\theta = 25 - 70^\circ$). Les spectres de diffraction des rayons X des échantillons montrent que le mélange se compose essentiellement de kaolinite combiné avec l'aluminium cristallisé, avec une petite quantité de quartz, les pics d'aluminium relativement plus intense par rapport à ceux de la kaolinite.

A partir de la figure V.6, on remarque que l'intensité des pics de kaolinite diminue avec l'augmentation de temps de broyage. Mitrovic et Zdujic. [Mitr 13, 14] montrent que les pics de kaolinite disparaissent après seulement 15 min de broyage. Hamzaoui et al. [Hamz 15] remarquent que les pics de kaolinite disparaissent complètement après 3h de broyage pour permettre la formation de structure amorphe de kaolinite avec nanocristallin de quartz. Ebadzadeh. [Ebad 10] montre que les pics de kaolinite et de muscovite ont disparu après 30h de broyage, qui indiquent la décomposition de la phase cristalline de kaolinite et de muscovite et leur transformation à une phase amorphe. Dans notre cas, ces pics persistent après 40h de broyage. Nous ne constatons ni élargissement des pics ni l'extinction de la

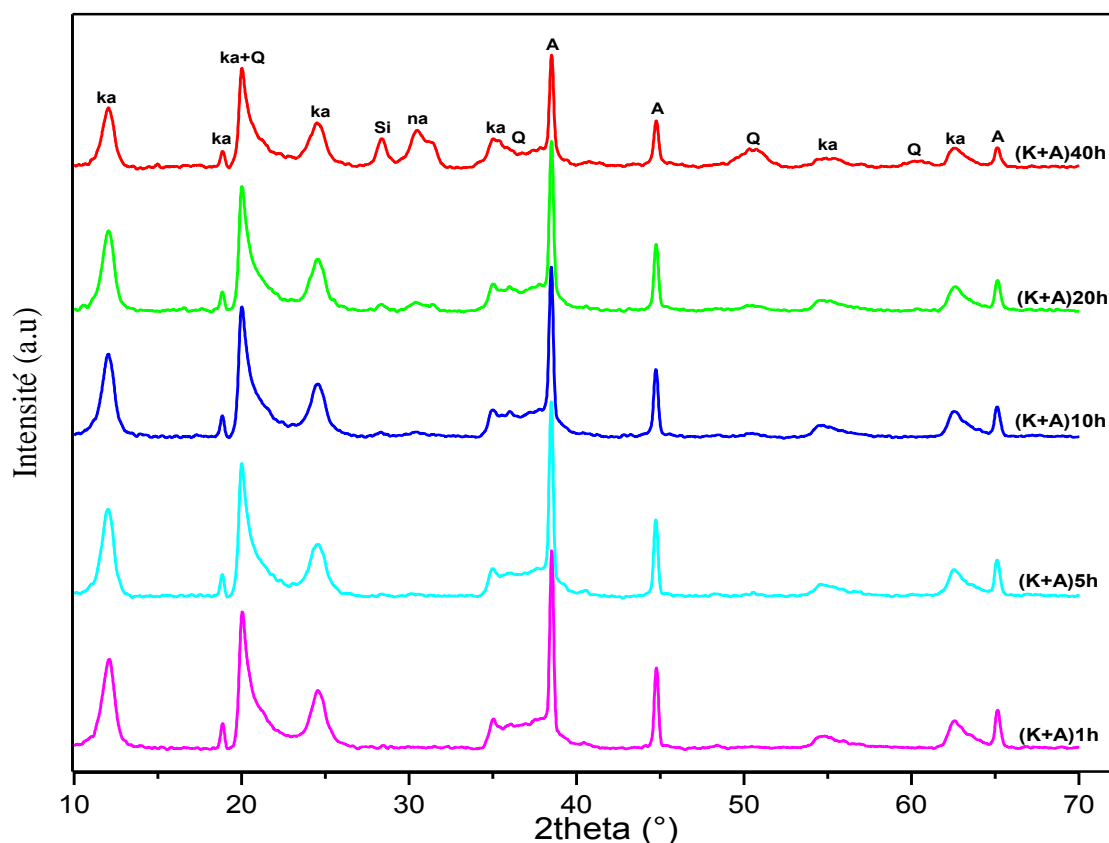


Fig V.6 : Diffractogrammes des poudres de mélange kaolin-aluminium broyées pendant différents temps (*K* : kaolin, *A* : aluminium, *ka* : kaolinite, *Si* : silicium, *Q* : quartz, *na* : nacrite).

même nature. Les différences peuvent être expliquées par l'ajout de la poudre d'aluminium dans l'argile, de la nature des conditions de broyeur à haute énergie (la vitesse de rotation et pourcentage de poudre) et la nature du kaolin utilisé dans ce travail.

Après l'augmentation du temps de broyage plus de 10h, on remarque une émergence des nouveaux pics avec une faible intensité correspondant au silicium avec une petite quantité de la cellule monoclinique habituellement connue sous le nom de nacrite $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$. La précipitation de silicium provenant de la réduction de la silice contenue dans l'argile (kaolin DD3) par l'aluminium [Ebad 10]. Après 40h de broyage, on observe une augmentation significative de l'intensité de ces pics et deviennent plus claires. Les résultats obtenus montrent que la structure de la kaolinite est détruite avec l'augmentation du temps de broyage.

Les Figure V.7 (a, b et c), montrent l'effet du broyage mécanique sur la morphologie de la poudre de mélange kaolin-aluminium. Les observations au microscope électronique à

balayage (MEB) de la poudre des mélanges, révèlent une irrégulière forme des particules avec une distribution monomodale dans le cas de la poudre broyé pendant 1h. Aussi bien que le temps de broyage augmente plus de 1h, on observe une distribution bimodale avec une diminution de la taille des particules. Cependant, la taille des particules sont persistant un peu large en raison de l'agglomération de petites particules dans le cas de la poudre broyée pendant 40h. C'est dû au fait que le broyage mécanique comporte le soudage, la rupture et le ressoudage des particules de la poudre.

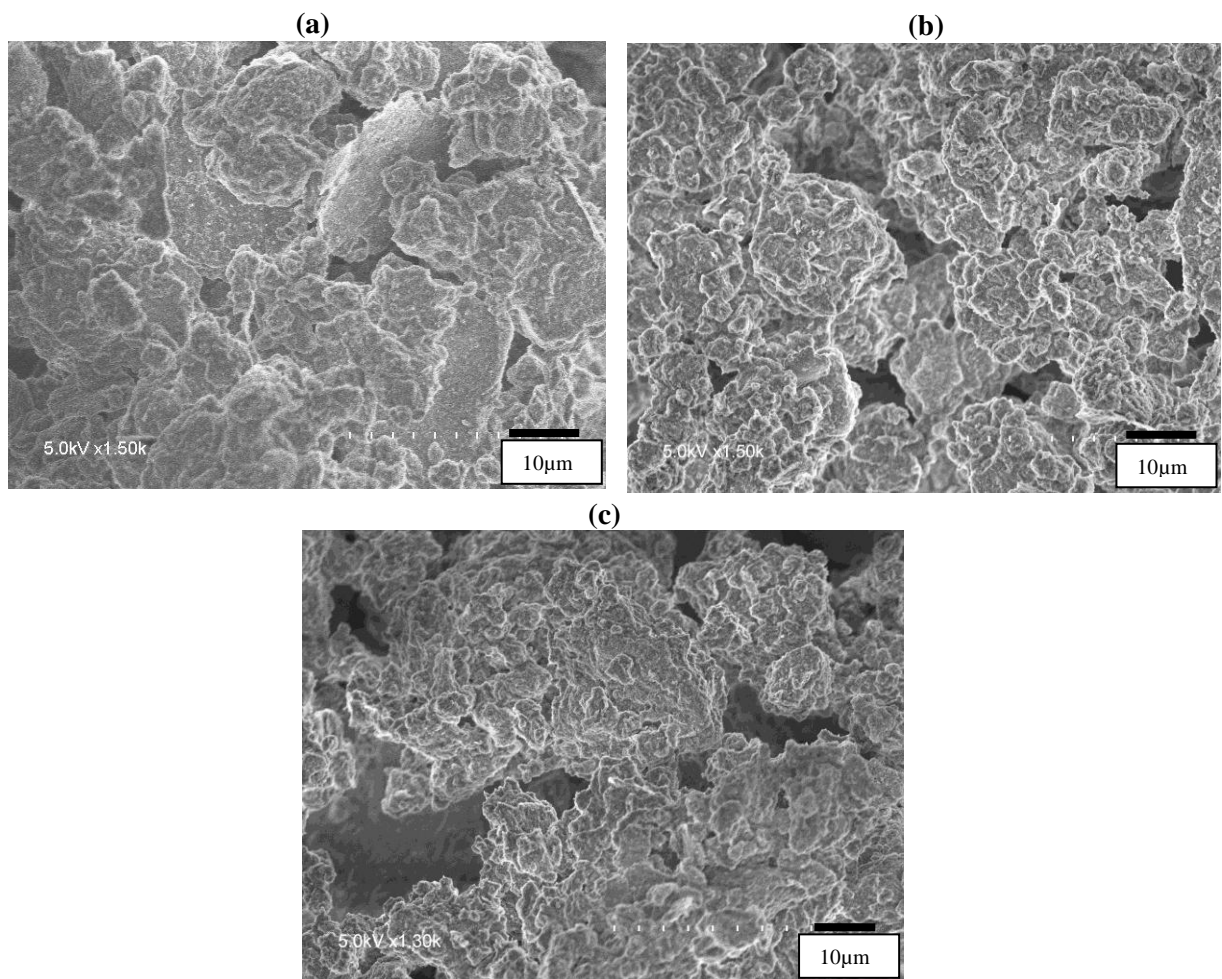


Fig V.7 : Photos MEB des poudres de mélange kaolin-aluminium broyées pendant ; (a) 1h, (b) 20h et (c) 40h.

V.1.3 Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Nous avons considéré l'intervalle de 4000 à 500 cm^{-1} , où se trouvent la plupart des bandes fondamentales et certaines harmoniques et combinaisons des vibrations de valences et de déformation des groupements fonctionnels composant les minéraux [Armo 07].

Les analyses en spectrométrie à infrarouge permettent d'identifier différentes liaisons chimiques appartenant à la poudre de mélange kaolin-aluminium après broyage. L'analyse FT-IR est conforme aux résultats obtenus par certains auteurs [Peiw 13, Hamz 15]. Après observation des spectres d'IR des mélanges kaolin-aluminium broyées pendant différent temps (figure V.8), les principales liaisons existantes dans la structure chimique des mélanges broyés sont identifiées.

Dans la première zone se trouvent les vibrations de valence des groupements OH qui se traduisent par la présence de quatre bandes d'absorption centrées sur les fréquences 3698, 3669, 3652 cm^{-1} (OH externes) et 3622 cm^{-1} (OH internes) pour les poudres de mélanges kaolin-aluminium broyées pendant 1h [Hamz 15]. Les bandes de vibrations des OH externes situées vers 3698 cm^{-1} et celles des OH internes situées vers 3622 cm^{-1} sont présentes pour toutes les poudres (3627 et 3695 cm^{-1} , 3625 et 3693 cm^{-1} , 3623 et 3695 cm^{-1} pour les poudres de mélanges kaolin-aluminium broyées pendant 5h, 10h et (20h et 40h), respectivement). Par contre, les bandes de vibration des OH externes situées vers 3669 et 3652 cm^{-1} sont absentes dans les mélanges broyés plus de 1h. Par ailleurs les intensités des groupements hydroxyles diffèrent d'une poudre à une autre. Lorsque le désordre de la kaolinite augmente avec l'augmentation de temps de broyage, on observe une disparition progressive de la bande de vibration de valence située vers 3669 et 3652 cm^{-1} . Cette disparition est observée après la diminution de leurs intensités.

Dans la région de plus basse fréquence des spectres IR (1800-500 cm^{-1}), la bande de déformation située vers 911 cm^{-1} correspond de groupes internes de la liaison Al-OH [Vala 11]. Nous observons aussi des bandes symétriques de déformations des groupements Si-O situées vers 794, 749 et 683 cm^{-1} [Dell 12], et des bandes antisymétriques de déformations des groupements Si-O situées vers 1119, 1031 et 1010 cm^{-1} [Sura 97] pour tous les échantillons.

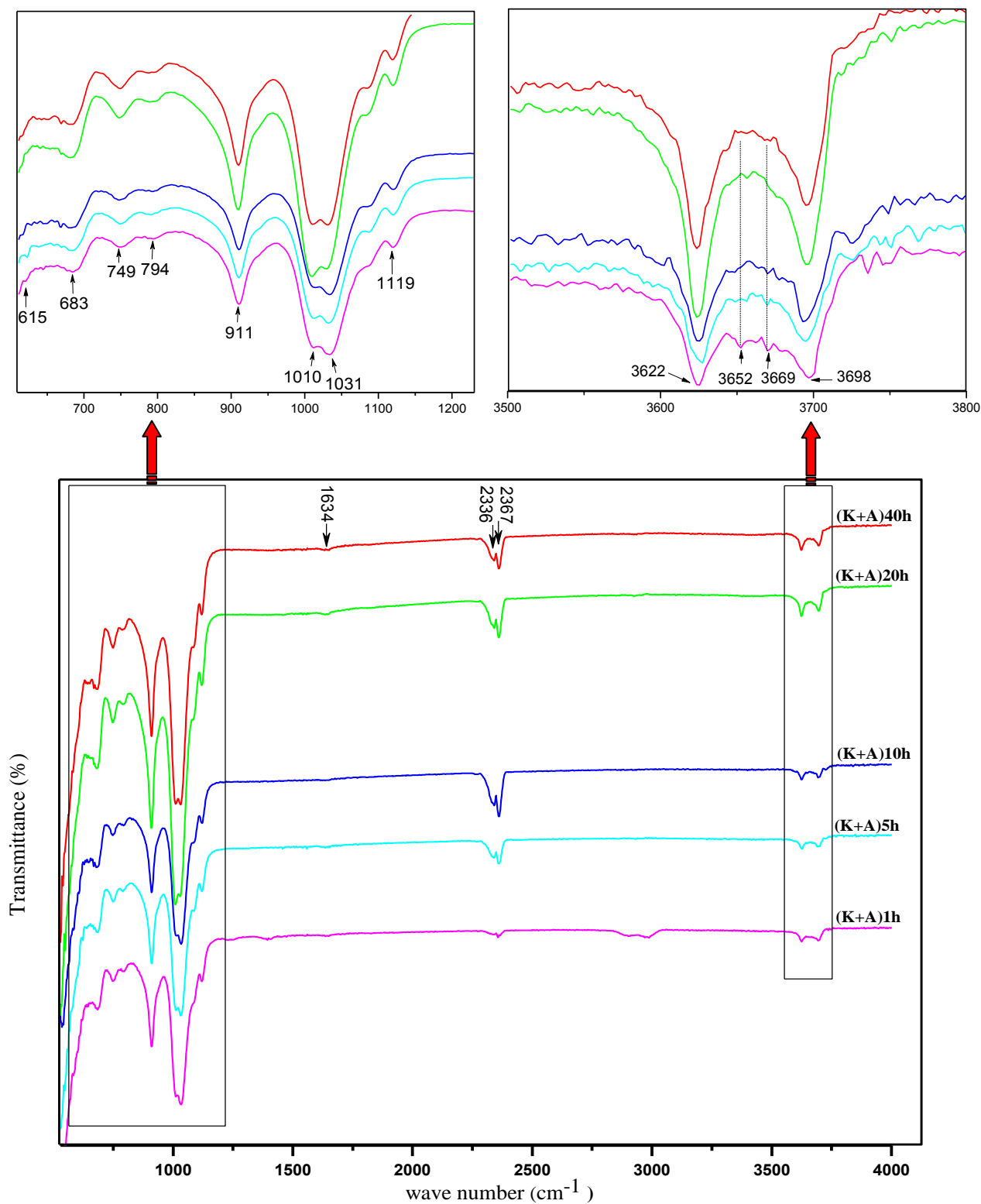


Fig V.8 : Spectres IR des poudres de mélange kaolin-aluminium broyées pendant différents temps.

Par conséquent, nous attribuons le rétrécissement des bandes avec une augmentation de leurs intensités. Ceci peut être dû à un changement de la cristallinité et/ou de la déformation de symétries provoquées par l'insertion/réarrangement de diverses impuretés avec l'augmentation progressive de temps de broyage. L'apparition des bandes situées vers 794, 749 et 683 cm^{-1} confirme la présence du quartz [Hamz 15]. La nature de la liaison Si-O se relie au silicium avec l'oxygène basique (794 cm^{-1}) et au silicium avec l'oxygène apical (749 cm^{-1} et 683 cm^{-1}). On observe aussi l'apparition des bandes situées vers 615 cm^{-1} pour les échantillons broyées plus de 20h, correspond de la liaison Si-Si [Youn 00] confirme la présence de silicium libre.

Selon Flament. [Flam 76] une kaolinite bien cristallisée présente deux bandes d'absorptions situées vers 915 et 938 cm^{-1} , la première est intense et la seconde apparaît sous la forme d'un épaulement d'autant plus marqué que la cristallinité est plus élevée [Liét 77, 80]. Pour Van Olphen et Fripiat. [Van 79] quand la bande à 3669 cm^{-1} est de faible intensité, la kaolinite est mal cristallisée. L'épaulement de la bande à 1101 cm^{-1} vers 1116 cm^{-1} caractérise aussi une mauvaise cristallinité.

On note la présence d'une bande d'absorption vers 1634 cm^{-1} dans les poudres broyées plus de 10h, cette bande est attribuée à la présence d'eau physisorbée (élongation de liaisons O-H et déformation angulaire de l'eau moléculaire, respectivement). Nous avons également détecté deux bandes vers 2367 et 2336 cm^{-1} attribuées à la présence de CO_2 (g) dans tous les échantillons [Hu 13, Enei 13], leurs intensités augmentent avec l'augmentation du temps de broyage. Le tableau V.2 suivant résume les valeurs des pics (cm^{-1}) et groupement fonctionnels correspondants observés pour les poudres de mélanges kaolin-aluminium broyées à différents temps.

Echantillons	(K+A)1h	(K+A)5h	(K+A)10h	(K+A)20h	(K+A)40h
Hydroxyles OH	3698	3695	3693	3695	3695
	3669	faible	faible	faible	faible
	3652	faible	faible	faible	faible
	3622	3627	3625	3623	3625
Al-OH	911	909	909	909	909
Si-O	1120	1120	1119	1119	1119
	1033	1033	1031	1031	1031
	1012	1012	1010	1010	1010
	793	794	794	794	794
	750	749	749	749	749
	685	683	683	683	683
Si-Si	faible	faible	faible	615	615
H₂O	faible	faible	faible	1623	1623
CO₂	2367	2367	2367	2367	2367
	2336	2336	2336	2336	2336

Tabl V.2 : Valeurs des pics (cm^{-1}) et groupement fonctionnels correspondants de différentes liaisons.

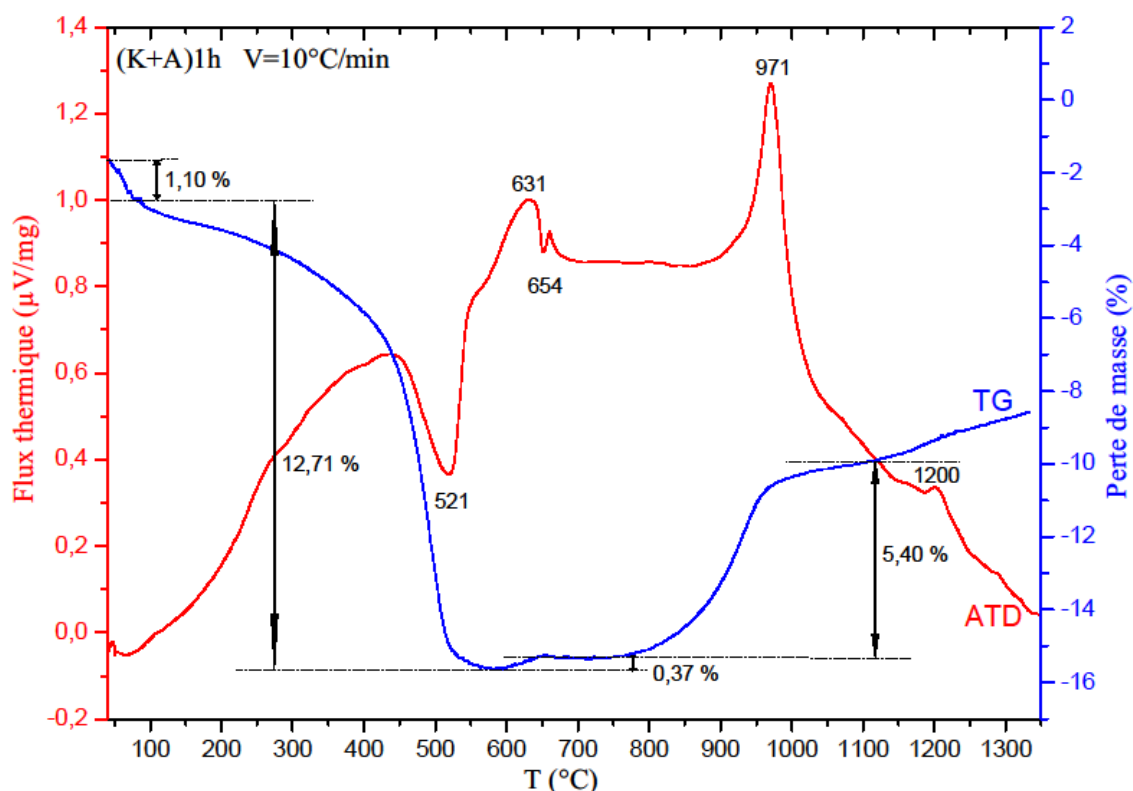
V.2 Traitement des poudres broyées

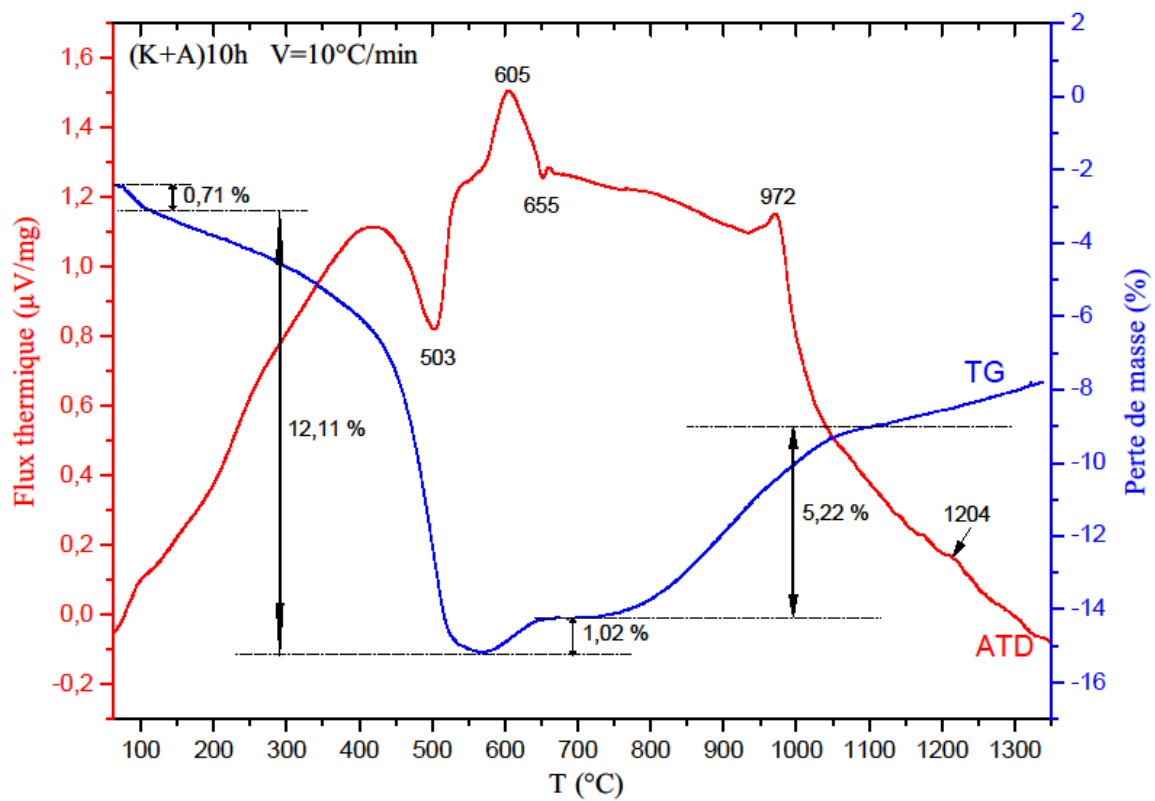
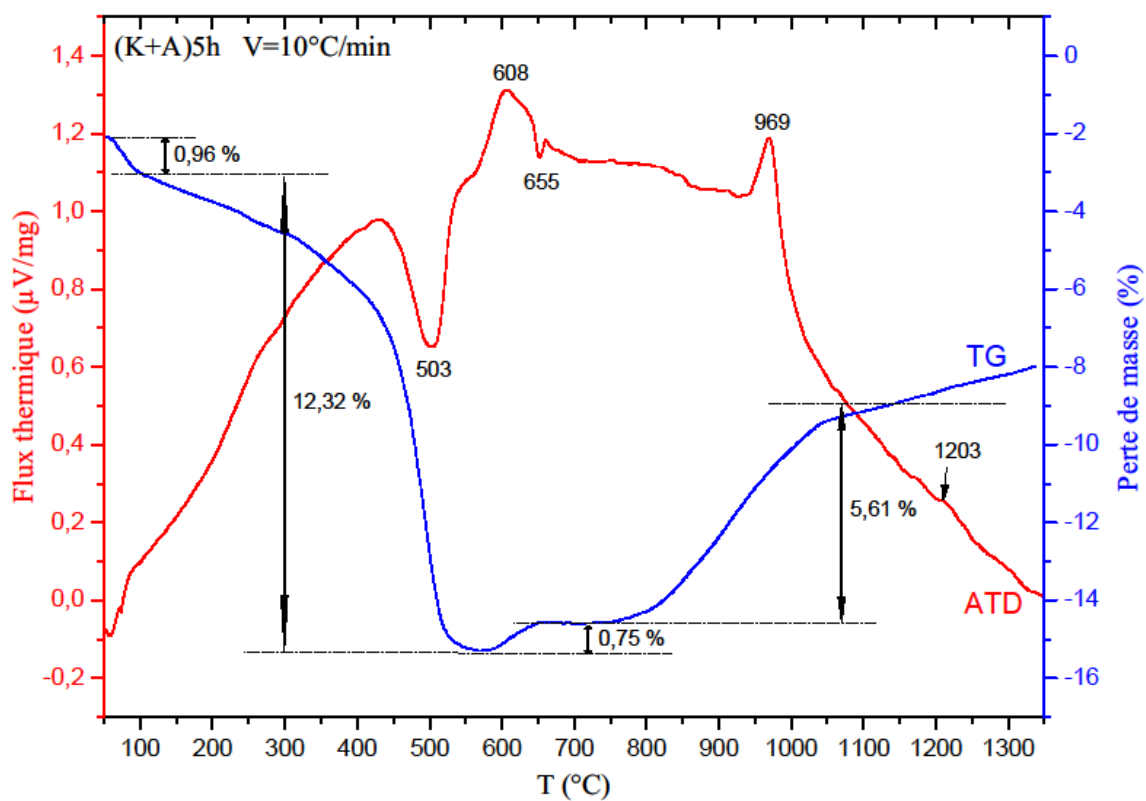
V.2.1 Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG)

Le comportement thermique des mélanges de kaolin-aluminium broyées pendant différents temps, ont été suivi par ATD/TG sous air, avec une vitesse de chauffe de 10 °C/min. Dans un premier temps nous avons étudié l'influence du temps de broyage sur le traitement thermique de mélange de kaolin-aluminium.

L'addition de la poudre métallique d'aluminium à l'argile modifié fortement son comportement thermique [Esha 09], comme on peut voir dans les courbes d'analyses différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) enregistrées pendant le chauffage des mélanges à partir de 50 à 1350 °C sous air (figure V.9). L'ensemble des échantillons possède en commun trois pics endothermiques et trois pics exothermiques. Le premier pic endothermique, observé entre 50 °C et 100 °C, est provoqué par le départ d'eau adsorbée. Le

deuxième pic endothermique observé entre 498 °C et 521 °C est caractéristique de la déshydroxylation de la kaolinite où l'eau de structure est éliminée suivant un mécanisme de diffusion qui aboutit à la formation d'un matériau amorphe (métakaolinite), qui ne se réorganise qu'à plus haute température. Le troisième pic endothermique observé au environ de 655 °C est provoqué par la fusion de l'aluminium se produit normalement à 660 °C. Le premier pic exothermique observé entre 602 °C et 631 °C correspond à l'oxydation de l'aluminium à l'état solide qui se poursuit jusqu'au point de fusion de l'aluminium [Esha 10, 09]. Le deuxième pic observé au environ de 970 °C est caractéristique de la réorganisation structurale de cette phase amorphe pour aboutir à des composés cristallisés plus stables (spinnelle, Si-contenat γ -Al₂O₃ et la silice amorphe) [Sahn 08, Chen 00], qui se produisait à 980 °C pour l'argile pure (kaolinDD3, voir le chapitre IV), est décalé vers 970 °C pour le mélange de kaolin-aluminium, qui doit être attribué à l'augmentation du temps de broyage ou bien l'effet de l'oxydation de l'aluminium. Le troisième pic observé entre 1190 et 1204 °C est provoqué par la formation de mullite. Les échantillons broyés pendant 20h et 40h présentent un autre pic exothermique très faible au voisinage de 1300 °C peut être attribue à la cristallisation de la mullite secondaire [Esha 09], ou bien à la formation de cyanite.





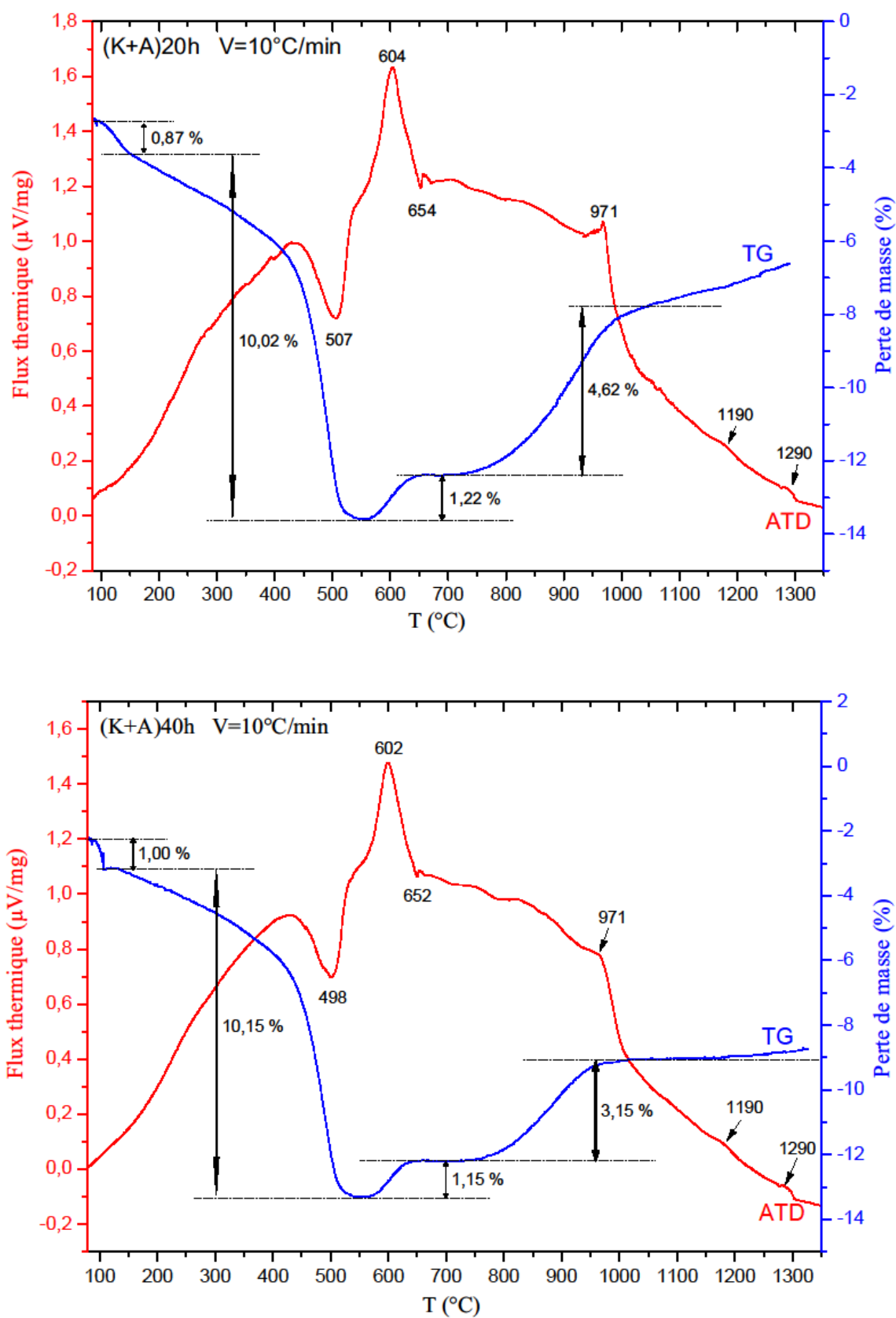


Fig V.9 : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) des mélanges kaolin-aluminium broyés pendant différents temps.

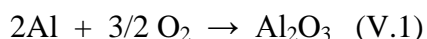
Dans les courbes d'analyse TG, une perte de masse en deux étapes est observée. La première perte de masse est due à l'évaporation de l'eau adsorbé [Bai 10, Chen 04] qui correspond entièrement au premier pic endothermique. La seconde perte de masse qui apparaît dans la gamme de température 150-550 °C est due à la déshydroxytation de la kaolinite en corrélation avec le deuxième pic endothermique [Sahn 08, Aza 14]. A partir de 550 °C on observe un gain de masse en deux étapes ; Le premier est due à l'oxydation à l'état solide de l'aluminium entre 600 et 660 °C, et le deuxième est due à l'oxydation d'aluminium à l'état liquide entre 770 et 1050 °C, comme il a déjà été observé par d'autres auteurs [Visw 02, Ebad 05].

A partir des courbes d'analyse TG à différents temps de broyage (figure V.10), nous avons noté, qu'il n'y a aucun gain de masse jusqu'à la limite de température de 550 °C. Ceci est indiqué qu'aucune oxydation significative n'a eu lieu dans la gamme de température de 100-550 °C (stage I). Lorsque la température augmente il y a une augmentation soudaine de masse, il est observée entre 550 et 660 °C (stage II; l'oxydation à l'état solide de l'aluminium). Au fur et à mesure que la température augmente (660-750 °C) aucune variation de masse n'est observé, entre 750 et 1050 °C (stage III; l'oxydation de l'aluminium à l'état liquide), on observe une augmentation notable de masse dans les courbes TG. Enfin, à haute température (au-dessus de 1050 °C, stage IV), une post-oxydation de l'aluminium à l'état liquide, à partir de 1200 °C il n'y a aucun changement significative de masse est observée.

Après l'augmentation de temps de broyage, on observe une diminution de la deuxième perte de masse, cette diminution liée à la destruction de la structure de la kaolinite (variations de cristallinité) [Case 82].

Shvarzman. [Shva 03] montre que le broyage mécanique améliore l'élimination de l'eau avant le traitement thermique, à cause de déformation de la structure de kaolinite (départ des groupements hydroxyles). Le tableau V.3 au-dessous représente les différentes valeurs obtenues de gain et de perte de masse pour les échantillons broyés.

Esharghawi et al. [Esh* 09, Esha 09] ont rapporté que la première réaction concernant l'oxydation directe de poudres métalliques d'aluminium est donné par la relation suivante :



L'aluminium développe une couche protectrice de Al_2O_3 non seulement avant son point de fusion ($T_m=660\text{ }^\circ\text{C}$), mais aussi après T_m quand l'aluminium est à l'état liquide.

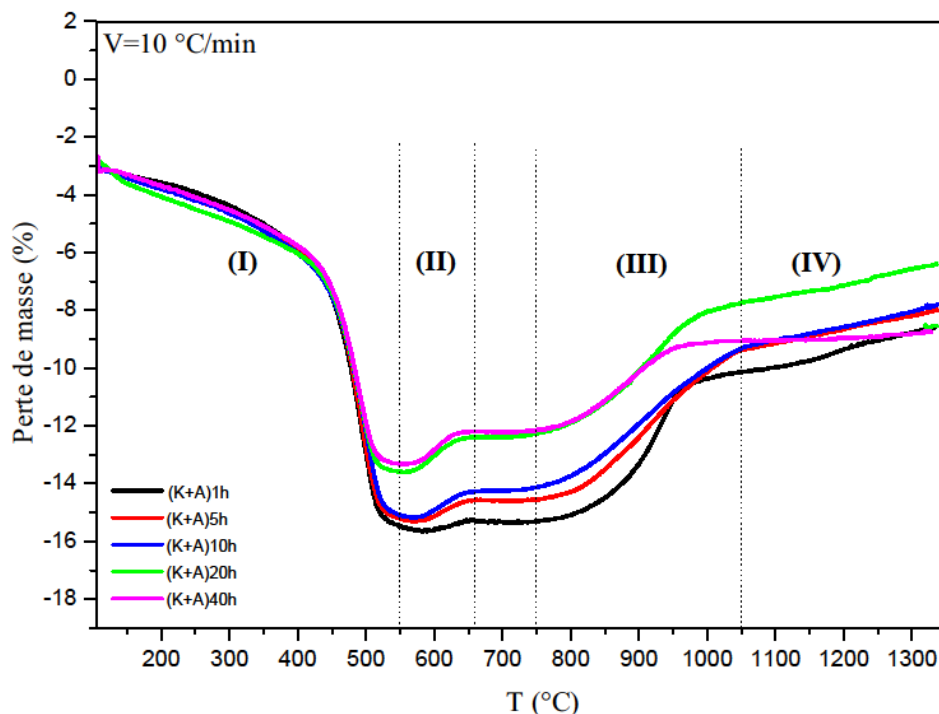
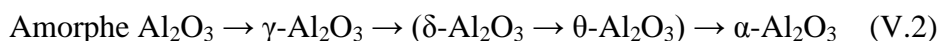


Fig V.10 : Courbes d'analyse thermogravimétrique (TG) globale des mélanges Kaolin-aluminium broyés pendant différents temps.

Trunov et al. [Trun 05, 06] expliquent ces différents stages de l'oxydation de l'aluminium par les transformations polymorphes de phase qui se sont produits à l'intérieur de la couche d'oxyde d'aluminium. Au cours de stage I, de 300 à environ 550 °C, l'épaisseur de la couche naturelle d'alumine amorphe sur la surface des particules augmente. Le taux de ce processus est contrôlé par la diffusion extérieure des cations d'aluminium (Al^{+3}). Au cours de chauffage, l'alumine amorphe cristallise en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, cette dernière transformation se produit au environ de 550 °C, lorsque l'épaisseur de la couche d'oxyde est supérieure à l'épaisseur critique d'alumine amorphe (au environ de 2 nm [Kowa 92]). La densité de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ est supérieure à celle de l'alumine amorphe, et les nanocristallites de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui sont formés dernièrement, produisent une monocouche recouvrant partiellement la surface des grains de l'aluminium. Une nouvelle surface recouvre les grain d'aluminium est produite à la suite la transformation de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [Ebad 05]. Donc, l'oxydation à l'état solide peut être considérée comme l'intermédiaire qui améliore les microfissures dans la couche d'alumine amorphe. Ces fissures ont été produites par la différence existant entre les coefficients de

dilatation thermique de l'aluminium solide ($\alpha = 25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et de l'alumine amorphe ($\alpha = 8,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Après la fusion de l'aluminium (660 °C), la dilatation en volume de l'aluminium liquide est beaucoup plus élevée ($\Delta V = + 6,26\%$) que celle de l'aluminium solide et les fissures créées dans la couche d'alumine accélèrent l'oxydation. Le taux d'oxydation augmente rapidement pendant le stage II jusqu'à ce que la couche $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ devienne multicouche. La croissance de la couche $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ continue et ses transformations partielles à la phase polymorphe structurellement similaire aux phases de transition $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ qui se produit au cours de l'oxydation dans le 3^{ème} stage. Ce stage se termine par la formation de la phase la plus stable $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, résultant d'une diminution brutale du taux d'oxydation. Le taux d'oxydation ralentit lorsque la transformation de la phase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ vers la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ a lieu car l'alumine- α étant plus dense que l'alumine- γ . La formation de la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ joue un rôle de barrière de diffusion et ralentit la vitesse d'oxydation de l'aluminium. Finalement, l'oxydation de 4^{ème} stage est caractérisée par la formation et la croissance de la phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Cette dernière transformation entre $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pourrait être réalisée par des phases intermédiaire $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ces transformations peuvent être généralement résumées comme suit [Jeon 13, Esha 09] :



Le tableau suivant (Tabl V.3) résume le pourcentage de perte et de gain de masse en fonction du temps de broyage.

Echantillon	Perte de masse (%)	Gain de masse (%)	
	Désydroxylation de la kaolinite	Oxydation d'aluminium à l'état solide	Oxydation d'aluminium à l'état liquide
(K+Al) 1h	12,71	0,37	5,40
(K+Al) 5h	12,32	0,75	5,61
(K+Al) 10h	12,11	1,02	5,22
(K+Al) 20h	10,02	1,22	4,62
(K+Al) 40h	10,15	1,15	3,15

Tabl V.3 : Variation de perte et de gain de masse en fonction du temps de broyage.

La figure V.11, représente l'évolution thermique (ATD) globale des mélanges kaolin-aluminium broyées à différents temps. Nous pouvons constater que l'augmentation de temps de broyage apporte des grandes modifications ;

-L'intensité de pic endothermique correspond à la déshydroxylation de la kaolinite, qui diminue légèrement avec l'augmentation du temps de broyage, cet effet doit être attribué à la destruction de la structure de la kaolinite.

-L'augmentation progressive de l'intensité de pic exothermique lié à l'oxydation de l'aluminium à l'état solide avec l'augmentation de temps de broyage. Le broyage provoque la génération des microfissures sur la surface des particules d'aluminium. L'apparition de ces microfissures conduit à une perte de continuité de la couche protectrice d'oxyde sur la surface des particules, et par conséquent, renforce la diffusion de l'oxygène à l'interface Al/Al₂O₃ pour former la phase γ -Al₂O₃.

-Diminution graduelle de l'intensité de pic exothermique dû à la formation de la phase spinelle avec l'augmentation de temps de broyage, la diminution observée doit être liée à la diminution de SiO₂ dans les échantillons provoquée par le départ de silicium (Si).

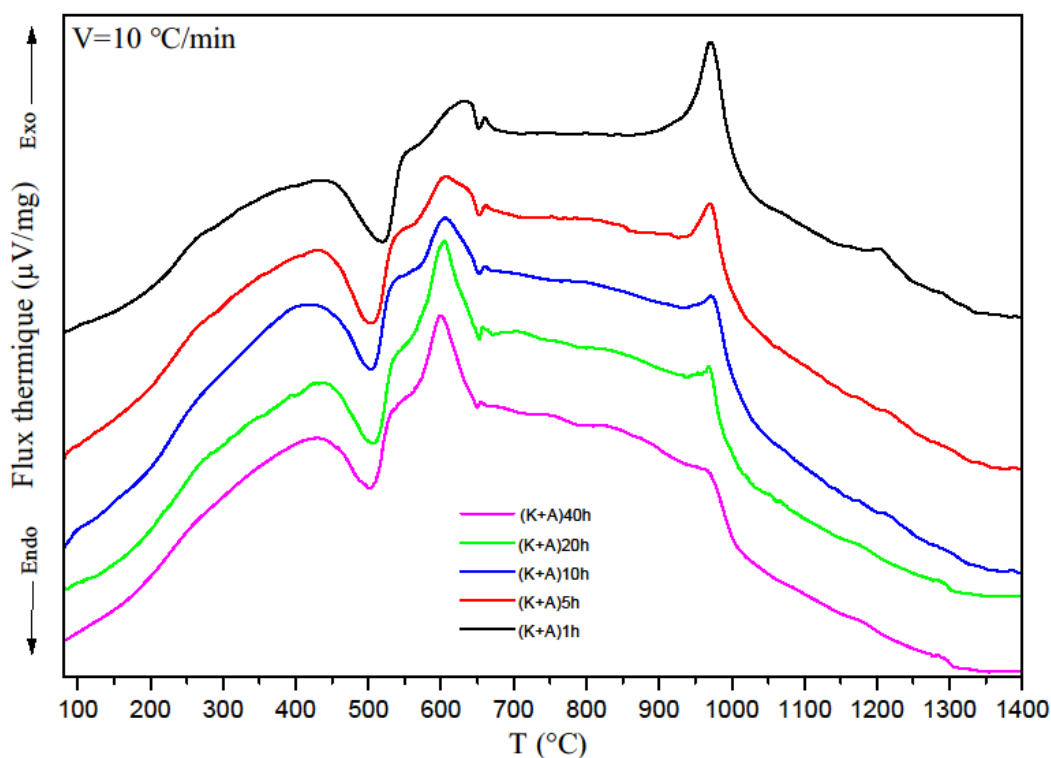
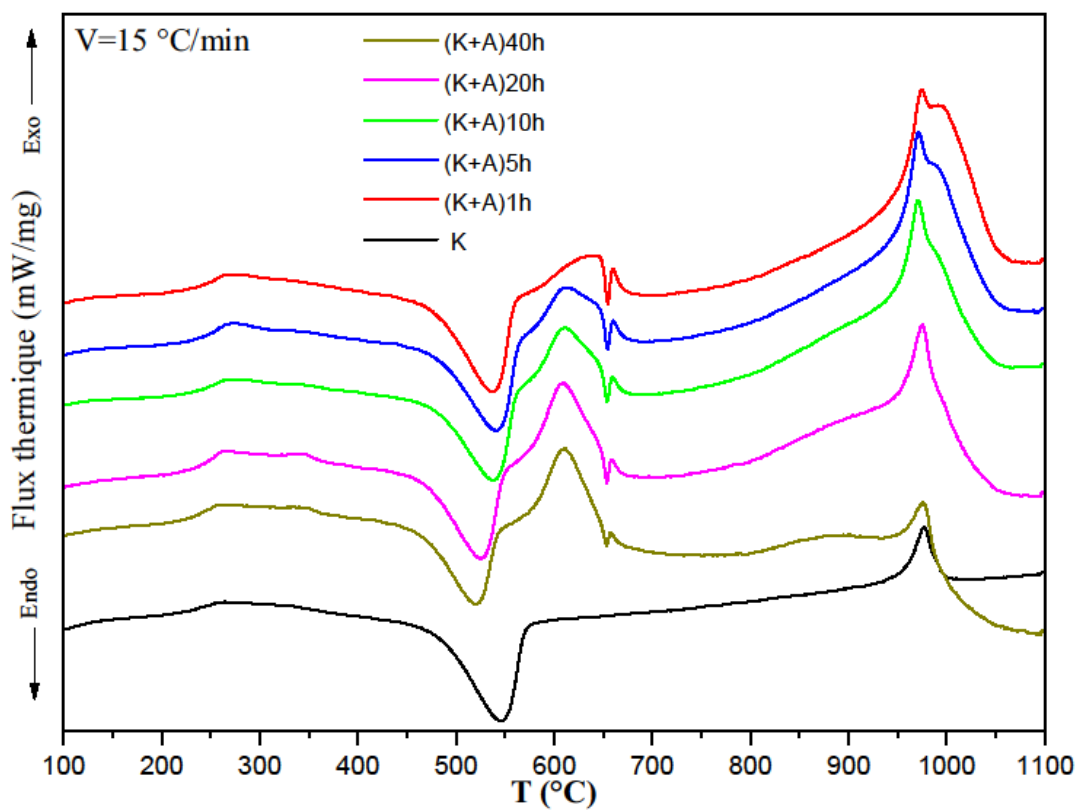
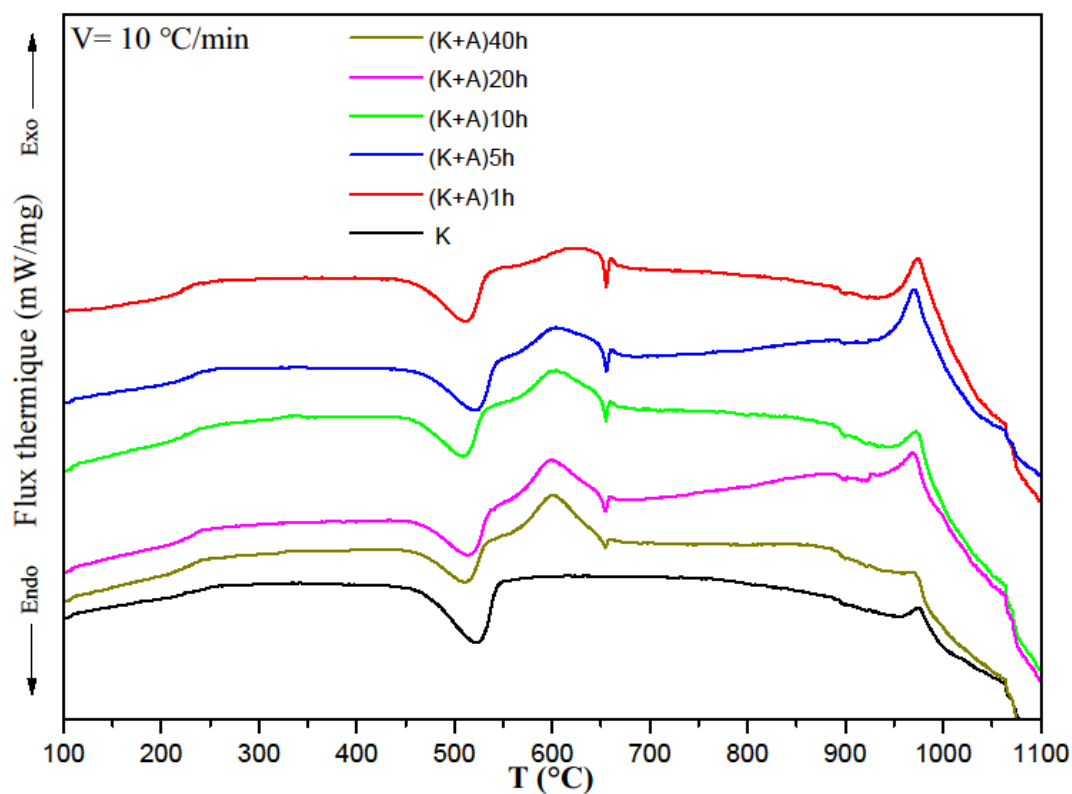


Fig V.11 : Courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) globale des mélanges Kaolin-aluminium broyés pendant différents temps.

V.2.2 Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) ; L'influence de la vitesse de montée en température sur l'oxydation de l'aluminium

Les analyses DSC, permettent de mesurer les différences des échanges de chaleur entre l'échantillon et la référence. Les courbes obtenues donnent accès à l'identification des évènements exothermiques ou endothermiques attribués à des évaporations, des réactions chimiques ou des modifications structurales. Dans le but de limiter la durée des traitements thermiques nous avons cherché à déterminer l'influence de la vitesse de montée en température sur l'oxydation de l'aluminium. Pour cela, nous avons réalisé des essais à des vitesses comprises entre 10 et 40 °C/min (figure V.12).

La figure V.12, représente les courbes DSC du kaolin (DD3) et les mélanges kaolin-aluminium broyées pendant différents temps (à différentes vitesse de chauffe). Dans les analyse DSC du kaolin, on observe, un pic endothermique situe au environ de 570 °C correspond à la déshydroxylation de la kaolinite (métakaolinite) [Issa 16], et un pic exothermique situe à 985 °C indique le développement de la phase de type spinelle [Visw 03]. L'ajout de la poudre d'aluminium à l'argile (kaolinite) modifié légèrement son comportement thermique [Esha 09, Issa 16]. Ainsi, après le pic endothermique associé à la déshydroxylation de la kaolinite, plusieurs effets endo- et exothermiques sont visibles pour les mélanges kaolin-aluminium broyées pendant différents temps. A plus basse vitesse de chauffe, on observe l'apparition de pic exothermique correspond à l'oxydation à l'état solide de l'aluminium (formation de la phase γ -Al₂O₃), aucune trace à été détecté de pic exothermique correspond à l'oxydation à l'état liquide de l'aluminium (formation de la phase stable α -Al₂O₃). Par contre, avec des vitesse plus élevée on remarque l'apparition de pic lié à la formation de la phase α -Al₂O₃. Pour faciliter la compréhension, ces effets ont été bien notées dans la courbe DSC correspondant au mélange broyé pendant 10h avec une vitesse de chauffe de 20 °C/min. Cette courbe montre l'apparition des deux pics qui ont été influencés par la vitesse d'échauffement. L'identification des différents pics est comme suit: a) l'oxydation à l'état solide de l'aluminium au environ de 620 °C [Esha 09]; b) la fusion de l'aluminium situe à 655 °C [Dell 12] et c) après la formation de de la phase de type spinelle, on remarque un autre pic exothermique situe au environ de 1000 °C correspond à la transformation de l'alumine de transition vers la phase stable α -Al₂O₃ [Esha 09, Hass 12].



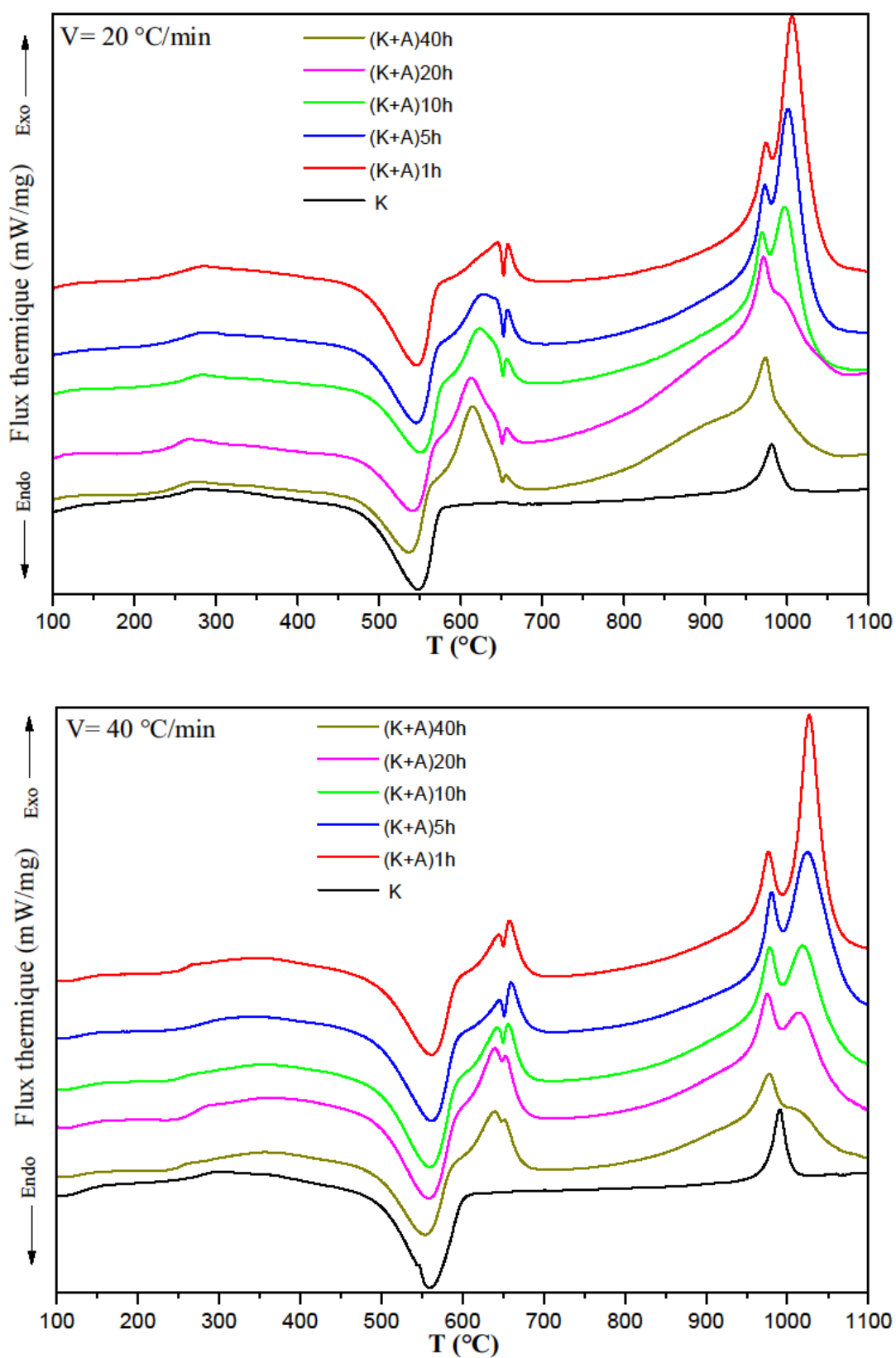


Fig V.12 : Courbes d'analyse Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) du kaolin et des mélanges Kaolin-aluminium broyés pendant différents temps.

L'analyse des courbes DSC, révèle que la surface du pic endothermique dû à la déshydroxylation de la kaolinite qui diminue légèrement avec l'augmentation du temps de broyage. En effet, quel que soit la vitesse de chauffe. Ce résultat indique que le broyage mécanique conduit à la déshydroxylation plus avancé et, par conséquent, la kaolinite se transforme plus vers la structure amorphe. Donc, le broyage provoque les modifications structurelles de la kaolinite. On observe aussi que l'intensité de pic exothermique lié à l'oxydation de l'aluminium à l'état solide, augmente avec l'augmentation du temps de broyage. L'oxydation initiale des poudres de l'aluminium est contrôlée par la diffusion des cations d'aluminium (Al^{3+}) vers l'extérieur pour former une couche d'alumine amorphe sur la surface des particules [Suva 00]. La surface spécifique des particules d'aluminium augmente par l'effet de broyage, se qui traduit par l'augmentation de l'intensité des pics d'oxydation à l'état solide. En outre, le broyage provoque la génération des microfissures sur la surface des particules d'aluminium. L'apparition de ces microfissures conduit à une perte de la continuité de la couche protectrice d'oxyde (couche d'alumine amorphe naturelle : oxydation à l'air avant broyage) sur la surface des particules, et par conséquent, renforce la diffusion de l'oxygène à l'interface Al/Al_2O_3 [Dell 12]. Donc, le broyage mécanique améliore le taux d'oxydation de l'aluminium à l'état solide. Donc, l'intensité de pic endothermique correspond à la fusion de l'aluminium diminue avec l'augmentation du temps de broyage. L'oxydation de l'aluminium se poursuit avec le développement des joints des grains à l'intérieur de la couche d'oxyde amorphe et la nucléation de la phase d'alumine- γ dans l'interphase Al/Al_2O_3 . Avec l'augmentation de temps de broyage, on observe une augmentation de la surface rugueuse (fissures + joints des grains) des poudres broyées qui améliore la formation de la phase $\gamma-Al_2O_3$ sur l'interphase. La formation de la phase $\gamma-Al_2O_3$ joue un rôle de barrière de la diffusion de l'oxygène et d'inhibe la nucléation de la phase $\gamma-Al_2O_3$ [Suva 00].

D'autre part, l'intensité de l'effet exothermique à haute température, qui est due à la superposition de deux pics associés à la formation de la phase de type spinelle et de formation de la phase $\alpha-Al_2O_3$ est significativement réduite avec l'augmentation du temps de broyage. La diminution de l'intensité de ce pic est principalement associée à la formation de la phase $\alpha-Al_2O_3$. Cette diminution est influencé par l'augmentation du temps de broyage. En ce qui concerne la formation de la phase de type spinelle, le pic de DSC correspondant n'est pas affecté par l'augmentation du temps de broyage.

En ce qui concerne l'effet de vitesse de chauffage. Les figures V.13 (a) et (b), montrent l'influence de la vitesse de montée en température sur l'oxydation de l'aluminium dans les mélanges de kaolin-aluminium broyées pendant 1 et 40h, respectivement. Dans les mélanges broyées pendant 1h, on observe une petite augmentation de l'intensité de pic lié à l'oxydation de l'aluminium à l'état solide avec l'augmentation de la vitesse de chauffe, indique que l'oxydation à l'état solide n'est pas affecté par l'augmentation de la vitesse de chauffe des mélanges broyées à faible temps. La diffusion cationique de Al^{3+} à travers la couche et réaction avec l'oxygène à l'interface oxyde/air est ralenti par la croissance de la couche d'oxyde amorphe, formée durant le broyage faible [Beek 67, Thie 62]. La couche d'alumine formée est extrêmement protectrice et empêche l'oxydation totale de l'aluminium avant sa fusion. Par contre, à haute température, on observe une augmentation significative de l'intensité de pic correspond à l'oxydation à l'état liquide. Donc la vitesse de chauffe plus élevée améliore l'oxydation de l'aluminium à l'état liquide. L'oxydation à l'état liquide de l'aluminium plus faible à basse température mène à l'oxydation plus forte à haute température.

Dans les mélanges broyés pendant 40h, on note une augmentation graduelle de l'intensité de pic dû à l'oxydation de l'aluminium à l'état solide avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. L'augmentation de la vitesse de chauffe améliore la diffusion des cations de Al^{3+} à travers les microfissures créés sur la couche et réagir avec l'oxygène à l'interface oxyde/air. La génération des microfissures sont provoqué par l'augmentation du temps de broyage. L'apport d'oxygène à l'interface Al/oxyde favorise la formation d'alumine- γ . A haute température, on n'observe pas cette augmentation. Chen et al. [Chen 09] expliquent cette effet par l'oxydation plus complète des particules d'aluminium à l'état solide ou combustion instantanée en raison de rupture de la couche sous l'effet de l'augmentation plus rapide de la température.

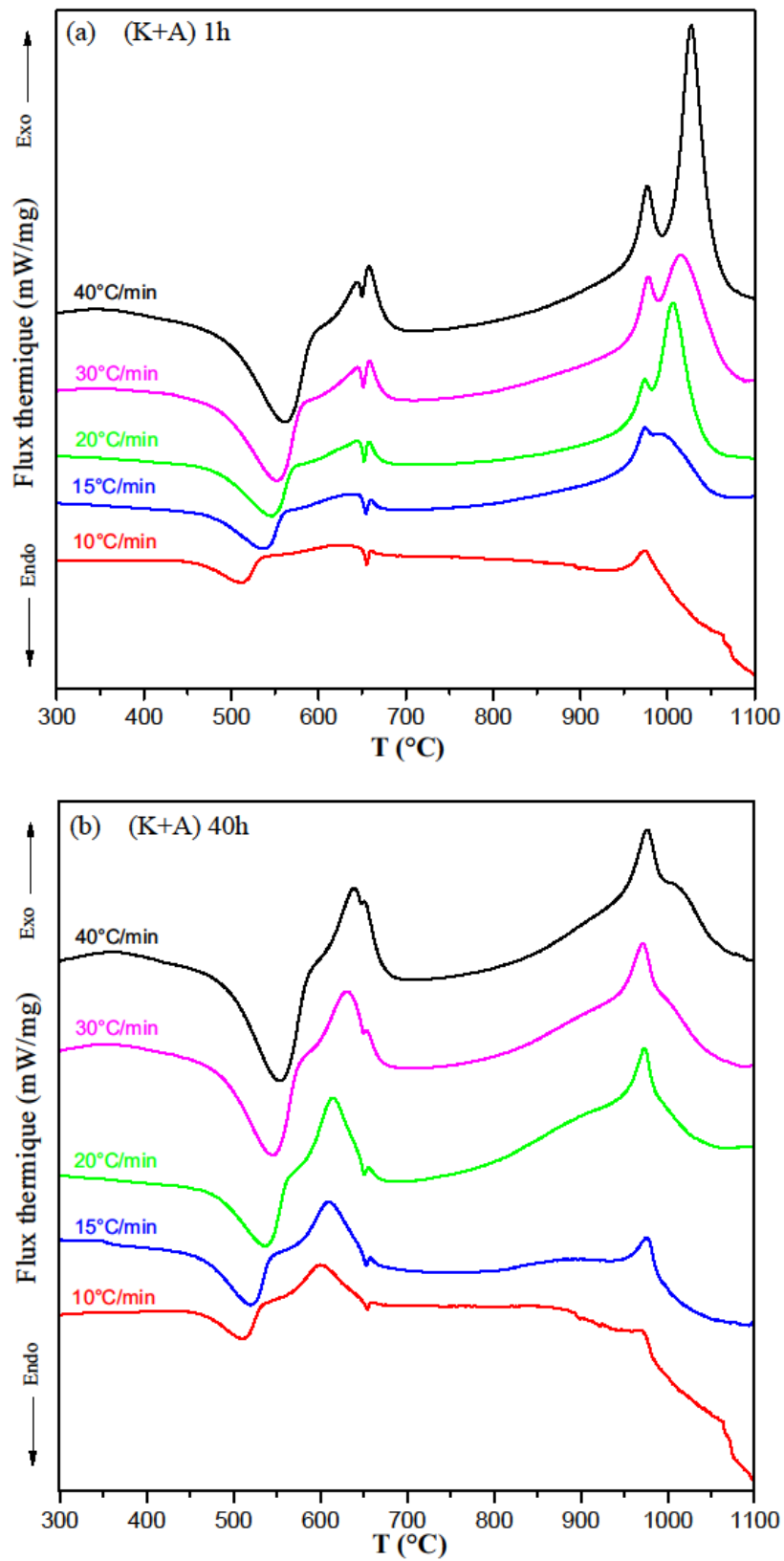
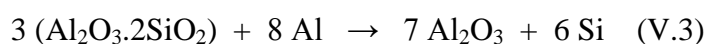


Fig V.13 : Courbes d'analyse Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC) des mélanges Kaolin-aluminium broyés pendant 1h et 40h, à différentes vitesse de chauffe.

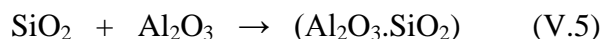
V.2.3 Diffraction des rayons X (DRX)

Figure V.14 montre l'évolution des phases des mélanges kaolin-aluminium en fonction de traitement thermique et du temps de broyage. La Figure V.14 (a) représente les spectres de DRX des mélanges broyés à différents temps et frittés à 1000 °C/2h, les mélanges frittés contiennent une phase majoritaire de l'alumine alpha et des phases minoritaires de δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ avec une quantité de silicium (Si). On constate que l'intensité des pics de réflexion de la phase l'alumine alpha diminue avec l'augmentation du temps de broyage, à cause de la diminution de la taille des particules de la poudre. L'oxydation de l'aluminium à partir de 550 °C, comme on l'a noté précédemment (figure IV.11), jusqu'à environ 1100 °C avec la formation d'alumine de transition et l'alumine alpha.

La présence de silicium provenant de la réduction de la silice contenue dans l'argile par l'aluminium est donnée par l'équation suivante [Mazz 99, Esh* 09] :



L'oxydation ultérieure du silicium conduisant à la formation de la cyanite plus tard.



La phase α -Al₂O₃ est formée généralement à haute température [Guan 00]. La transformation de phase θ -Al₂O₃ vers α -Al₂O₃ est différente de celles effectuées sur les alumines de transition. Cette transformation se fait par changement des positions des anions d'oxygène de la structure cfc vers une structure hc [Azar 09]. Lors de la transformation de la phase θ -Al₂O₃ vers la phase stable α -Al₂O₃, les noyaux de la phase α -Al₂O₃ se forment dans la matrice θ -Al₂O₃ ultrafine, et se développent rapidement pour produire des colonies de α -Al₂O₃. En raison de la faible densité de nucléation intrinsèque et la réduction de volume qui accompagne la transformation de la phase en raison du volume spécifique plus faible de la phase α -Al₂O₃.

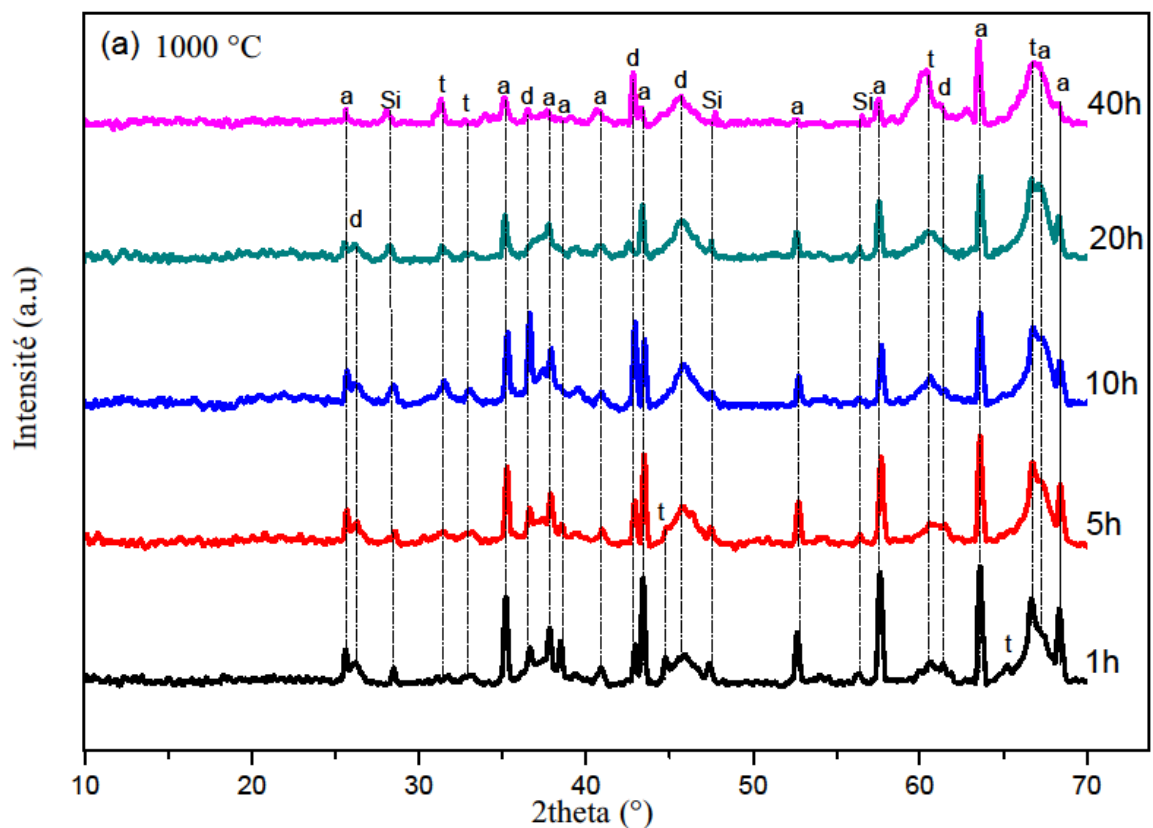
La transformation de phase θ - vers α -Al₂O₃ est de type nucléation-croissance. Badkar et Bailey. [Badk 76] ont étudié ce mécanisme de transformation de phase θ - vers α -Al₂O₃ par l'observation au microscope électronique à transmission et par diffraction électronique in-

situ. Ils ont supposé que durant la transformation de phase, la nucléation et la croissance de la phase alpha dépend de la matrice θ - Al_2O_3 et de la redistribution des pores présentent dans cette matrice.

Dynys et Halloran. [Dyny 82] ont eux aussi étudié le mécanisme de nucléation-croissance de la transformation de phase. Ils ont montré que chaque colonie d'alumine alpha est constituée par un cristal d'alumine alpha. Ces cristaux ont une morphologie vermiculaire. La formation de la microstructure vermiculaire, durant la transformation reconstructive de θ -vers α - Al_2O_3 réduit le volume spécifique de 28,6 à 25,6 cm^3/mol (la densité théorique de l'alumine- θ est égale 3.6 g/cm^3 et la densité théorique de l'alumine- α est égale 3.987 g/cm^3).

Deux mécanismes sont proposés pour la croissance de la phase α - Al_2O_3 :

- formation des joints des grains entre les cristallites alpha et la matrice d'alumine de transition ;
- Coalescence des germes d' α - Al_2O_3 formés, puis au-delà d'une certaine taille critique, une croissance des grains par le mécanisme de migration aura lieu. Le mécanisme de



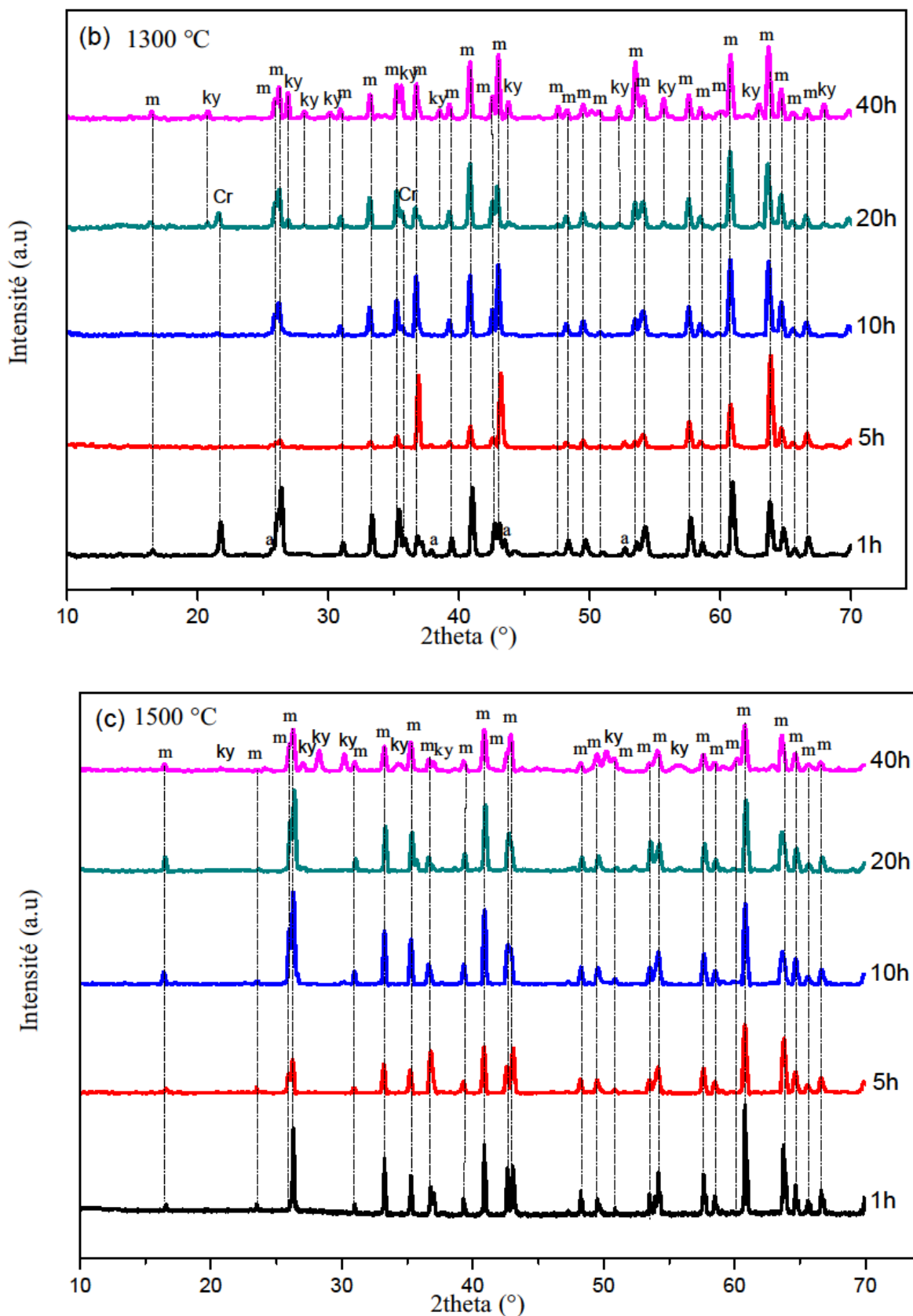


Fig V.14 : Diagramme de diffraction X d'échantillons du mélange kaolin-aluminium broyés pendant différents temps et frittés à : (a) 1000 °C, (b) 1300 °C et (c) 1500 °C (d : δ -Al₂O₃, t : θ -Al₂O₃, a : α -Al₂O₃, Si : silicium, Cr : cristobalite, m : mullite, ky : cyanite)

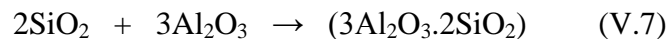
coalescence fait nécessairement intervenir un mécanisme de réarrangement des grains d'alumine- α .

Ces deux mécanismes sont cohérents avec la croissance progressive des monocristaux de la phase alpha sous forme vermiculaire [Azar 09].

Après frittage à 1300 °C/2h (figure V.14 (b)), on constate que les mélanges broyés pendant 1h contient deux phases majoritaire (mullite et cristobalite) et une phase minoritaires d'alumin- α . La mullite et la cristobalite produites à partir de la décomposition du mékaolinite aura lieu au-dessus de 1100 et 1200 °C, respectivement [Chen 03]. La silice résiduelle se cristallise sous forme de cristobalite après la formation de la mullite est donnée par l'équation suivante :



Après 20h de broyage, le mélange fritté contient une phase principale de mullite et une petite quantité de cyanite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$), la cristobalite diminue avec l'augmentation de la température. L'alumine- α produit par l'oxydation de l'aluminium à l'état liquide réagit avec la silice fondue (cristobalite) pour former la mullite secondaire suivant l'équation :

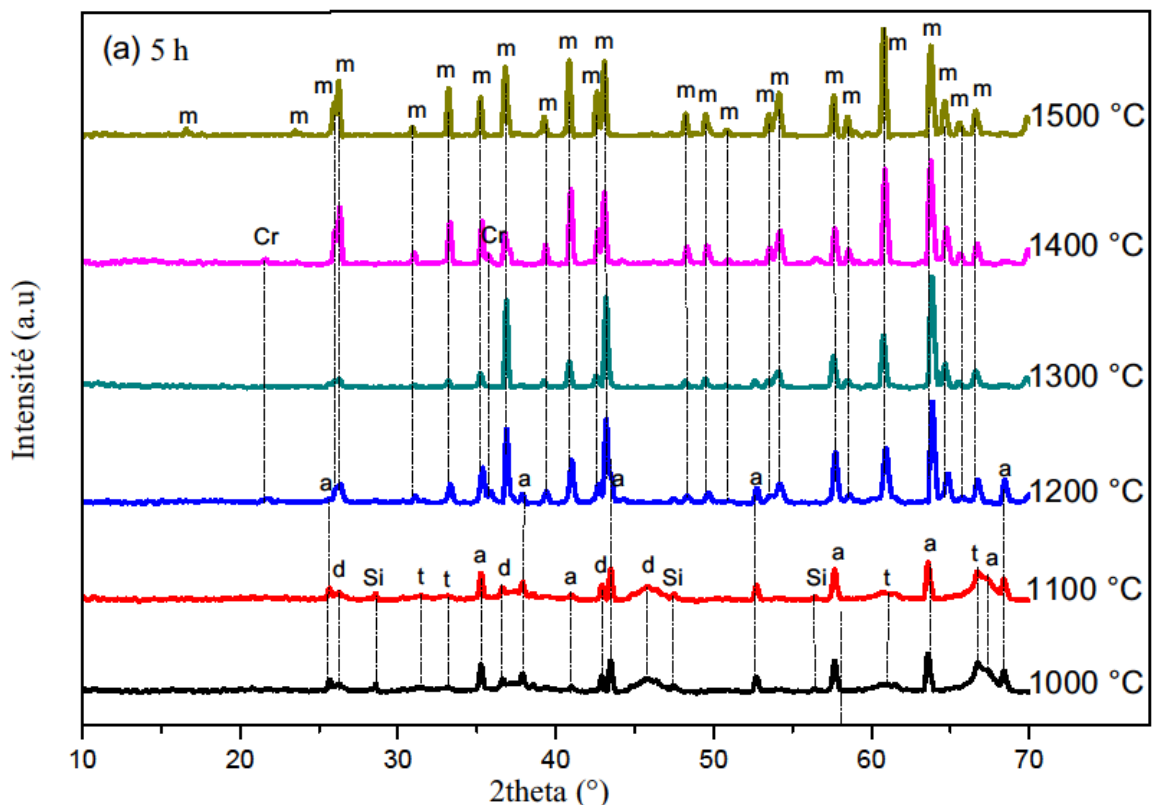


Temuujin et al. [Temu 00] ont rapporté que, au cours de traitement thermique (1000-1300 °C), les monocristaux de mullite primaires sont formées uniquement à partir de la décomposition de métakaolinite. Le reste de silice se cristallise sou forme de cristobalite. A haute température (au-dessus de 1400 °C), l'alumine réagit avec la silice fondu (cristabalite) pour former des cristaux de la mullite secondaire.

A 1500 °C (figure V. 14 (c)), on observe une seule phase de la mullite pour les échantillons broyés pendant 1h, 5h et 10h. Par contre, on remarque la décomposition totale de cyanite pour les échantillons broyés pendant 20h et la décomposition partiel de cyanite pour former la mullite dans le cas de l'échantillons broyé pendant 40h.

Joaquin et al. [Joaq 07], ont étudié les mélanges de cyanite-alumine broyés pendant 1h et 12h. Ils ont rappoté que avec l'augmentation du temps de broyage, la décomposition de cyanite est accélérée et la formation de mullite secondaire est provoquée.

Les figures V.15 (a), (b) et (c), montrent les diagrammes de diffraction des rayons X des mélanges kaolin-aluminium broyés pendant 5h, 20h et 40h, respectivement. Après traitement thermique sous air, on observe sur les spectres DRX des échantillons frittés à 1000 °C et 1100 °C la présence des phase suivante : δ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃ et α -Al₂O₃, avec une quantité de silisium. les phases de la mullite et la cristobalite sont apparus avec une faible quantité d'alumine- α après frittage à 1200 °C. Les premiers cristaux de la mullite secondaires et la cyanite apparaissent à 1300 °C pour les mélanges broyés pendant 20h et 40h. Par contre, les mélanges broyés pendant 1h, 5h et 10h montrent que la mullite est la phase cristalline présente avec une faible quantité de la cristobalite. Au-delà de 1400 °C, des pics peu intenses de mullite apparaissent se développent et s'affinent avec la température pour tous les mélanges, et une décomposition progressive de la cyanite pour former la mullite secondaire dans les mélanges broyés pendant 20h et 40h lors du frittage [Joaq 07].



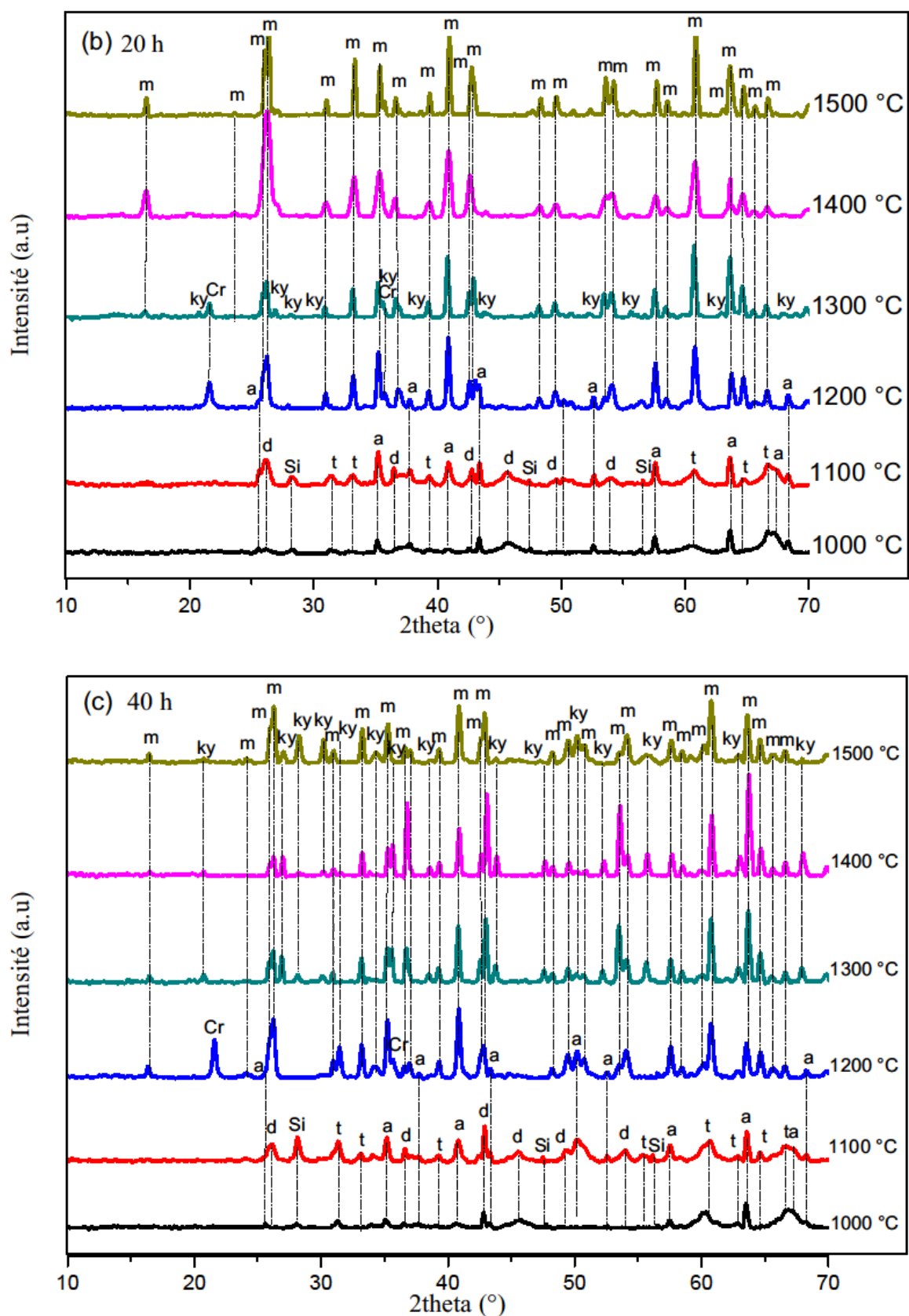


Fig V.15 . Diagramme de diffraction X d'échantillons des mélanges kaolin-aluminium après traitement thermique à différentes température (d : δ -Al₂O₃, t : θ -Al₂O₃, a : α -Al₂O₃, Si : silicium, Cr : cristobalite, m : mullite, ky : kyanite).

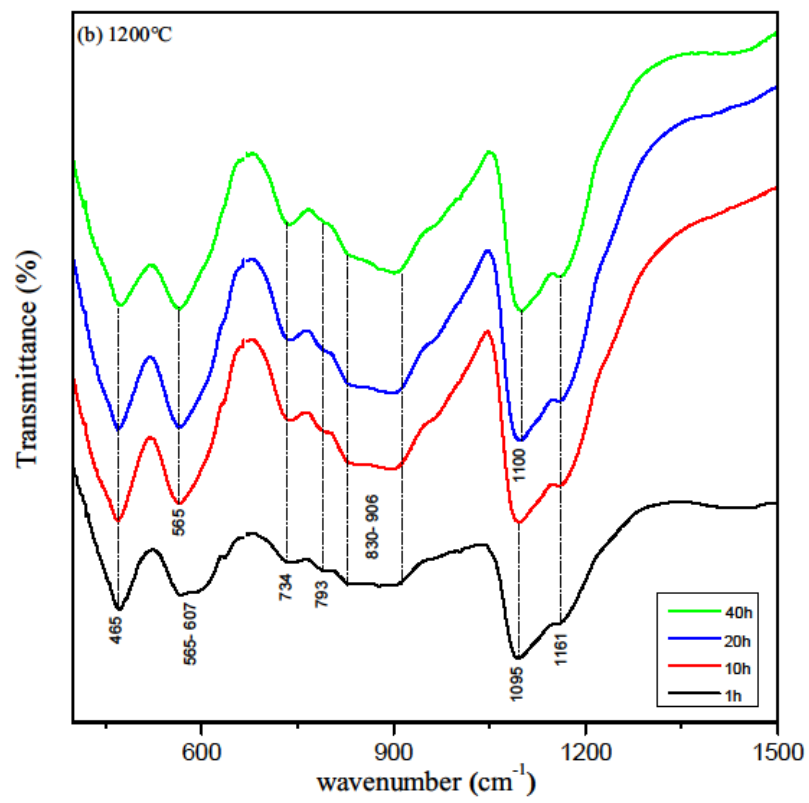
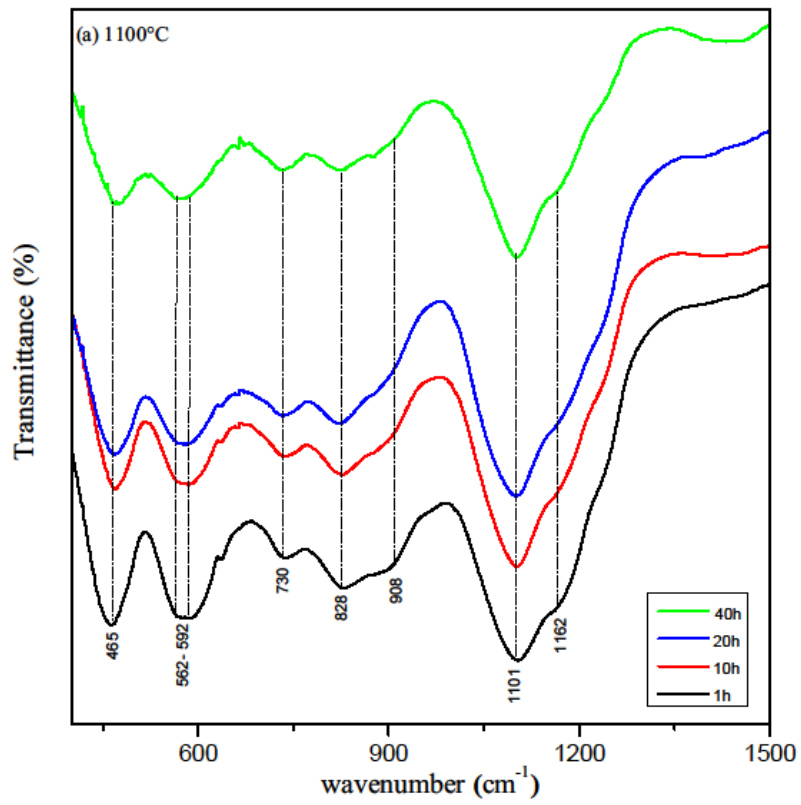
V.2.4 Analyses par Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Pour fournir une caractérisation routine d'un minéral argileux, il est utile d'examiner un échantillon mesuré avec une pastille de KBr. La figure V.16 illustre les bandes d'absorptions dans le domaine $1500-400\text{ cm}^{-1}$. Les analyses par spectrométrie infrarouge permettent d'identifier les différentes liaisons chimiques appartenant au mélange kaolin-aluminium après le frittage à différentes températures (1100, 1200, 1300 et 1400 °C).

Si le mélange kaolin-aluminium est préalablement fritté à 1100 °C sous air, l'ensemble des échantillons possède en commun de mêmes bandes de caractérisation avec une faible variation. Les spectres correspondent aux échantillons (figure V.16 (a)) fritté à 1100 °C révèlent la présence de quatre bandes d'absorption relative aux vibrations de liaison Al-O. Une bande plus intense est localisée vers 1162 cm^{-1} , deux bandes plus larges localisées vers $828-908\text{ cm}^{-1}$ et $562-592\text{ cm}^{-1}$, et une autre bande plus faible centrée sur la fréquence 730 cm^{-1} . La présence de quatre bandes de la liaison Al-O indique que les mélanges à une teneur plus élevée d'alumine. Les bandes d'absorption relative aux vibrations de la liaison Si-O centrées sur les fréquences 1100 et 465 cm^{-1} .

Un traitement à 1200 °C donne presque les mêmes résultats (figure V.16 (b)). Une petite modification des groupes fonctionnels a été observée. La diminution de l'intensité de la bande située vers 1100 cm^{-1} , indique que la silice amorphe diminue. Par contre, l'augmentation de l'intensité de la bande située à 1165 cm^{-1} correspond de la liaison Al-O, indique la formation de l'alumine avec une cristallinité plus élevée. Un nouveau groupe a été apparu à 793 cm^{-1} lié à la déformation de la bande Si-O, attribue à la formation de cristobalite. Les bandes plus larges caractéristiques de la liaison Al-O localisées entre $562-592\text{ cm}^{-1}$ (à 1100 °C) semblent se transformer en une bande unique plus intense localisée vers 565 cm^{-1} au fur et à mesure que la température, indique la formation de la mullite.

Après traitement à 1300 °C. La figure V.16 (c), montre la diminution graduelle de la bande d'élongation antisymétrique de la liaison Si-O vers 1100 cm^{-1} avec l'augmentation du temps de broyage. Après 10h de broyage, on observe la disparition des bandes situées à 793 cm^{-1} et la diminution progressive des bandes situées vers 465 cm^{-1} de la liaison Si-O, indique la diminution graduelle de la phase cristobalite. Après 40h de broyage, un nouveau



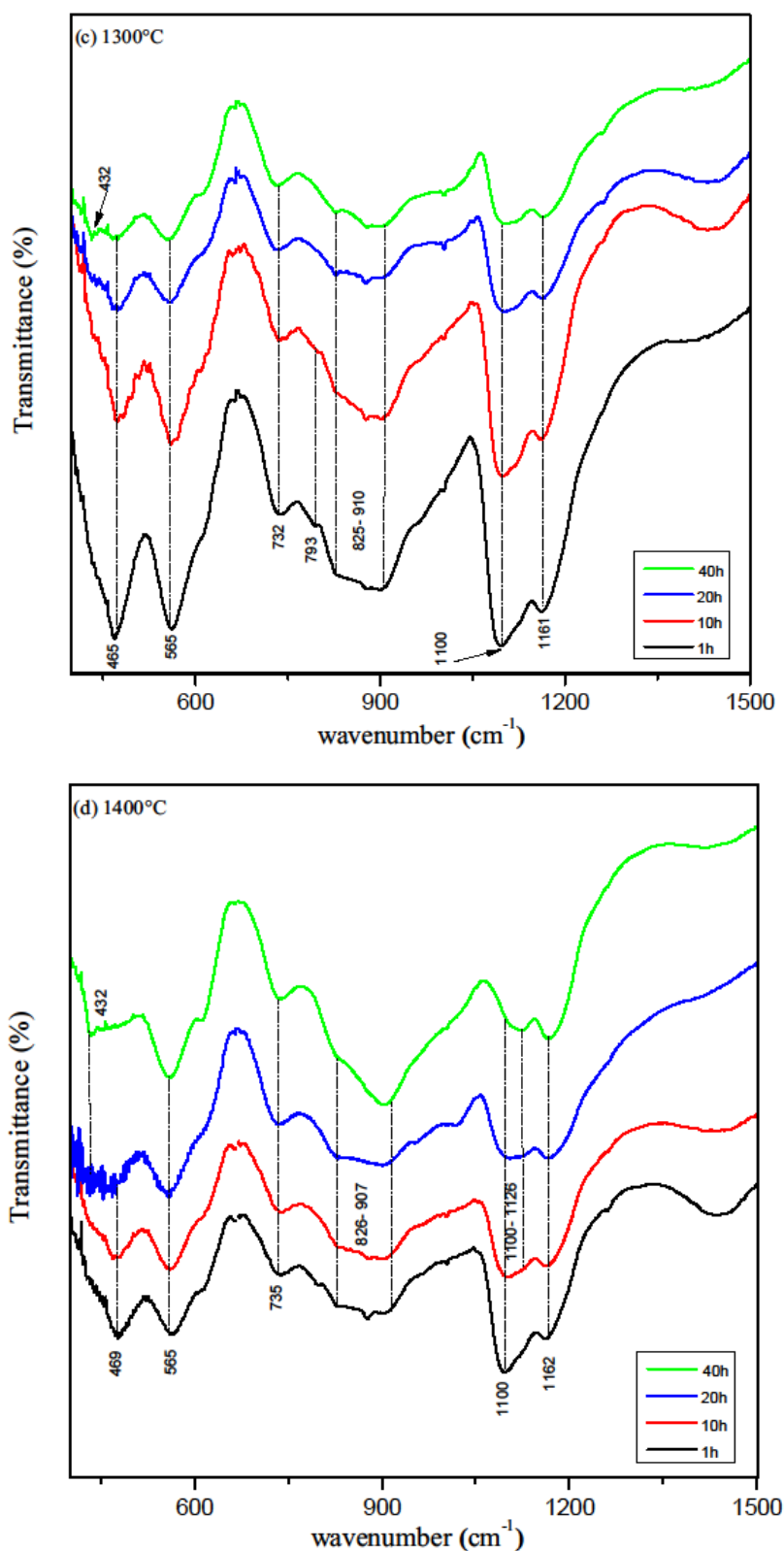


Fig V.16 : Spectres IR des mélanges kaolin-aluminium broyés pendant différents temps et frittés à : (a) 1100 °C, (b) 1200 °C, (c) 1300 °C et (d) 1400 °C.

groupe a été apparu à 432 cm^{-1} lié à la coordination octaédrique de la liaison Al-O, qui peut être attribue à la formation de cyanite ou à la formation de mullite secondaire.

Si le traitement est effectué à la température 1400 °C (figure V.16 (d)), la bande la plus intense caractéristique de la liaison Si-O localisée vers 1100 cm^{-1} semble se transformer en une bande plus large localisée entre 1100 et 1126 cm^{-1} après 10h de broyage. Après 20h de broyage, on remarque la disparition des bandes situés vers 469 cm^{-1} de la liaison Si-O, indique la disparition progressive de cristobalite.

V.2.5 La densification

Figure V.17 (a), montre la variation de la densité effective des échantillons en fonction du temps de broyage et de la température de frittage. L'augmentation de la densité effective est généralement attribuée à l'élimination des pores au cours de traitement thermique [Sahn 08]. L'augmentation de la densité effective avec l'augmentation de température entre 1100 et 1200 °C , est due à l'accélération de la vitesse de densification d'alumine- α . La mullite est formée dans la gamme de température (1200 - 1400), ce qui suggère que la réaction entre la silice fondu et l'alumine pour former la mullite secondaire est préjudiciable à la densification [Chen 00]. Cependant, une densité relative égale 90% a été atteinte à la température de frittage de 1400 °C pour un échantillon broyé pendant 40h. Donc, le broyage donne une poudre homogène de taille fine ce qui augmente le phénomène de diffusion. Donc l'augmentation du temps broyage facilite la densification des échantillons.

Figure V.17 (b), montre la variation de la porosité ouverte des mélanges de kaolin-aluminium en fonction du temps de broyage et de la température de frittage. On constate que la porosité ouverte diminue fortement avec l'augmentation de la température entre 1100 et 1200 °C . Cette diminution est du probablement au phénomène de densification. Les petits pores se rassemblent en un plus grand avec la croissance des grains pendant le processus de frittage [Chen 04], car l'oxydation de l'aluminium à l'état liquide engendre une grande quantité des pores de taille fine. Mansour et al. [Mans 16] ont rapporté que l'augmentation du volume poreux accumulant avec l'augmentation de pourcentage d'aluminium. Un tel comportement est probablement attribuable à la réaction exothermique d'oxydation d'aluminium qui peut fournir une énergie supplémentaire pour faciliter la germination de la phase alpha. La silice fondu est un paramètre de fermer les pores, Ce dernier réagit avec

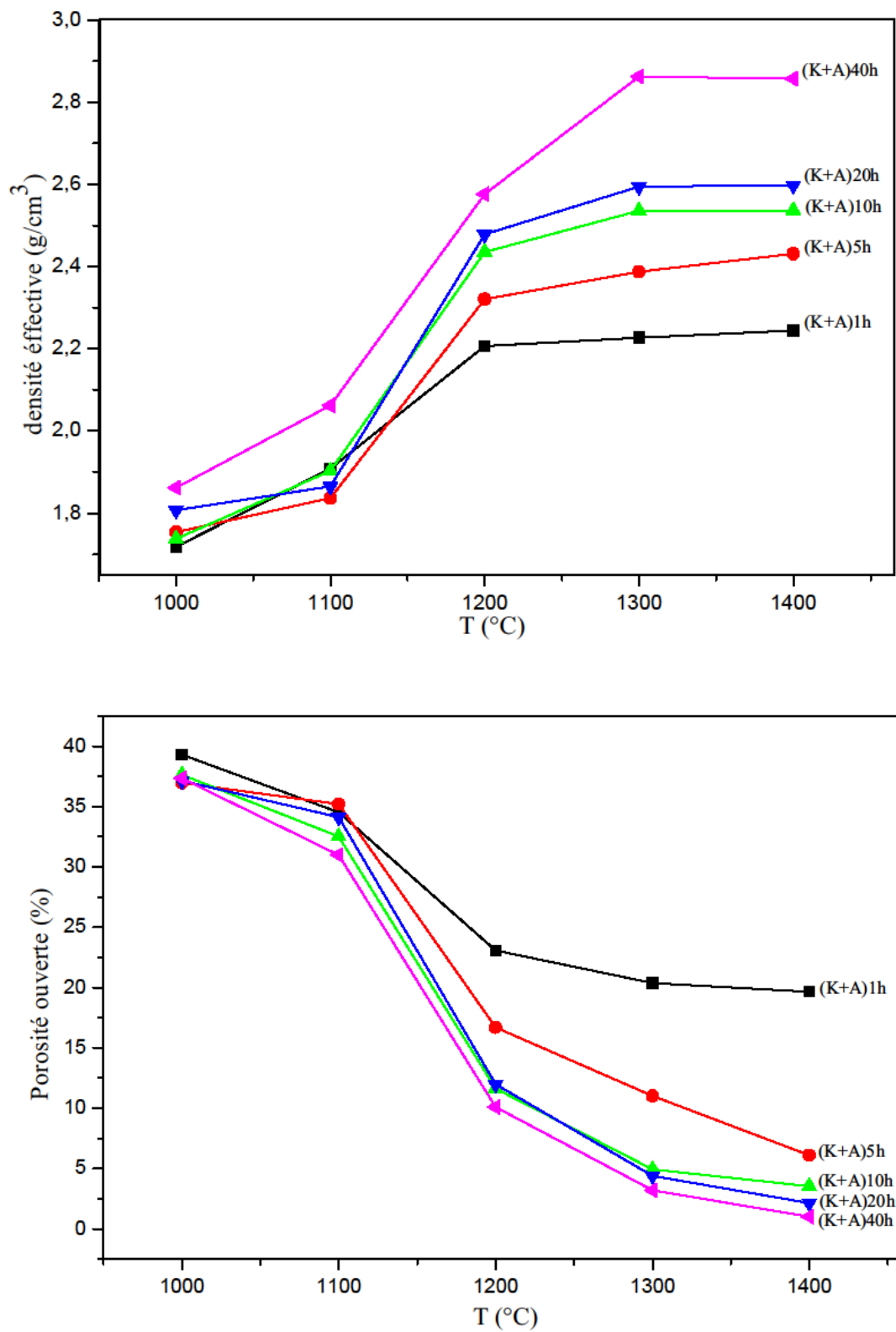


Fig V.17 : Variation de la densité effective et la porosité ouverte en fonction de temps de broyage et de la température de frittage.

l'alumine alpha pour former la phase de mullite. Cependant, on constate que la porosité ouverte diminue avec l'augmentation du temps de broyage. En raison de la diminution de la taille des particules et l'oxydation plus faible de l'aluminium à l'état liquide .

V.2.6 Etude morphologique et analyse par EDX de la composition chimique

L'observation au microscope électronique à balayage des échantillons broyés pendant 1h et 40h, montrent une morphologie différente (figure V.18). La figure V.18 (a), présente une morphologie des grains de l'alumine- α sous forme vermiculaire associée avec la phase vitreuse, avec une distribution uniforme de la taille des grains. Par contre, la figure V.18 (b) montre des agglomérats plus gros et plus soudés se composent de grains d'alumine plus fins, sous forme régulière. La différence de morphologie qui existe peut être expliquée par l'effet de broyage sur la taille des particules et sur l'oxydation et la dissolution de l'aluminium.

Le grossissement des grains est plus important lorsque le frittage est effectué à 1100 °C (figure V.19) ou lorsqu'on augmente le temps de broyage (de 1h à 40h). Lors du frittage, il est important de trouver le compromis optimal entre la densification et la croissance des grains. Il apparaît nettement que l'effet de la température est très notable sur la croissance des grains. L'effet du temps de broyage est d'autant plus important que la température est élevée. L'examen au microscope électronique à balayage montre des grains d'alumine alpha sous formes sphériques, des surfaces peu rugueuses. Pour le mélange broyé pendant 40h (figure V.19 (b)), les particules d'alumine- α à une taille moyenne variant de 2 à 15 μm . Par contre, pour le mélange broyé à 1h (figure V.19 (a)), les particules d'alumine- α sont plus fines.

La figure V.20 montre la microstructure des mélanges frittés à 1300 °C. Pour le mélange broyé pendant 1h (figure V.20 (a)), la microstructure présente la mullite primaire sous forme sphérique, avec une petite quantité d'alumine- α . Pour le mélange broyé pendant 40h (figure V.20 (b)), nous avons montré qu'il existe deux populations des cristaux de mullite. Une qui est de grande taille sous forme des aiguilles de mullite secondaires, et une autre de plus petite taille de mullite primaire sous forme aciculaire.

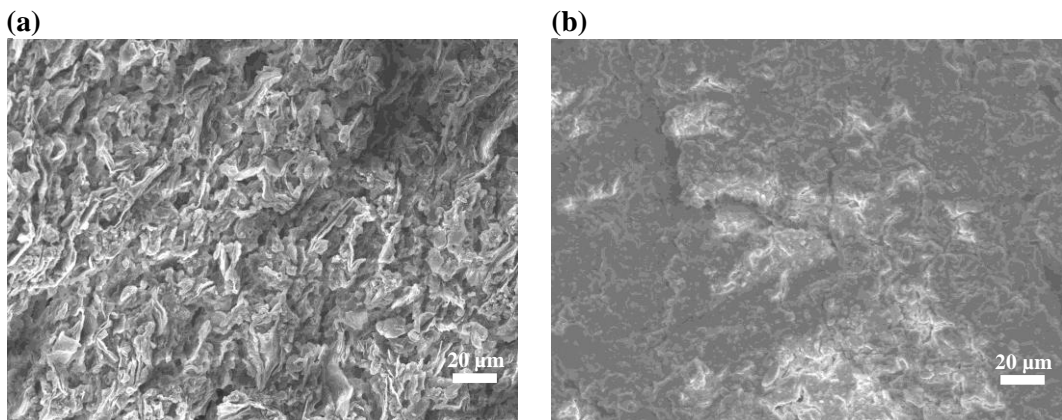


Fig V.18 : Micrographies des échantillons broyés pendant : (a) 1h et (b) 40h, et frittés à 1000 °C-2

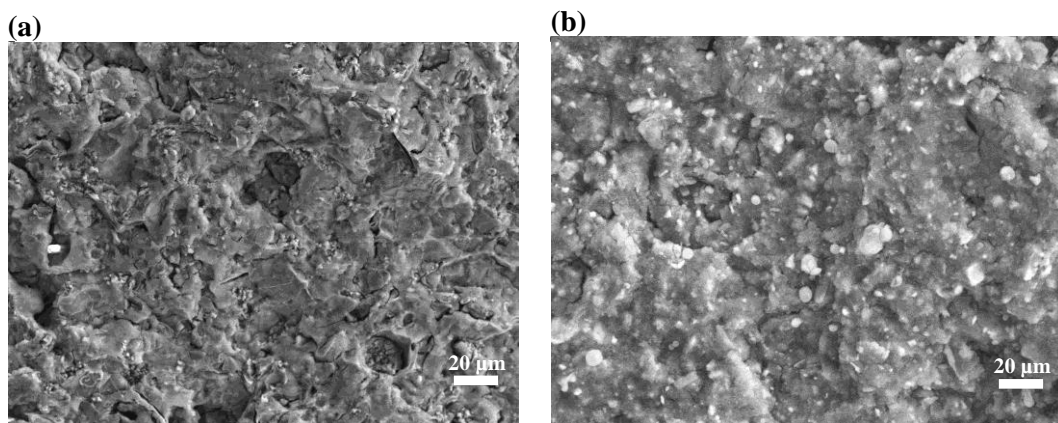


Fig. 19 . Micrographies des échantillons broyés pendant : (a) 1h et (b) 40h, et frittés à 1100 °C-2

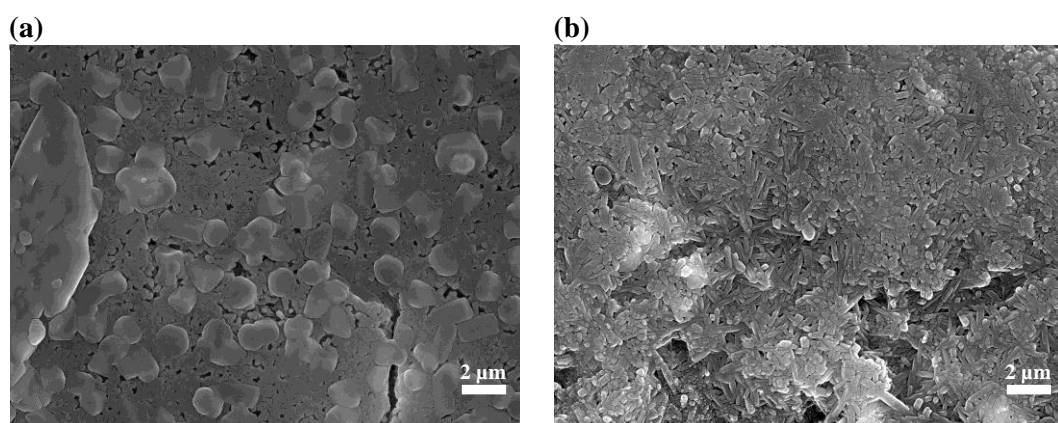
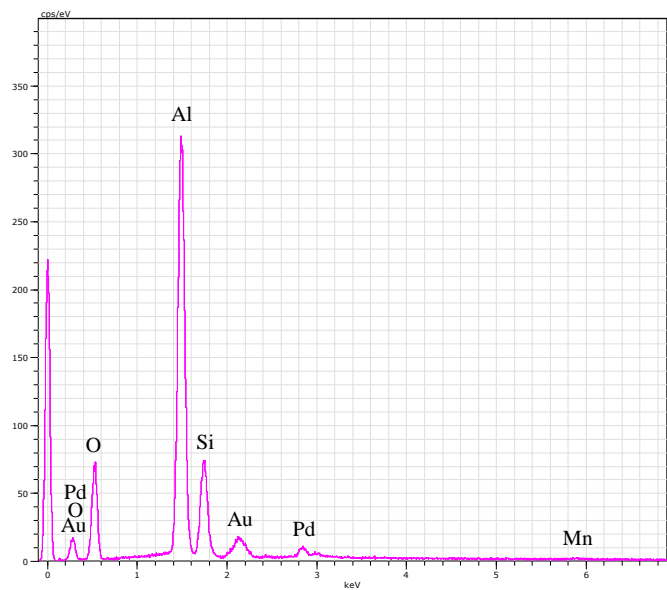
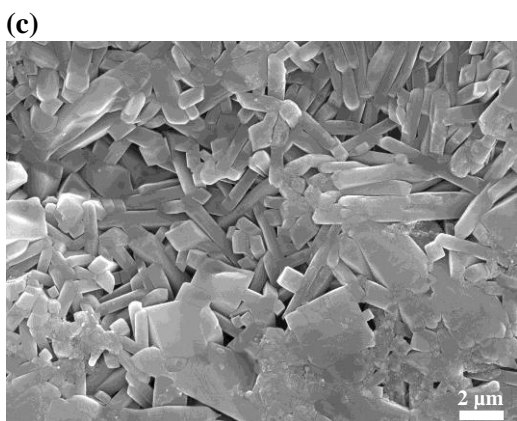
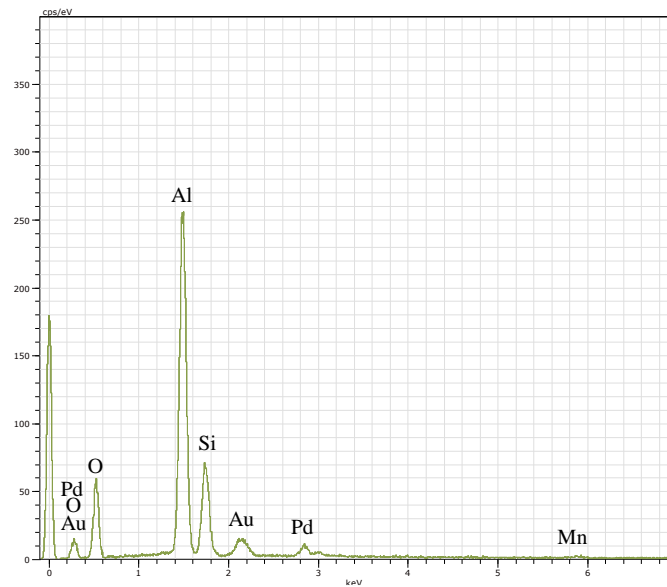
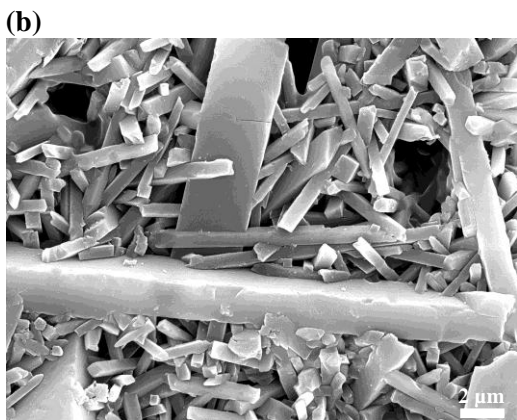
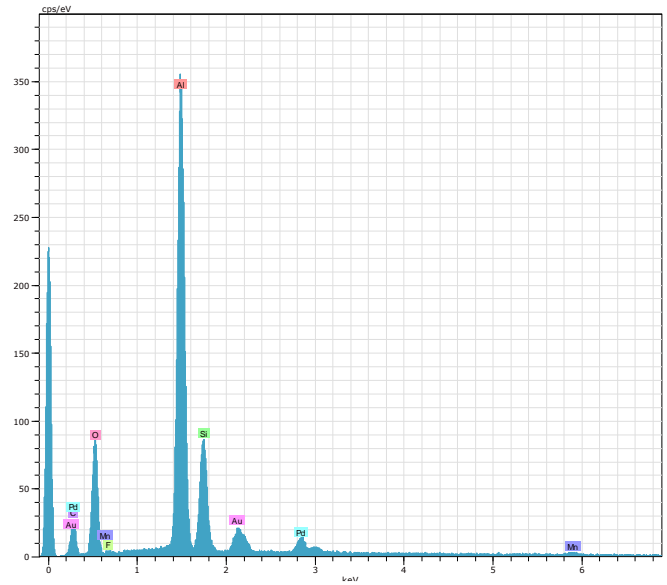
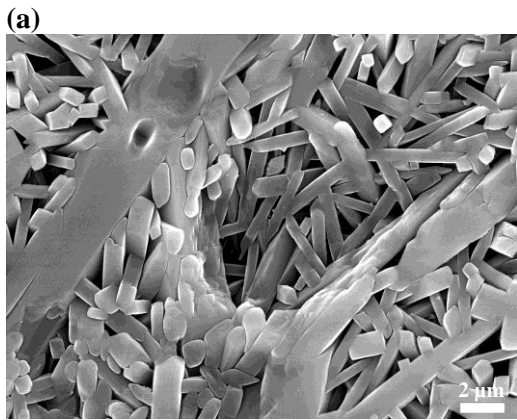


Fig. 20 . Micrographies des échantillons broyés pendant : (a) 1h et (b) 40h, et frittés à 1300 °C-2



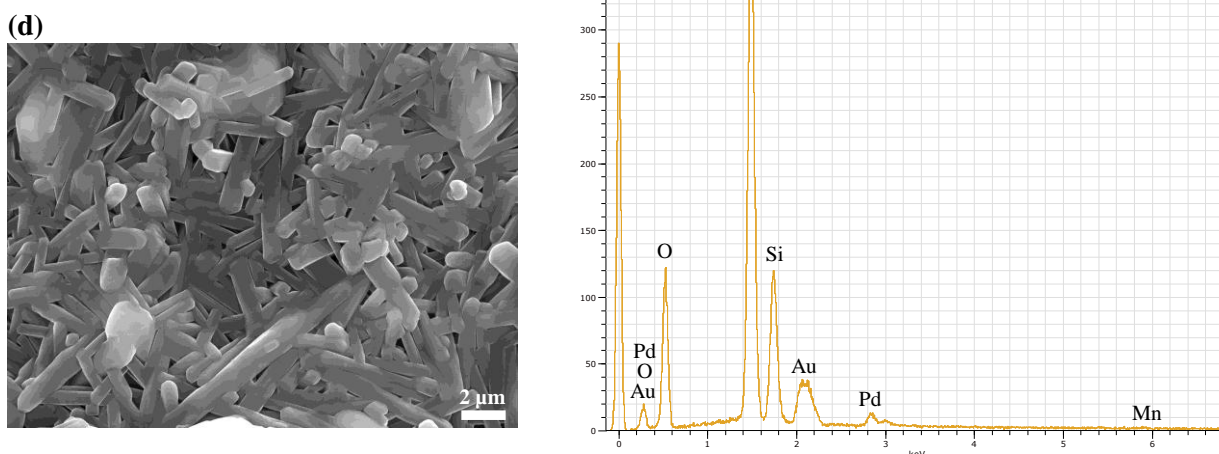


Fig V.21 : Micrographies et analyse par EDX d'un échantillon fritté à 1500°C-2h après le broyage à : (a) 1h, (b) 10h, (c) 20h et (d) 40h.

Après frittage à 1500 °C, les analyses au microscope électronique à balayage des échantillons sont représentées sur la figure V.21. La figure V.21 (a et b) montre que la morphologie des grains est composée d'un mélange des cristaux sous forme des aiguilles de mullite secondaire, et un quantité plus petite des cristaux de mullite primaire, avec un plus fort grossissement des cavités typiques développés dans chaque échantillon. Les grandes cavités convexes noyées dans la matrice de mullite ont été créés par la taille des grains de l'alumine alpha dissous dans la phase vitreuse pour former la mullite secondaire.

A partir des figures V.21 (c et d), et on se basant sur les spectres de diffraction des rayons X (fig V.14(c)), on constate que la mullite et la cyanite sont les deux seules phases cristallines détectées. On remarque une bonne densification de la matrice mullitique avec l'augmentation du temps de broyage. Les grains de la mullite sont de forme des aiguilles ayant une épaisseur d'environ de 1 μm et une longueur de plus de 10 μm.

Les analyses par EDX des particules constituant chaque échantillon montrent que la composition finale est très proche de la composition nominale. Cette analyse révèle aussi la contamination négligeable de tous les échantillons par les outils de broyage (jarres et/ou billes).

La figure V.21, montre les spectres d'analyse EDX relatifs aux échantillons frittés à 1500 °C. On constate que les éléments aluminium (Al), silicium (Si) et Oxygène (O) sont

prédominants. On constate aussi la présence des traces de Palladium (Pd), de Fluor (F) et de Magnésium (Mg). Les quantités de Silicium et d'Oxygène sont du même ordre alors que celle d'aluminium est prépondérante. A partir des résultats d'analyse EDX à 1500 °C à différent temps de broyage, on retrouve les mêmes éléments avec une petite variation sur la quantité relative d'aluminium.

V.2.7 Cinétique de transformation

V.2.7.1 Traitement nonisotherme

Les figures V.22 (a) et (b), représentent l'influence de la vitesse de chauffe sur le pic DSC de l'oxydation de l'aluminium à l'état solide (formation de l'alumine- γ) des mélanges kaolin-aluminium broyés pendant 5h et 10h, respectivement. Les figures V.23 (a) et (b), montre l'influence de la vitesse de chauffe sur le pic DSC de l'oxydation de l'aluminium à l'état liquide (formation de l'alumine- α) des mélanges broyés pendant 1h et 10h, respectivement. On observe une augmentation de la surface des pics avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. De même la température maximale de chaque pic croît lorsque la vitesse de chauffage augmente. La température de pic exothermique de l'oxydation de l'aluminium à l'état solide est décalé légèrement vers des température plus basses au fur et à mesure que le temps de broyage (traitement avec même vitesse). Les mêmes observations ont été constatées pour le pic exothermique de l'oxydation de l'aluminium à l'état liquide. L'intensité de pic correspond à la formation de l'alumine- γ augmente légèrement avec l'augmentation du temps de broyage. Par contre, l'augmentation du temps de broyage diminue l'oxydation de l'aluminium à l'état liquide. Donc, l'augmentation du temps de broyage favorise l'oxydation de l'aluminium à l'état solide.

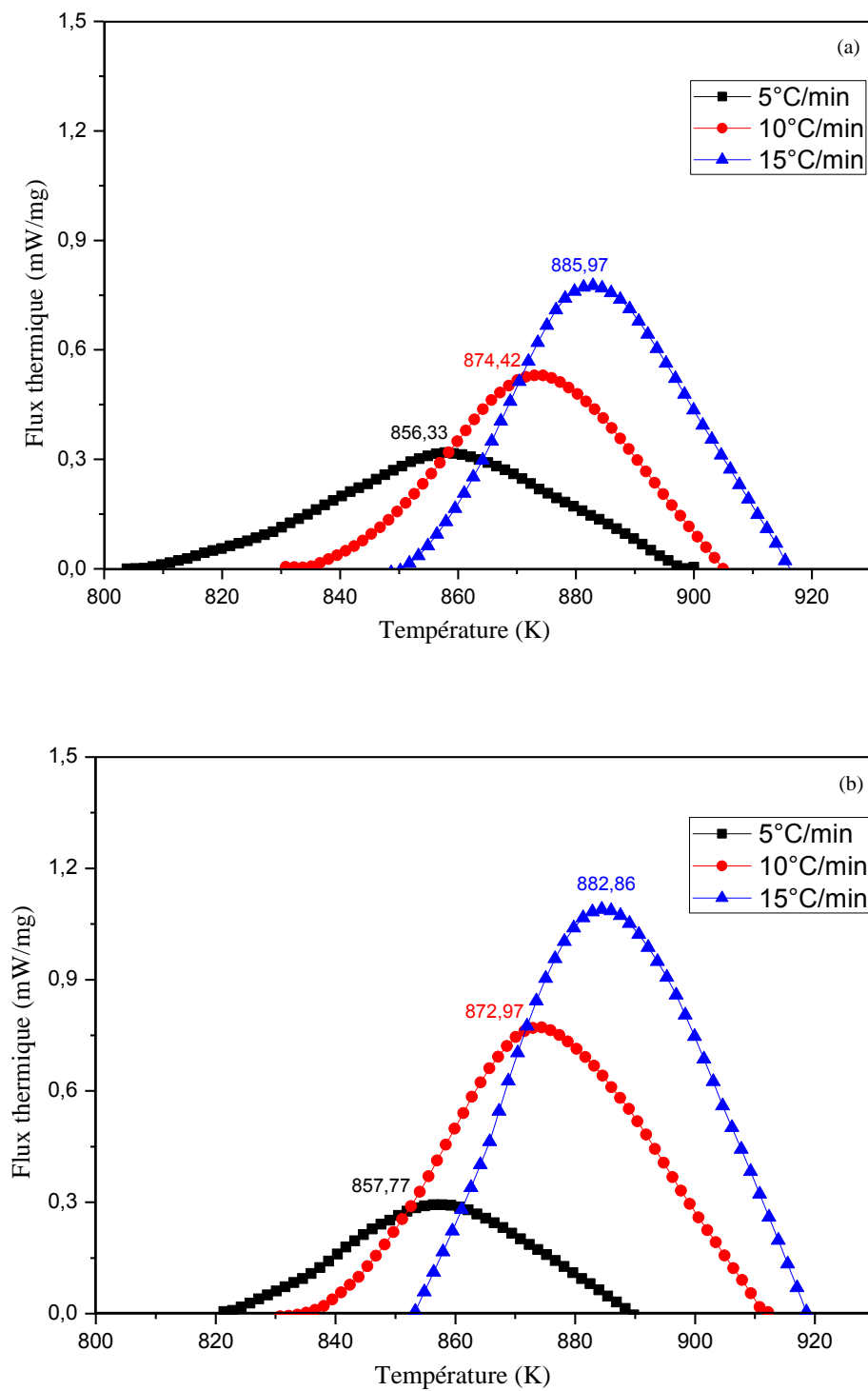


Fig V.22 : Influence de la vitesse de chauffe sur le pic de l'oxydation de l'aluminium à l'état solide des mélanges kaolin-aluminium broyés pendant ; (a) 5h et (b) 10h.

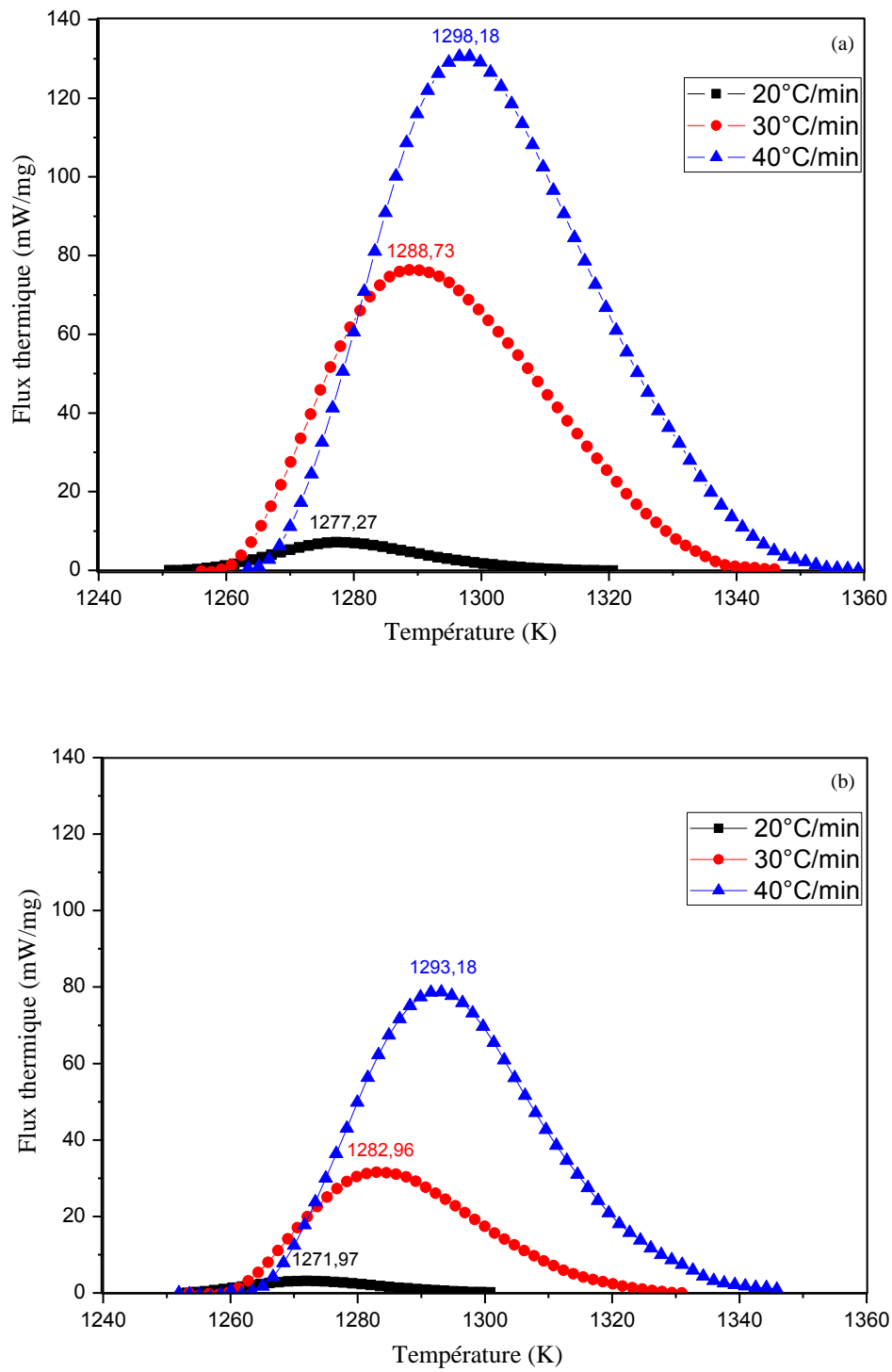


Fig V.23 : Influence de la vitesse de chauffe sur le pic de l'oxydation de l'aluminium à l'état liquide des mélanges kaolin-aluminium broyés pendant ; (a) 1h et (b) 10h.

La variation de la fraction de cristallisation (fraction de transformée) de l'alumine- γ et de l'alumine- α avec la température sous différents vitesses de chauffe est représentée sur les figure V.24 et 25, respectivement.

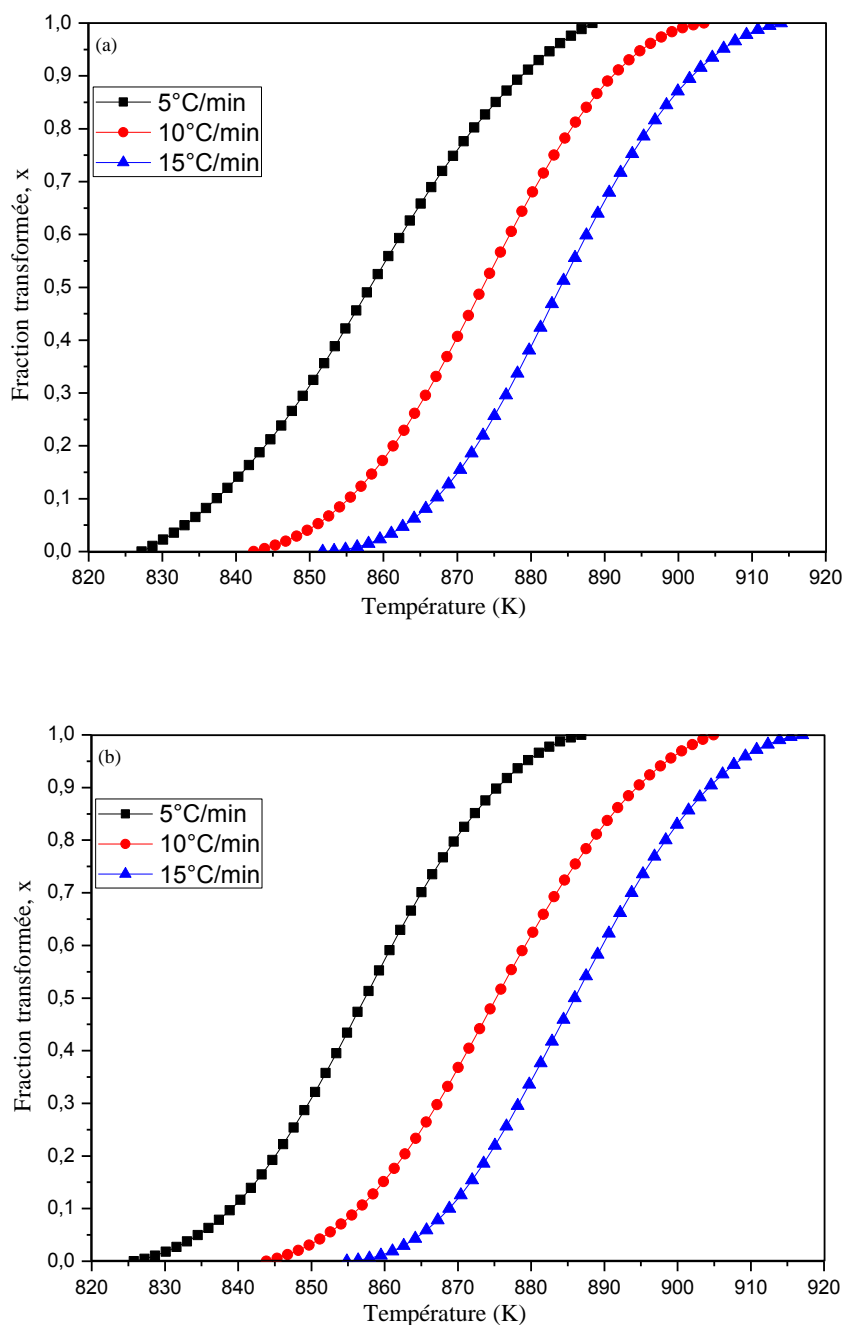


Fig V.24 : Variation de la fraction transformée de l'alumine- γ avec la vitesse de chauffe des mélanges kaolin-aluminium broyés pendant ; (a) 5h et (b) 10h.

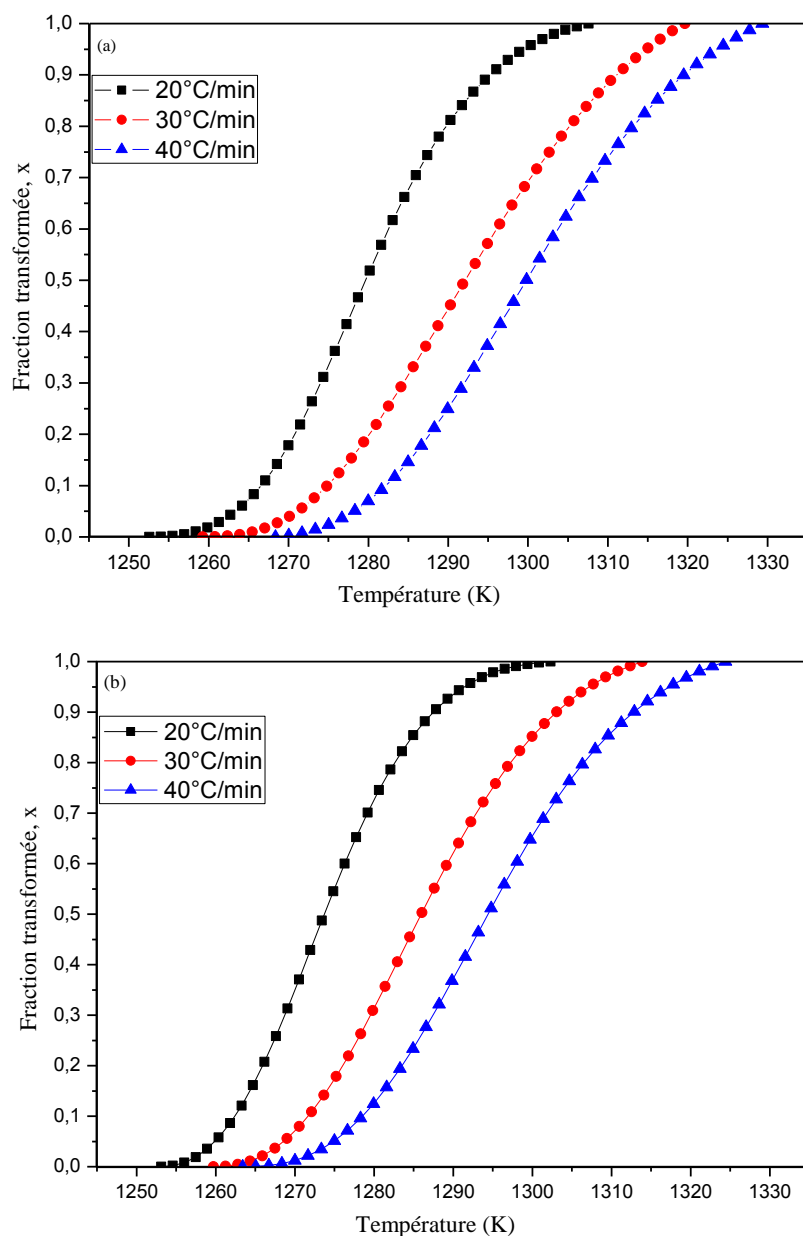


Fig V.25 : Variation de la fraction transformée de l'alumine- α avec la vitesse de chauffe des mélanges kaolin-aluminium broyés pendant ; (a) 1h et (b) 10h.

La fraction de cristallisation x peut être déterminée à partir des résultats de DSC [Rome 06] comme suit :

$$x = \frac{A_T}{A_0} \quad (\text{V.8})$$

où A_T est la surface partielle du pic exothermique dans la courbe DSC située entre la température du début de pic et la température T et A_0 est la surface totale sous pic.

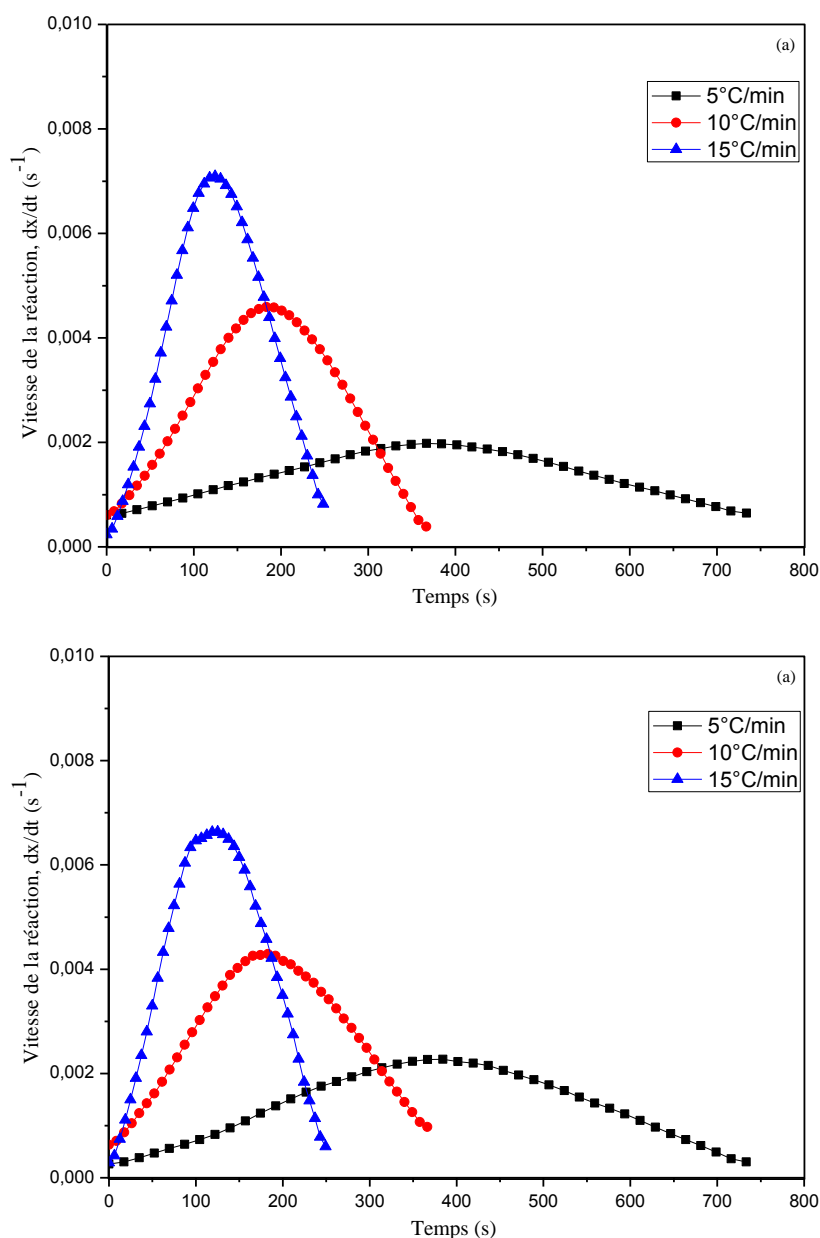


Fig V.26 : Taux de croissance de l'alumine- γ en fonction de temps des mélanges kaolin-aluminium broyés pendant ; (a) 5h et (b) 10h.

Les figure V.26 et 27, montrent le taux de croissance de l'alumine- γ et l'alumine- α avec le temps pour différentes vitesses de chauffe, respectivement. Il peut voir clairement que le taux de cristallisation de l'alumine- γ et l'alumine- α augmente avec l'augmentation de la vitesse de chauffage.

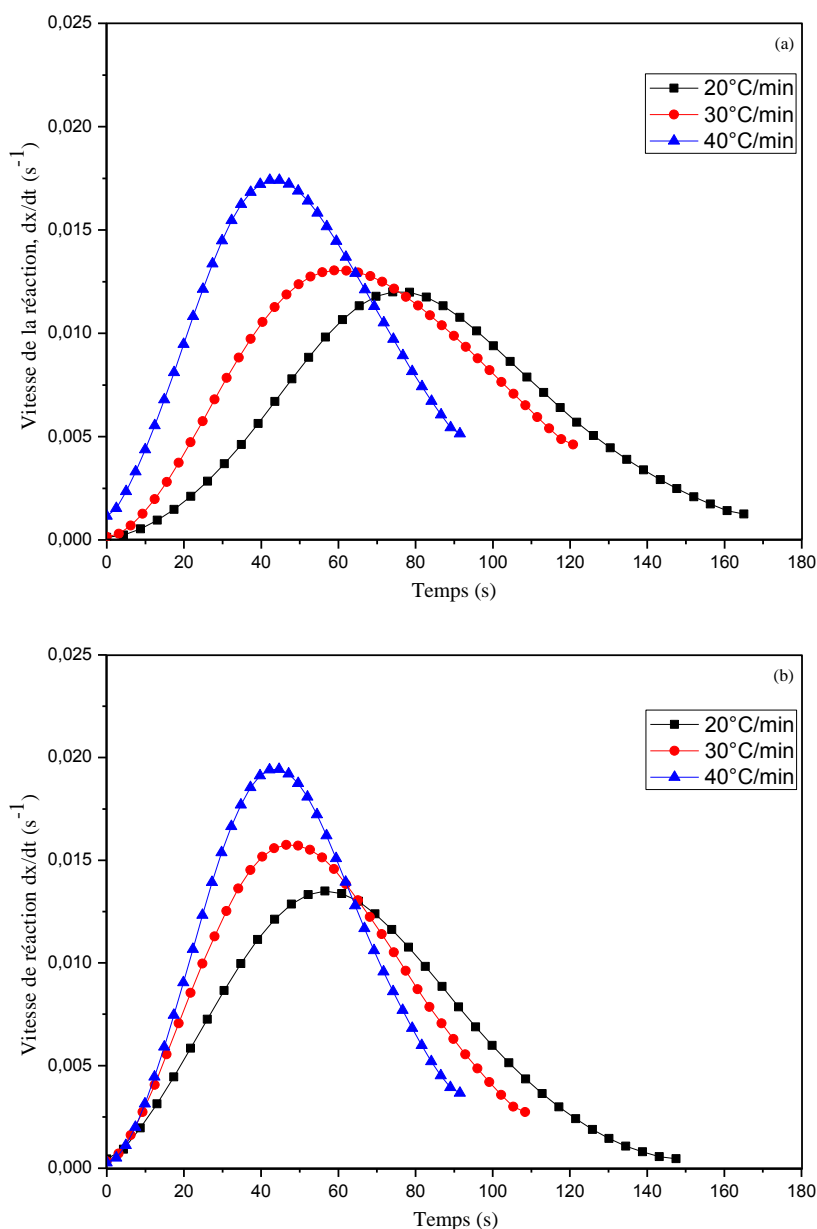


Fig V.27 : Taux de croissance de l'alumine- α en fonction de temps des mélanges kaolin-aluminium broyés pendant ; (a) 1h et (b) 10h.

Les figures V.28 et 29, représentent les courbes de $\ln(\phi/T_P^2)$ et de $\ln(\phi^n/T_P^2)$ en fonction de $1/T_P$ selon les équations de Kissinger et Matussita, de la cristallisation d'alumine- γ et d'alumine- α à différents temps de broyage, respectivement. Les énergies d'activation pour l'oxydation de l'aluminium à l'état solide pour les mélanges broyés pendant 5h et 10h, déterminées selon la méthode de Kissinger sont égales 261,98 et 219,78 KJ/mol, respectivement. Les énergies d'activation pour l'oxydation de l'aluminium à l'état liquide pour les mélanges broyés pendant 1h et 10h, sont égales 436,61 et 426,43 KJ/mol,

respectivement. L'énergie d'activation du processus de la cristallisation de l'alumine- γ et l'alumine- α sont influencée par l'augmentation du temps de broyage. Eda Elmas. [Elma 12] a montré après le broyage, la valeur d'énergie d'activation de la nucléation en volume et de la croissance des cristaux est diminuée. L'application de broyage à haute énergie permet les changements dramatiques des propriétés structurales et de surface des solides. Les valeurs obtenues de l'énergie d'activation de la cristallisation d'alumine- α déterminées pour les deux mélanges, sont en bon accord avec les résultats obtenus par la méthode de coast-Redfern [Hass 14]. Selon l'équation de Matusita, il est constaté que le paramètre m égale 1,60 pour la formation de l'alumine- γ dans le mélange broyé pendant 1h et égale 1,95 pour le mélange broyé pendant 10h, ces valeurs sont proche de 2. Cette valeur indique une croissance de deux dimensions des cristaux de l'alumine- γ . Par contre, le paramètre m égale 2,50 pour la formation de l'alumine- α dans le mélange broyé pendant 1h, et égale 2,85 pour le mélange broyé pendant 10h, ces valeurs sont près de 3, indique une croissance de trois dimensions des cristaux de l'alumine- α . Le paramètre morphologique de croissance n est proche de 2 pour la cristallisation de l'alumine- γ et proche de 2,5 pour la cristallisation de l'alumine- α . Ces résultats indiquent que la nucléation dans le volume est le mécanisme dominant dans la cristallisation de l'alumine- γ et l'alumine- α et la croissance des cristaux sont contrôlées par diffusion. Les tableaux V.4 et 5, ci-dessous donnent les différents valeurs obtenus par le traitement non-isothermique de la cinétique de cristallisation d'alumine- γ et alumine- α .

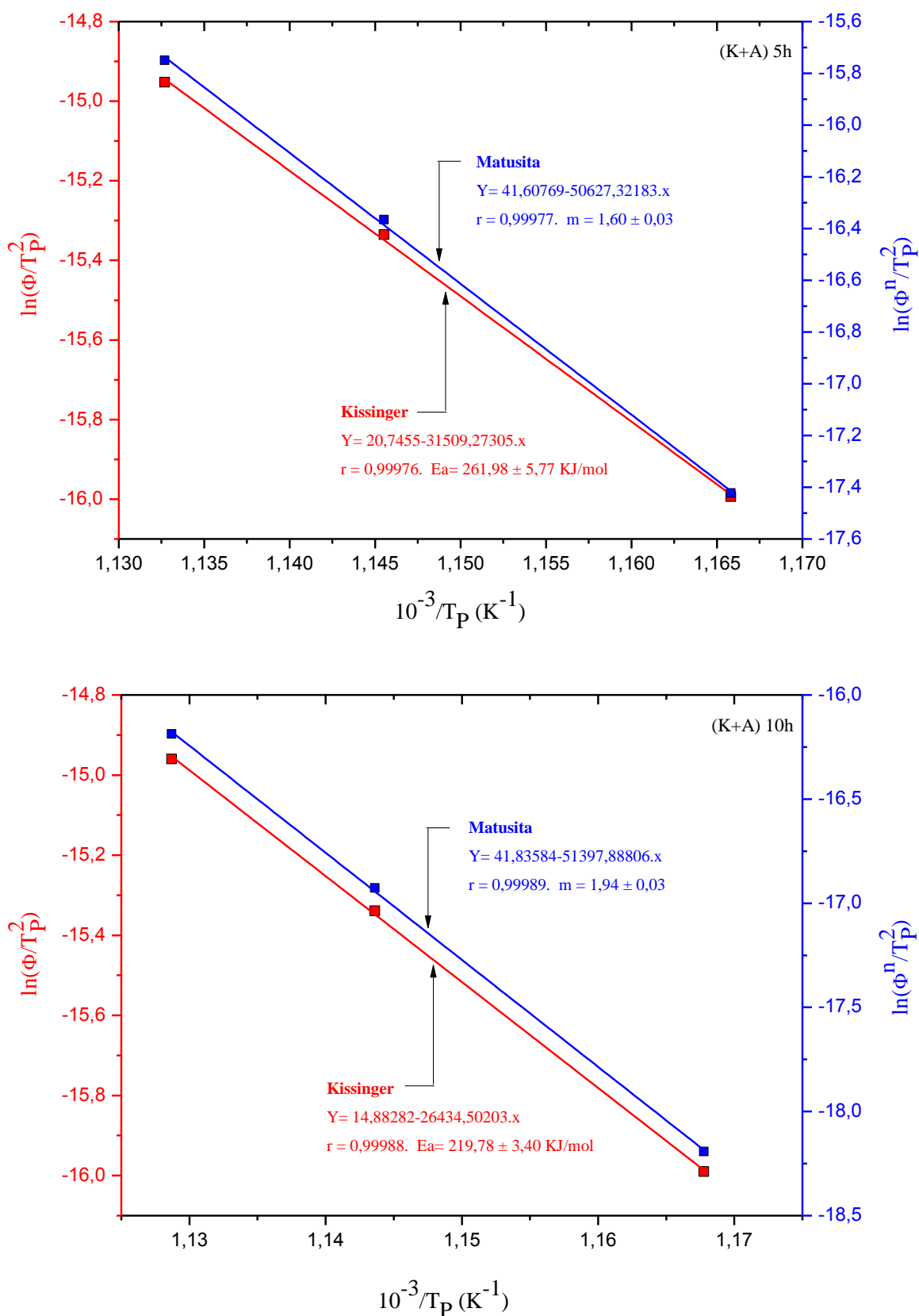


Fig V.28 . Courbe de $\ln(\phi/T_P^2)$ et $\ln(\phi^n/T_P^2)$ en fonction de $1/T_P$ selon les méthodes de Kissinger et Matusita, respectivement. Pour la formation de l'alumine- γ .

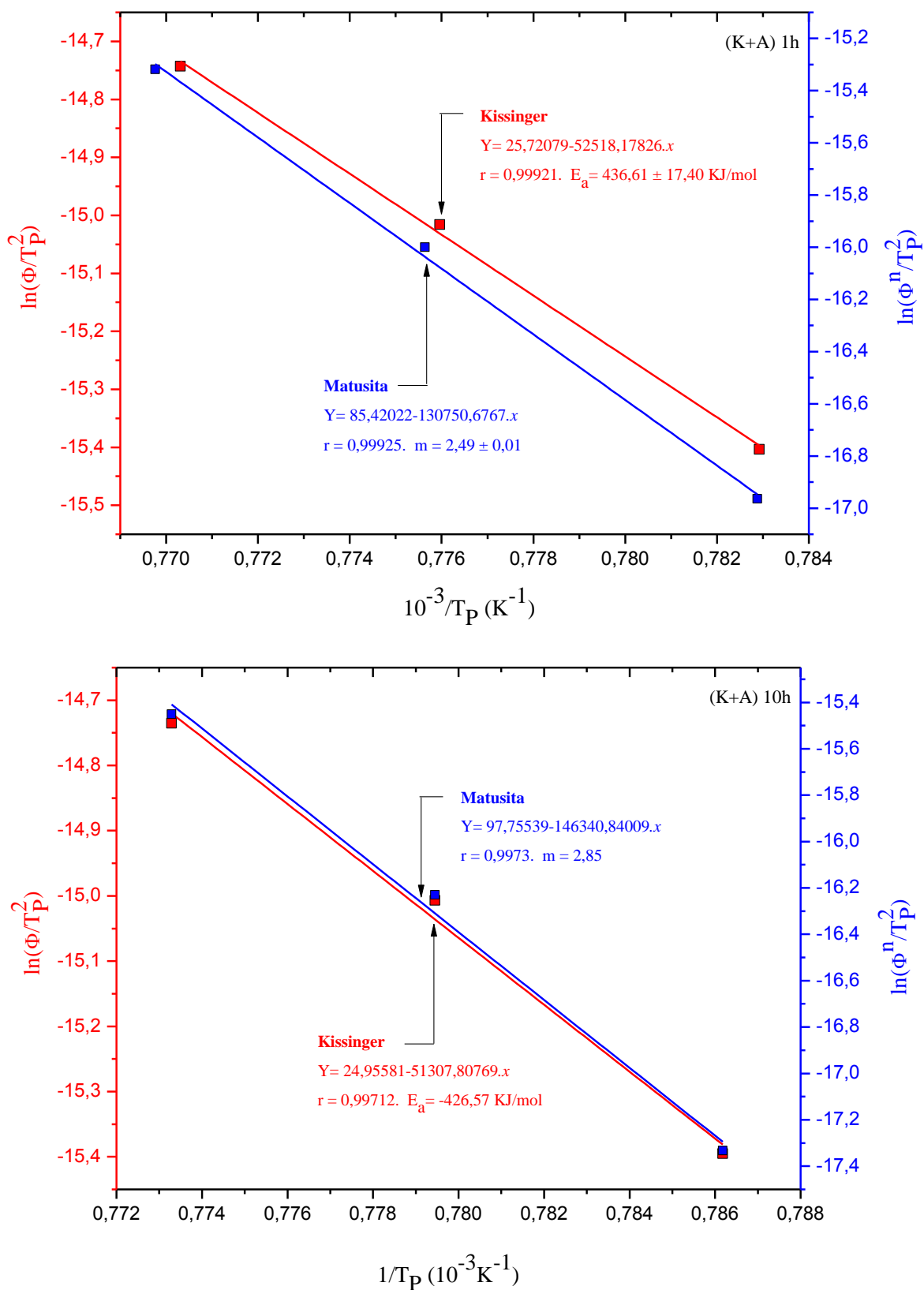


Fig V.29 : Courbe de $\ln(\phi/T_P^2)$ et $\ln(\phi^n/T_P^2)$ en fonction de $1/T_P$ selon les méthodes de Kissinger et Matusita, respectivement. Pour la formation d'alumine- α .

Echantillon	Q (°C/s)	T(K)	1/T	lin (Q/T ²)	Δ T	n	ln(Q ⁿ /T ²)	E _a (KJ/mol)	m
(K+A)5h	0,083	857,77	0,00116581	-15,9935786	45,42216	1,28526608	-17,4224000	261,97	1,60
	0,167	872,97	0,00114551	-15,3355619	36,23719	1,66856294	-16,3658235		
	0,250	882,86	0,00113268	-14,9526276	34,89187	1,77238434	-15,7497469		
(K+A)10h	0,083	856,33	0,00116777	-15,9902183	37,06096	1,87123147	-18,1918456	219,78	1,94
	0,167	874,42	0,00114362	-15,3388811	39,53286	1,82912670	-16,9263800		
	0,250	885,97	0,00112871	-14,9596605	37,90755	1,95827724	-16,1879173		

Tabl V.4 : Valeurs obtenus par traitement nonisothermique de la cinétique de formation d'alumine-γ.

Echantillon	Q (°C/s)	T(K)	1/T	lin (Q/T ²)	Δ T	n	ln(Q ⁿ /T ²)	E _a (KJ/mol)	m
(K+A)1h	0,33	1277,27	0,00078292	-15,4035728	26,25858	2,95765527	-16,9636023	436,61	2,49
	0,50	1288,73	0,00077596	-15,0159722	34,96261	2,26137922	-16,0002412		
	0,67	1298,18	0,00077031	-14,7429022	39,16701	2,04834344	-15,3186627		
(K+A)10h	0,33	1271,97	0,00078618	-15,3952566	23,75724	3,31940337	-17,3332087	426,43	2,85
	0,50	1282,96	0,00077945	-15,0069976	31,53125	2,54441134	-16,2297092		
	0,67	1293,18	0,00077329	-14,7351843	33,56883	2,42819764	-15,4504247		

Tabl V.5 : Valeurs obtenus par traitement nonisothermique de la cinétique de formation d'alumine-α.

Références

- [Armo 07] L.M Armond., Valorisation de résidus d'exploitation d'argile dans des applications industrielles et environnementales, Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.
- [Aza 14] A.H De-Aza, X Turrillas, M.A Rodriguez, T Duran, P Pena., Time-resolved powder neutron diffraction study of the phase transformation sequence of kaolinite to mullite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 34, 1409-1421, 2014.
- [Azar 09] M Azar., Mise en forme et frittage des poudres de céramique nanostructurées : Cas d'une alumine de transition, Thèse de doctorat, Institut NSA de Lyon, 2009.
- [Badk 76] P.A Badkar, J.E Bailey., The mechanism of simultaneous sintering and phase transformation in alumina, *Journal of Materials Science*, 11(10), 1794-1806, 1976.
- [Bai 10] J Bai., Fabrication and properties of porous mullite ceramics from calcined carbonaceous kaolin and α -Al₂O₃, *Ceram. Int.* 36, 673-678, 2010.
- [Beck 67] A.F Beck, M.A Heine, E.J Caule, M.J Pryor., The kinetics of the oxidation of Al in oxygen at high temperature, *Corrosion Science*, 7, 1-22, 1967.
- [Case 82] J.M Cases, O Lietard, J Yvon, J.F Delon., Etude des propriétés cristallographiques, morphologiques et superficielles de kaolinites désordonnées, *Bulletin de Minéralogie* 105 : 439-457, 1982.
- [Chen 00] C.Y Chen, G.S Lan, W.H Tuan., Preparation of mullite by the reaction sintering of kaolinite and alumina, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20, 2519-2525, 2000.
- [Chen 03] Y.F Chen, M.C Wang, M.H Hon., Transformation kinetics for mullite in kaolin-Al₂O₃ ceramics, *J. Mater. Res.*, Vol. 18, No. 6, Jun 2003.
- [Chen 04] Y.F Chen., M.C Wang, M.H Hon., Kinetics of secondary mullite formation in kaolin-Al₂O₃ ceramics, *Scri. Mater.* 51, 231-235, 2004.
- [Chen 09] L Chen, W.L Song, J Lv, L Wang, C.S Xie., Effet of heating rates on TG/DTA results of aluminum nanopowders prepared by laser heating evaporation, *Journal of thermal analysis and Calorimetry*, Vol. 96, 1, 141-145, 2009.
- [Dell 12] F Dellisanti, G Valdrè., The role of microstrain on the thermostructural behaviour of industrial kaolin deformed by ball milling at low mechanical load, *Int. J. Mineral. Process.* 102-103, 69-77, 2012.
- [Dyny 82] F.W Dynys, J.W Halloran., Alpha Alumina Formation in Alum-Derived Gamma Alumina, *Journal of the American Ceramic Society*, 65(9), 442-448, 1982.
- [Ebad 05] T Ebadzadeh., Porous mullite-ZrO₂ composites from reaction sintering of zircon and aluminum, *Ceram. Int.* 31, 1091-1095, 2005.

- [Ebad 10] T Ebadzadeh., Effect of mechanical activation and microwave heating on synthesis and sintering of nano-structured mullite. *J. Alloys. Comp.* 489, 125-129, 2010.
- [Elma 12] E Elmas, K Yildiz, N Toplan, H.Ö Toplan., The non-isothermal kinetics of mullite formation in mechanically activated kaolinite-alumina ceramic system, *J. Therm. Anal. Calorim.* 108:1201-1206, 2012.
- [Enei 13] S A A-E-Enein, M Heikal, M.S Amin, H.H Negm., Reactivity of dealuminated kaolin and burnt kaolin using cement kiln dust or hydrated lime as activators, *Const. Buil. Mater.* 47, 1451-1460, 2013.
- [Esh* 09] A Esharghawi., Élaboration de matériaux poreux à base de mullite par procédé SHS, Thèse de doctorat, Université de Limoges, 2009.
- [Esha 09] A Esharghawi, C Penot, F Nardou., Contribution to porous mullite synthesis from clays by adding Al and Mg powders, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29, 31-38, 2009.
- [Esha 10] A Esharghawi, C Penot, F Nardou., Elaboration of porous mullite-based materials via SHS reaction, *Ceram. Int.* 36, 231-239, 2010.
- [Flam 76] A Flament., Etude géologique, minéralogique et géochimique des formations kaoliniques associées aux bauxites varoises, Thèse de doctorat, Université-Paris VI, 1976.
- [Guan 00] L.J Guang, S Xudong., Synthesis and sintering behavior of a nanocrystallite α -alumina powder, *Acta mater.* 48, 3103-3112, 2000.
- [Hamz 15] R Hamzaoui, M Fadhilah, S Guessasma, A Bennabi, J Guillin, Structural and thermal behavior of proclay kaolinite using high energy ball milling process. *Powder Technol.* 271, 228-237, 2015.
- [Hass 12] S Hassani, M Panjepour, M Shamanian., The oxidation mechanism of pure aluminum powder, *Oxid. Met.* 78 : 179-195, 2012.
- [Hass 14] S Hassani, M Panjepour, M Shamanian., Non-isothermal kinetic analysis of oxidation of pure aluminum powder particles, *Oxid. Met.* 81:299-313, 2014.
- [Hu 13] P Hu, H Yang., Insight into the physicochemical aspects of kaolins with different morphologies, *Appl. Clay Sci.* 74, 58-65, 2013.
- [Issa 16] M Issaoui, L Limousy, B Lebeau, J Bouaziz, M Fourati., Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders, *C. R. Chimie*, in press 2016.
- [Jeon 13] H.Y Jeong et al., Tailoring oxidation of Al particles morphologically controlled by carbon nanotubes, *energie*, 55, 1143-1151, 2013.
- [Joaq 07] A.S Joaquin, B.R Heberto, C.B Richard., Dense mullite from attrition milled kyanite and α -alumina, *Journal of Ceramic Processing Research.* Vol. 8, No. 1, 1-11, 2007.
- [Kowa 92] L Kowalski, B.M Korevmr, J Duszczyk., Some new aspects of the theory of oxidation and degassing of aluminium-based olloy powders, *J. Mat. Sei.*, 27, 2770-2780, 1992.

[Liét 77] O Liétard., contribution à l'étude des propriétés physicochimiques, cristallographiques et morphologiques des kaolins, Thèse de doctorat, INPL-Nancy (France), 1977.

[Liét 80] O Liétard, J Yvon, J.F Dellon, R Mercier, J.M Cases., Determination of the basal and lateral surfaces of kaolins: variation with types of crystalline defects, proceedings of the international symposium of fine particules processing, Las Vegas, Nevada, 558-582, 1980.

[Mans 16] I Mansour, L Lionel, L Bénédicte, J Bouaziz, F Mohieddine., Design and characterization of flat membrane supports elaborated from kaolin and aluminum powders, C. R. Chimie, article in press, 1-9, 2016.

[Mazz 99] A.D Mazzoni, E.F Aglietti., Aluminium reduction and nitriding of aluminosilicates, *thermochimica acta*, 327, 117-123, 1999.

[Mitr 13] A Mitrović, M Zdujić., Mechanochemical treatment of Serbian kaolin clay to obtain a highly reactive pozzolana. *J. Serb. Chem. Soc.* 78, 579-590, 2013.

[Mitr 14] A Mitrović, M Zdujić., Preparation of pozzolanic addition by mechanical treatment of kaolin clay. *Int. J. Miner. Process.* 132, 59-66, 2014.

[Peiw 13] H Peiwei, Y Huaming., Insight into the physicochemical aspects of kaolins with different morphologies. *Appl. Clay Sci.* 74, 58-65, 2013.

[Rome 06] M Romero, J Martín-Márquez, J.Ma Rincón., Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production, *J.Eur. Ceram. Soc.* 26, 1647-1652, 2006.

[Sahn 08] F Sahnoune, M Chegaar, N Saheb, P Goeuriot, F Valdivieso., Algerian kaolinite used for mullite formation, *Appl. Clay Sci.* 38, 304-310, 2008.

[Shva 03] A Shvarzman, K Kovler, G.S Grader, G.E Shter., The effect of dehydroxylation/ amorphization degree on pozzolanic activity of kaolinite. *Cement and Concrete Research* 33, 405-416, 2003.

[Sura 97] G Suraj, C.S.P Iyer, S Rugmini, M Lalithambika., The effect of micronization on kaolinites and their sorption behavior, *Appl. Clay. Sci.* 12, 111-130, 1997.

[Suva 00] E Suvaci, G Simkovich, G Messing., The reaction-bonded aluminium oxide process: I, the effect of attrition milling on the solid-state oxidation of aluminium powder, *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 299-305, 2000.

[Temu 00] J Temuujin, K.J.D MacKenzie, M Schmuécker, H Schneider, J McManus, S Wimperis., Phase evolution in mechanically treated mixtures of kaolinite and alumina hydrates (gibbsite and boehmite), *Journal of the European Ceramic Society*, 20, 413-421, 2000.

[Thie 62] W Thiele (Von)., Die oxydation von aluminium und aluminium legierungs-smelzen, aluminium, 38, 707-715 et 780-786, 1962.

[Trun 05] M.A Trunov M, Schoenitz, X Zhu, E.L Dreizin., Effect of polymorphic phase transformations in Al₂O₃ film on oxidation kinetics of aluminum powders, *Comb. Flame.* 140, 310-318, 2005.

[Trun 06] M.A Trunov, S.M Umbrajkar, M Schoenitz, J.T Mang and E.L Dreizin., Oxidation and melting of aluminum nanopowders. *J. Phys. Chem. B*, 110, 13094–13099, 2006.

[Vala 11] M Valaskova, K Barabaszova, M Hundakova, M Ritz, E Plevova., Effects of brief milling and acid treatment on two ordered and disordered kaolinite structures. *Appl. Clay Sci.* 54, 70–76, 2011.

[Van 79] O.H Van, J.J Fripiat., In data handbook for clay materials and other non metallic minerals, Oxford, Pergamon Press, p346, 1979

[Visw 02] V Viswabaskaran, F.D Gnanam, M Balasubramanian., Mullitisation behaviour of south Indian clays, *Ceram. Int.* 28, 557-564, 2002.

[Visw 03] V Viswabaskaran, F.D Gnanam, M Balasubramanian., Mullitisation behaviour of calcined clay-alumina mixtures, *Ceram. Int.* 29, 561-571, 2003.

[Youn 00] T.F Young, C.P Chen, J.F Liou, Y.L Yang, T.C Chang., Study on the Si-Si vibrational States of the Near Surface Region of Porous Silicon, *Journal of Porous Materials* 7, 339–343, 2000.

Conclusion Générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était d'élaborer de la mullite à basse température à partir de kaolin de Djbel Debbagh et de poudre métallique d'aluminium, dans le but d'utiliser l'énergie développée par l'oxydation de l'aluminium pour faciliter la mullitisation par frittage naturel. Les grains de la poudre d'aluminium sont naturellement revêtus d'une couche protectrice d'alumine amorphe, nous avons également étudié l'influence de broyage à haute énergie dans le but d'accélérer l'oxydation de l'aluminium et de favoriser la formation de la mullite ultérieure. Ce broyage intensif permet de diminuer la température de transformation de phase. Cette étude est divisée en deux grandes parties, l'une consacrée à l'étude des poudres de mélanges kaolin-aluminium broyés pendant différents temps pour mieux comprendre ses transformations de phases. Et la seconde à l'évolution de ces mélanges broyés lors de leur mise en œuvre au cours de traitements thermiques et lors de leur densification.

Dans la première partie, nous avons particulièrement porté notre attention sur les mécanismes réactionnels intervenant au cours du broyage à plus basse température (la température ambiante), pour les mélanges de kaolin-aluminium. Nous pouvons constater que l'augmentation de temps de broyage apporte des grandes modifications :

- le broyage réduit la taille des particules de 25,69 μm pour la poudre broyée pendant 1h à 5,96 μm pour la poudre broyée pendant 40h ;
- Après l'augmentations du temps de broyage plus de 10h, on remarque une émergence des nouveaux pics avec une faible intensité correspondants aux silicium et nacrite ;
- L'augmentation du temps de broyage provoque des modifications structurales de la kaolinite.

La seconde partie est consacrée à l'étude de l'évolution de ces mélanges broyés au cours de traitements thermiques et l'influence de broyage sur la synthèse et la densification de la mullite. Nous pouvons constater que :

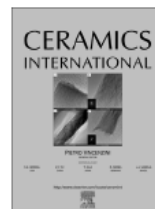
- L'intensité de pic endothermique correspond à la déshydroxylation de la kaolinite, est diminue légèrement avec l'augmentation du temps de broyage, cet effet doit être attribué à la destruction de la structure de la kaolinite.
- L'augmentation progressive de l'intensité de pic exothermique lié à l'oxydation de l'aluminium à l'état solide avec l'augmentation de temps de broyage. Le broyage provoque la

génération des microfissures sur la surface des particules d'aluminium. L'apparition de ces microfissures conduit à une perte de continuité de la couche protectrice d'oxyde sur la surface des particules, et par conséquent, renforcée la diffusion de l'oxygène à l'interface Al/Al₂O₃ pour former la phase γ -Al₂O₃.

- Le pic exothermique correspond à la formation de la phase de type spinelle qui se produisait à 980°C pour l'argile pure (kaolin DD3), est décalé vers 970°C pour le mélange de kaolin aluminium, qui doit être attribué à l'augmentation du temps de broyage ou bien l'effet de l'oxydation de l'aluminium. La diminution graduelle de l'intensité de ce pic dû à la formation de la phase spinelle avec l'augmentation de temps de broyage, la diminution observée doit être liée à la diminution de SiO₂ dans les échantillons provoquée par le départ de silicium (Si).
- Formation des alumines de transition (δ -Al₂O₃ et θ -Al₂O₃) et la phase stable α -Al₂O₃ par l'oxydation de l'aluminium.
- Formation de la phase de mullite secondaire à basse température et émergence une nouveau phase de cyanite à 1300°C.

D'autre part, nous avons étudié l'influence de la vitesse de montée en température sur l'oxydation de l'aluminium dans les mélanges kaolin-aluminium. On observe une augmentation significative de l'intensité de pic correspond à l'oxydation à l'état liquide dans les mélanges broyés pendant 1h. Donc la vitesse de chauffe plus élevée accélère l'oxydation de l'aluminium à l'état liquide. Par contre, dans les mélanges broyés pendant 40h, on note une augmentation graduelle de l'intensité de pic dû à l'oxydation de l'aluminium à l'état solide avec l'augmentation de la vitesse de chauffe. L'augmentation de la vitesse de chauffe améliore la diffusion des cations de Al³⁺ à travers les microfissures créés sur la couche et réagir avec l'oxygène à l'interface oxyde/air. La génération des microfissures sont provoqué par l'augmentation du temps de broyage.

Enfin, l'étude du comportement thermique de ces mélanges par DSC montre que l'énergies d'activations, calculées par la méthode de Kissinger, de la formation de l'alumine- γ variée entre 220 et 262 kJ/mol, tandis que l'énergie d'activation de formation de l'alumine- α variée entre 426 et 437 kJ/mol. La nucléation dans le volume est le mécanisme dominant dans la cristallisation de l'alumine- γ et l'alumine- α et la croissance des cristaux sont contrôlées par diffusion.



The effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum powder



T. Sahraoui^{a,b}, H. Belhouchet^{a,c,*}, M. Heraiz^c, N. Brihi^b, A. Guermat^d

^a Non Metallic Materials Laboratory, Institute of Optics and Precision Mechanics, University of Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria

^b Laboratory of Materials Study, Department of Physics, Faculty of Science, Jijel University, B.P. 98, Ouled Aissa, Jijel 18000, Algeria

^c Physics department, Faculty of Science, University Mohamed Boudiaf of M'sila, 28000 M'sila, Algeria

^d Applied Optics Laboratory, Institute of Optics and Precision Mechanics, University of Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Setif, Algeria

ARTICLE INFO

Article history:

Received 15 March 2016

Received in revised form

14 April 2016

Accepted 26 April 2016

Available online 28 April 2016

Keywords:

Kaolin (DD3)

Mechanical activation

Aluminum oxidation

Reaction-sintering

Mullite

ABSTRACT

In this work, the effects of mechanical activation on the sintering of mullite produced from kaolin and aluminum metal powder was investigated. Because of the higher content of silica in kaolin it is necessary to add alumina or aluminum oxide in order to obtain the stoichiometric mullite composition. After mechanical treatment for different milling time, the reactions and phase transformations between kaolin and aluminum metal powder were studied using thermal techniques (DTA/TG), X-ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FT-IR). The heated samples at different temperatures were studied by XRD, apparent density, open porosity measurements and SEM analysis. The results showed the formation of silicon, quartz and small amount of nacrite after 40 h of milling at room temperature. All mixture powders milled for different time showed the formation of several alumina transitions during heat treatment. The formation of alumina transitions, α -alumina, cristobalite crystallization of and mullite (primary and secondary) formation was affected by ball milling time. The mixture of kaolin and aluminum milled for 40 h show the formation of kyanite (Al_2SiO_5) at 1300 °C. The mechanical treatment enhances the formation and sintering of mullite.

© 2016 Elsevier Ltd and Techna Group S.r.l. All rights reserved.

1. Introduction

In the last few years, porous ceramics found an increasing attention for their successful applications in bioceramics, catalyst supports, hot gases filter, liquid food production, sensors, membrane reactors [1], heat exchangers for turbine engines, filters for some molten metals [2], thermal insulators [3,4] and refractory materials [4]. Mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [5–7] is one of the most important candidate materials for porous ceramics due to its [2] excellent high temperature stability, mechanical properties, low creep rate, low thermal expansion coefficient, and low thermal conductivity, mullite ceramics is widely used as thermal insulator and electric resistor, because of the very low interdiffusion rates of Si^{4+} and Al^{3+} within the mullite lattice [8]. A variety of preparation methods are used to synthesize mullite, such as conventional mixing, precipitation, hydrolysis, hydrothermal synthesis, spray pyrolysis, and chemical vapor deposition, in which various starting materials such as alumina-silica minerals, hydroxides, sols, silicon

alkoxide, aluminum alkoxide, etc., are used [9].

Mullite is the only stable crystalline aluminosilicate phase in the SiO_2 - Al_2O_3 binary system [10], made it an attractive material for structural and functional applications. Although mullite is synthesized through different methods its preparation from clay remains the most economical way [11]. Clay minerals are traditional starting materials for the production of mullite and it have a simple manufacturing procedure. Whilst the softening tendency of clay-derived mullite at high temperature due to the presence of impurities is a disadvantage from the perspective of the refractory industry [12], clay minerals, especially kaolin, have been known to result in needle-like mullite [13], with its associated increase in fracture toughness. Significant work has been conducted on the mullitization mechanism for kaolin-based minerals with the typical reaction process being. In addition, diffusion of aluminum is important for the anisotropic grain growth of mullite as the kaolin matrix is naturally deficient in alumina (Al_2O_3) for the formation of mullite. Several factors are known to influence such diffusion with, for example, the presence of liquid phase is being considered to significantly enhance the diffusion of aluminum within the mullite grain boundaries [12].

It is well known that kaolinite undergoes a series of reactions

* Corresponding author at: Non Metallic Materials Laboratory, Institute of Optics and Precision Mechanics, University of Ferhat Abbas Sétif 1, 19000 Sétif, Algeria.

E-mail address: hbelhou@yahoo.com (H. Belhouchet).

ملخص:

الهدف الاساسي من هذا العمل هو تحضير و دراسة الميليت انطلاقا من كاولان جبل الدباغ (كاولان DD3) و مسحوق معدن الألمنيوم. إن تحضير الميليت الثانوي يتم أساسا عن طريق تفاعل الكاولان مع الألومين الناتج هنا من تأكسد معدن الألومنيوم. أكسدة معدن الألمنيوم تسمح بتصنيع الميليت بالتلييد الطبيعي عند درجات حرارة أقل. علاوة على ذلك، من أجل دراسة تأثير زمن السحق على تشكيل و تلييد الميليت انطلاقا من الخليط كاولان-ألومنيوم، قمنا بسحق هذا الخليط في ازمدة مختلفة. وذلك باستعمال تقنية السحق ذو القوة العالية. تمكنا من دراسة كل التحولات الطورية بين الخلائط كاولان-ألومنيوم وهذا بدلالة درجة الحرارة و زمن السحق. من خلال معالجة منحنيات التحول الحراري (DSC)، تمكنا ايضا من حساب طاقة التنشيط لأكسدة الألومنيوم في الحالة الصلبة و الحالة السائلة، و كذا معرفة ميكانيزم التشكل و النمو الحبيبي للألومين-غاما و الألومين-الفا. كما تم دراسة تأثير درجة الحرارة و زمن السحق على الكتلة الحجمية الظاهرية و المسامات المفتوحة. وفي الاخير قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة و زمن السحق على البنية المجهرية للعينات.

الكلمات المفتاحية: كاولان DD3، السحق ذو القوة العالية، الألومين الانتقالي و الألومين-الفا، التلييد، الميليت، الكيانيت.

Abstract :

The tergate objective of this work is synthesis and study of mullite from the kaolin djebel debbagh (kaolin DD3) and the aluminum metal powders. Secondary mullite is mainly prepared by the reaction of kaolin and alumina that produces here from the oxidation of aluminum metal. The oxidization of alaminum powder permits to produce the mullite by natural sintering at lower temperature. Moreover, for studing the milling time effects on the mullite formation and sintering on the basis of the kaolin-aluminum mixtures, we milled this mixtures in different times using milling technique with high energy. We could study the kaolin-aluminum mixtures transformation depending on the temperature and the milling time. In the light of the thermal treatment plot (DSC), we have calculated the activation energy of oxidization of the aluminum in the solid and liquid states, and identified the mecanisme of formation and grain growth of γ -alumina and α -alumina. We have also study the effect of temperature and milling time on the density apparent and open porosity, at the end we studied the effect of temperature and the milling time on the microstructure samples.

Key-words: Kaolin (DD3), milling with high energy, transition alumina and α -alumina, sintering, mullite, kyanite.

Résumé :

L'objectif principal, de ce travail, est la synthèse et l'étude de la mullite à partir de kaolin de Djebel Debbagh (kaolin DD3) et de poudre métallique d'aluminium. La mullite secondaire est principalement préparé par la réaction du kaolin et d'alumine qui produit ici à partir de l'oxydation de l'aluminium métallique. L'oxydation des poudres d'aluminium devrait permettre d'initier la synthèse de la mullite par frittage naturel à des température plus basse. D'ailleurs, afin d'étudier l'effet du temps de broyage sur la formation et le frittage de la mullite à partir de mélange kaolin-aluminium, nous avons broyé ce mélange à différents temps en utilisant la technique de broyage à haute énergie. On a étudié les transformations de phase des mélanges kaolin-aluminium en fonction de la température et du temps de broyage. A partir des courbes des traitement thermiques (DSC), on a calculé les énergies d'activations d'oxydation de l'aluminium à l'état solide et à l'état liquide, et identifié le micanisme de formation et de croissance de l'alumine- γ et l'alumine- α . On a aussi étudié l'effet de la température et du temps de broyage sur la densité effective et la porosité ouverte. En fin on a étudié l'effet de la température et du temps de broyage sur la micrstructures des échantillons.

Mots-Clés: Kaolin (DD3), broyage à haute énergie, les alumines de transition et l'alumine- α , frittage, mullite, cyanite.