

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MENTOURI CONSTANTINE  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE PHYSIQUE

N°d'ordre :  
Série :

**THESE**

**PRESENTEE POUR OBTENIR LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES  
EN PHYSIQUE**

**SPECIALITE : SCIENCES DES MATERIAUX**

**THEME**

***PREPARATION ET ETUDE DES COMPOSES  
CORDIERITE ET ANORTHITE***

Par

***Nadjet AKLOUCHE***

Soutenue le 29/10/2009

Devant le jury :

<b>Président :</b>	<b>A. HARABI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mentouri Constantine</b>
<b>Rapporteur :</b>	<b>S. ACHOUR</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mentouri Constantine</b>
<b>Examineurs :</b>	<b>N. BOUAOUADJA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif</b>
	<b>H. OSMANI</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif</b>
	<b>S. E. BARAMA</b>	<b>Prof.</b>	<b>Univ. Mentouri Constantine</b>
	<b>D. MAUCHE</b>	<b>M.C.</b>	<b>Univ. Ferhat Abbas Sétif</b>

# **Remerciements**

*Les recherches qui font l'objet de cette thèse ont été menées au laboratoire de céramiques à l'université Mentouri de Constantine, sous la direction de monsieur le professeur **Slimane Achour**. Je le remercie vivement pour la confiance qu'il a bien voulu m'accorder en m'accueillant au sein de son laboratoire et qui s'est montré d'une disponibilité sans faille tout au long de cette étude et qui a su diriger mes travaux en restant parfaitement ouvert à mes initiatives.*

*J'ai également eu la chance de profiter de l'expérience de monsieur **Abdelhamid Harabi**, professeur à l'université Mentouri de Constantine, de plus, il m'a fait honneur de présider le jury de ce travail.*

*Que Monsieur N. **Bouaouadja**, professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, Monsieur H. **Osmani**, Professeur à l'université Ferhat Abbas de Sétif, Monsieur D. **Maouche**, maître de conférences à l'université Ferhat Abbas de Sétif et Monsieur S.E. **Barama**, Professeur à l'université Mentouri de Constantine, trouvent ici toute l'expression de ma reconnaissance pour avoir accepté d'être examinateurs de ce travail.*

*Une grande partie de ce travail de thèse, a été réalisée au laboratoire des matériaux inorganiques de l'université Blaise Pascal de Clermont Ferrand. Je tiens sincèrement à remercier Monsieur E. **Tomasella**, maître de conférences à l'université Blaise Pascal de Clermont Ferrand, pour son honorable invitation. Je ne peux oublier Monsieur J. **Cellier**, technicien au même laboratoire pour son aide, son dynamisme et sa gentillesse.*

*Je tiens enfin à remercier toutes mes amies à Constantine, Tébessa et Sétif qui m'ont encouragée pour l'accomplissement de ce travail.*

# *Sommaire*

# Sommaire

<i>Introduction générale.....</i>	<i>1</i>
-----------------------------------	----------

## *CHAPITRE I: Généralités*

<i>1. Introduction.....</i>	<i>4</i>
<i>2. Présentation et énumération des céramiques.....</i>	<i>4</i>
<i>2.1 Les céramiques traditionnelles (silico-alumineux) .....</i>	<i>4</i>
<i>2.2 Les céramiques techniques.....</i>	<i>5</i>
<i>3. Matières premières pour céramiques traditionnelles .....</i>	<i>5</i>
<i>4. Les composés céramiques .....</i>	<i>8</i>
<i>5. Les minérales kaolinites .....</i>	<i>10</i>
<i>5.1 La kaolinite.....</i>	<i>10</i>
<i>5.1.1 Généralités .....</i>	<i>10</i>
<i>5.1.2 Structure de la kaolinite .....</i>	<i>10</i>
<i>5.1.3 Morphologie .....</i>	<i>12</i>
<i>6. Formation de la kaolinite .....</i>	<i>12</i>
<i>7. Les minéraux phylliteux .....</i>	<i>14</i>
<i>8. Transformation de la kaolinite pendant un traitement thermique .....</i>	<i>15</i>
<i>8.1 Phénomènes thermiques observés pendant le traitement thermique de la kaolinite.....</i>	<i>15</i>
<i>8.2 Nature de la transformation observée vers 993°C : dualité spinelle-mullite.....</i>	<i>16</i>
<i>8.3 Composition de la phase de structure spinelle formée.....</i>	<i>17</i>
<i>9. La Structure spinelle.....</i>	<i>18</i>
<i>9.1 Généralités.....</i>	<i>18</i>
<i>9.2 Formation de la structure spinelle dans le diagramme magnésie-alumine .....</i>	<i>18</i>
<i>10. La Mullite.....</i>	<i>19</i>

<i>10.1 Généralités</i> .....	<i>19</i>
<i>10.2 Formation de la mullite dans le diagramme silice – alumine</i> .....	<i>20</i>
<i>10.2.1. Diagramme SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	<i>20</i>
<i>11. Structure de la mullite</i> .....	<i>22</i>
<i>11.1 Mullite primaire et mullite secondaire</i> .....	<i>23</i>
<i>11.1.1 Mullite primaire</i> .....	<i>23</i>
<i>11.1.2 Mullite secondaire</i> .....	<i>24</i>

## *CHAPITRE II: Techniques expérimentales*

<i>1. Introduction</i> .....	<i>27</i>
<i>2. Le Procédé de synthèse des céramiques</i> .....	<i>27</i>
<i>2.1 Généralités</i> .....	<i>27</i>
<i>2.2 Préparation de la poudre</i> .....	<i>29</i>
<i>2.2.1 Pesée des matières premières</i> .....	<i>29</i>
<i>2.2.2 Broyage en milieu humide</i> .....	<i>29</i>
<i>2.2.3 Calcination</i> .....	<i>30</i>
<i>2.2.4 Second broyage</i> .....	<i>30</i>
<i>2.2.5 Mise en forme de la poudre</i> .....	<i>31</i>
<i>2.2.6 Frittage</i> .....	<i>32</i>
<i>3. Analyses thermiques</i> .....	<i>33</i>
<i>3.1 Analyse thermique différentielle (ATD)</i> .....	<i>34</i>
<i>3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)</i> .....	<i>35</i>
<i>4. Caractérisations structurales</i> .....	<i>36</i>
<i>4.1 Diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	<i>36</i>
<i>4.1.1 Le dispositif expérimental</i> .....	<i>37</i>
<i>4.2 Mesure de la densité apparente</i> .....	<i>37</i>
<i>4.2.1 Le dispositif expérimental</i> .....	<i>37</i>

4.2.2	<i>La microdureté</i>	38
4.3	<i>Les mesures de la taille des particules, le potentiel zêta et la mobilité électrophoretique.</i>	39
4.3.1	<i>La taille des particules</i>	39
4.3.2	<i>Le potentiel zêta</i>	41
4.3.3	<i>Dispositif expérimental</i>	44
4.4	<i>Etude spectroscopique par infrarouge</i>	45
4.4.1	<i>Principe de la méthode</i>	45
4.4.2	<i>Le dispositif expérimental</i>	47
4.5	<i>Microscopie électronique à balayage (MEB)</i>	48
4.5.1	<i>Le dispositif expérimental</i>	48
4.6	<i>Principe de l'analyse XPS</i>	49
4.6.1	<i>Le dispositif expérimental</i>	52
4.6.2	<i>Pics XPS de la cordiérite, de la mullite et du spinelle.</i>	52

### *CHAPITRE III: Matériaux supports de l'étude*

1.	<i>Le kaolin</i>	54
1.1	<i>Composition chimique</i>	54
1.2	<i>Composition minéralogique</i>	54
1.3	<i>Etude spectroscopique par infrarouge</i>	55
1.4	<i>Analyse thermique différentielle</i>	56
1.5	<i>La taille des particules</i>	57
1.6	<i>Le potentiel zêta</i>	59
2.	<i>L'oxyde de magnésium</i>	60
2.1	<i>Composition minéralogique</i>	60
2.2	<i>Etude spectroscopique par infrarouge</i>	60
3.	<i>L'oxyde de calcium</i>	62
3.1	<i>Composition minéralogique</i>	62

3.2 Etude spectroscopique par infrarouge .....	64
3.3 Analyse thermique différentielle .....	64
3.4 La taille des particules.....	65
3.5 Le potentiel zêta.....	66

## *CHAPITRE IV: La cordiérite*

1. Introduction.....	67
2. L'ajout du MgO au kaolin : La cordiérite .....	67
2.1 Introduction.....	67
2.2 Le diagramme ternaire MgO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> .....	67
2.3 Cristallographie et propriétés structurales de la cordiérite .....	68
2.4 Le polymorphisme de la cordiérite.....	70
2.4.1 La phase $\alpha$ .....	70
2.4.2 La phase $\beta$ .....	70
2.4.3 La transition $\alpha \leftrightarrow \beta$ .....	72
2.4.4 La phase $\mu$ .....	73

### *Première partie : préparation et étude de la cordiérite*

3. Introduction.....	74
3.1 La formation de la cordiérite.....	74
3.2 Broyage et homogénéisation.....	74
3.3 Mise en forme par pressage uniaxial.....	74
3.4 La taille des particules.....	76
3.5 Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG).....	77
3.6 La diffraction des rayons X.....	78
3.6.1 Frittage entre 850 et 1100°C.....	78

3.6.2 Frittage entre 1200 et 1350°C .....	80
3.7 Analyse par spectroscopie infrarouge .....	83
2.8 Microscopie électronique à balayage .....	89
2.9 La densité apparente .....	90
3. Conclusion .....	93

## *Deuxième partie : Influence des additions sur la cristallisation de la cordiérite*

1. Introduction.....	94
2. La zirconite ou oxyde de zirconium (ZrO <sub>2</sub> ) .....	95
2.1 Généralités.....	96
2.2 Le dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	97
2.3 Phase rutil.....	97
2.4 Phase anatase.....	97
2.5 Techniques expérimentales .....	98
2.5.1 Procédé d'élaboration.....	98
2.5.2 Préparation des échantillons.....	98
2.5.3 Frittage des pastilles.....	99
2.6 Résultats et discussions .....	100
2.6.1 L'addition de l'oxyde de zirconium.....	100
2.6.1.1 Taille des particules et Potentiel zêta.....	100
2.6.1.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	100
2.6.1.3 La densité apparente .....	101
2.6.1.4 Etude spectroscopique par infrarouge .....	102
3. L'addition du dioxyde de Titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	103
3.1 Taille des particules et Potentiel zêta.....	103
3.2 Diffraction des rayons X (DRX).....	104
3.3 La densité apparente .....	105



<i>3.4 Etude spectroscopique par infrarouge .....</i>	<i>106</i>
<i>4. Conclusion .....</i>	<i>106</i>

*Troisième partie : De la cordiérite à la mullite*

<i>1. Introduction.....</i>	<i>107</i>
<i>2. L'alumine ou l'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</i>	<i>108</i>
<i>2.1 Composition minéralogique .....</i>	<i>108</i>
<i>3. Matériaux et méthodes .....</i>	<i>109</i>
<i>3.1 Résultats et discussion .....</i>	<i>110</i>
<i>3.1.1 Analyse par diffraction des rayons X .....</i>	<i>110</i>
<i>3.1.2 Frittage à 1200°C.....</i>	<i>110</i>
<i>3.1.3 Frittage à 1400°C- 1 heure .....</i>	<i>111</i>
<i>3.1.4 Frittage à 1400°C- 4 heures.....</i>	<i>111</i>
<i>3.1.4.1 La densité apparente .....</i>	<i>113</i>
<i>3.1.4.2 Propriétés mécaniques.....</i>	<i>113</i>
<i>3.1.4.2.1 La microdureté .....</i>	<i>114</i>
<i>3.1.5 Frittage à 1500°C- 8 heures.....</i>	<i>115</i>
<i>3.1.5.1 Résultats et discussions .....</i>	<i>115</i>
<i>3.1.5.1.1 La taille des particules et le potentiel zêta.....</i>	<i>115</i>
<i>3.1.5.1.2 Analyse par diffraction des rayons X.....</i>	<i>116</i>
<i>3.1.5.1.3 La densité apparente.....</i>	<i>117</i>
<i>3.1.5.1.4 La microdureté .....</i>	<i>117</i>
<i>3.1.5.1.5 Microscopie électronique à balayage .....</i>	<i>118</i>
<i>3.1.5.1.6 Spectroscopie à photoélectron (XPS).....</i>	<i>121</i>
<i>Les pics Al (2p).....</i>	<i>122</i>
<i>Les pics Si (2p) .....</i>	<i>124</i>
<i>Les pics Mg (2p) .....</i>	<i>126</i>

3.1.5.1.6.1 Conclusion .....	129
3.1.6 Frittage à 1550 °C - 8 heures .....	130
3.1.6 .1 Analyse par diffraction des rayons X.....	130
3.1.6 .2 La densité apparente .....	131
3.1.6 .1.2 Microscopie électronique à balayage .....	131
3.1.7 Frittage à 1600 °C - 2 heures .....	134
3.1.7.1 Analyse par diffraction des rayons X.....	134
3.1.7.2 Microscopie électronique à balayage.....	135
4. Conclusion .....	136

## **CHAPITRE V: L'ANORTHITE**

1. Introduction.....	139
2. L'ajout du CaO au kaolin : L'Anorthite .....	139
2.1 Introduction.....	139
2.2 Le diagramme ternaire CaO.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .SiO <sub>2</sub> .....	140
2.3 Cristallographie et propriétés structurales de l'anorthite.....	140
2.4 La cristallisation de l'anorthite.....	141

### **Première partie : Préparation et étude de l'anorthite**

1. Introduction.....	146
2. Broyage et homogénéisation .....	146
2.1 Mise en forme par pressage uni axial.....	146
2.3 La taille des particules.....	146
2.4 Etude par diffraction des rayons X.....	147
2.5 Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrique (ATG).....	149
2.6 La densité apparente .....	150

<i>2.7 Analyse par spectroscopie infrarouge</i> .....	151
<i>Régions I : Bande entre 400 et 750 cm<sup>-1</sup></i> .....	151
<i>Régions II : Bande entre 750 et 1250 cm<sup>-1</sup></i> .....	152
<i>Régions III : Bande entre 1250 et 4000 cm<sup>-1</sup></i> .....	153
<i>2.8 Microscopie électronique à balayage</i> .....	154
<i>2.9 Conclusion</i> .....	154

*Deuxième partie : Influence des additions sur la cristallisation de l'anorthite*

<i>1. Introduction</i> .....	156
<i>2. Préparation des échantillons</i> .....	156
<i>3. Résultats et discussions</i> .....	157
<i>3.1 L'addition de l'oxyde de zirconium</i> .....	157
<i>3.1.1 Taille des particules et Potentiel zêta</i> .....	157
<i>3.1.2 Diffraction des rayons X</i> .....	158
<i>3.1.3 La densité</i> .....	158
<i>3.1.4 Etude spectroscopique par infrarouge</i> .....	159
<i>3.1.5 Conclusion</i> .....	160
<i>4. L'addition du dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>)</i> .....	160
<i>4.1 Taille des particules et Potentiel zêta</i> .....	160
<i>4.2 Diffraction des rayons X (DRX)</i> .....	161
<i>4.3 La densité apparente</i> .....	162
<i>4.4 Etude spectroscopique par infrarouge</i> .....	162
<i>5. Conclusion</i> .....	163
<i>Conclusion Générale</i> .....	164
<i>Références Bibliographiques</i> .....	167

# *Introduction générale*

# *Introduction générale*

Premier matériau artificiel découvert par l'homme, la céramique peut être définie comme un matériau solide, constitué de minéraux anhydres associés ou non à une phase vitreuse et formés à haute température. Cette étude est consacrée aux céramiques à base de kaolins qui sont très prisées industriellement pour leurs propriétés d'isolants électrique et thermique.

Les kaolins sont des matières premières naturelles utilisées depuis l'antiquité dans de nombreux domaines, notamment pharmaceutiques et céramiques. Bien que l'Algérie en possède des quantités importantes et encore sous exploitées, elle n'a pas d'industrie céramique structurée, même s'il faut noter un très timide gain d'intérêt ces dernières années, ces produits sont surtout utilisés aujourd'hui dans le domaine de la poterie décorative et par quelques centres artisanaux de céramique. Bien exploitée, cette matière première peut avoir un avenir prometteur, notamment dans le domaine technique.

La caractérisation des kaolins des différents gisements répertoriés étant un préalable au développement de cette filière céramique, le laboratoire de céramique de l'université Mentouri de Constantine, a développé depuis quelques années un axe de recherche sur le thème de la valorisation des kaolins et produire des matériaux à faible coût et susceptible d'être utilisés dans l'industrie des réfractaires et dans bien d'autres domaines.

Les travaux déjà réalisés ont permis de montrer que la plupart des kaolins algériens sont relativement riches en kaolinite. Une meilleure compréhension de l'action des oxydes sur les transformations thermiques des kaolins s'avère donc nécessaire. C'est dans cet ordre d'idée que s'inscrit l'objet de ce travail. L'étude réalisée au cours de cette mémoire vise à élaborer deux matériaux céramiques importants, et à déterminer l'influence des oxydes sur les différents phénomènes intervenant pendant le traitement thermique.

Les fluctuations de compositions observées au sein d'un même gisement étant suffisamment importantes, il a été choisi d'utiliser comme matériaux d'étude un kaolin de référence (le DD<sub>3</sub>), et d'introduire les différents oxydes au sein de ces produits relativement purs. Cette approche devait permettre d'une part, des réactions chimiques entre le kaolin et les oxydes ajoutés et la répartition homogène de produit final d'autre part.

Dans l'élaboration de matériaux à base d'oxydes, la science des céramiques tient une place prépondérante directement corrélée à la nature même de ces composés et, malgré de nombreuses variantes, les différents procédés mis en jeu, une fois choisis les constituants, présentent souvent des étapes communes : homogénéisation des oxydes de départ, mise en forme (par moulage, pressage...) et traitements thermiques (frittage).

L'objet de cette thèse porte sur la cristallisation de deux matériaux potentiels dans les systèmes ternaires,  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  et  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . Le domaine de composition choisi permet la cristallisation de deux phases majoritaires : la cordiérite et l'anorthite.

La cordiérite ( $2\text{MgO}.2\text{Al}_2\text{O}_3.5\text{SiO}_2$ ) : très résistante aux variations brusques de température ainsi qu'à la corrosion à chaud elle est utilisée comme réfractaire. Par exemple, sous forme d'un substrat à structure en nid d'abeille, elle sert de support aux catalyseurs (métaux précieux) pour le traitement des gaz d'échappement. Les recherches s'orientent vers ce matériau surtout au niveau des substrats pour la microélectronique, dans le domaine des diélectriques, en raison de son coefficient de dilatation thermique et sa constante diélectrique faible et de sa conductivité thermique élevée.

L'anorthite ( $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2$ ), étant pure, il est rarement utilisé compte tenu de sa température de fusion élevée ( $1550^\circ\text{C}$ ).

De nombreuses études ont été consacrées à l'élaboration des céramiques alternatives pour remplacer le substrat d'alumine pour augmenter les performances des circuits intégrés semi-conducteurs telles que : une haute densité, et une grande vitesse de propagation du signal dans les circuits intégrés imprimés à grande échelle (LSI). À ces fins, les substrats céramiques devraient avoir une faible constante diélectrique, un faible coefficient de dilatation thermique et des températures de frittage inférieures à  $1000^\circ\text{C}$  (inférieure à la température de fusion du cuivre, argent, ou de l'or) puisque l'utilisation de métaux comme conducteurs à faible résistance permet une faible génération de chaleur. L'anorthite satisfait les exigences de substrats en céramiques puisqu'il possède un plus faible coefficient de dilatation thermique et une plus faible constante diélectrique. Néanmoins, aucun substrat à base d'anorthite fritté à basse température n'a été fabriqué à cause de la difficulté de frittage des particules d'anorthite à une température au dessous de  $1000^\circ\text{C}$ .

L'ensemble des résultats de cette étude est présenté dans ce mémoire.

Le premier chapitre est consacré à la présentation générale des céramiques et de leurs propriétés physiques et chimique, une courte synthèse sur les transformations thermiques de la kaolinite et une brève description de la structuration des argiles et des minéraux.

Le deuxième chapitre quant à lui est consacré à la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées dans cette étude.

Le kaolin utilisé comme matériaux de référence ainsi que les différents ajouts nécessaire pour la préparation des composés sujets de cette étude, sont décrits dans le troisième chapitre.

Enfin la préparation des composés cordiérite et anorthite autant que la description des différents phénomènes intervenant au cours du traitement thermique et l'influence des additions sur la cristallisation et la densification font l'objet du quatrième et cinquième chapitre.

Les principaux résultats obtenus sont résumés dans la conclusion générale.

# *Chapitre I*

## *Généralités*



## 1. Introduction

Technique millénaire, la *céramique* (du grec *keramikos*, « argile cuite ») est le premier matériau que l'homme ait fabriqué par transformation de matières premières. C'est l'art dont les procédés ont le moins changé : on façonne une pâte que l'on cuit dans un four pour effectuer la transmutation de matière qui aboutira à un objet de céramique. Les céramiques doivent leurs qualités distinctives tant à la composition de la pâte qu'aux modalités de cuisson. Les nuances de couleurs, les variétés d'aspect dépendent des composants de la pâte.

Les éléments qu'ils contiennent provoquent des réactions colores différentes suivant que l'on opère la cuisson en atmosphère oxydante ou réductrice. Les premières céramiques employées étaient les *silicates*. Elles étaient utilisées pour les poteries émaillées. Elles ont connu ensuite une utilisation plus étendue allant de la porcelaine aux appareils sanitaires. Les oxydes purs, les carbures, les borures, les nitrures, les siliciures, les sulfures ont été successivement inclus dans la catégorie des céramiques.

La composition (nature minéralogique, proportions) 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 différents. La fabrication d'un produit céramique est avant tout un savoir-faire et seule la notoriété des fabricants sert de référence.

## 2. Présentation et énumération des céramiques

### 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). Les céramiques "traditionnelles" sont présentes dans de nombreux secteurs d'activités tels que les matériaux de construction (briques, tuiles, ...), les sanitaires, le culinaire, le revêtement (carrelages, faiences), les réfractaires (fours,...). Leur fabrication s'effectue à partir de matières premières minérales silicatées naturelles.

## **2.2 Les céramiques techniques**

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 électrofusion (les oxydes sont coulés directement dans un moule).

Les céramiques techniques 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, ...).

## **3. Matières premières pour céramiques traditionnelles**

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 permet le façonnage des produits céramiques dont elles assurent la cohésion des pièces en cru. Ils sont de compositions très variables.

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. Les argiles dites "communes" constituées d'un mélange de minéraux argileux de type illite, kaolinite et smectite, sont surtout employées dans la fabrication des produits de terre cuite (tuiles et briques). Les argiles peuvent posséder en faible quantité les minéraux suivants : quartz, calcaire, gypse, feldspaths, micas, rutile, ilménite, minéraux lourds (tourmaline, zircon, ...), matière organique [1].

A ces minéraux argileux sont associés des matériaux "dégraissants" à base de silice (quartz, sables, grès), qui permettent de diminuer la plasticité des argiles lors du façonnage en raison de leur granulométrie plus grossière, mais aussi de modifier le comportement de ces argiles au séchage et à la cuisson en limitant le retrait.

Ils constituent le squelette inerte et rigide des produits. Ces dégraissants peuvent aussi être des argiles préalablement stabilisées par cuisson puis broyées (chamottes).

Tableau I.1 Principales céramiques utilisées [2].

Fonctions	Qualités utilisées	Compositions
Electriques	isolant (substrats électroniques)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , BeO, AlN
Electroniques	ferroélectricité (condensateurs)	BaTiO <sub>3</sub> , SrTiO <sub>3</sub>
	piézo - électricité (filtres, transducteurs)	PZT (PbZrTiO)
	semi conductivité (thermistances, varistances)	BaTiO <sub>3</sub> , SiC, ZnO
	conductivité ionique (sondes à oxygène)	ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	conductivité électronique	ReO <sub>2</sub> , ReO <sub>3</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , VO, TiO
	supraconductivité	YBaCuO, LaSrCuO
Magnétiques	ferrites doux (têtes magnétiques, capteurs)	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , ZnO - Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	ferrites durs (aimants, unité de mémoire)	(Pb, Sr) O - 6 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	(bandes et disques magnétiques)	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CrO <sub>2</sub>
Chimiques	(détecteurs de gaz)	(détecteurs de gaz)
	(catalyseurs)	cordiérite, zéolithe
	(micro - filtration, membrane)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub>
Thermiques	réfractarité (radiateurs IR)	ZrO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub>
	réfractarité (échangeurs de chaleur)	SiC

Mécaniques	tenue mécanique (outils de coupe, filières)	WC - Co, TiC, TiN
	bon comportement à l'usure et au frottement (joint d'étanchéité, buses, paliers, roulements)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, B <sub>4</sub> C
	tenue mécanique (abrasifs)	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC
Thermomécaniques	résistance à la contrainte à haute température (turbines, moteurs, aubes, soupapes, tuyères)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, composites
Optiques	(réflexion optique)	TiO <sub>2</sub>
	(éclairage, fenêtres transmission IR)	mullite, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	(détection IR)	SeZn, SZn
	(lasers)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / ThO <sub>2</sub>
	(luminescence)	oxydes terres rares
Biomédicales	biocompatibilité (ciments, prothèses dentaires et articulaires)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , C / C
	biocompatibilité (comblement osseux)	hydroxyapatite HA
Nucléaires	(combustibles)	UO <sub>2</sub> , UO <sub>2</sub> / PuO <sub>2</sub>
	(protection)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>4</sub> C, C, SiC
	(dispositifs de contrôle)	BN, EuO <sub>2</sub> , Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Militaires	résistance au choc (blindage, écrans thermiques, détection)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiC

Des ajouts de matériaux "fondants" assurent la formation de la phase vitreuse liante lors de la cuisson dans les produits à porosité faible (grès) ou nulle (porcelaine). Ce sont principalement des feldspaths. De la famille des tectosilicates, la nature du cation présent détermine quatre pôles

principaux entre lesquels peuvent exister des solutions solides: les feldspaths alcalins (orthose  $[(SiAl_3O_8)K]$  - albite  $[(SiAl_3O_8)Na]$ ) et les plagioclases (albite  $[(SiAl_3O_8)Na]$  - anorthite  $[(Si_2Al_2O_8)Ca]$ ).

L'anorthite pure est rarement utilisée compte tenu de sa température de fusion (1550°C). Les températures de fusion de l'orthose et de l'albite pures sont respectivement de 1150°C et 1118°C. Cependant, la viscosité du liquide "albitique" étant toujours très inférieure à celle du liquide "orthosique" [3], l'utilisation de feldspaths sodiques peut engendrer une plus grande déformation des produits cuits.

La craie, le calcaire, la dolomie, les argiles grésantes ou le talc peuvent également faire office de fondants ou être utilisés comme fondants d'appoint des masses vitrifiées.

#### 4. Les composés céramiques

Nous avons présenté ci-après un tableau récapitulatif sur les principaux composés céramiques utilisés [2]. Les composés céramiques ne se limitent pas à deux ou trois éléments. Il existe beaucoup de composés à quatre éléments ou plus.

**Tableau I.2** Composés à plus de trois éléments [2].

Noms Synonymes	formules	Utilisations
Alumine – zircon- silice	AZS	thermique
Carbure de tungstène - cobalt	WC - Co (cermet)	mécanique
<b><u>Cordiérite</u></b>	$2Al_2O_3 \cdot 2 MgO \cdot 5 SiO_2$	chimique
Cuprates	YBaCuO	électronique pour supraconductivité
	BiSrCaCuO	
	LaSrCuO	
	TlBaCaCuO	

Hydrate d'alumine		chimique
Hydroxyapatite HA	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$	biomédical
	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-x}$	électronique pour supraconductivité
Laine de basalte		thermique
Laine de kaolin		thermique
Magnésie -dolomite	$\text{CaO-MgO}$	thermique
Magnésie - oxyde de chrome	$\text{MgO-Cr}_2\text{O}_3$	thermique
	$\text{MgCr}_2\text{O}_4\text{-TiO}_2$	électronique
<b><u>Mullite</u></b>	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	optique
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-30% TiC}$	mécanique
	$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	mécanique
Oxydes mixtes de cuivre - lanthane - baryum	$\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-x}$	électronique pour les supraconducteurs
Phosphate	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	biomédical
tricalcique	$(\text{Pb, Sr})\text{O- } 6 \text{Fe}_2\text{O}_3$	magnétique
PLZT		électro-optique
PZT	$\text{PbO - ZrO}_2 - \text{TiO}_2$	électronique pour la piézoélectricité
	$\text{PS - ZrO}_2$	thermomécanique
Se Zn		optique
Silico - alumineux	Système $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$	thermique
	$\text{TiO}_2 - \text{BaTiO}_3$	électrique
	$\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$	électronique
	$\text{ZnO - Fe}_2\text{O}_3$	magnétique
Zéolithe		chimique
	$\text{ZrO - MgO}$	électronique

## 5. Les minérales kaolinites

Le minéral présenté ici est la kaolinite, qui est le minéral argileux de base utilisé dans cette étude, il convient donc de le décrire plus particulièrement.

### 5.1 La kaolinite

#### 5.1.1 Généralités

Le kaolin est un minéral composé de silicate d'aluminium hydraté, de formule  $\text{Al}_2 \text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$  de la famille des phyllo-silicates. D'origine chinoise, il vient du mot "Kaoling" signifiant terre des hautes collines. La kaolinite qui est le minéral majoritaire du kaolin, est aussi présente dans des environnements variés. La kaolinite se trouve dans les roches argileuses, comme le kaolin, ou dans les roches magmatiques, résultat de l'altération des feldspaths, des granites et des calcites. Le kaolin est blanc mais peut être coloré par les oxyhydroxydes de fer en jaune, orangé rouge (ocres) ou vert [6].

#### 5.1.2 Structure de la kaolinite

La kaolinite présente une structure de type 1:1 (Figure I.1) 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 :  $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .

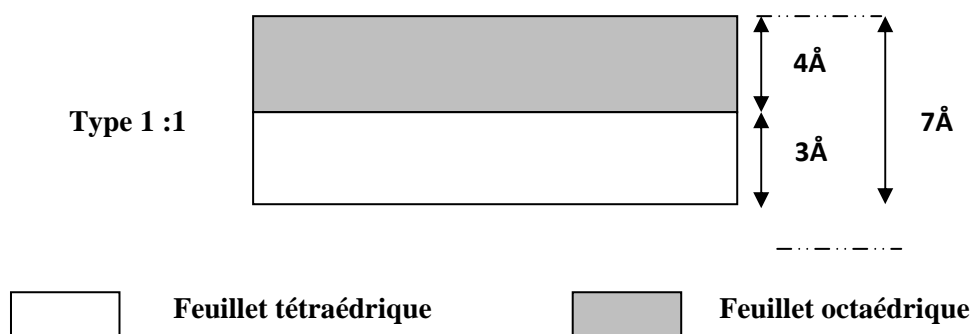
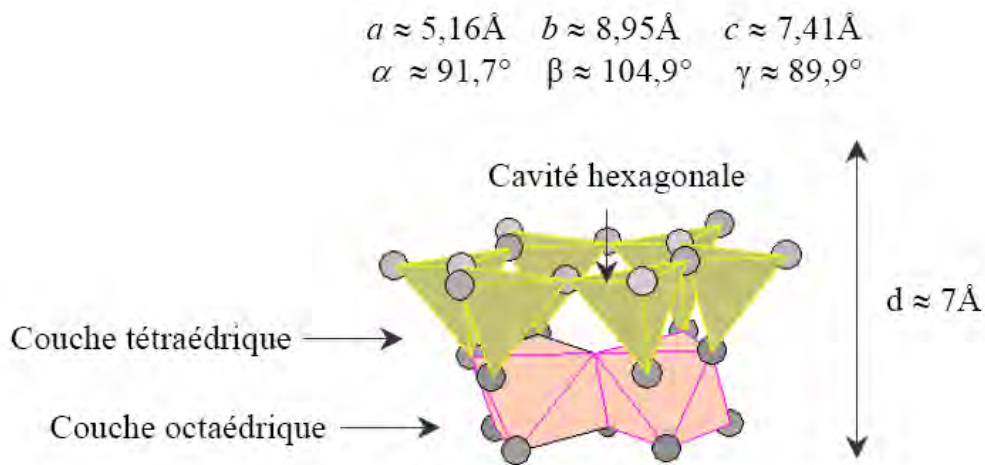


Figure I.1 Une structure de type 1:1

Les feuillets élémentaires de la kaolinite sont formés de l'empilement de deux couches :

- une couche octaédrique;  $\text{Al}(\text{OH})_5\text{O}$  : 7 atomes pour 6 sommets plus l'aluminium au centre. Les  $\text{OH}^-$  et l'oxygène étant partagés entre les différents octaèdres qui composent la couche.
- et une couche tétraédrique;  $\text{SiO}_4$  : 5 atomes pour 4 sommets plus la silice au milieu. Les oxygènes étant partagés entre les différents tétraèdres qui composent la couche.

Les faces principales sont donc de deux types, constituées, soit d'ions oxygène organisés en réseau hexagonal, soit d'OH en assemblage compact. La kaolinite présente un système cristallographique triclinique. Les paramètres cristallographiques de la maille d'après l'affinement structural de Bish et al [7] sont représentés sur la figure (I.2).



**Figure I.2 :** Représentation schématique d'un feuillet de kaolinite

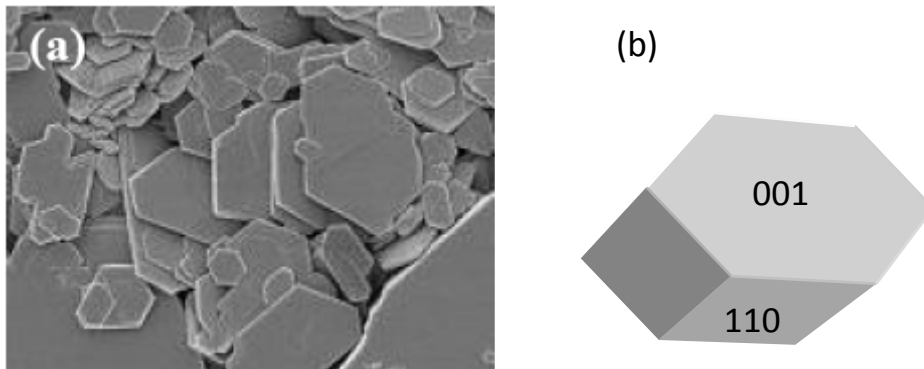
Dans la kaolinite, l'ensemble des charges est réparti de telle sorte que le feuillet élémentaire est électriquement neutre. L'espace interfoliaire ne comprend donc pas de cation. Les particules constituant la kaolinite ont leurs feuillets successifs empilés de telle sorte que le plan d'oxygène d'un feuillet 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  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Ti}$ , etc.... [8].

### 5.1.3 Morphologie

La morphologie des cristaux est généralement assez régulière. Ceux-ci se présentent sous la forme de plaquette hexagonale (figure I.3.a), parfois allongées ou réduites à de simples losanges, délimitées par les faces basales (001) et les faces latérales (110), (110) et (020) (figure I.3.b). Les dimensions des cristaux varient sensiblement, leur diamètre est compris entre 0,04 et 5  $\mu\text{m}$  et leur épaisseur entre 10 et 200 nanomètres. Les faces latérales portent des groupes  $-\text{SiOH}$  ou  $-\text{AlOH}$ , susceptibles de dissociations amphotériques en fonction du pH du milieu.



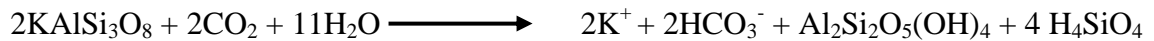
*Figure I.3 : (a) Morphologie d'une kaolinite très bien cristallisée.*

*(b) représentation d'une plaquette de kaolinite [9].*

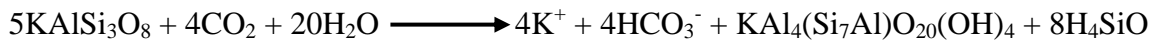
## 6. Formation de la kaolinite

La plupart des argiles et minéraux argileux proviennent de la transformation de silicates primaires ou de roches volcaniques, sous l'influence de processus physiques et chimiques impliquant l'eau de la surface de l'écorce terrestre. Certaines substances, une fois dissoutes dans l'eau, augmentent le caractère acide de celle-ci, accélérant ainsi la décomposition des minéraux primaires. Helgeson et Mackenzie [10], ont montré que la dissolution du gaz carbonique peut, lors de l'hydrolyse tripler les vitesses de décomposition des feldspaths potassiques et de formation de la kaolinite.

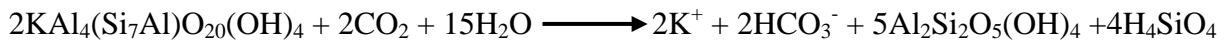
Si le drainage de ces roches par l'eau est abondant, ce processus géochimique naturel conduit directement à la formation de la kaolinite suivant l'équation [11] :



En revanche, si le drainage est faible, le transfert de potassium est incomplet et il se forme de l'illite [5] selon la réaction :



Lors d'un drainage ultérieur, cette illite peut poursuivre son hydrolyse, en expulsant le potassium, pour conduire alors à la kaolinite [11] :



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 Mackenzie [10], 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  $\text{SiO}_4$  est grand. Elle varie pratiquement comme le rapport Si/O. Plus le climat est chaud et pluvieux, plus la production de kaolinite est importante. L'épaisseur du résidu d'hydrosilicate dépend de plusieurs facteurs, notamment de la quantité d'eau libre disponible, de la température, du climat, de la couverture végétale, des mouvements tectoniques et de la nature des silicates initiaux (feldspath, feldspathoïde, roche volcanique). Le résidu d'hydrosilicate se développe donc à des vitesses très différentes selon les zones climatiques [12]. Les kaolins résiduels sont généralement situés à la surface de la roche mère.

## 7. Les minéraux phylliteux

La famille des minéraux phylliteux (ou phyllosilicates) est celle à laquelle appartient le plus grand nombre d'espèces.

Ce sont des silicates à structures en feuillets dans lesquelles les tétraèdres occupés par des cations T sont liés aux octaèdres par des atomes d'oxygène ou des groupements d'hydroxyles communs. Cette famille peut se décomposer en trois sous groupes (tableau I.7).

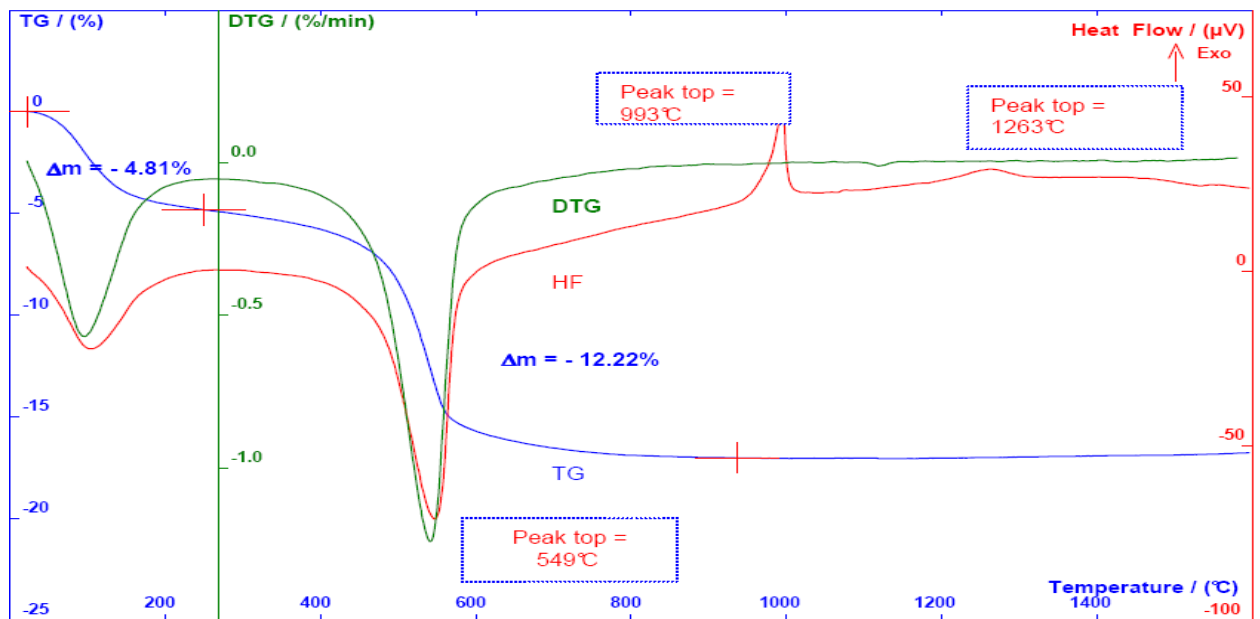
**Tableau I.3** Classification des phyllosilicates selon le type de feuillet [13]

Type de feuillet	Nature du minéral	Formule générale
1/1	<b><u>Kaolinite</u></b>	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	<b><u>Halloysite</u></b>	$\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4.n\text{H}_2\text{O}$
	Dombassite	$\text{Si}_{2-x}\text{Al}_x\text{Al}_{2+x/3}\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Antigorite	$\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
	Berthiérine	$\text{Si}_{2-x}\text{O}_5(\text{OH})_4$
2/1	Pyrophyllite	$\text{Si}_4\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Montmorillonite	$\text{Si}_4(\text{Al}_{2x})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x.n\text{H}_2\text{O}$
	Beidellite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_x$
	Vermiculite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{2+y/3})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{CE}_{x-y}$
	Illite	$(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)\text{Al}_2\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{K}_x$
	Talc	$\text{Si}_4\text{Mg}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2/1/1	Chlorites vraies	$\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x\text{O}_{10}(\text{OH})_2(\text{OH})_6$

## 8. Transformation de la kaolinite pendant un traitement thermique

### 8.1 Phénomènes thermiques observés pendant le traitement thermique de la kaolinite

La kaolinite subit un certain nombre de phénomènes thermiques au cours d'un chauffage observables sur une courbe d'analyse thermique différentielle (figure I.4). 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.



**Figure I.4** courbes ATD et ATG de la kaolinite (vitesse de chauffe : 10°C/min)

La Figure I.4 présente aussi une courbe ATG et une courbe ATD d'une kaolinite, on peut déduire les informations suivantes, la courbe ATG présente deux pertes de masse :

- Une perte de masse de 4.81%, entre la température ambiante et 250°C, elle est simultanée avec le pic endothermique, et due à l'évaporation de l'eau. Il s'agit du départ de l'eau de constitution, suivant un mécanisme de diffusion [7,14], et de la formation d'un matériau amorphe appelé métakaolin.

- La deuxième perte de la masse de 12.22% entre 400°C et 700°C, elle est simultanée avec le pic endothermique, et due au dehydroxylation de la kaolinite :  
Kaolinite → metakaolinite.

La courbe ATD présente deux pics exothermiques :

- Un pic exothermique à 993°C est du à la transformation : metakaolinite → mullite.

La transformation associée a ce pic exothermique fait l'objet d'un certain nombre de controverses liées aussi bien à son mécanisme qu'à la composition chimique de l'éventuelle phase cristalline formée.

- Un faible pic exothermique à 1263°C est du à la transformation : mullite → mullite secondaire ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) et cristobalite.

## 8.2 Nature de la transformation observée vers 993°C : dualité spinelle-mullite

La nature de la transformation exothermique du métakaolin observée vers 993°C a fait, et fait encore, l'objet de nombreuses études. Un grand nombre de techniques ont été utilisées pour caractériser ce phénomène (diffraction des rayons X, résonance magnétique nucléaire, microscopie électronique en transmission, spectroscopie infrarouge ...). Toutefois l'état quasi amorphe du matériau dans ce domaine de température rend l'interprétation des résultats souvent délicate. Trois phénomènes différents ont été ainsi proposés pour expliquer l'origine du phénomène exothermique :

- (i) formation d'une phase de structure spinelle et /ou nucléation de mullite [15,16] ;
- (ii) évolution de l'aluminium vers la coordinence VI, la plus stable [17,18] ;
- (iii) extraction de silice amorphe [19].

Il s'agit en fait de trois aspects différents d'une même réalité. Ainsi selon Gualtieri et al [16], 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. Selon ce schéma, 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 Osaka [20] 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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  du produit de départ. Par ailleurs, Lemaître et al [21], n'ont obtenu qu'une très faible quantité de phase de structure spinelle à partir de pyrophyllite ( $4\text{SiO}_2\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ).

### 8.3 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 [22], qui ont été parmi les premiers à identifier la présence de cette phase, ont conclu, comme d'autres après eux [23,24], à la présence d'un réseau cationique constitué d'Al et Si. La composition proposée par Brindley et Nakahira [22] était  $3\text{SiO}_2\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3$ , composition confirmée par Srikrishna et al [25] en 1990 suite à une étude en microscopie électronique en transmission (MET) réalisée à partir d'un monocristal de kaolinite. Chakravorty et Ghosh après traitement chimique par NaOH, ont obtenu eux, la composition  $2\text{SiO}_2\cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  [26].

D'autres chercheurs ont identifié cette phase comme étant du spinelle Al-Si structurellement similaire à l'alumine- $\gamma$  avec des quantités variables de Si [27-30]. C'est notamment le cas de Leonard [28], qui a étudié la densité du produit de décomposition de la métakaolinite, de Percival et al [29], qui ont analysé les bandes d'adsorption infrarouge de cette phase. L'hypothèse d'une alumine- $\gamma$  ayant dissous un faible taux de silice est aussi fréquemment retenue [30,31,19] (de l'ordre de 8 % en poids ( $\text{SiO}_2\cdot 6\text{Al}_2\text{O}_3$ ) pour Okada et al [20]).

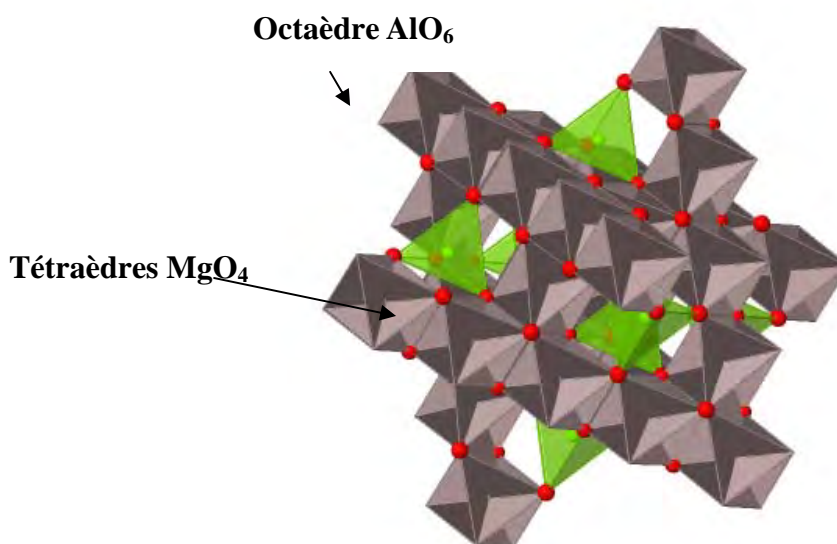
## 9. La structure spinelle

### 9.1 Généralités

Le spinelle est un minéral, oxyde de magnésium et d'aluminium  $MgAl_2O_4$ . Par analogie à ce minéral, la structure cristalline spinelle représente la famille de composés de formule générale  $AB_2O_4$ , A étant un cation divalent et B un cation trivalent [32]. La maille primitive est cubique et contient 8 unités formulaires. Les ions oxygène forment un empilement compact cubique à faces centrées. Les cations divalents occupent  $\frac{1}{8}$ <sup>ème</sup> des sites de coordination tétraédrique et les cations trivalents occupent la moitié des sites de coordination octaédrique. Les octaèdres occupés sont liés entre eux par des arêtes et forment un sous-réseau tridimensionnel. Ce réseau est alors percé de tunnels formés par les octaèdres vacants qui constituent, eux-aussi, un réseau 3D identique au précédent. Les tétraèdres, isolés les uns des autres, sont situés à l'intersection des tunnels et partagent des sommets avec les octaèdres. La figure I-6 illustre cette description de la structure spinelle.

### 9.2 Formation de la structure spinelle dans le diagramme magnésie-alumine

La figure I.7 présente le diagramme de phase magnésie-alumine. Le spinelle d'alumine et de magnésie ( $MgAl_2O_4$ ) est le composé stœchiométrique issu de la réaction chimique à l'état solide entre l'alumine et la magnésie, dans le rapport molaire 50:50 ou massique 28,3-71,7.



**Figure I.6** La structure spinelle en représentation 3D [33].

Cependant, différentes teneurs en alumine au sein de la solution solide du spinelle peuvent être obtenues, la gamme de composition s'élargissant avec la température, alors que la solubilité de la magnésie dans la solution devient limitée. Pour une solution solide spinelle saturée en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , le refroidissement conduit à la cristallisation d'alumine. La haute réfractarité du spinelle ( $2135^\circ\text{C}$ ) peut être réduite par la présence d'impuretés comme  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  ou encore  $\text{CaO}$  (résidus de la formation du spinelle à partir de la magnésite et de la bauxite). La diminution de la teneur en impuretés ( $<1\%$ ) dans les spinelles synthétiques conduit à des produits plus performants mais également plus coûteux.

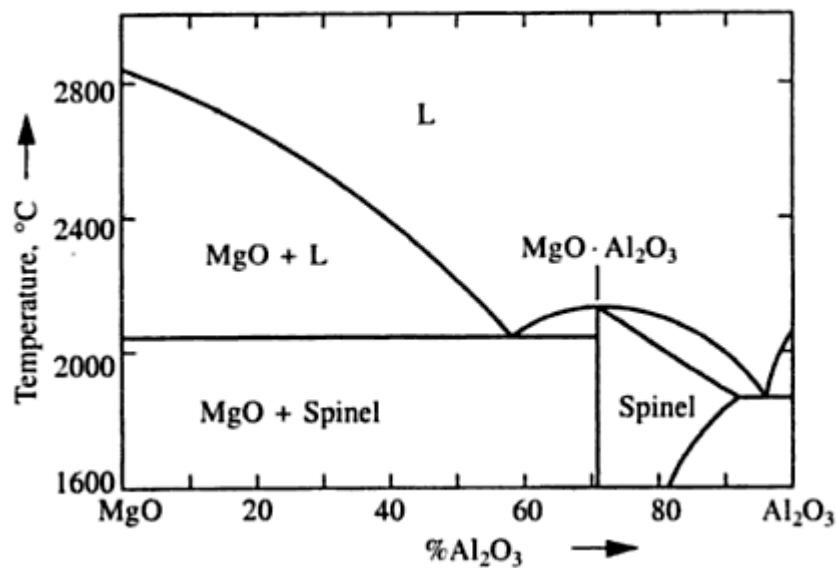


Figure I.7 Système binaire  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  [34].

## 10. La Mullite

### 10.1 Généralités

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 [35].

D'autre part, le groupe des silico-aluminates anhydres contient les minéraux silimanite, cyanite et andalousite ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) ainsi que le minéral mullite ( $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 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 [36-38], et notamment un fluage limité et une bonne résistance aux chocs thermiques. La mullite est aussi utilisée comme substrat dans les circuits hybrides multicouches [38] et montre des propriétés optiques intéressantes dans l'infrarouge moyen [39, 40]. Bien que la mullite soit fréquemment présente dans les céramiques industrielles, son existence en tant que phase cristalline n'a été formellement reconnue que relativement récemment par Bowen en 1924 [40]. Cette découverte tardive est due en partie à la rareté du minéral mullite dans la nature et au fait que les similarités structurales de la mullite avec la silimanite ont longtemps entretenu leur ressemblance [41]. L'appellation mullite vient du nom de l'île de Mull au nord de l'Ecosse où il est possible de trouver des dépôts naturels du minéral, formé par le contact d'argiles avec un magma volcanique à haute température [42].

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.

## 10.2 Formation de la mullite dans le diagramme silice – alumine

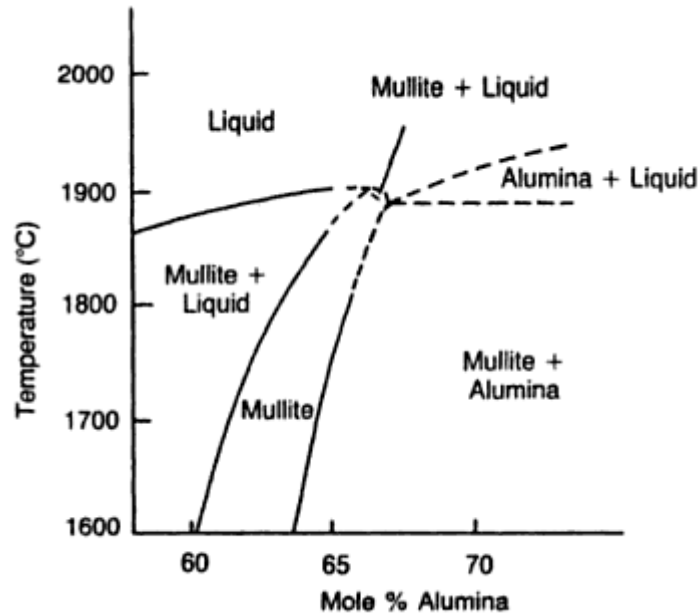
La formation de la mullite dans le système  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  peut être discutée en considérant les deux processus suivants :

- La fusion de la mullite ;
- L'étendue de la zone de solution solide de la mullite.

Ces deux processus sont importants dès lors que l'on souhaite réaliser des matériaux de mullite. Le premier est associé à la cinétique de cristallisation de la mullite à partir d'un composé silico-aluminate fondu. Le second processus implique de connaître la structure cristalline de la mullite dans le large intervalle de stœchiométrie possible.

### 10.2.1. Diagramme $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Un exemple typique et relativement récent de diagramme binaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  est présenté en figure I.5 [43]. Actuellement, la littérature répertorie 16 versions de ce système binaire, qui ont été publiées entre 1958 et 1993.



**Figure I.5** Système binaire  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  [44].

La ligne continue représente l'état d'équilibre de la mullite. La ligne discontinue délimite la zone de métastabilité et montre la possibilité d'existence d'un liquide au-dessous de la température eutectique.

Le point commun de ces versions publiées est l'existence d'une large zone de fusion incongruente de la mullite. La différence principale réside dans la position et la composition du point péritectique et dans l'étendue de la zone de solution solide. Simultanément, l'étendue de la zone de métastabilité de certaines versions peut atteindre les zones de stabilité d'autres versions du diagramme. L'analyse de ces différences montre qu'elles sont surtout liées aux méthodes utilisées pour établir les points des diagrammes, étant donné que ces expérimentations sont particulièrement difficiles à haute température. En général, ces diagrammes ont été réalisés à partir de l'observation de la microstructure d'échantillons cuits et trempés, mais des différences dans les processus de réalisation des mélanges et dans l'interprétation des comportements thermiques conduisent à des variations significatives de résultats.

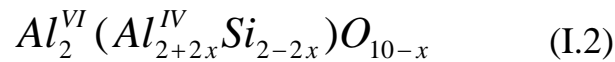
## 11. Structure de la mullite

La structure cristalline de la mullite  $2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$  est une évolution de celle de la sillimanite de formule  $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ . La stœchiométrie de la mullite est obtenue par la substitution de certains ions  $\text{Si}^{4+}$  par des ions  $\text{Al}^{3+}$  dans la plupart des sites tétraédriques, par la réaction :



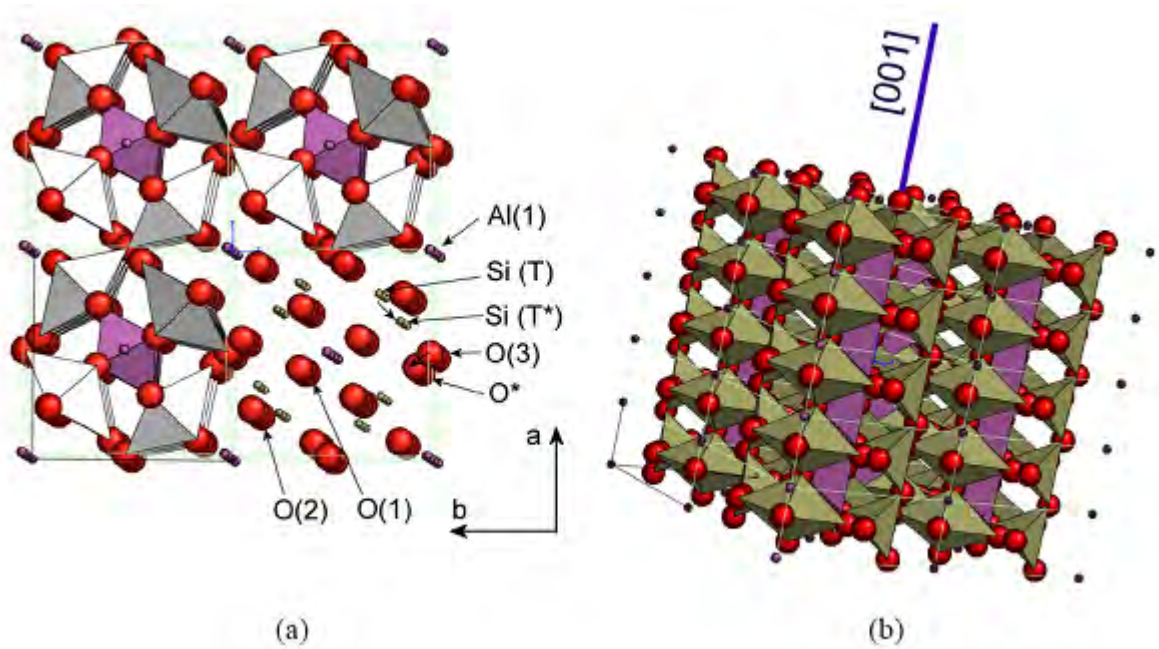
Avec  $\text{V}_0$  : Lacunes d'oxygène

La structure est orthorhombique (figure I.6) et la stœchiométrie évolue largement dans l'intervalle  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (3/2) à  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  (3/1). Le changement de stœchiométrie est obtenu par le départ d'un atome d'oxygène de la position O(3), qui lie deux unités tétraédriques. Simultanément, on observe le réajustement de la position des cations entre les sites T et T\* (figure I.6). Les unités structurales  $(\text{AlO})_6$  sont alignées en colonnes le long de l'axe C de la structure. Ces colonnes partagent les sommets et occupent les centres des unités orthorhombiques. Leur position ne change pas quand la stœchiométrie évolue. A partir des informations sur la structure et ses changements, on peut écrire la formule générale de la mullite :



Dans laquelle x est le nombre de lacunes d'oxygène et VI et IV sont les coordinences des cations Al et Si.

x varie continûment entre 0,17 et 0,6, simultanément avec la distribution de lacunes d'oxygène ( $\text{V}_0$ ) sur les sites O(3). Pour  $x=0,25$ , la composition devient  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  (groupe d'espace Pbam,  $a=7,54\text{\AA}$ ,  $b=7,68\text{\AA}$  et  $c=2,885\text{\AA}$ ).



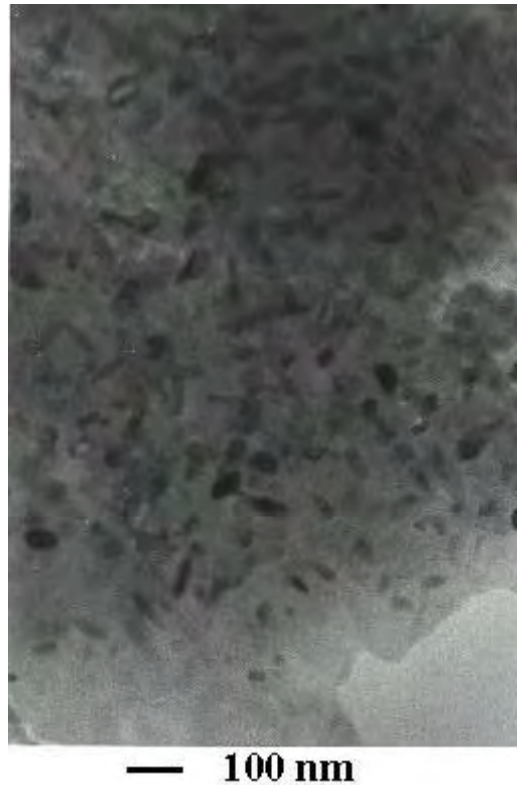
*Figure I.6 (a) Structure de la mullite en projection dans le plan (a b),*

*(b) en représentation 3D [9].*

## 11.1 Mullite primaire et mullite secondaire

### 11.1.1 Mullite primaire

La mullite formée à basse température à l'intérieur des feuillets des argiles est généralement dite primaire [33,45]. Elle se présente sous forme de petits cristaux aciculaires [31,46,47] (Figure I-7). Il s'agit d'une phase riche en aluminium ; des stœchiométries alumine-silice de 2 pour 1, voire même de 10 pour 1 ont été rapportées. Sa température de formation varie énormément selon les auteurs. Liu et al [45] n'ont observé des cristaux de 20-30 nm de mullite qu'après 4 heures de traitement à 1150°C alors que Lee et Moon [19] ont pu mettre en évidence par microscopie électronique en transmission avec filtre d'énergie la présence de cette phase dès 940°C.



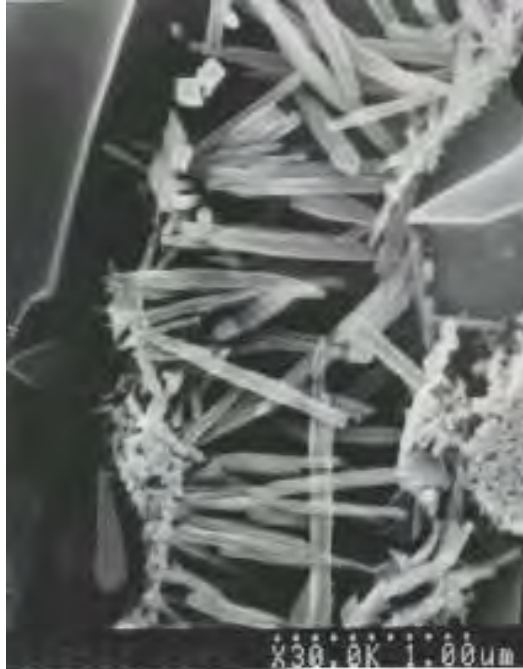
**Figure I.7** Cristaux aciculaires de mullite primaire formés à partir du métakaolin  
(image MET) [47]

Les  $\text{OH}^-$  résiduels encore présents au sein du métakaolin pourraient jouer un rôle primordial lors de la formation de cette mullite primaire [19].

### 11.1.2 Mullite secondaire

A haute température, une autre forme de mullite apparaît dite secondaire. La différence entre cette dernière et la mullite primaire réside dans la morphologie et la taille des cristaux [32]. Selon cet auteur, seules les aiguilles de mullite secondaire peuvent grossir et être observables au microscope optique, tandis que de mullite primaire est constituée d'agrégats de cristaux aciculaires de l'ordre de  $100 \text{ \AA}$ . Même si Schüler [31] n'a détecté aucune différence entre les spectres de diffraction des rayons X de ces deux mullite, des différences d'absorption en infrarouge ont été rapportées. Lorsque la température augmente, alors que les grains de mullite primaire croissent légèrement, ceux de mullite secondaire tendent à se dissoudre dans la phase vitreuse [31]. Il a aussi été remarqué qu'en présence d'une abondante phase vitreuse, les grains

de mullite primaire, restés intacts à haute température, pourraient servir de centre de nucléation pour la mullite secondaire (Figure I.8).



**Figure I.8** Aiguilles de mullite secondaire (image MEB) [46]

Chen et al [48] 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 [32] ;
- dissolution des phases riches en alumine par un liquide eutectique métastable, suivi d'une précipitation de la mullite [32,46, 47] ;
- 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 [49]. En présence de  $K_2O$  le premier liquide riche en impuretés peut apparaître dès  $985^{\circ}C$ .

La mullite possède de diverses applications qui valorisent les propriétés essentielles de la mullite qui sont la grande réfractarité et un faible coefficient de dilatation. Simultanément, la

## *Chapitre II*

# *Techniques expérimentales*

## **1. Introduction**

Ce chapitre décrit les différentes techniques expérimentales adoptées. L'optimisation des paramètres d'élaboration et la caractérisation physico-chimiques des composés étudiés sont d'une importance primordiale puisqu'on doit aboutir à des matériaux suffisamment denses avec des propriétés raisonnables.

## **2. Le Procédé de synthèse des céramiques**

Cette partie est consacrée à la description du procédé général de synthèse des céramiques.

Après avoir défini le terme céramique, nous détaillerons la synthèse de la poudre puis les étapes de calcination et de frittage.

### **2. 1 Généralités**

Une céramique est un matériau inorganique polycristallin, présentant une microstructure complexe de grains et de joints de grains, et élaboré par une technologie particulière appelée "technologie céramique " issue de la métallurgie des poudres. La structure et la microstructure en sont définies lors du cycle d'élaboration, qui transforme les matières premières le plus souvent pulvérulentes en un matériau dense, idéalement exempt de pores, et dont les propriétés tiennent de celles de ses grains mais aussi de son hétérogénéité. La phase technologique clé de l'élaboration d'une céramique est son frittage, opération pendant laquelle les grains se lient par l'action de mécanisme de transport pour acquérir la microstructure recherchée.

Le procédé « céramique » peut être divisé en trois étapes pour la synthèse d'une céramique (Figure II-1). La première étape consiste à synthétiser une poudre d'oxyde et à former la phase. Au cours de la seconde étape, la poudre est compactée suivant des formes adaptées aux diverses applications. Enfin, la troisième étape, le « frittage » permet d'obtenir une céramique dense ayant les propriétés désirées.



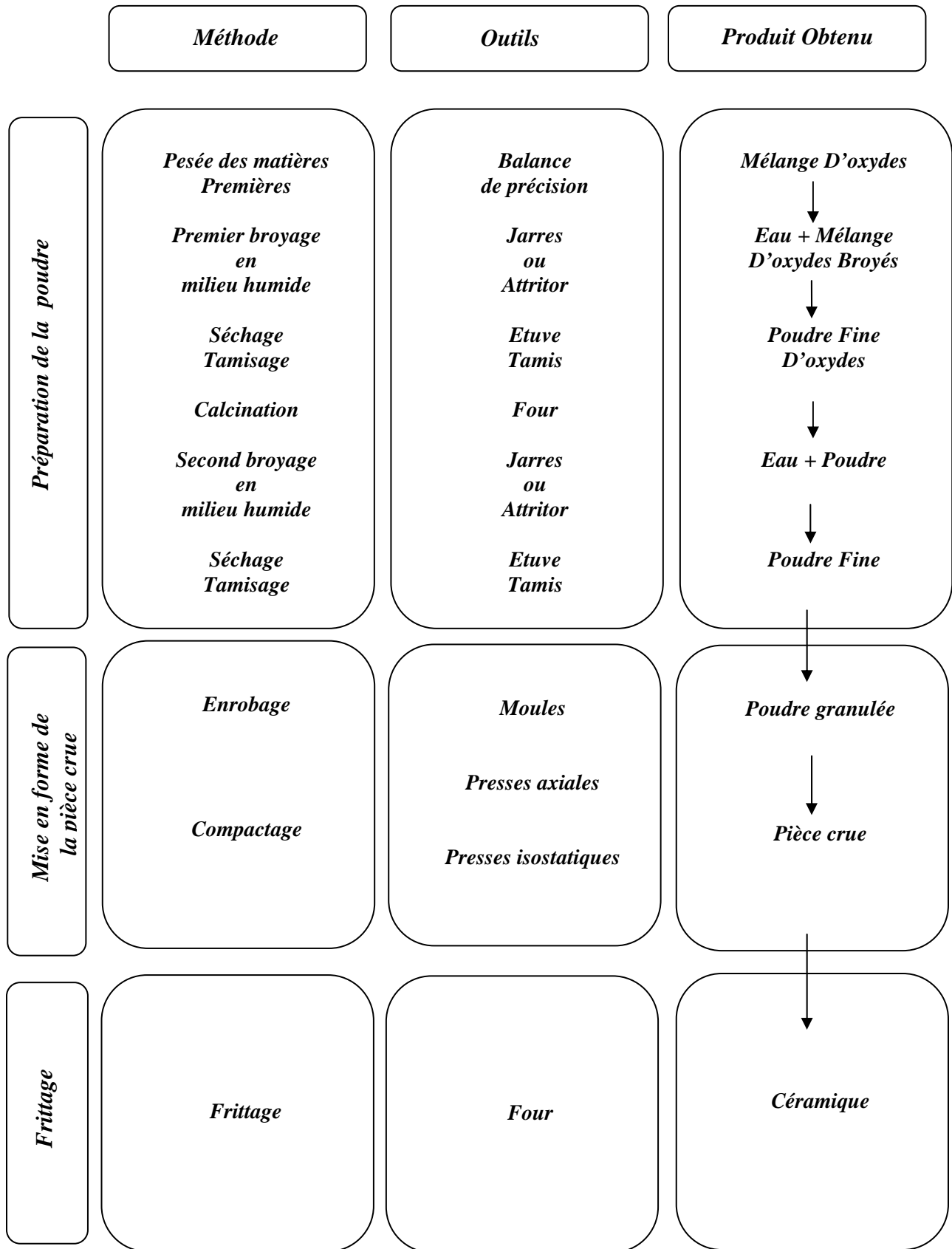


Figure II.1 Description du procédé de synthèse des céramiques [2].

## 2.2 Préparation de la poudre

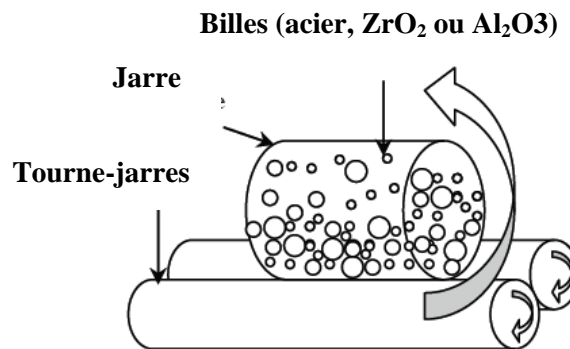
### 2.2.1 Pesée des matières premières

Les précurseurs ou matières premières, dont la sélection se base essentiellement sur des critères de pureté et granulométrie, sont pesées en tenant compte des pertes au feu et selon les proportions stœchiométriques de la composition recherchée. Ce sont le plus souvent des poudres d'oxydes ou de carbonates.

### 2.2.2 Broyage en milieu humide

Les matières premières sont ensuite mélangées et broyées afin d'homogénéiser le mélange et augmenter la réactivité des poudres. Les deux principales méthodes de broyages sont le broyage en jarre et par attrition.

Le broyage en jarre nécessite l'utilisation de billes en acier ou en zircone. Les jarres contenant les matières premières et les billes sont mises en rotation à l'aide d'un système de rouleaux dit « tourne-jarres » (Figure II.2). Le broyage est réalisé par écrasement de la poudre par les billes. Le broyage par attrition nécessite également l'emploi de billes en acier inoxydable ou en zircone.



**Figure II.2** Schéma d'un système de broyage en jarres [2].

Les matières premières et les billes sont mises en mouvement par un bras vertical possédant trois branches horizontales (Figure II.3). Le broyage est alors réalisé par cisaillement des grains de poudre entre les billes. Cette méthode présente l'avantage d'être beaucoup plus rapide que le broyage en jarres. La même surface spécifique peut être obtenue en 30 minutes dans le premier cas contre 24 heures dans le second.

Les grains sont cependant moins uniformes et la répartition granulométrique plus étendue. Lors de ces opérations, les frottements et les chocs des billes entre elles se traduisent par un apport en impuretés.

Après broyage, le mélange appelé barbotine est séché en étuve puis tamisé à l'aide d'un tamis d'ouverture 400  $\mu\text{m}$ .

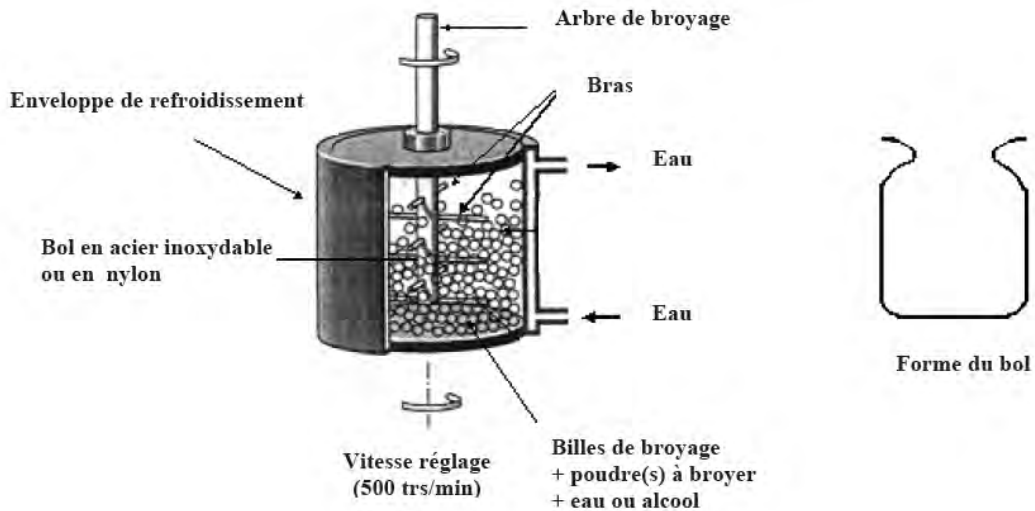


Figure II.3 Schéma d'un système de broyage par attrition [2].

### 2.2.3 Calcination

La poudre obtenue subit ensuite un premier traitement thermique appelé calcination. Cette réaction chimique à l'état solide, parfois appelé chamottage, permet d'obtenir la phase recherchée. Elle peut avoir lieu sous différentes atmosphères. La chamotte, nom donné au matériau après chamottage, est une poudre constituée de gros agglomérats plus ou moins soudés entre eux par un début de frittage.

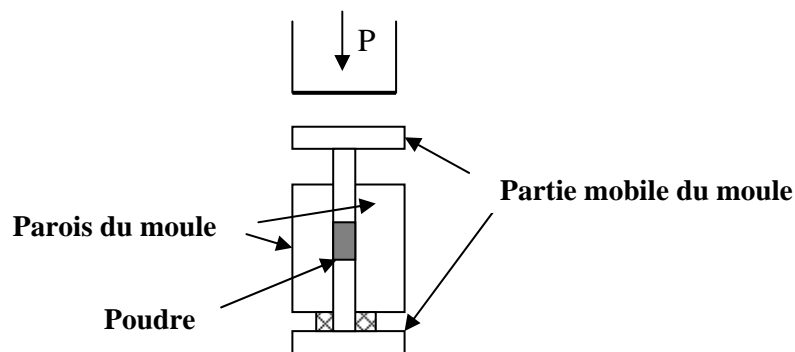
### 2.2.4 Second broyage

Le but est de séparer les agglomérats, homogénéiser la poudre qui n'a généralement pas réagi uniformément lors du chamottage, et réduire la taille des particules afin d'augmenter la réactivité de la poudre. Ce broyage est réalisé dans des conditions identiques au premier broyage. La barbotine est ensuite de nouveau étuvée puis la poudre est tamisée.

### 2.2.5 Mise en forme de la poudre

L'étape de mise en forme consiste à donner au matériau sa forme définitive. Au laboratoire, il existe deux méthodes de mise en forme : le coulage, et le pressage encore appelé compactage qui peut se faire de manière axiale ou isostatique.

Le pressage uniaxial (Figure II.4) est réalisé par l'intermédiaire d'une presse elle permet d'assurer la tenue mécanique de la pièce.



*Figure II.4 Schéma du pressage axial.*

La pièce obtenue est dite « pièce crue » par opposition à la pièce frittée qui a subi un cycle thermique à haute température. La pression appliquée est déterminée pour obtenir une densité en cru optimale. La valeur de 1500 bars (correspondant à  $1,5 \text{ T/cm}^2$ ) est souvent retenue. Plus la densité en cru est importante, plus la densité après frittage est importante. Cependant, si les pressions appliquées sont trop élevées, le démoulage risque de s'accompagner d'une relaxation de contraintes trop violente et des fissures peuvent apparaître.

Les frottements de la poudre contre les parois du moule se traduisent par un flux hétérogène. Ces problèmes peuvent être évités par l'application d'une pression progressive et des temps de pressage suffisamment longs pour permettre une bonne transmission des contraintes. On ajoute parfois lors de l'enrobage un lubrifiant qui facilite le glissement des grains entre eux et contre les parois du moule. De part la forme du moule, différentes géométries peuvent être réalisées directement : pastilles ou tores, ce qui permet de s'affranchir de l'étape d'usinage [2].

### **2.2.6 Frittage**

Ce traitement thermique a pour but de terminer la formation de la phase cristalline et de permettre la densification de la céramique. Cette opération consiste à chauffer le matériau à haute température mais au-dessous de la température de fusion. Il s'agit de faire croître des liaisons entre les grains, ce qui se traduit par une consolidation et une diminution du volume. La première étape du frittage correspond à la formation de ponts entre les grains. A l'issue de cette étape, la pièce présente une certaine tenue mécanique et l'ensemble des grains forment un squelette traversé de pores ouverts vers l'extérieur. Au cours de l'étape suivante, les grains grossissent et les porosités ouvertes sont éliminées. Les mécanismes de densification mis en jeu au cours de cette étape sont nombreux et complexes. Ils nécessitent des déplacements de matière qui se font soit par diffusion en volume soit par diffusion en surface des grains. Enfin, lors de la dernière étape, les joints de grains se déplacent et le volume des grains augmente.

La vitesse de déplacement des joints de grains est un paramètre important. En effet, dans leur mouvement, ils entraînent les porosités. Si ce déplacement est trop rapide les porosités peuvent rester piégées. Elles représentent alors des défauts intergranulaires qu'il est impossible d'éliminer et qui ont des conséquences négatives sur les propriétés des matériaux. Après frittage, la densité finale représente 90 à 97 % de la densité théorique. Pendant cette dernière étape, si tous les constituants restent en phase solide, on parlera alors de frittage en phase solide. Le frittage peut être accéléré en ajoutant au mélange un composé fondant à plus basse température que la température de frittage. On parle alors d'un frittage en phase liquide. Ce dernier présente un intérêt évident lorsqu'une diminution de la température de frittage est recherchée. En effet, une diffusion en phase liquide est beaucoup plus rapide qu'en phase solide, ce qui facilite la réorganisation du compact et sa densification. Le frittage en phase liquide est initié dès que la température est suffisante pour faire fondre l'un des constituants (ou encore un mélange de ces constituants à la composition eutectique).

Différents facteurs sont susceptibles d'influencer le frittage :

- la granulométrie de la poudre : le frittage sera d'autant plus rapide et nécessitera l'apport d'une énergie moindre lorsque la taille des grains sera faible;
- la température : la diffusion en volume sera favorisée par une élévation de la température;

- le temps du palier : la durée du palier de frittage a une influence sur la porosité résiduelle de l'échantillon, mais peut engendrer une porosité secondaire (création de porosité lorsque la taille des grains augmente, consécutivement à un apport d'énergie trop important lors du frittage) si celui-ci est trop long ;
- l'atmosphère : un apport d'oxygène modifie la densification et les propriétés diélectriques et magnétiques.

Il convient d'ajuster ces différents paramètres de façon judicieuse pour en tirer profit et c'est dans cet esprit qu'ils ont été optimisés pour chacun des matériaux étudiés.

Le cycle thermique employé pour le frittage des pièces pressées isostatiquement est similaire au cycle de calcination, la température de palier est cependant supérieure à celle appliquée pendant la calcination [2].

### **3. Analyses thermiques**

Les mesures d'analyses thermiques différentielles ont été faites à l'aide d'un dispositif ATD-ATG couplé Setsys 2400 de SETARAM (Figure II.5) .



*Figure II.5 dispositif ATD-ATG couplé Setsys 2400 de SETARAM*

L'appareillage permet d'atteindre 1400°C. Dans le cadre de cette étude, des creusets en platine ont été utilisés pour les différentes expérimentations.

La vitesse de montée en température est de 5°C/mn. La vitesse correspond au cas du frittage classique en industrie céramique.

Afin de limiter la dérive de la ligne de base et le différentiel de propriétés thermiques, de l'alumine pré-calcinée à 1500°C a été utilisée comme corps de référence pour l'ensemble des essais.

Ces techniques de caractérisation sont adaptées pour l'étude des transformations qui se produisent avec une consommation ou une libération d'énergie associée ou non à une perte de masse.

Les plus couramment utilisées sont l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermique gravimétrique (ATG).

### **3.1 Analyse thermique différentielle (ATD)**

L'Analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur la mesure de la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence en fonction du temps ou de la température de l'échantillon [50]. C'est ainsi qu'elle permet tout d'abord de distinguer les transformations endothermiques, les transformations exothermiques et les phénomènes invariants (se produisant à températures fixes).

En ce qui concerne les minéraux argileux qui subissent des dés-hydroxylations au cours du traitement thermique, l'ATD peut permettre dans certains cas d'identifier les phases présentes et même de les quantifier si les transformations ne s'effectuent pas dans la même zone de température. Par exemple, la dés-hydroxylation de la kaolinite a été beaucoup étudiée dans la littérature [51-54], ce qui a permis de mieux comprendre et contrôler les mécanismes mis en jeu lors de ces transformations.

Néanmoins, il faut être très attentif aux conditions expérimentales lors de la conduite de mesures ATD pour que les résultats puissent être exploitables. En effet, cette technique est très sensible à divers facteurs [55] tels que :

- les paramètres liés à l'appareillage (dimensions, forme et nature de la porte échantillon, disposition des thermocouples) ;
- l'atmosphère au sein de l'enceinte et l'action chimique éventuelle du gaz ;
- les propriétés thermiques, la nature physique et l'état de granulation de l'échantillon ;
- la similarité de l'échantillon et du corps de référence.

Certaines études [56,57] ont montré par exemple qu'un long broyage de la muscovite entraîne le décalage du pic de dés-hydroxylation vers les basses températures ainsi qu'une diminution de son intensité. Une autre étude [58] a montré que le dopage du kaolin par le fer pouvait conduire à la disparition complète du pic exothermique à 993°C (Figure I.5).

Pour ce qui est de l'analyse quantitative, elle repose sur l'existence d'une relation de proportionnalité entre l'aire du pic ATD considéré et la chaleur mise en jeu par le phénomène correspondant. Diverses théories ont été développées à ce sujet en termes de transfert de chaleur à l'échantillon ou de propagation de chaleur dans l'échantillon. Speil, puis Kerr et Kulp sont les initiateurs de ces travaux pour établir la relation :

$$Q = m\Delta H = g\lambda \int_{t_a}^{t_b} \Delta T dt \quad (II.1)$$

Dans cette expression (I.1), l'intégrale représente l'aire du pic et  $g \lambda$  est une constante de proportionnalité,  $Q$  est la quantité de chaleur échangée à pression constante,  $m$  désigne la masse de matière réagissante,  $\Delta H$  est la variation d'enthalpie par gramme de matière réagissante,  $t$  représente le temps et  $\Delta T$  la différence de température entre l'échantillon et le corps de référence à l'instant  $t$ , tandis que  $t_a$  et  $t_b$  sont respectivement les temps du début et de la fin du pic considéré.

### **3.2 Analyse thermogravimétrique (ATG)**

L'analyse thermogravimétrique (ATG) ou thermogravimétrie (TG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un régime de température, et renseigne sur le transfert de matière entre l'échantillon et son environnement. Elle est utile pour l'étude des réactions qui se font avec volatilisation de certains constituants ou combinaison avec une phase gazeuse. Sa mise en œuvre est également simple et les informations données sont très souvent complémentaires de celles de l'ATD. C'est pour cette raison que le développement de montages ATD – ATG couplés s'est accru ces dernières années.

Le traitement thermique des argiles entraîne l'élimination de matières organiques et la décomposition de certains minéraux souvent associés ainsi que le départ d'eau physiquement liée (déshydratation) et chimiquement liée (dés-hydroxylation). L'ATG peut donc être utilisée dans ce



cas pour suivre l'influence du cycle thermique, de l'atmosphère et d'additifs sur la perte de masse d'un composé [59].

#### **4. Caractérisations structurales**

##### **4.1 Diffraction des rayons X (DRX)**

Cette technique de caractérisation est adaptée pour l'étude de composés ordonnés à l'échelle atomique. Elle permet alors d'identifier les phases cristallines, de calculer leur degré de cristallinité et de déterminer les paramètres de maille associés. Ces applications sont possibles grâce à l'interférence des rayons X avec la matière [60].

Les rayons X furent découverts en 1895 par W.C. Röntgen et ont la propriété d'être diffusés par les particules chargées de la matière, notamment les électrons. En effet, lorsqu'un cristal est irradié par un faisceau de rayons X, il peut y avoir absorption, réflexion ou fluorescence de ces rayons X. Compte tenu de la périodicité de l'arrangement des atomes, les rayons diffractés par une famille de plans seront en phase et donneront lieu à une diffraction maximale (interférence constructive des ondes cohérentes diffractées) si la condition de Laue est satisfaite. En effet, Laue a montré que la diffraction ne se fera que si la différence de marche entre les ondes diffusées par chacun des nœuds du réseau considéré est un multiple de la longueur d'onde utilisée. Par ailleurs, la base de la radiocristallographie est constituée par la loi de Bragg qui se formule comme suit :

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

Dans cette relation, "n" est un nombre entier qui représente l'ordre de la diffraction, "λ" la longueur d'onde utilisée, "d" la distance réticulaire et "θ" l'angle de diffraction (ou du rayon incident).

Cette relation permet de calculer les distances inter-réticulaires caractéristiques d'un composé donné, à partir de la mesure des angles de diffraction.

Cependant, la diffraction des rayons X peut également être exploitée de façon quantitative. En effet, il existe diverses méthodes d'analyse quantitative par DRX qui utilisent soit un standard interne soit un standard externe ainsi que d'autres méthodes sans standard. Mais la complexité des compositions chimiques et minéralogiques des argiles rend l'utilisation de ces méthodes

délicate. Néanmoins, la méthode du standard interne donne des résultats satisfaisants pour l'analyse quantitative des mélanges de plusieurs phases par DRX.

Les minéraux argileux comportent très souvent des défauts cristallins, ce qui est notamment le cas des kaolinites. Les diagrammes de rayons X sont aussi utilisés dans ce cas pour déterminer le degré de cristallinité et caractériser ainsi l'état d'ordre et/ou de désordre de ces phases. La transformation des raies intenses et fines en raies est une caractéristique de l'augmentation du désordre dans la kaolinite [61].

#### 4.1.1 Le dispositif expérimental

Dans ce travail, nous avons utilisé deux diffractomètres : un siemens D501 et un « Philips Expert » équipé d'un four (Anton Paar HTK-1200) pour des analyses à haute température, pour les expériences sur l'évolution de la structure en fonction de la température, la vitesse de montée a été réglée à  $5\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ , avec une mesure tous les  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , et avec un palier de 10 min avant l'enregistrement du diffractogramme des rayons X.

#### 4.2 Mesure de la densité apparente

La détermination de la densité des échantillons frittés est obtenue par l'intermédiaire de la poussée d'Archimède exercée sur le volume d'échantillons immergé dans de l'eau distillée de température connue.

##### 4.2.1 Le dispositif expérimental

Les mesures sont réalisées à l'aide d'une balance Kern ARS220-4 avec  $0.1\text{ mg}$  de précision (Figure II.6). Les échantillons sont tout d'abord pesés à l'air ( $m_1$ ), puis dans l'eau ( $m_2$ ), on définit  $\Delta m = m_1 - m_2$ . La connaissance de la masse volumique de l'eau à la température de travail ( $\rho_{\text{eau}}^T$ ) permet de calculer la masse volumique de l'échantillon ( $V$ ) :

$$V = \frac{\Delta m}{\rho_{\text{eau}}^T} \text{ et } \rho = \frac{m_1}{V} = \frac{m_1}{\Delta m} \rho_{\text{eau}}^T \quad (\text{II. 5})$$



**Figure II.6** Une balance Kern ARS220-4

#### 4.2.2 La microdureté

La mesure de dureté Vickers s'effectue avec une pointe en diamant de forme pyramidale normalisée de base carré et d'angle au sommet entre faces égal à 136°.

Il en résulte une empreinte de forme carrée correspondant à la pénétration de l'indenteur dans le matériau (Figure II.7). Le calcul de la dureté Vickers, exprimée en unité Hv équivalente à une pression, s'effectue de la manière suivante :

$$H_V = \frac{2F \sin(136/2) 0.102}{d^2} \quad (II.6)$$

Avec F la force appliquée en N.

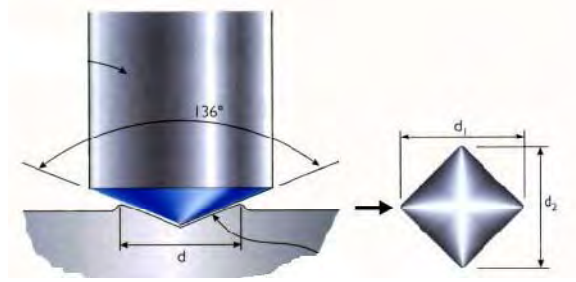
d la longueur de la diagonale en mm

Ou encore :

$$H_V = \frac{1.8544 \cdot p}{d^2} \quad (II.7)$$

Avec P la masse appliquée en kg.

Dans le cas où les deux diagonales  $d_1$  et  $d_2$  ne sont pas égales, la valeur de d utilisée est leur moyenne arithmétique jusqu'à une différence maximum de 30 % entre les valeurs des deux diagonales.



**Figure II.7** Schéma représentatif d'un indenteur de type Vickers

Il est également possible d'exprimer la dureté Vickers en GPa par la formule suivante :

$$H = \frac{1.8544 \cdot F}{1000 \cdot d^2} \quad (II.8)$$

Avec H en GPa,  $F=P \cdot g$  avec  $g=9.81 \text{ ms}^{-2}$ , d en mètre ( $1000H_v = 9.81 \text{ GPa}$ ).

Dix essais Vickers ont été réalisés sur chaque échantillon avec une charge de 5Kg et un temps de maintien de 30 secondes.

### 4.3 Les mesures de la taille des particules, le potentiel zêta et la mobilité électro-phorétique

#### 4.3.1 La taille des particules

Les performances des matériaux céramiques, autrement dit la résistance mécanique du produit final, dépendent des propriétés physiques du matériau en poudre.

Les distributions de tailles de particules entrant dans la composition des céramiques et leurs courbes d'écoulement sont particulièrement importantes. La taille des particules définit le temps et la température requis pour atteindre une pleine densité lors du frittage (des particules plus fines nécessitent des temps de frittage moins longs).

Il existe également une relation directe entre la taille des particules et la taille des pores. Les grosses particules tendent à se coller inefficacement, ce qui entraîne des pores de grandes dimensions. Ces pores ne disparaissent pas lors du frittage, ce qui réduit la résistance du produit final.

Le compactage peut être amélioré par :

- La réduction de la taille des particules.

- L'utilisation de poudres de céramique poly-dispersées : les petites particules présentes dans ces poudres remplissent les vides entre particules plus grosses, ce qui réduit la taille générale des pores.
- éviter la présence de gros agglomérats : les grains agglomérés tendent à croître plus rapidement que les particules bien dispersées, ce qui réduit encore la résistance du produit cuit.

Les techniques sont sensibles à la présence de grosses particules et d'agglomérats. Elles détectent également de faibles variations dans la distribution des tailles. Cela permet un contrôle plus rigoureux du produit et garantit la qualité de la céramique finale.

L'une des plus importantes étapes est la mise en suspension d'une poudre. Quand on met une poudre en suspension, on souhaite disperser les particules individuellement (sans agglomérats) sans que l'état (ou la stabilité) de la dispersion ne change pendant la période de manipulation: c'est-à-dire qu'elle doit posséder une certaine stabilité colloïdale empêchant leur agglomération. Les poudres utilisées sont en général fournies sous forme de poudres sèches dans lesquelles nous trouvons presque toujours des particules primaires agglomérées. La cohésion des agglomérats provient de liaisons plus ou moins fortes entre les particules primaires. Les mécanismes typiques qui peuvent opérer lors de la préparation et du stockage sont: les forces de van der Waals, l'humidité adsorbée (forces capillaires), les forces électrostatiques et les liaisons solides (chimiques).

Quand les « agglomérats » d'une poudre sont liés par des liaisons chimiques on les appelle des agglomérats durs ou « agrégats » c'est-à-dire quelque chose qui ne casse pas avec un simple traitement par ultrason mais seulement par broyage.

Pour disperser les poudres, on doit :

- a) mouiller le solide
- b) briser les agglomérats
- c) et stabiliser la suspension.

Pour obtenir une dispersion satisfaisante on doit choisir un liquide, une méthode et une durée de traitement mécanique (par exemple traitement au ultrasons ou broyage) et si nécessaire un dispersant adéquat (à une concentration appropriée) [62].

### **4.3.2 Le potentiel zêta**

Depuis le début des années 1980, une attention particulière a été accordée à la préparation de mono-disperse submicronique des poudres d'oxyde, afin d'obtenir des empilements plus denses et une plus faible température de frittage.

La majorité des produits céramiques sont fabriquées par le procédé de coulage dans des moules, la distribution granulométrique des particules exige le contrôle de la stabilité de la dispersion de la céramique dans un liquide qui est généralement l'eau. Les particules d'une taille autour de 1 $\mu$ m sont considérées comme un système colloïdal. Il est essentiel qu'il y ait un contrôle sur la capacité des particules à rester en suspension de sorte que des dépôts se produisent uniformément sur les parois du moule. En dispersions colloïdale, la stabilité est contrôlée par les forces d'interaction entre les particules, sans la répulsion entre les particules, les agrégats se forment. Zeta est un potentiel qui mesure cette interaction.

Le potentiel zêta Permet :

- L'optimisation des processus variables tels que la taille des particules et le pH pour améliorer le coulage des dispersions et contrôler la qualité du produit.
- La détermination des quantités des additifs contrôlant la dispersion.
- La mesure des tailles des particules atteignant les 2nm.
- Les mesures sont rapides et reproductibles.

Pour comprendre le mieux cette nouvelle technique, nous donnons dans le tableau (II.1) une comparaison entre la température de frittage requise pour des oxydes mono-dispersées et broyées avec les méthodes traditionnelles [63].

**Tableau (II.1)** Comparaison entre la température de frittage des oxydes mono-dispersés et broyés.

Oxyde	Taille initiale des particules / $\mu\text{m}$	Taille des grains finale/ $\mu\text{m}$	Température de frittage ( $^{\circ}\text{k}$ )	
			<i>Mono- dispersés</i>	<i>broyés</i>
$\text{TiO}_2$	0.2	0.5	1273	1523
$\text{ZrO}_2$	0.3	0.3	1273	1973
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0.25	0.5	1523	2023

Le potentiel zêta d'une particule, qui est la charge globale que la particule acquiert dans le milieu liquide dans lequel elle est immergée, peut être mesuré. La valeur du potentiel zêta mesurée indique la force de répulsion présente et permet de prédire la stabilité à long terme du produit. Si toutes les particules en suspension ont un potentiel zêta négatif ou positif important (+20 mV ou - 20 mV), elles tendent à se repousser mutuellement et ne peuvent se rassembler. En revanche, si leur potentiel zêta est faible, aucune force ne les empêche de se rassembler et de flocculer. L'effet du pH, la concentration en additif ou la force ionique du milieu liquide sur le potentiel zêta peut apporter des informations sur la formulation du produit permettant d'atteindre une stabilité maximale [64].

La figure II.8 illustre, la variation de la valeur du potentiel zêta en fonction du pH de la suspension, dans l'exemple concret d'un mélange de poudre d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) avec de l'ammonium poly méthacrylate (APMA). Les résultats montrent que pour des concentrations plus élevées de l'APMA, la stabilité de la suspension d'alumine est renforcée dans une large gamme de pH, Cela peut être attribué à l'interaction de l'APMA avec l'alumine.

Plus ce potentiel sera grand et de même signe, pour les différentes particules présentes dans la suspension, plus la répulsion électrostatique sera grande. Par contre, proche du point isoélectrique pour lequel le potentiel est nul ou si des particules ont des potentiels de signes opposés, alors elles auront tendance à s'agglomérer et à coaguler.

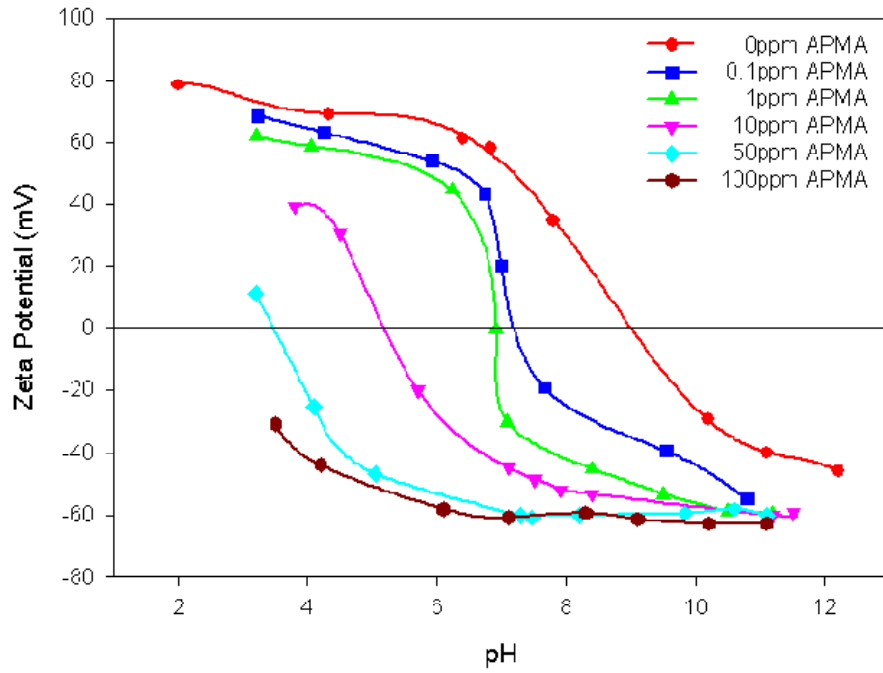


Figure II.8 La variation du potentiel zêta de l'alumine en fonction du pH [65].

On admet qu'il est nécessaire que les valeurs absolues de potentiel de chaque poudre soit supérieures à  $\pm 20\text{mV}$  pour avoir une suspension relativement stable (Figure II.9).

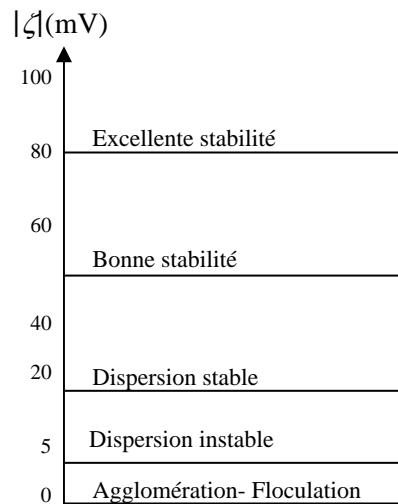


Figure II.9 Valeur de potentiel zêta admise pour définir la stabilité d'une barbotine [66]



### 4.3.3 Dispositif expérimental

Nous avons utilisé un Malvern Zetasizer nano ZS avec une plage de mesure granulométrique comprise entre 0,6 et 6000nm (6  $\mu\text{m}$ ) et une plage de mesure du potentiel zêta pour des particules de 5 à 10000nm (10  $\mu\text{m}$ ).

Les répartitions en taille de particules ont été déterminées par granulométrie laser. Le principe de cet appareil est basé sur l'étude de la diffraction d'un faisceau laser sur les particules. La mesure nécessite la connaissance de l'indice de réfraction du solide analysé. Les résultats sont donnés en pourcentage volumique par classe granulométrique.

La suspension est introduite dans une cellule de mesure traversée par un faisceau laser. Les fluctuations de l'intensité diffusée par les particules sont liées à leur taille. Le détecteur est placé à 90° par rapport au faisceau laser. Un traitement mathématique basé sur la théorie de la spectroscopie de corrélation de photons permet de déterminer la taille moyenne des particules. De nombreux indices permettent d'interpréter les résultats. Notamment un facteur de polydispersité qui indique si la répartition est monodisperse ou polydispense. Dans le cas où la taille des particules en suspension ne serait pas monodisperse il est possible par un traitement mathématique de simuler une courbe de répartition en taille [62].

Les mesures de charge de surface ont été réalisées avec le « zetasizer nano ZS » de la société Malvern (Figure II.10). Cet appareil mesure l'effet Doppler des particules en mouvement soumises à un champ électrique alternatif à haute fréquence. Pour décrire brièvement le principe de la mesure, il convient de définir deux termes.

- L'électrophorèse est le mouvement des particules chargées soumises à un champ électrique. La particule migre vers l'électrode de signe opposée.

- L'électroosmose est le mouvement du liquide contenant des ions en contact avec une surface chargée quand on applique un champ électrique.

L'application d'un champ à fréquence élevée permet de s'affranchir du phénomène d'électroosmose qui n'a pas le temps de s'établir. Ce procédé est appelé FFR : Fast Field Reversal. Le déplacement des particules est mesuré par l'interaction qu'elles génèrent avec un réseau de franges d'interférence obtenu par le croisement de deux faisceaux laser déphasés. C'est l'effet Doppler.



La cellule de mesure

*Figure II.10 Zetasizer nano ZS*

L'électrophorèse est une technique analytique de séparation basée sur la mobilité des ions ou de molécules sous l'effet d'un champ électrique externe. Les molécules chargées migrent vers une électrode de signe opposée à leur charge nette. La vitesse de migration de chaque molécule dans un champ électrique est dépendante de sa mobilité électrophorétique. La mobilité électrophorétique est mesurable à l'aide d'appareil de type Zetasizer. Toutefois, la mobilité électrophorétique qui est une propriété intrinsèque de chaque molécule, dépend du poids moléculaire et de la charge nette de la molécule, ainsi que des conditions du milieu tels que le pH et la force ionique [67].

#### **4. 4 Etude spectroscopique par infrarouge**

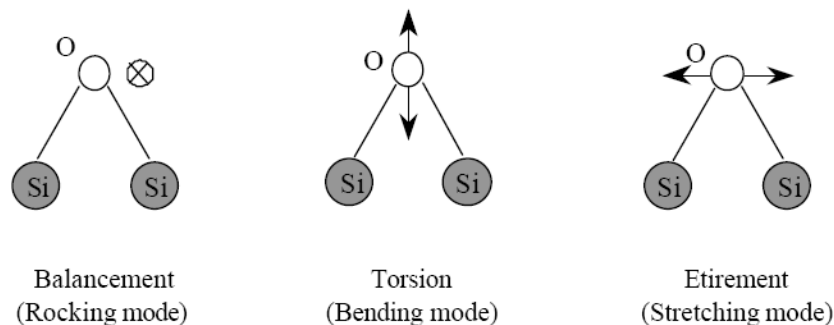
##### **4.4.1 Principe de la méthode**

Il existe de nombreuses interactions entre un rayonnement infrarouge (IR) incident et une molécule. Un phénomène de résonance peut intervenir lorsque le rayonnement IR traverse la molécule ou s'y réfléchit. Si la fréquence de résonance du rayonnement est différente de celle des vibrations moléculaires rencontrées, la radiation n'est pas absorbée. Dans le cas contraire, la radiation perd une partie de son énergie : la molécule (ou une partie de molécule) dont les atomes sont animés d'un mouvement de fréquence identique, absorbe cette énergie. Cette absorption se traduit par un accroissement de l'amplitude de la vibration de la molécule dans le réseau.

Les fréquences d'apparition des bandes d'absorption dépendent entièrement des atomes et de leurs liaisons. Ainsi, le spectre IR d'un échantillon apparaît comme un moyen d'identification du matériau. Il s'agit donc avant tout d'une analyse qualitative.

Cependant, une analyse quantitative est également possible en considérant les intensités des bandes d'absorption. En effet, l'absorption de la lumière par un échantillon, à une fréquence donnée, est proportionnelle à la concentration (loi de Beer-Lambert) [68].

Les mouvements moléculaires sont classés en différentes catégories selon que les atomes vibrent dans l'axe de leur liaison (stretching mode), dans le plan qu'ils forment ou hors de ce plan (in-plane et out-plane vibration). Ces différents modes de vibrations sont illustrés dans le cas des mouvements de l'atome d'oxygène dans le groupement de la molécule SiO<sub>2</sub> (Figure II.11).



**Figure II.11** Principaux modes de vibration d'un atome d'oxygène dans la molécule de SiO<sub>2</sub>

La plupart des bandes de vibrations de ces composés dépendront de la symétrie de ces tétraèdres. Pour Si-O par exemple, la vibration de l'élongation asymétrique est observable à 940 cm<sup>-1</sup> [69] et celle de l'élongation symétrique à 650 cm<sup>-1</sup>. Les fréquences de vibration dépendent fortement de l'entourage (voisins proches) de la liaison. Dans les composés de type SiO<sub>x</sub>, la fréquence de vibration du mode d'élongation asymétrique se situe à 940 cm<sup>-1</sup> pour les faibles concentrations d'oxygène mais à 1080 cm<sup>-1</sup> pour les matériaux de type a-SiO<sub>2</sub>. Pai et al. [71] ont proposé une relation empirique linéaire entre le rapport [O] [Si] et la fréquence de ce mode de vibration. L'évolution de la fréquence est interprétée en termes d'environnement chimique de l'atome de silicium de la liaison Si-O-Si. L'oxygène étant très électronégatif, la liaison Si-O qui est plus courte que la liaison Si-Si correspond à une force d'oscillateur plus grande. On peut considérer que la fréquence évolue de façon continue avec le nombre d'atomes d'oxygène en seconds voisins.

Les équipements en spectroscopie d'absorption couvrent une large gamme spectrale allant du micromètre à 25  $\mu\text{m}$  en longueur d'onde par la mise en œuvre de la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR) pour la plupart d'entre eux. De manière traditionnelle, les échantillons peuvent être étudiés par transmission sous forme de films, d'émulsions ou de pastilles (KBr) lorsqu'ils sont solides, purs ou en solution s'ils sont liquides et enfin à l'état de gaz ou de vapeurs. Pour accéder aux spectres de vibration avec un minimum de transformation de l'échantillon (échantillon tel quel), les techniques de réflexion sont souvent mises en œuvre, parmi elles : La réflexion totale atténuée (ATR) ; pour les échantillons assurant un bon contact avec le cristal. Le choix du cristal (ZnSe, Si ou diamant) en fonction des contraintes chimiques et mécaniques, la possibilité de varier la température de l'échantillon figurent parmi les paramètres à définir pour mener à bien ce type de mesures [70].

#### **4.4.2 Le dispositif expérimental**

L'analyse spectroscopique par infrarouge à été réalisée sur un spectromètre FTIR (thermo-Nicolet 5700) (Fig.II.12), les analyse IR ont permis de caractériser les échantillons sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons ont été conditionnés sous forme de poudres avec des mesures par réflexion en ATR (Attenuated Total Reflectance) ;



*Figure II.12 spectromètre FTIR thermo-Nicolet 5700*

#### 4.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est un moyen d'investigation incontournable pour l'étude locale des évolutions microstructurales d'un matériau. Cette technique est basée sur l'interaction forte entre les électrons et la matière. En microscopie électronique à balayage, ce sont les électrons secondaires émis et rétrodiffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail (entre 10 et 30 kV) sont généralement plus faibles que pour un microscope électronique en transmission (100 kV et plus) qui permet d'avoir une résolution plus grande, presque à l'échelle atomique pour les microscopes haute résolution.

##### 4.5.1 Le dispositif expérimental

L'appareil utilisé dans le cadre de notre étude est le Zeiss supra 55VP. La résolution maximale est de 1 nm à 15 kV. La tension d'accélération peut varier de 100V à 30 kV.

La figure II.13 montre le schéma de principe d'un MEB. Un faisceau d'électrons est projeté sur l'échantillon à analyser. L'interaction entre les électrons et l'échantillon génère des électrons secondaires, de basse énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires qui amplifie le signal.

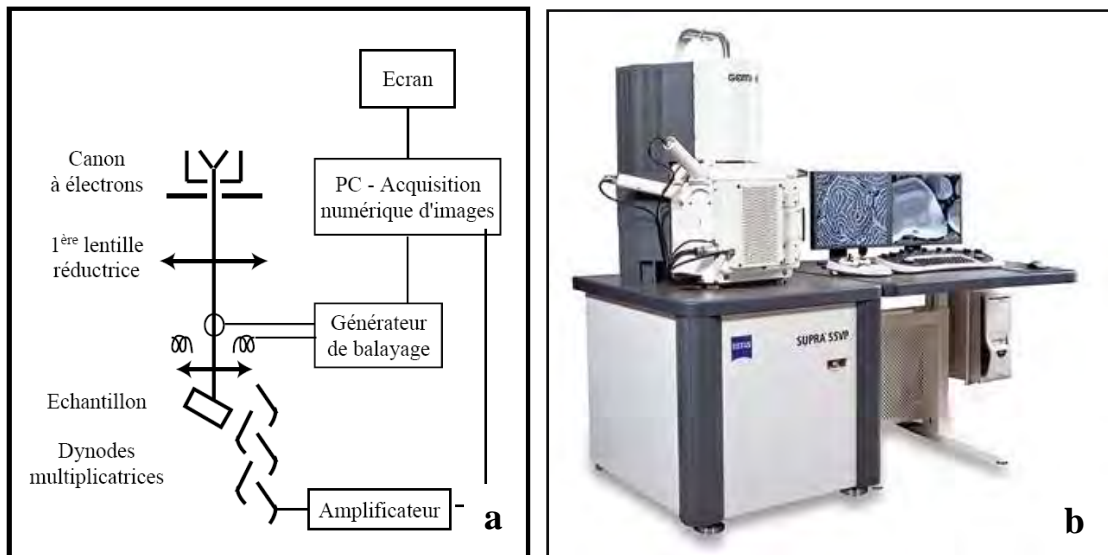


Figure II.13 a : le schéma de principe d'un MEB , b : le Zeiss supra 55VP

A chaque point d'impact correspond ainsi un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement en électrons secondaires et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Il est ainsi possible, en balayant le faisceau sur l'échantillon, d'obtenir une cartographie de la zone balayée [72].

La qualité des images obtenues en microscopie électronique à balayage dépend grandement de la qualité de l'échantillon analysé. Celui-ci doit être absolument propre, de dimension relativement modeste (inférieure au centimètre).

Dans ce but nous étions poussés à faire un polissage mécanique. Une étape de métallisation n'était pas nécessaire avant l'observation au MEB, car ce type de microscope a la capacité de travailler avec une pression variable entre 2- 133Pa en utilisant les gaz de luminescence avec un détecteur du type VPSE (variable pressure secondary electron) ; qui recueille les photons générés par cascade de collisions entre électrons secondaires et de molécules de gaz dans la chambre de l'échantillon.

#### **4.6 Principe de l'analyse XPS**

La spectrométrie de photoélectrons X appelée XPS ou ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) a été développée à partir des années cinquante par l'équipe du professeur K. Siegbahn. Ces travaux furent récompensés par le prix Nobel de physique en 1981. L'intérêt de la technique résulte de la variation des énergies de liaison des atomes photo-ionisés en fonction de leurs environnements chimiques. Depuis deux décennies, cette spectrométrie s'est imposée comme un des outils principaux en analyse de surface, en raison notamment de ses deux atouts majeurs:

- L'analyse quantitative,
- Et l'information sur la nature chimique des éléments. [73]

Communément, les sources de rayons X sont des cibles d'aluminium ou de magnésium bombardé par des électrons dont la désexcitation vers les seuils K donnent des photons d'énergie et 1253,6 eV et 1486,6 eV respectivement. Un spectre s'obtient par analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons. Le nombre de photoélectrons détectés par unité de temps en fonction de leur énergie cinétique précise est alors tracé.

Essayons de voir à présent de façon qualitative quelles sont les caractéristiques d'un spectre typique XPS. Pour cela, appuyons-nous sur l'exemple proposé à la figure II.14.

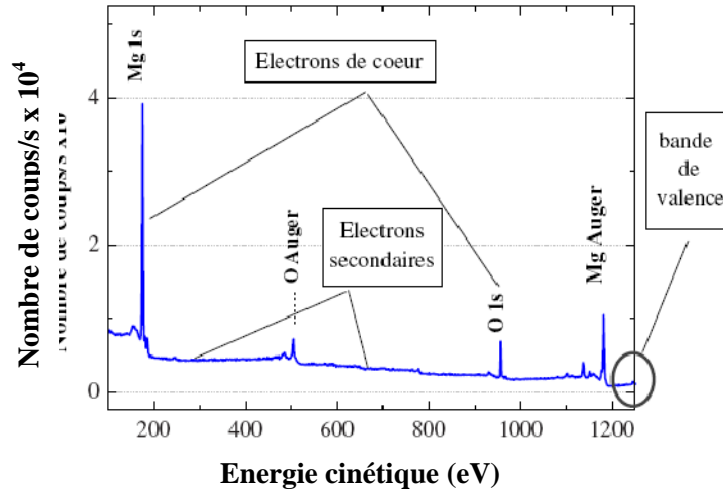


Figure II.14 Exemple de spectre XPS obtenu à partir d'un monocristal de MgO et d'une source Al.

Il s'agit d'un spectre obtenu sur un substrat monocristallin de MgO (001) par excitation d'une source Al. Ce spectre se compose de pics issus des transitions électroniques des niveaux de cœur et de valence vers les états vides ainsi que de pics issus de transitions Auger. Les électrons secondaires issus des processus inélastiques vont quant à eux participer au fond du spectre.

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS) consiste à irradier l'échantillon par un flux de photons X monoénergétiques et à analyser, en énergie, les électrons émis par effet photoélectrique comme indiqué sur la figure II.15.

Les électrons émis appartiennent aux niveaux de cœur de l'atome (ou aux niveaux électroniques de la bande de valence). L'énergie cinétique  $E_c$  du photoélectron émis dépend de son énergie de liaison  $E_B$  :

$$E_c = h\nu - E_B - \Phi_s \quad (\text{II.9})$$

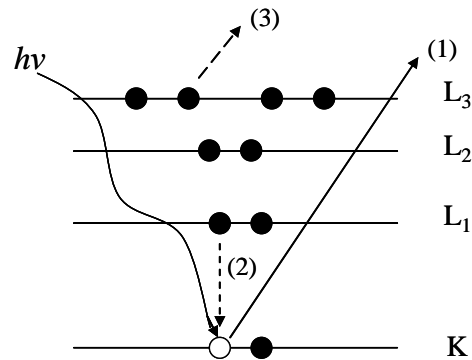
où  $\Phi_s$  est le travail de sortie de l'échantillon.

Les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectromètre s'égalisent si l'échantillon est mis à la masse ; l'énergie cinétique effectivement mesurée est :

$$E_c = h\nu - E_B - \Phi_{spectro} \quad (\text{II.10})$$

avec  $\Phi_{spectro}$  le travail de sortie du spectromètre.

Le travail de sortie du spectromètre étant connu et l'énergie cinétique mesurée, la technique XPS permet d'accéder à l'énergie de liaison des différents éléments liés et donc d'identifier la nature de l'atome émetteur.



- (1): émission d'un électron primaire (de cœur)
- (2): réarrangement électronique
- (3): départ d'un électron Auger

**Figure II.15** Emission d'électrons primaires et secondaires suite à l'excitation d'un matériau par un rayonnement énergétique.

L'énergie de liaison exacte d'un électron dépend non seulement du niveau sur lequel le mécanisme de photoémission intervient mais également de l'état de valence de l'atome et de son environnement. Un changement de ces deux paramètres va induire des déplacements dans le pic caractéristique d'un élément. Ce déplacement chimique est caractéristique de la nature et du nombre d'atomes liés à l'atome émetteur. Les pics correspondant aux niveaux de cœur se déplacent aussi en fonction de l'électronégativité des atomes voisins.

Une autre propriété intéressante de la technique XPS est la possibilité d'effectuer une estimation quantitative des espèces chimiques dans l'échantillon. En admettant que l'émission est isotrope, l'intensité du pic de photoémission est donnée par une relation du type :

$$I = A\sigma = A(E) \int_0^{+\infty} N(x) \exp\left(-\frac{x}{\lambda \sin \theta}\right) dx \quad (\text{II.11})$$

Où  $\sigma$  est la section efficace de photo-ionisation du niveau électronique étudié,

$\lambda$  est le libre parcours moyen du photoélectron situé à une profondeur  $x$ ,

$\theta$  est l'angle entre l'analyseur et la surface de l'échantillon,



$N(x)$  est la densité volumique de l'espèce considérée à la profondeur  $x$ ,

$A(E)$  est la fonction de transmission du système d'analyse, c'est-à-dire la probabilité pour un électron collecté d'énergie  $E$  de parvenir au système de comptage,

$A$  est un paramètre regroupant tous les autres facteurs de proportionnalité tels que l'aire analysée ou le flux de photons. Ce paramètre est considéré comme constant pour tous les pics enregistrés dans des conditions rigoureusement identiques [74].

Un phénomène d'effet de charge peut être observé pour les échantillons solides. La perte d'électrons au cours des processus de photoémission induit l'apparition d'une charge électrique positive à la surface du matériau étudié. Dans le cas de matériaux conducteurs, les photoélectrons « manquants » sont remplacés par des électrons se déplaçant en surface de l'échantillon. Dans le cas de matériaux isolants, cette charge diminue l'énergie cinétique des électrons éjectés et crée ainsi un décalage de plusieurs eV sur les valeurs d'énergie de liaison.

Cet effet étant constant sur tout le domaine d'énergie considéré [75]. A titre d'exemple, l'énergie de liaison du niveau 1s du C est de 290,2 eV dans CO, 291,7 eV dans CO<sub>2</sub> et 292,2 eV dans CCl<sub>4</sub>. Ils sont donc l'empreinte de l'environnement chimique d'un élément et leur repérage dans un spectre permet de différencier les sites chimiques pour un élément dans un matériau.

Dans cette étude nous n'avons exploité avec cette technique que les échantillons à base de cordiérite, et ce pour l'intérêt que nous avons apporté à ces composés, donc il est primordial d'exposer les pics XPS des composés de la cordiérite.

#### 4.6.1 Le dispositif expérimental

Les enregistrements XPS sont effectués à l'aide d'un appareil VG ESCALAB. La source d'excitation X est la raie  $K_{\alpha}$  de l'aluminium d'énergie égale à 1486,6 eV.

#### 4.6.2 Pics XPS de la cordiérite, de la mullite et du spinelle

Le domaine de composition de la cordiérite, de la mullite et du spinelle est délimité par les matériaux constituant ces composés tel que la silice, l'alumine, l'oxyde de magnésium, l'oxyde de calcium et bien sûr l'oxygène. Peux sont les études qui ont été menées sur la cordiérite ainsi que l'évolution de la position, de la forme et de l'intensité des pics Si<sub>2p</sub>, Mg<sub>2p</sub>, Al<sub>2p</sub> dans ces constituants. Les pics XPS de ces éléments sont présentés dans le tableau II.1.

Le pic caractéristique de l'oxygène O1s est situé à environ 532,5 eV [76]. Son intensité augmente avec l'enrichissement en oxygène et sa position se décale vers les hautes énergies.

Tableau II.1 les pics de photoémission XPS de la cordiérite, mullite et spinelle

Eléments	Lignes spectrales	Energies (eV)	Composés
Al	2p <sub>3/2</sub>	75.4 [77], 74.8 [78], 75.1 [78]	Cordiérite
Al	2p <sub>3/2</sub>	74.3 [79], 76.3 [80]	Spinelle
Al	2p <sub>3/2</sub>	74.8 [81]	Mullite
Si	2p <sub>3/2</sub>	103.8 [77], 102.9 [78], 103.5 [78]	Cordiérite
Si	2p <sub>3/2</sub>	102.0 [81]	Mullite
Mg	2p	51.7 [77], 51.1 [78], 51.4 [78]	Cordiérite
Mg	2p	50.4 [79]	Spinelle

*Chapitre III*  
*Matériaux supports de*  
*l'étude*

## 1. Le kaolin

### 1.1 Composition chimique

Les kaolins utilisés comme matériaux de référence (DD<sub>3</sub>) nous parviennent du gisement de **Djebel Debbagh** qui se trouve à 35 Km au nord-ouest de la ville de Guelma, l'altitude au dessus de la mer varie de 700 à 1060 m, avec une réserve estimée à six millions de tonnes. Les principaux constituants du kaolin utilisé sont montrés dans le tableau III.1 [80]

*Tableau III-1 Composition chimique de la DD<sub>3</sub>*

Oxides	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MnO
Mass. %	53.05	44.41	00.06	00.17	01.54

Ce kaolin est défini par sa couleur grise due à la présence du MnO avec 01,54 % , sa densité apparente est estimée à 2.53 g/cm<sup>-3</sup>.

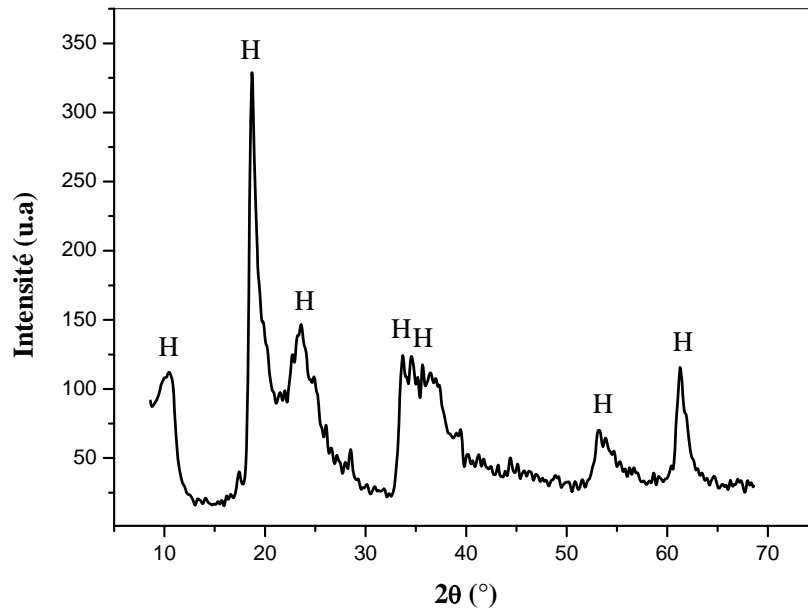
Le kaolin contient des quantités de SiO<sub>2</sub> et Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> relativement importantes, notons que le rapport massique SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>= 1.19, ce qui coïncide pratiquement avec la composition théorique de l'halloysite [81]. La teneur en impuretés comme le Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CaO, est inférieure à 0,1 %.

### 1.2 Composition minéralogique

La figure III.1 présente le diagramme de diffraction RX du kaolin utilisé. Le pic à 10° est caractéristique d'une phase de type 1:1 *halloysite* (Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>, nH<sub>2</sub>O) ou *kaolinite* (Si<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>4</sub>).

L'halloysite est une argile appartenant à la famille des kaolins. Elle est caractérisée par la présence de deux molécules d'eau formant un lien faible entre des feuillets de configuration kaolinique.

A seulement 40° cette eau se perd, donnant lieu à la méta-halloysite, presque identique à la kaolinite duquel il est presque impossible à différencier en diffractométrie de rayons X.



**Figure III.1** : Diffractogramme du kaolin. H : Halloysite

### 1.3 Etude spectroscopique par infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet de déterminer la nature de certaines liaisons interatomiques dans une molécule. Elle peut donc faciliter l'identification de groupements fonctionnels dans un produit de composition inconnue.

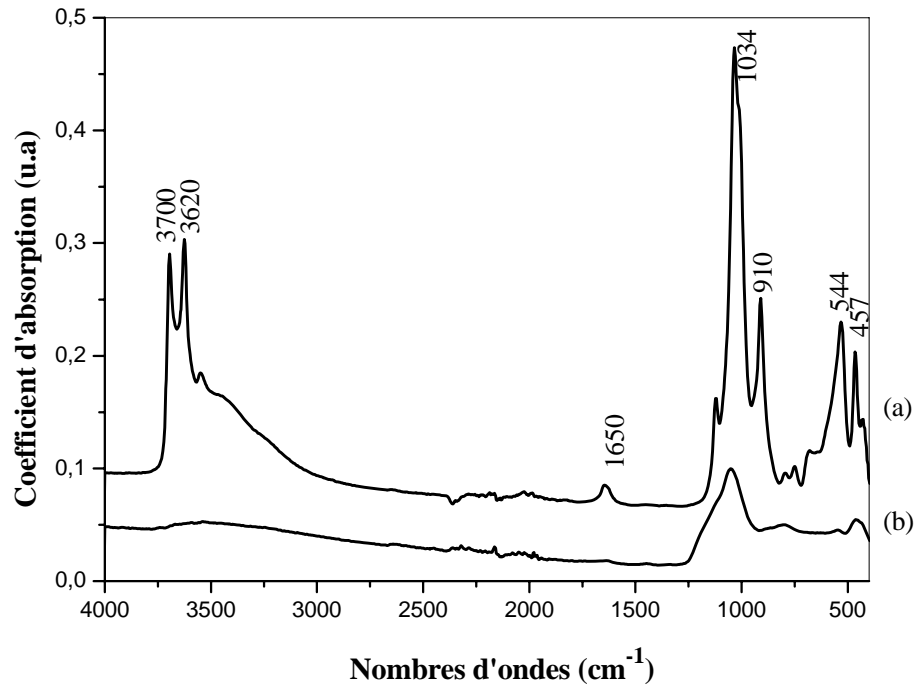
La figure III.2 montre le spectre d'absorption infrarouge de la DD3 dans le domaine  $400-4000\text{ cm}^{-1}$ .

Les spectres IR montrent des pics à  $3700, 3620, 1034, 1650, 910, 544$  et  $457\text{ cm}^{-1}$  caractéristiques des halloysites.

En effet, une kaolinite, si elle est bien cristallisée, présente quatre bandes d'absorption dans la région  $3800 - 3300\text{ cm}^{-1}$  (bandes  $\text{Al}_2\text{OH}$ ). Des bandes à  $3655, 3672$  et  $3695\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux OH externes et la quatrième à  $3620\text{ cm}^{-1}$  étant due aux OH internes.

Dans le cas des halloysites, les deux bandes de vibrations OH à  $3655$  et  $3672\text{ cm}^{-1}$  disparaissent alors que les deux autres ont une intensité à peu près égale.

Nos spectres ne présentent que des bandes à  $3700$  et  $3620\text{ cm}^{-1}$  et sont donc caractéristiques des halloysites [82,83]. La bande de déformation de  $\text{H}_2\text{O}$ , commune à tous les minéraux hydratés, se situe vers  $1650\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure III.2** Le spectre infrarouge du kaolin.

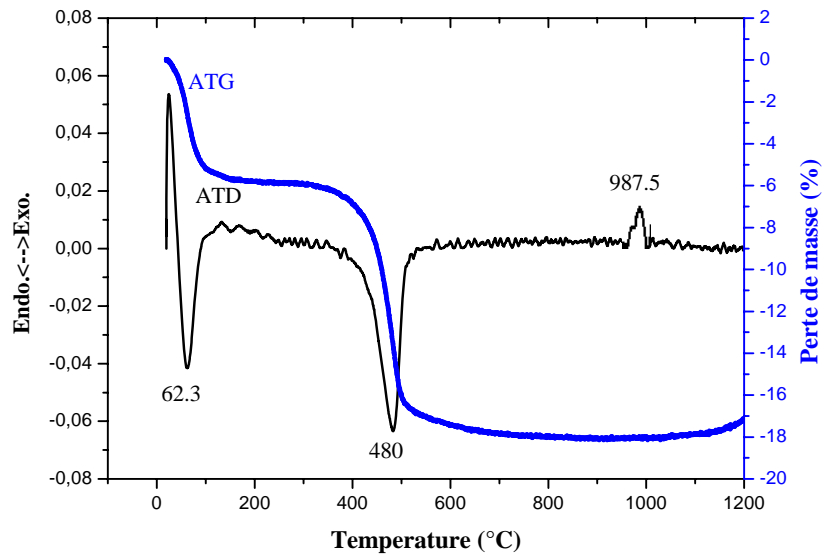
(a) : Température ambiante, (b) : recuit à 490°C.

Cette bande disparaît ainsi que celles détectées à 3700 et 3620  $\text{cm}^{-1}$  pour un kaolin recuit à 490°C (Figure III.2 (b)).

L'étude complémentaire par infrarouge à transformée de Fourier, a permis de montrer que le kaolin utilisé est de l'halloysite.

#### I.4 Analyse thermique différentielle

Les courbes ATG et ATD du kaolin ont été mesurées sous air, entre la température ambiante et 1200 °C, la vitesse de chauffe était de 5°C/min. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure III.3



**Figure III.3** Analyse thermique du kaolin (vitesse de chauffe : 5°C/min)

On observe deux pics endothermiques représentant 2 pertes de masse, le premier à 62.3°C traduit toujours la perte de l'eau d'hydratation hygroscopique (déshydratation) et montre le caractère *hydrophile*. Le second pic observé est entre 460 °C et 500 °C est distinctif de la déshydroxylation et serait dû aux pertes des OH constitutionnels classiquement compris entre 400 et 525 °C [61]. Il s'agit du départ de l'eau de constitution, suivant un mécanisme de diffusion et de la formation du méta-halloysite. La perte de masse relative observée entre 400 et 1000 °C est de 16.53 %. Elle est très supérieure à celle associée à la déshydroxylation d'une kaolinite idéale (13,94 %) [57].

Le pic de nature exothermique situé aux alentours de 989 °C est dû à la destruction et à la recristallisation du réseau. Il confirme, une fois de plus, la stabilité thermique de ces matériaux et suggère leur éventuelle utilisation dans la catalyse et l'adsorption même à des températures très élevées.

### 1.5 La taille des particules

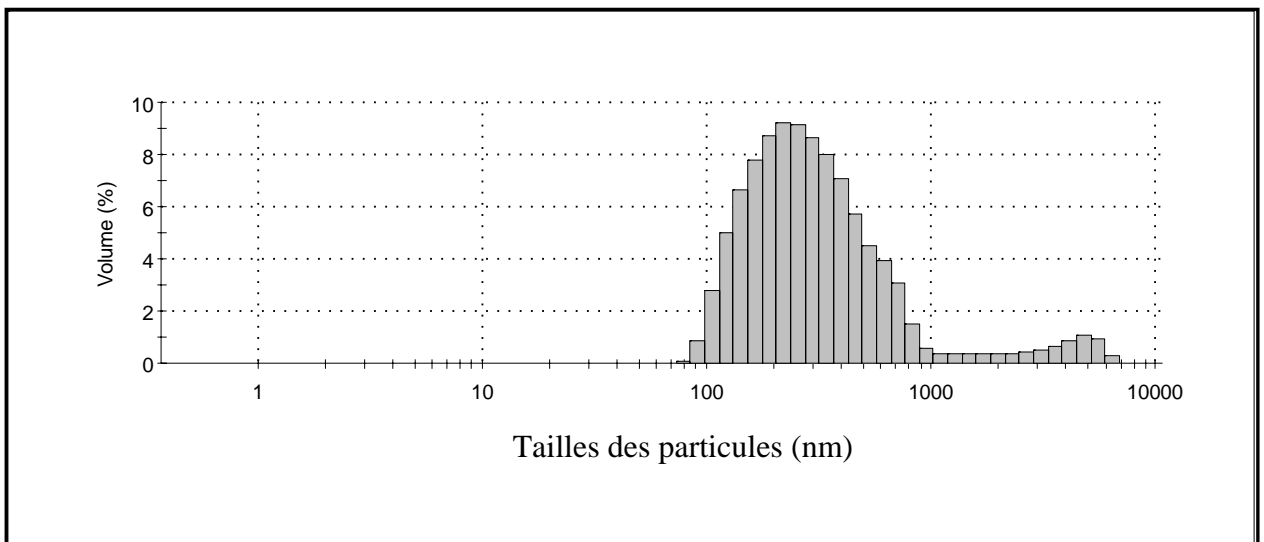
La mesure de la taille des particules constitue un paramètre extrêmement important dans la plupart des secteurs industriels.

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 est essentielle pour empêcher la formation d'agrégats qui créeraient des vides, et donc affaibliraient le produit final.

La figure III.4 présente la distribution de la taille des particules par volume. L'analyse montre une distribution bimodale présentant deux points maximum, qui sont centrés à environ 0.3 et 3.8  $\mu\text{m}$  soit une taille moyenne de 0.25 $\mu\text{m}$ . La taille des particules de la majorité du volume est jugée intéressante et ne demande aucune contribution pour une diminution quelconque. En effet, La réduction de la taille des particules peut s'effectuer de différentes façons. Dans la pratique des céramiques, différents types d'équipement sont utilisés pour réduire la taille des particules en fonction du type de matériau, de la distribution de taille des particules initiales et de la distribution finale désirée [84]. Dans le domaine des céramiques, on distingue trois catégories de réduction de taille en fonction de l'intervalle de taille auquel l'on s'intéresse :

- le concassage,
- le broyage
- le broyage fin ou la désagglomération.



**Figure III.4 :** La distribution de la taille des particules par volume du kaolin

Le concassage est utilisé pour casser de grands morceaux de minéraux (du mètre) en de plus petits morceaux dont la taille soit adaptée au broyage (du cm au mm).



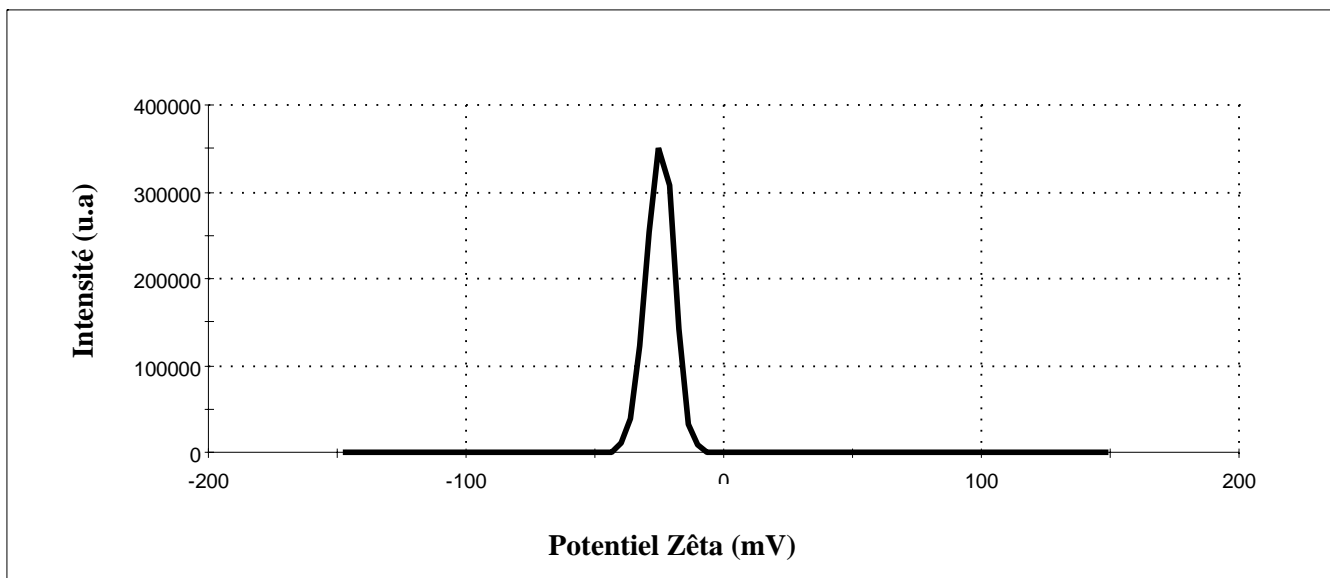
Le broyage s'applique aux particules dont la taille varie du mm à quelques centaines de  $\mu\text{m}$  et il permet d'en réduire la taille jusqu'à des valeurs comprises entre 1 et 50  $\mu\text{m}$  (broyeur à boulets, billes ou galets).

Enfin, le broyage fin permet d'obtenir des particules de taille submicroniques, typiquement entre 0.1 et 1  $\mu\text{m}$  de diamètre (broyeurs vibrants, à impact fluide et attriteurs). Un inconvénient majeur du broyage des poudres céramiques est la contamination des poudres broyées due à l'usure des corps broyants (billes, pots, paliers). Le matériau utilisé dans la fabrication des corps broyants est donc choisi en fonction des poudres à broyer, de sa dureté mais aussi en fonction de l'effet de contamination sur l'échantillon à broyer.

### 1.6 Le potentiel zêta

En contrôlant la stabilité des suspensions, il est possible d'éviter les agglomérats, qui entraînent des vides dans le corps vert. La stabilité peut être obtenue par stabilisation électrostatique ou stérique. La stabilisation stérique requiert l'ajout de polymères dans la pâte, ce qui peut entraîner un retrait lors de la cuisson du produit.

La figure III.5 présente le potentiel zêta du kaolin utilisé, la valeur moyenne du potentiel zêta est de  $-24.9\text{ mV}$ . Notons que la valeur minimale nécessaire pour avoir une bonne stabilité est de  $\pm 20\text{mV}$  [67], ce qui nous permet de dire que le kaolin utilisé a une bonne stabilité.



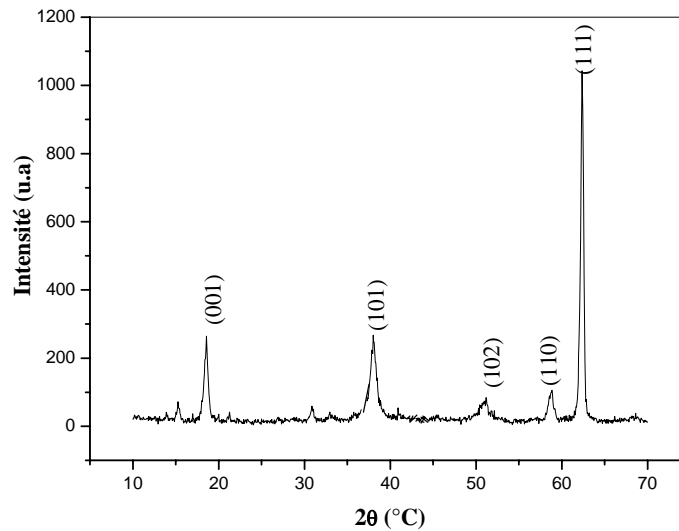
*Figure III.5 La distribution du potentiel zêta du kaolin*

## 2. L'oxyde de magnésium

Dans cette étude, nous avons utilisé de l'oxyde de magnésium (MgO) en poudre, nous avons hydraté la poudre en y ajoutant de l'eau distillée, puis séché le mélange à 150 °C. En fait, l'hydroxyde de magnésium obtenu a été ajouté pour activer le processus de cristallisation.

### 2.1 Composition minéralogique

Le spectre de diffraction des RX de la poudre  $Mg(OH)_2$  est montré sur la figure III.6, où nous pouvons constater que toutes les raies appartiennent à la phase  $Mg(OH)_2$ .



*Figure III.6* Le diffractogramme du  $Mg(OH)_2$  [Fiche ASTM 44-1482 ].

### 2.2 Etude spectroscopique par infrarouge

La détection directe du MgO au moyen d'analyse par spectroscopie infrarouge est impossible, car la bande caractéristique des vibrations de MgO s'étend en dessous du  $600\text{ cm}^{-1}$  et pour sa détection, l'utilisation de la spectroscopie lointaine est exigée.

Quoi qu'il en soit, la transformation du MgO au  $Mg(OH)_2$  est observable également dans la région infrarouge centrale, où les changements de la forme, les intensités, les décalages de plusieurs bandes peuvent être bien surveillés.

Une analyse ATR est effectuée sur la poudre obtenue (figure III.7), on peut voir clairement la bande d'absorption attribuée à la vibration Mg-O vers  $443\text{ cm}^{-1}$  [85].

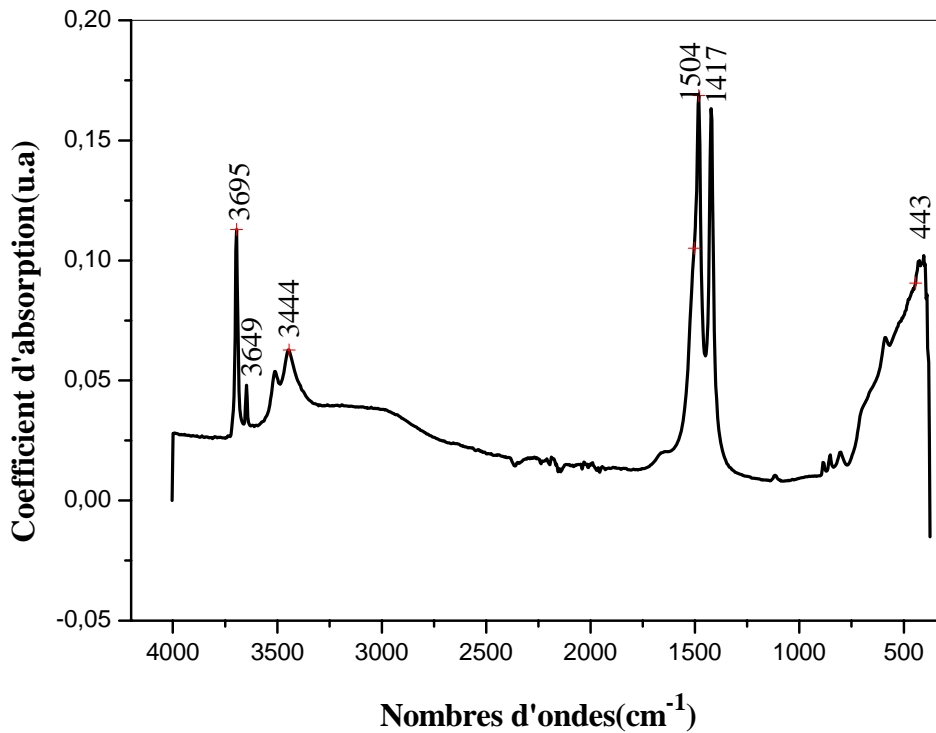
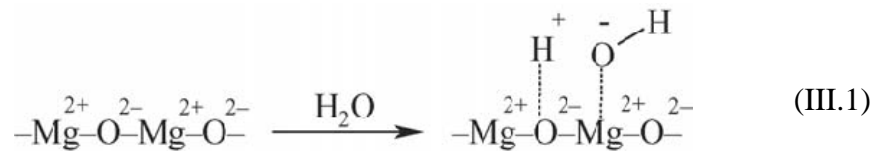


Figure III.7 Le spectre infrarouge du Mg(OH)<sub>2</sub>

La bande 3400-3750 cm<sup>-1</sup> est assignée aux vibrations des groupes OH, coordonnées aux ions de magnésium. La coordination des groupes OH aux particules de MgO a été suggérée [92] comme suit :



Ce mécanisme est confirmé également par Zumbuhl et Wuelfert [86]. La transformation du MgO au Mg(OH)<sub>2</sub> aura lieu dans plusieurs étapes. Dans la première étape, le MgO s'hydrolyse sur sa surface, réagissant avec l'eau d'humidité. L'adsorption chimique et physique de l'eau à la surface de MgO et la solvataion a lieu ; la solvataion est le phénomène physico-chimique observé lors de la dissolution d'un composé chimique dans un solvant.

Lors de l'introduction d'une espèce chimique initialement à l'état solide (sous forme de cristal ou bien amorphe) dans un solvant, les atomes, ions ou molécules du solide sont liés entre eux. Le

produit ne va se dissoudre que si les molécules du solvant réussissent à rompre les liaisons dans le solide :

- soit par réaction chimique ;
- soit en affaiblissant suffisamment les liaisons (par exemple, l'eau divise les forces électrostatiques par environ 80). La solvation est cette action des molécules du solvant sur le solide.

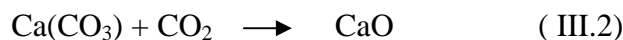
Le taux de conversion influence la qualité de la surface pleine (c.-à-d. la dimension particulière) et le processus d'adsorption.

Comme conclusion, la transformation du MgO au Mg(OH)<sub>2</sub> est bien observée par la présence des groupes OH localisés vers 3400-3750 cm<sup>-1</sup>. La bande d'absorption située entre 1450 et 1510 cm<sup>-1</sup> est attribuée à la vibration d' H<sub>2</sub>O [87].

### 3. L'oxyde de calcium

L'oxyde de calcium (CaO) nous est parvenu du gisement de Bounouara (El-khroub), sous forme de pierres de carbonate de calcium Ca(CO<sub>3</sub>), avec une masse volumique estimée à 2.68 g/cm<sup>3</sup>, ce qui est l'équivalent de 98.90% de la densité théorique.

Après l'avoir décomposé en petits morceaux, nous avons calciné (chauffé) le Ca(CO<sub>3</sub>) dans un four électrique à 900 °C pendant 12 heures où nous avons essayé de dégager l'oxyde de calcium selon l'équation suivante :

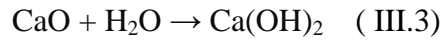


Le produit final obtenu est blanc, très fragile, la plus basse pression effectuée sur lui le rend très fins.

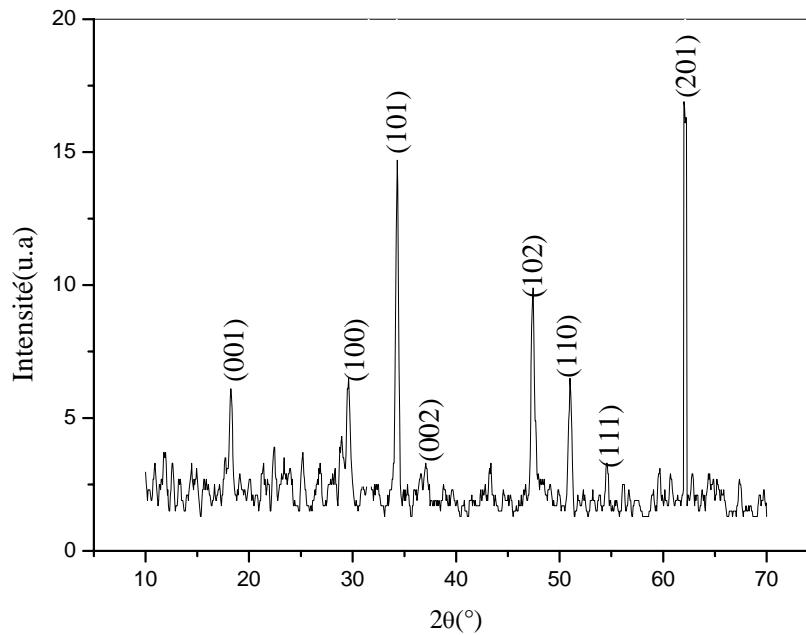
#### 3.1 Composition minéralogique

La figure III.8 montre la diffraction des rayons X effectuée sur la poudre obtenue où nous pouvons enregistrer que toutes les raies appartiennent au Ca(OH)<sub>2</sub>.

Le CaO est très sensible à l'humidité ce qui a causé l'hydratation de ce dernier. Le CaO réagit en présence de l'eau pour former de la CaO hydratée selon l'équation suivante :



Cette réaction est rapide et fortement exothermique. Le délai de cette réaction ne facilite pas la mise en œuvre de la CaO avant la réaction exothermique d'hydratation.



**Figure III.8** Le diffractogramme du  $\text{Ca(OH)}_2$  (ASTM 44-1481).

Pour résoudre ce problème les recherches ont aboutis à un procédé dont le déclenchement de la réaction d'hydratation est reporté dans le temps, de quelques minutes, dans de l'eau déminéralisée.

Ce procédé avec sa réaction retardée et maîtrisée, ne pénalise pas la vitesse de réaction, ni la rapidité d'hydratation. Il est obtenu par pré-hydratation partielle dans des conditions spécifiques.

On peut avoir grâce à ce procédé :

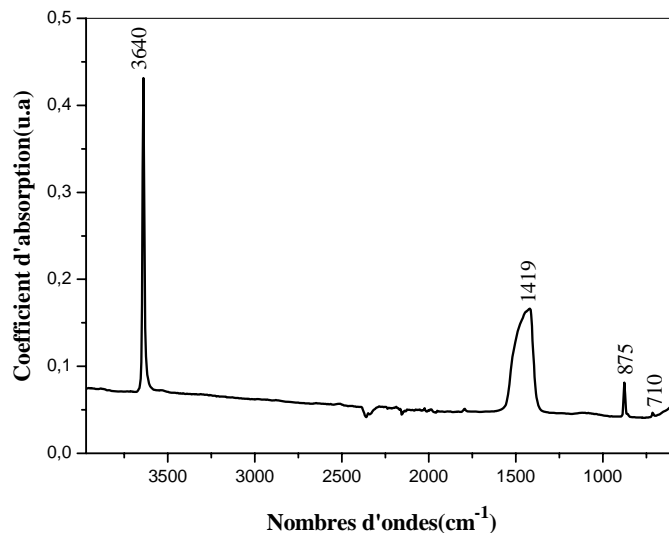
- Plus de 85 % de CaO disponibles pour l'hydratation,
- Une réactivité originale, retardée et maîtrisée.
- Une granulométrie optimisée pour l'usage envisagé [88].

### 3.2 Etude spectroscopique par infrarouge

Une analyse ATR est effectuée sur la poudre obtenue (figure III.9), un pic intense centré à  $3640\text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations des groupes OH. Trois groupes de calcite ( $1419$ ,  $875$  et  $710\text{ cm}^{-1}$ ) sont présents. Le pic autour de  $1400$  est plus large. La calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) a une importante bande dans cette région [89], elle est caractérisée par les trois modes d'élongation C-O du groupement carbonate, qui apparaissent sous forme de triplet constitué :

- d'une bande d'absorption large et intense vers  $1400\text{ cm}^{-1}$ ,
- d'une bande fine et intense à  $875\text{ cm}^{-1}$ ,
- et d'une bande fine et faible à  $710\text{ cm}^{-1}$ .

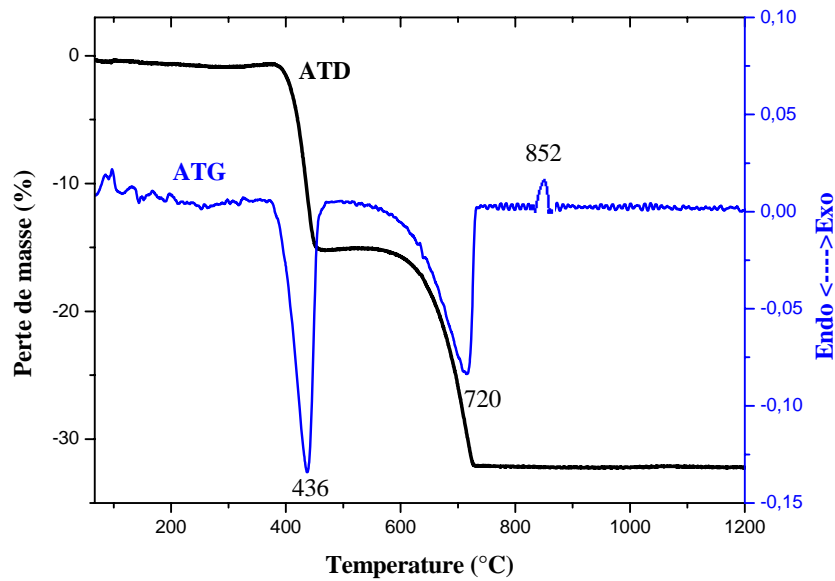
Il semble donc que la transformation  $\text{Ca}(\text{CO}_3) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaO}$  n'était pas complète.



**Figure III.9** Le spectre infrarouge du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

### 3.3 Analyse thermique différentielle

La calcite  $\text{Ca}(\text{CO}_3)$  est l'un des minéraux les plus répandus, chauffé il donne en ATD un pic endothermique important, qui représente sa dissociation avec départ du dioxyde de carbone. Le phénomène débute aux environs  $650^\circ\text{C}$  dans l'air, mais seulement à  $900$  ou  $910^\circ\text{C}$  sous une pression de  $760$  Torr de  $\text{CO}_2$  ; le maximum du pic se situe respectivement vers  $880$  et  $960^\circ\text{C}$  [96]. Les courbes ATD et ATG de la poudre obtenue ont été mesurées sous air, entre la température ambiante et  $1200^\circ\text{C}$ , la vitesse de chauffe était de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Les résultats obtenus sont reportés sur la figure III.10.



**Figure III.10** Analyse thermique du  $\text{Ca(OH)}_2$  (vitesse de chauffe :  $5^\circ\text{C/min}$ ).

On note la présence d'un pic endothermique qui apparaît déjà vers  $436^\circ\text{C}$  ; il s'agit d'une transformation (irréversible) en calcite. Ce dernier donne ensuite un pic endothermique de dissociation vers  $720^\circ\text{C}$  ; le pic se situe à une température nettement basse. Le même fait s'observe avec des échantillons de calcite ayant subi une recarbonatation après leur décomposition [90]. L'influence du diamètre des grains et du broyage sur la forme et la position du pic de décomposition de la calcite a été examinée. Une granulation comprise entre les diamètres 75 et  $300\ \mu\text{m}$  paraît sans influence sensible.

Mais avec des particules très fines la dissociation au contact de l'air débute à des températures plus basses [91-93]. Le pic de nature exothermique situé aux alentours de  $852^\circ\text{C}$  est dû à la recristallisation du réseau.

### 3.4 La taille des particules

La figure III.11 présente la distribution de la taille des particules par volume de la poudre obtenue. L'analyse montre une distribution bimodale présentant deux points maximum, qui sont centrés à environ  $0,02$  et  $0,15\ \mu\text{m}$  soit une taille moyenne de  $2,49\ \mu\text{m}$ . cette taille est jugée intéressante, et c'est ce qui explique la dissociation de la calcite à une température si basse.

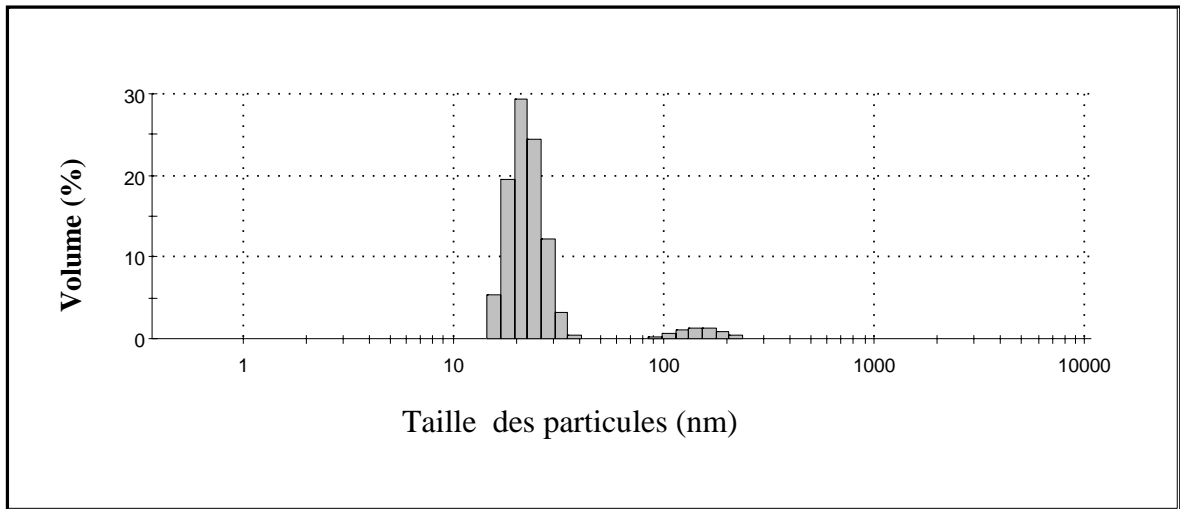


Figure III.11 La distribution de la taille des particules par volume du CaO.

### 3.5 Le potentiel zêta

Le potentiel zêta de la poudre  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  utilisée est de 4.6 mV (en valeur absolue), cette valeur est considérée très loin de la valeur limite nécessaire pour la stabilité des poudres céramiques ( $\pm 20\text{mV}$ ). Selon le diagramme de stabilité (Figure II.12), cette poudre contient des agglomérations ou des floculations (précipitations). Un broyage à long durée est donc nécessaire dans la préparation du produit final.

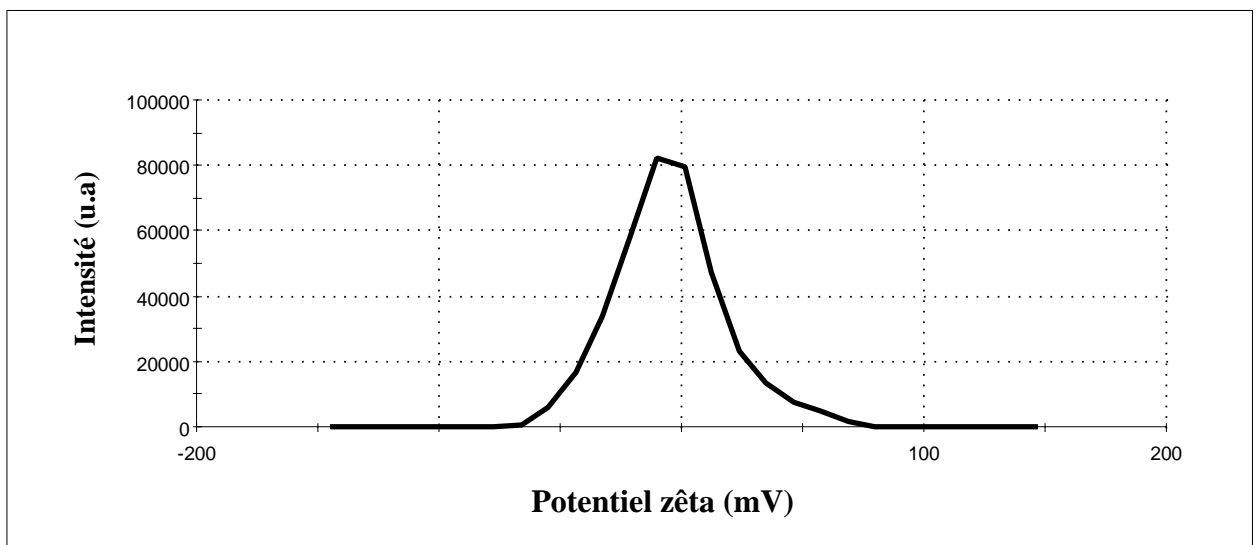


Figure III.12 La distribution du potentiel zêta du  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .



## *Chapitre IV*

### *La cordiérite*

## 1. Introduction

Dans l'élaboration des matériaux à base d'oxydes, la science des céramiques tient une place prépondérante directement corrélée à la nature même de ces composés et, malgré de nombreuses variantes, les différents procédés mis en jeu, une fois choisis les constituants, présentent souvent des étapes communes : homogénéisation des oxydes de départ, mise en forme (par moulage, pressage...) et traitements thermiques (frittage).

Nous nous intéressons dans ce chapitre à la synthèse des différents résultats obtenus par les différentes techniques expérimentales. Dans une première partie, seront présentés les résultats concernant la préparation et l'étude de la cordiérite. Une deuxième et une troisième partie seront consacrées aux résultats obtenus après ajouts de quelques oxydes choisis. L'utilisation des techniques de caractérisation macroscopique et microscopique, permettra de comparer de façon globale l'influence des ajouts sur le produit final et les différents matériaux et composites obtenus. Avant d'entamer la préparation et l'étude de la cordiérite, nous donnons un aperçu de ce qui est ce matériau potentiel.

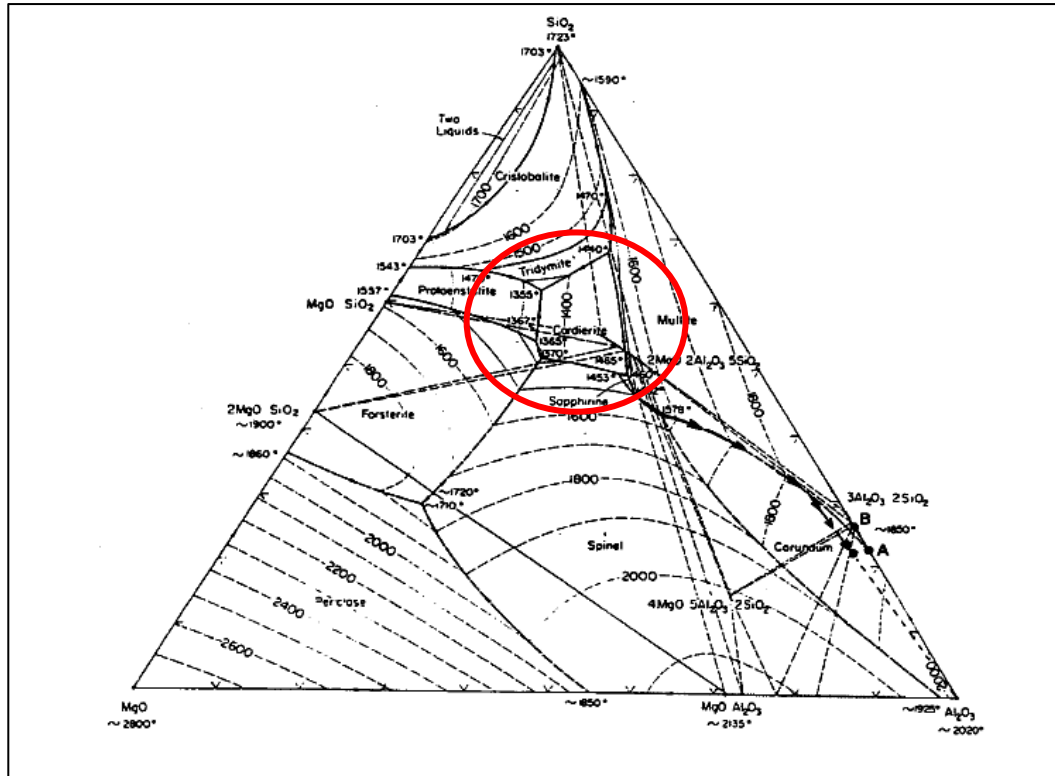
## 2. L'ajout du MgO au kaolin : La cordiérite

### 2.1 Introduction

La cordiérite ((Mn, Mg, Fe) SiO<sub>2</sub>.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) doit son nom au géologue français Louis Cordier, qui fut le premier à l'étudier. Longtemps classée parmi les cyclosilicates, la cordiérite est classée parmi les tectosilicates (le rapport Si/O est égal à 0,5) depuis que des études cristallographiques fines ont montré que tout l'aluminium est en position tétra-coordonnée, en substitution de la silice. La cordiérite se synthétise facilement par deux chemins majeurs : à travers une réaction de l'état solide par le mélange de quantités stœchiométriques d'oxydes de magnésium, aluminium et silicium ou en utilisant le procédé sol gel. Plus généralement on utilise des mélanges d'argile (kaolin), talc et alumine ou silice, ou des mélanges d'argile, du magnésium et des additifs [94].

### 2.2 Le diagramme ternaire MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub>

La cordiérite a été rapportée la première fois par Rankin et Mervin dans leur travail sur le diagramme ternaire MgO.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.SiO<sub>2</sub> [95], sa formule chimique 2MgO-2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5SiO<sub>2</sub> constitue un des groupes du système ternaire (figure IV.1).



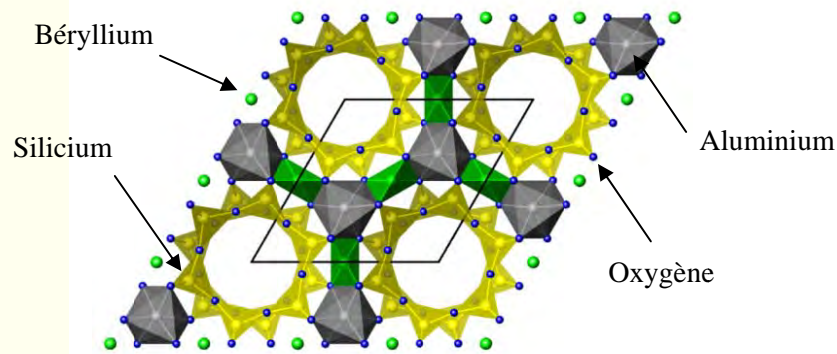
*Figure IV.1* Le diagramme ternaire  $MgO.Al_2O_3.SiO_2$

La considération du diagramme ternaire révèle que la cordiérite est un composé défini dont la fusion non congruente à  $1465^{\circ}C$  conduit à la formation de mullite et d'un liquide.

Le diagramme de phase prévoit que les composés de silicates sont plus appropriés pour des applications à haute température, malgré une teneur en silice encore importante, ils peuvent, en raison d'une quantité importante d'alumine, être utilisés pour des applications réfractaires.

### 2.3 Cristallographie et propriétés structurales de la cordiérite

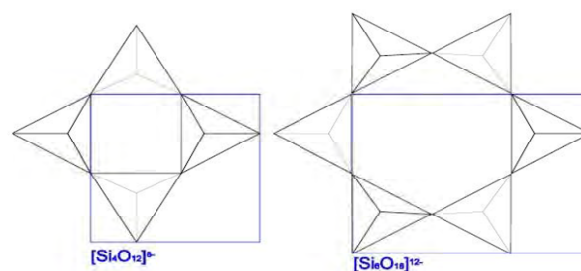
La cristallographie de la cordiérite est d'un grand intérêt si l'on veut essayer de comprendre les mécanismes mis en jeu au cours des transitions de phases. La cordiérite est essentiellement isostructurale avec le béryl (Le béryl est un minéral composé de silicate de béryllium et d'aluminium, de formule  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$ . Son nom vient du grec *bêrullōs*, cristal) (figure IV.2). Les anneaux à six membres  $AlSi_5O_{18}$  sont reliés par des tétraèdres centrés sur l'aluminium et des octaèdres centrés sur le magnésium.



**Figure IV.2** La structure cristallographique du Béryl, projetée dans le plan (a, b), Le parallélogramme noir représente la maille élémentaire [96].

La cordiérite est plus difficile à reconnaître par rapport au béryl, surtout sur les surfaces non altérées, car elle peut être confondue avec le quartz. Sur les surfaces altérées, la cordiérite est transformée en agrégats microcristallins de chlorite et séricites (silicate naturel appartenant à la famille des micas), parfois appelés pinite, qui ont une apparence "rouillé".

Le rapport  $Al/Si = 1/5$  est presque toujours respecté. Les substitutions isomorphes importantes sont  $Fe^{2+}$  et  $Mn^{2+}$  pour le magnésium, et  $Fe^{3+}$  pour l'aluminium (isomorphisme de première espèce). Les cordiérites ont toujours tendance à s'enrichir en magnésium, même lorsqu'elles sont associées à des minéraux ferromagnésiens (biotite, grenats, spinelles). La topologie de la cordiérite, comme celle du béryl est celle d'un tectosilicate (le rapport  $Si/O$  est égal à  $1/2$ ) et seule la distinction chimique entre tétraèdres dans les anneaux à six membres, centrés sur le silicium et l'aluminium, et ceux hors des anneaux, centrés sur l'aluminium seulement, permet de classer ce minéral parmi les cyclosilicates (plusieurs groupes silicates  $(SiO_n)$  liés) (Fig. IV.3).



Quatre groupes  $SiO_3$

Six groupes  $SiO_3$

**Figure IV.3** Exemples sur les cyclosilicates [97].

## 2.4 Le polymorphisme de la cordiérite

La cordiérite existe en trois polymorphes [98] :

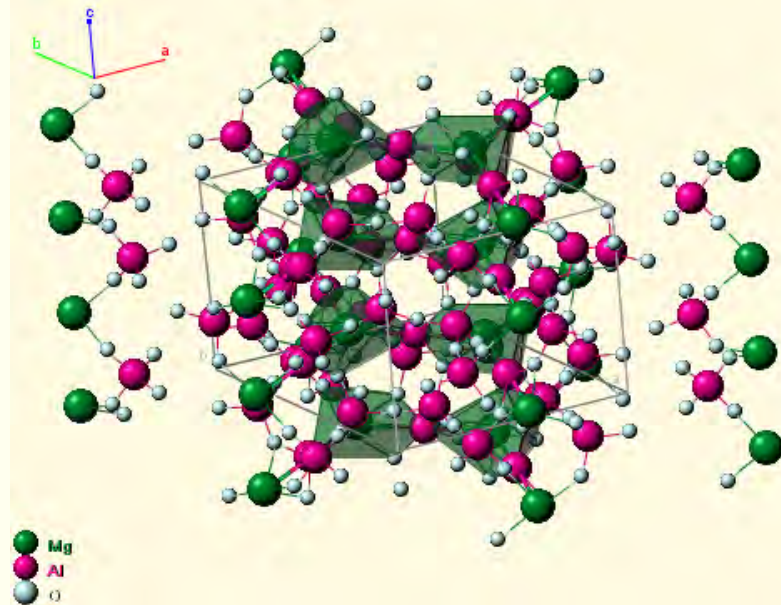
- Cordiérite  $\beta$  ou cordiérite : stable à basse température (< 1450 °C), orthorhombique.
- Cordiérite  $\alpha$  ou indialite : stable à haute température (1450-1460 °C), hexagonale.
- Cordiérite  $\mu$  : métastable à basse température, orthorhombique.

### 2.4.1 La phase $\alpha$

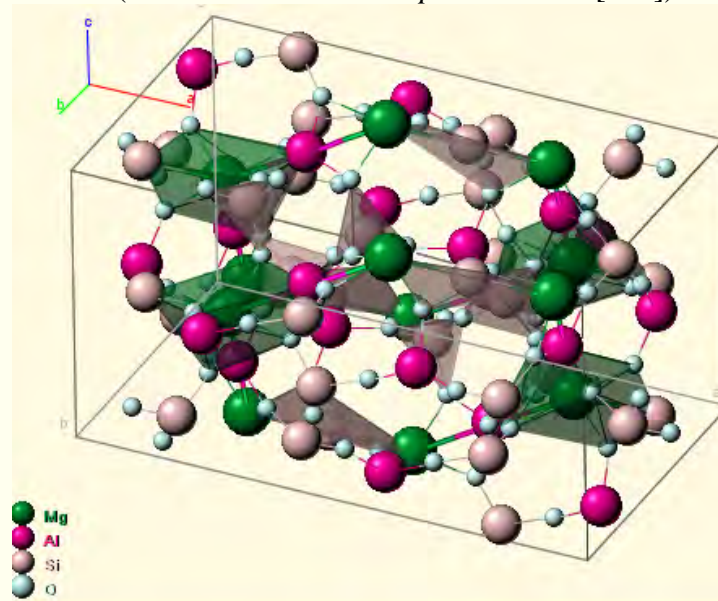
La cordiérite-alpha ou indialite (Figure IV.4) est la forme habituellement repérée dans la nature et les matériaux céramiques, de symétrie hexagonale, elle est obtenue à températures élevées par des réactions solides. Les deux autres formes, à savoir  $\mu$  et  $\beta$ , de symétrie orthorhombique sont les moins élaborées et peuvent être préparées seulement dans des conditions spéciales à basses températures. Indépendamment du polymorphisme, il est à noter que les cordiérites commerciales montrent généralement un réseau pseudo hexagonal. Par conséquent, les analyses effectuées sur les cordiérites synthétiques permettent la comparaison de leurs caractéristiques avec celles des minerais, montrant le comportement intermédiaire entre les symétries orthorhombique et hexagonale dans la plupart des cas [99].

### 2.4.2 La phase $\beta$

Le développement de la forme stable  $\beta$  (Figure IV.5) était difficile, sa cristallisation se faisait seulement sous des conditions hydro thermiques pendant plusieurs heures à partir d'une phase vitreuse.



**Figure IV.4** La structure cristallographique de la cordiérite- $\alpha$ .  
(Cristallisée à 1050 °C pendant 18 h [100])



**Figure IV.5** La structure cristallographique de la cordiérite- $\beta$ .  
(Cristallisée à 1200 °C pendant 350 heures [101])

Les cristaux développés sous air étaient très petits et entièrement peut convenables pour les études des monocristaux, en outre, les conditions hydro thermiques favorisaient la croissance des cristaux. Yoder et al [102], ont pu élaborer cette forme à basse température après une cristallisation à 490 °C pendant 253 heures, d'autres chercheurs [103] ont pu faire la cristallisation à 655 °C pendant 120 heures.

Des études plus récentes, s'avèrent nécessaires pour faciliter la cristallisation de cette phase, comme ont va le voir ultérieurement.

### 2.4.3 La transition $\alpha \Leftrightarrow \beta$

La transition entre les deux structures stables est associée aux changements de l'ordre des atomes (Al et Si). Dans l'indialite, l'aluminium des anneaux est désordonné, tandis que dans la cordiérite, sa position est ordonnée. Ce fait explique la différence de symétrie entre les deux polymorphes. Les transformations polymorphes entre l'indialite et la cordiérite- $\beta$  sont liées aux états d'ordre-désordre d'un atome d'Al et de cinq atomes de silicium dans les anneaux tétraédriques de la structure. Par conséquent, le minéral peut montrer toutes les intermédiaires structurales entre l'indialite et la cordiérite. Il est courant que des atomes de silicium et d'Al soient ordonnés dans la structure de la cordiérite- $\beta$  et désordonnés dans la structure d'indialite [104]. De nombreuses études ont été effectuées pour établir les mécanismes suivants lesquels le réarrangement du silicium et de l'aluminium ai lieu, particulièrement dans le cas ou deux polymorphes stables coexistent dans un état non équilibré [105]. Dans ces études on signale que la première structure formée est un indialite hexagonal qui se transforme finalement en cordiérite- $\beta$  orthorhombique par la calcination. Ceci signifie que la présence d'un polymorphe spécifique dépend clairement du traitement thermique [106].

Par conséquent, une fois que la température de la synthèse est déterminée, il est nécessaire d'évaluer l'effet de la longueur du traitement sur la formation relative des deux polymorphes. Par conséquent, une série d'échantillons a été chauffée à 1400 °C pendant des périodes changeant de 10 à 240 mn (Figure IV.6). Cependant, comme indiqué précédemment, l'analyse effectuée avec la cordiérite synthétique permet la comparaison de leurs caractéristiques avec ceux des minerais normaux, notant un comportement intermédiaire entre les symétries hexagonales et orthorhombique dans la plupart des cas [107]. Il y a, cependant, différentes procédures pour évaluer la transformation de symétrie de la cordiérite.

La manière la plus simple est de déterminer le degré de transformation au moyen d'un paramètre qui représente le degré de déformation de la structure cristalline pendant sa transformation. Ce paramètre dénoté  $\Delta$  est appelé «indice de distorsion» et est calculé comme suit :

$$\Delta = 2\theta_{311} - \frac{2\theta_{151} + 2\theta_{241}}{2} \quad (\text{IV.1})$$

Quand la structure est indialite la valeur de cet indice est zéro, et quand elle est supérieure que 0.25 la déformation est totale et la structure finale est orthorhombique. Des valeurs intermédiaires sont liées à une structure pseudo hexagonale. En règle générale, la symétrie orthorhombique est favorisée aux valeurs élevées de  $\Delta$ , qui sont obtenues quand les pics sont suffisamment séparés. Par conséquent, une bonne définition des pics suggère l'existence d'une structure orthorhombique [108]. La figure III.18 montre qu'après un chauffage à 1400 °C pendant 10 min, la majorité des pics sont en accord avec ceux de l'indialite. Après 240 min, le pic existant dans la gamme 29-30° correspondant au plan (211) s'est divisé en trois crêtes orthorhombiques auxquelles sont assignés les plans (151), (241) et (311) respectivement. L'indice de distorsion calculé est égale à 0.087. Cette valeur et ce comportement montrent la transformation de la symétrie hexagonale (indialite) vers la symétrie orthorhombique (cordiérite- $\beta$ ).

#### 2.4.4 La phase $\mu$

Plusieurs études ont montrés que la cordiérite- $\mu$  peut cristalliser comme une phase principale après un chauffage au voisinage de 850°C, cette phase métastable possède une structure comparable à celle du quartz- $\beta$  [109]. Avec l'augmentation de la température, la cordiérite- $\mu$  se transforme graduellement en cordiérite- $\alpha$  et disparaît complètement au voisinage de 1000°C [110].



*Première partie*  
*Préparation et étude de la*  
*cordiérite*

## Première partie : préparation et étude de la cordiérite

### 3. Introduction

La cordiérite présente des intérêts technologiques très importants et un champ d'application très large (céramique, catalyse, électroniques, .....). Ceci justifie le nombre des recherches se rapportant à la synthèse de la cordiérite et à l'étude de ses propriétés. Dans la plus part des travaux, la cordiérite a été synthétisée à partir d'un mélange de produits naturels (kaolin, quartz et giobertite) et par cuisson à une température de frittage relativement élevée (supérieure à 1300°C). Malheureusement le produit obtenu n'est jamais pur, il y'a toujours formation de phases secondaires (spinelle, mullite,...). Les pourcentages respectifs en cordiérite ou en phases secondaires formées dépendent de la température de cuisson.

#### 3.1 La formation de la cordiérite

Ce paragraphe présente la méthode d'élaboration adoptée pour la cristallisation de la cordiérite. Au niveau des matières premières, un compromis doit être trouvé entre une poudre suffisamment réactive pour permettre une densification à basse température.

Après plusieurs expériences, nous avons réussis au sein du laboratoire, l'élaboration de la cordiérite par une voie importante : une réaction à l'état solide avec le mélange de quantités stœchiométriques du kaolin local (DD3) et de l'hydroxyde de magnésium ( $Mg(OH)_2$ ).

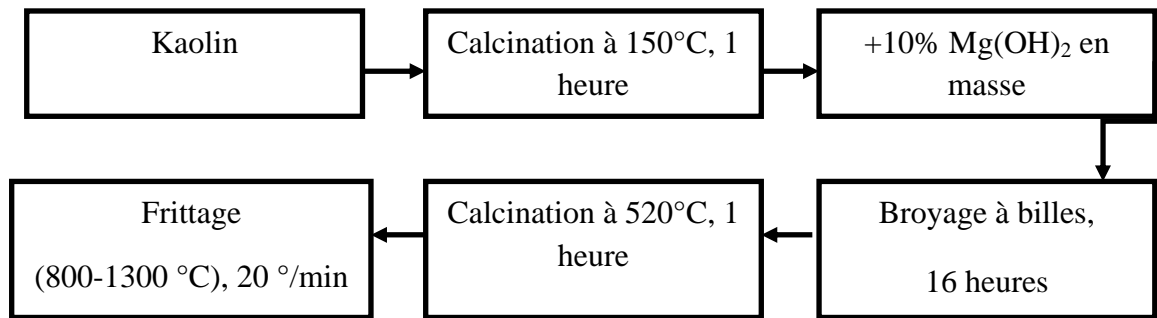
#### 3.2 Broyage et homogénéisation

La poudre est mélangée avec un volume équivalent de billes d'alumine dans de l'eau distillée. Le récipient est placé dans un mélangeur à rouleaux pour une durée de 16 heures environ. L'action mécanique des billes sur les particules dispersées permet d'améliorer l'homogénéité de la suspension et d'éliminer les gros agglomérats.

#### 3.3 Mise en forme par pressage uniaxial

La mise en forme des échantillons est effectuée par pressage uniaxial avec une pression de 30 MPa. Les échantillons sont des pastilles de 3 mm d'épaisseur et de 13 mm de diamètre.

Les importantes étapes suivies pour la préparation de la cordiérite sont montrées sur la figure IV.6.



**Figure IV.6.** Les importantes étapes dans le processus de la préparation de la cordiérite.

Un des problèmes tirés de l'utilisation de matières premières naturelles est la taille grossière des particules qui limite la réactivité. Beaucoup d'études évaluent les effets du broyage sur des minéraux d'argile, y compris la kaolinite et le talc. En effet le broyage assure l'augmentation de la réactivité des poudres via la réduction de la taille des particules ce qui augmente la superficie spécifique et mène à la réduction de la température de frittage. La température de synthèse de cordiérite a été réduite à 1150°C par l'effet combiné d'additifs et de broyage intensif.

Dans ce contexte nous avons augmenté le temps de broyage jusqu'à 16 heures, mais sans aucun additif.

La production de composants céramiques modernes implique généralement deux étapes de traitement séparées ; la poudre céramique est dispersée en premier dans un liquide et rendu ensuite compacte. Le frittage de cette dernière au-dessous du point de fusion du produit final fait qu'à cette température, les particules deviennent collées ensemble. Ce processus crée un composant mécaniquement fort.

La production de composants céramiques robustes dépend fortement des propriétés physiques de la poudre ainsi que de sa dispersion. Un des paramètres de contrôle de qualité le plus important est la taille des particules et la distribution de taille. La taille des particules peut aider à définir le temps et la température exigée pour atteindre la densité souhaitable, et par conséquent parvenir à des temps de frittage plus courts.

On connaît aussi qu'une relation directe existe entre la taille des particules et la taille des pores. De grandes particules ont tendance à emballer inefficacement le produit, menant à la formation de grands pores qui persistent pendant le frittage.

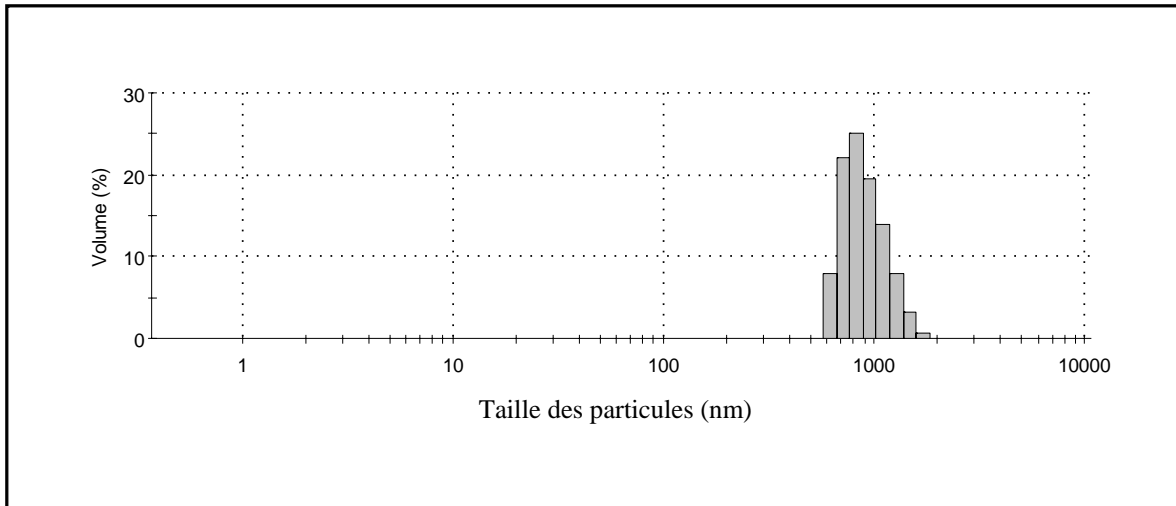
La formation de pores peut être contrôlée, cependant, par des poudres avec des tailles de particules plus petites ou par l'utilisation de poly dispersent qui remplissent les vides entre les plus grandes particules.

Finalement, la présence de grands agglomérés doit être évitée comme ceux-ci peuvent mener à la formation de défauts et ont tendance à grandir plus rapidement que des particules bien dispersées. L'analyse de taille de particule fiable est donc une exigence importante dans le développement des composants céramiques et le contrôle de production [111].

Dans ce contexte, nous avons fait disperser la poudre élaborée dans de l'eau distillée au grenailage ultrasons pendant 6 heures, dans les conditions citées ci-dessus.

### 3.4 La taille des particules

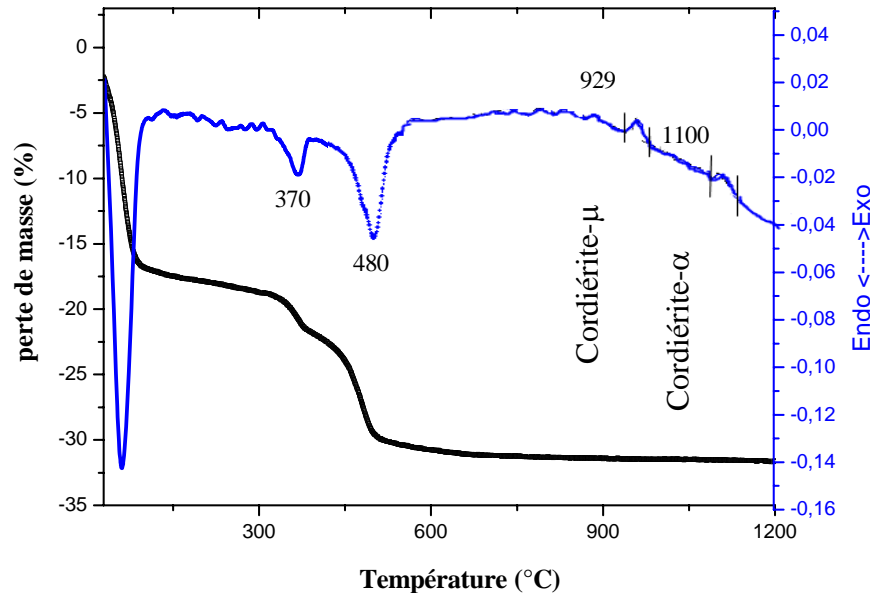
La figure IV.7 présente la distribution par volume, de la taille des particules. L'analyse montre une distribution présentant seulement un point maximum, centré à environ  $0.91 \mu\text{m}$ , dont la taille moyenne vaut  $1.244 \mu\text{m}$ . La taille des particules de la majorité du volume est jugée intéressante. Cette taille et cette distribution permet que la poudre ai une plus grande énergie de surface libre et, par conséquent, une réduction significative de la température de frittage et de densification du produit final [112].



*Figure IV.7 La distribution de la taille des particules par volume de la poudre élaborée.*

### 3.5 Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG)

La figure IV.8 représente une courbe ATD et une courbe ATG du mélange, chauffé jusqu'à 1200 °C, avec une vitesse de 10 °C/min.



**Figure IV.8** Courbes ATD et ATG du kaolin +10% en masse de  $Mg(OH)_2$ , chauffé jusqu'à 1200°C, à la vitesse de 10°C/min.

Nous étions amenés à augmenter la température de chauffage graduellement, dans le but de délimiter la température exacte de la première transformation, autrement dit de la formation de la cordiérite- $\mu$  ; cette phase métastable qui cristallise après un chauffage au voisinage de 850 °C. La cordiérite- $\mu$  est la seule phase intermédiaire métastable observée dans le système étudié. Elle donne lieu à un phénomène exothermique observé à 929°C, qui disparaît à 1100 °C donnant lieu à la cristallisation de la cordiérite- $\alpha$  (Indialite).

Entre 0 et 150°C on observe un pic endothermique ainsi qu'une perte de masse, ces phénomènes peuvent être reliés à la perte de l'eau adsorbée en surface. Entre 300 et 600°C on enregistre deux autres pics endothermiques accompagnés d'une perte de masse de 21.55% et 29.38% respectivement, ces pics sont attribués à la décomposition des précurseurs de départ. Autour de 930°C et 1100°C, deux pics exothermiques caractéristiques de la formation de la cordiérite- $\mu$  puis la structuration de la cordiérite- $\alpha$ . Cette étude par analyse thermique nous a permis tout d'abord de suivre la cristallisation qui ne débute qu'au delà de 929°C.

En ce qui concerne la cristallisation et la transformation cordiérite- $\mu$  à cordiérite- $\alpha$ , deux comportements sont aussi observés et qui peuvent être attribués à la cristallisation de la cordiérite- $\mu$  et à sa transformation en phase cordiérite- $\alpha$ .

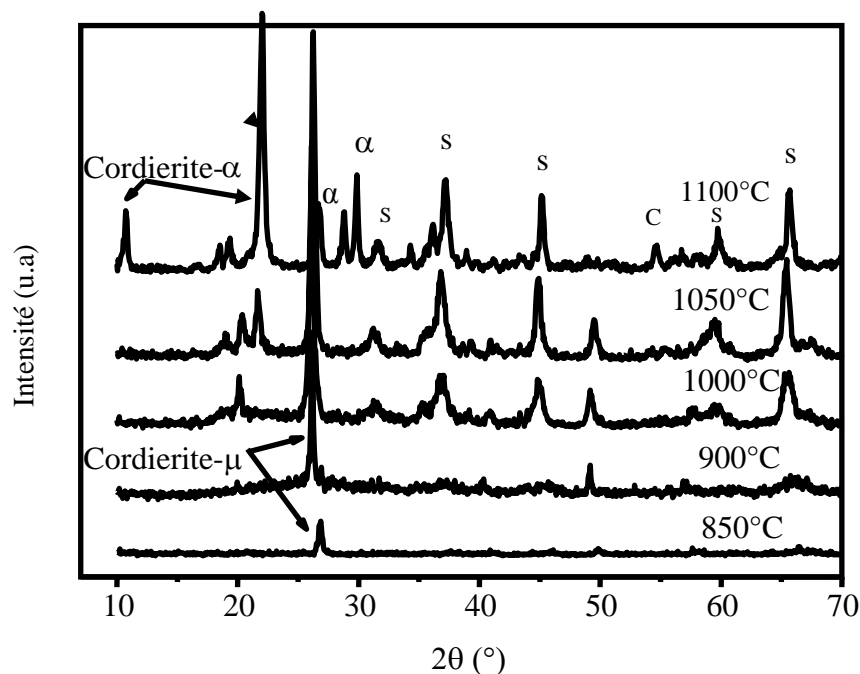
### 3.6 La diffraction des rayons X

Les analyses thermiques nous ayant permis de situer le domaine de température où a lieu la cristallisation des poudres, la diffraction des rayons X devait nous permettre d'identifier les phases présentes à différentes températures.

La figure IV.9 montre la cristallisation de la cordiérite- $\mu$  puis la transformation de cette dernière à la cordiérite- $\alpha$ . Une telle structure signifie que la cordiérite- $\alpha$  s'est développée aux dépens de la cordiérite- $\mu$ .

#### 3.6.1 Frittage entre 850 et 1100°C

Après frittage à 520°C les poudres ont subi différentes calcinations en suivant toujours la même vitesse de chauffe, soit 20°C/mn, les échantillons ont été maintenus pendant 1 heure à la température choisie, dans certains cas, les échantillons de départ étaient des pastilles obtenues par compression uniaxiale de la poudre.



**Figure IV.9** Diffractogrammes de diffraction des rayons X montrant la cristallisation de la cordiérite- $\mu$  et la cordiérite- $\alpha$ . S: spinelle, C : cordiérite- $\alpha$ .

Rappelons que les étapes de la cristallisation de la cordiérite- $\alpha$  différent, les étapes de transition possible sont citées ci-dessous [113].

La première transition possible :

- $[\text{SiO}_4] \rightarrow \text{Cristobalite (300}^\circ\text{C)}$  ;
- $[\text{AlO}_6] + [\text{MgO}_6] \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 \text{ spinelle(1040}^\circ\text{C)}$  ;
- $\text{Si(OAl)}_2\text{(OSi)}_2 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \text{ spinelle} \rightarrow \text{cordiérite-}\alpha \text{ (1365}^\circ\text{C)}$  .

La deuxième transition possible :

- $[\text{SiO}_4] + [\text{AlO}_4] \rightarrow \text{Si(OAl)}_3\text{(OSi) (800}^\circ\text{C)}$  ;
- $[\text{Si(OAl)}_3\text{(OSi)}] + [\text{MgO}_6] \rightarrow \text{cordiérite-}\mu \text{ (960}^\circ\text{C)}$ ;
- $[\text{AlO}_6] + [\text{MgO}_6] \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 \text{ spinelle (960}^\circ\text{C)}$ ;
- $\text{Cordiérite-}\mu + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \text{ spinelle} \rightarrow \text{cordiérite-}\alpha \text{ (1320}^\circ\text{C)}$  .

La troisième transition possible :

- $[\text{SiO}_4] + [\text{AlO}_4] \rightarrow \text{Si(OAl)}_2\text{(OSi)}_2 \text{ (800}^\circ\text{C)}$  ;
- $[\text{AlO}_6] + [\text{MgO}_6] \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4 \text{ spinelle (1010}^\circ\text{C)}$  ;
- $\text{Si(OAl)}_2\text{(OSi)}_2 + \text{MgAl}_2\text{O}_4 \text{ spinelle} \rightarrow \text{cordiérite-}\alpha \text{ (1360}^\circ\text{C)}$  .

Dans notre cas, la deuxième transition est la plus favorable. Babonneau [114] tout comme Kobayshi [115], arrive au même résultat bien qu'avec la présence de la cordiérite- $\mu$ , le spinelle cristallise aussi dans les premiers ordres de la cristallisation.

L'étude par analyse différentielle et par diffraction des rayons X, nous permettent de donner les informations suivantes :

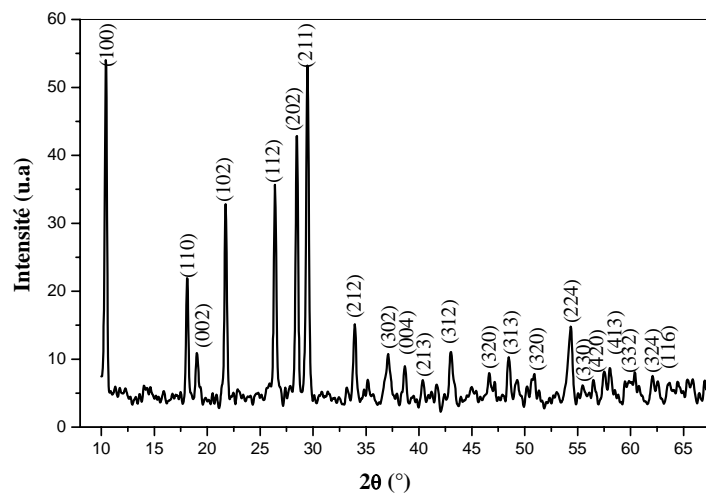
- A partir de 850°C, la phase cordiérite- $\mu$  apparait sur le diagramme de diffraction des rayons X (Figure IV.3).
- Vers 900°C, l'augmentation de l'intensité des raies de diffraction de la phase cordiérite- $\mu$  rend compte d'une cristallisation d'une grande proportion de la phase amorphe de départ.
- Entre 1000 et 1100°C, le diffractogramme révèle la présence, en très faible proportion, de la phase spinelle,  $\text{MgAlO}_4$ .

- A partir de 1100°C, le diffractogramme correspond à la phase cordiérite- $\alpha$  mais on note toujours la présence de la cordiérite- $\mu$  et du spinelle.

Cette étude par diffraction des rayons X confirme les hypothèses quant à la nature des effets exothermiques observés par ATD. Il faut cependant remarquer que les phénomènes liés à la cristallisation et à la transformation  $\mu \rightarrow \alpha$  ont une forte dépendance cinétique.

### 3.6.2 Frittage entre 1200 et 1350°C

En augmentant la température à 1200°C pendant 1 heure, nous étions assurés que la seule phase obtenue est la cordiérite- $\alpha$ . (Figure IV.10). Le MgO, formé par la dissociation de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , diffuse et réagit avec l'alumine et forme le spinelle qui est le composé thermodynamiquement le plus stable. Ce n'est qu'à plus haute température, 1200°C environ, que le spinelle réagit avec la silice pour former la cordiérite- $\alpha$  [116].



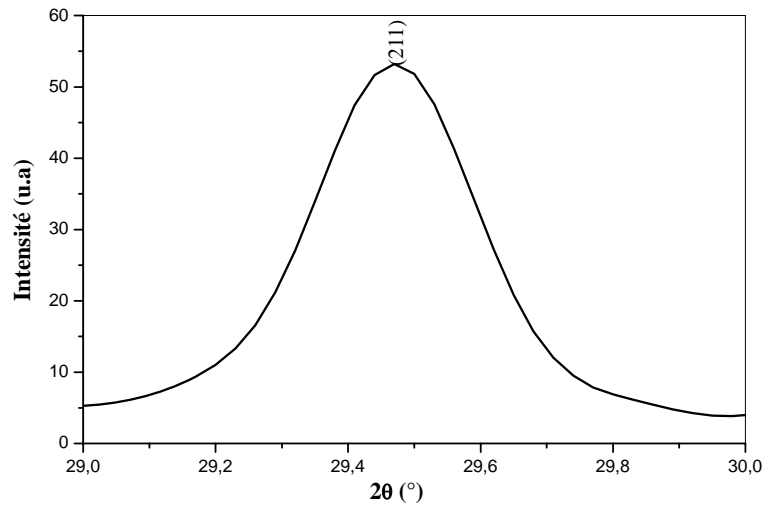
**Figure IV.10** Diffractogramme des rayons X montrant la cristallisation de la cordiérite- $\alpha$  à 1200°C, 1 heure [ASTM 13-0293].

Aucune autre phase n'est détectée par diffraction des rayons X, indiquant soit leur absence, soit leur présence en très faible quantité ou sous forme amorphe.

La figure IV.11 présente le diagramme de diffraction de rayon X de la poudre frittée à 1200 °C, dans la gamme entre 29° - 30°. Nous observons, parfaitement, un seul pic correspondant au plan



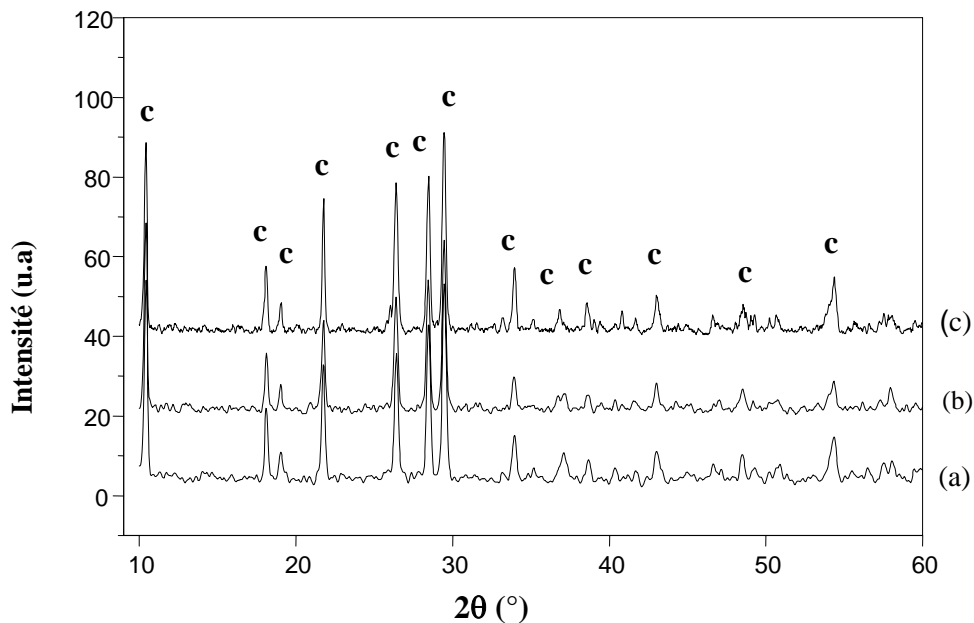
(211), ce qui confirme la symétrie hexagonale de nos poudres. La structure obtenue n'est autre que la cordiérite- $\alpha$  (Indialite).



**Figure IV.11** Diffractogrammes des rayons X de la cordiérite- $\alpha$ , montrant le plan (211).

Dans le but de s'assurer qu'il n'y a aucune autre phase co-existante avec la cordiérite- $\alpha$ , nous avons augmenté la température de frittage vers 1250 et 1350°C (Figure IV.12).

Le diffractogramme des rayons X ne montre qu'une seule phase, la cordiérite. Cette observation est en accord avec d'autres études [117-119].



**Figure IV.12** Diagrammes de diffraction de rayon X montrant la cristallisation de la cordiérite- $\alpha$  à différentes températures pendant 1 heure. C: Cordiérite- $\alpha$ .  
a) 1200°C, b) 1250°C, c) 1350°C.

Il a été indiqué que la température de transition de phase de la cordiérite est légèrement différente selon la méthode de synthétisation et le précurseur utilisé. L'élaboration de la cordiérite peut être faite directement par mélange [120] :

- 1) de composés singuliers comme des oxydes, hydroxydes, et carbonates;
- 2) de composés doubles, comme des argiles, le talc, sépiolite, forstérite, enstatite, etc., et
- 3) de composés triples, comme le chlorite.

Les mélanges les plus fréquents sont les suivants :

- Argile+Talc+(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou SiO<sub>2</sub>),
- Argile +Mg(OH)<sub>2</sub>+Additifs,
- Argile +Talc+Gibbsite (Tamborenea et al., 2004; Yalamaç and Akkurt, 2006),
- Talc+Diatomite+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Goren et al., 2006).

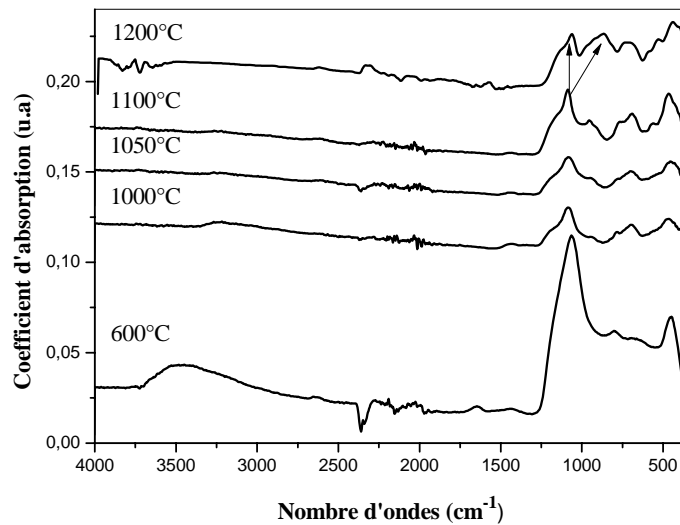
- Talc+Kaolin+SiO<sub>2</sub>+Feldspar (Acimovic et al., 2003),
- Kaolin+Quartz+Sepiolite (Acimovic et al., 2003),
- Talc+Kaolin+SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(González-Velasco et al., 1999),
- Magnesium + kaolinite (Kobayashi et al., 2000),
- Alkaline- aluminosilicate +Kaolin+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ Magnesite (Tulgayanov et al., 2002),
- Talc+ alumine Calcinée + "Fly ash" (Kumar et al., 2000),
- Talc+Kaolin+MgO (Yamuna et al., 2004).

### 3.7 Analyse par spectroscopie infrarouge

Passons maintenant à l'analyse chimique, Les figures IV.13 (a-e) montrent les spectres d'absorption infrarouge de la poudre élaborée et frittée entre 600 et 1200° C. Rappelons que tous nos échantillons ont été conditionnés sous forme de poudres avec des mesures par réflexion en ATR. L'acquisition des spectres se fait en mode absorbance dans une gamme de nombres d'onde variant de 400 cm<sup>-1</sup> à 4000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 4 cm<sup>-1</sup>.

On a montré dans le passé que l'ordre- désordre des transitions dans des substances cristallines est accompagnée par les changements caractéristiques de leurs spectres absorbants infrarouges; Laves et Hafner (1956) ont indiqué que la formation d'une structure ordonnée entre Al et Si dans les feldspaths, cause particulièrement plus d'effets dans les spectres infrarouges que dans les diffractogrammes des rayons X. Il est d'intérêt, donc, d'utiliser des techniques infrarouges dans l'étude des transitions polymorphes de la cordiérite dans lequel l'ordre Al/Si joue un rôle dominant.

Pour essayer d'interpréter les spectres obtenus, nous nous sommes basés sur les travaux de Langer et Schreyer [121] qui ont réalisé une étude analogue à 1400°C, sur des échantillons ayant la composition de la cordiérite- $\alpha$ .



**Figure IV.13** Spectres d'absorption infrarouge de la poudre élaborée et frittée entre 600 et 1200°C.

Rappelons que pour les silicates [122], le domaine d'absorption majeure des radicaux  $(Si_pO_q)_n$  se situe vers 950-900  $cm^{-1}$  pour les silicates isolés et vers 1100  $cm^{-1}$  pour les autres (associés, en feuillets, etc.). Cette absorption caractéristique se déplace vers les fréquences croissantes avec l'augmentation du degré de condensation des tétraèdres  $SiO_4$  et un même groupe peut donner lieu à plusieurs types de vibrations et donc à des absorptions à différentes fréquences. Ainsi le silicium lié à 4 atomes d'oxygène de la silice donne trois types de vibrations.

Pour l'échantillon fritté à 600°C, on peut noter une bande large vers 3400  $cm^{-1}$  ainsi qu'une autre vers 1600  $cm^{-1}$  qui peuvent être associées aux vibrations des groupes OH présents dans la poudre traitée ainsi qu'à la présence de l'eau ; ces bandes voient leurs intensités diminuer avec l'augmentation de la température du frittage, pour cette raison nous ne considérons dans cette étude que la gamme 350-1300  $cm^{-1}$  où sont situées les vibrations du réseau inorganique, c'est-à-dire des liaisons impliquant les atomes métalliques.

Les spectres infrarouges des silicates présentent des bandes d'absorption intenses dans deux régions différentes : vers 1000 et vers 500  $cm^{-1}$ , que l'on peut attribuer aux vibrations de valence (stretching mode) et de déformation (bending mode) respectivement. Cependant, dans ces deux régions peuvent apparaître de nombreuses bandes dues à des écarts à la symétrie des tétraèdres ainsi qu'à l'influence d'autre groupement. Ces deux types de bandes se retrouvent sur nos spectres, (E+F) d'une part, A d'autre part.

En ce qui concerne les groupements  $\text{AlO}_6$  et  $\text{AlO}_4$ , Tarte [123] distingue les domaines de fréquences pour des vibrations de ces groupements suivant qu'ils sont isolés ou reliés les uns les autres :

- tétraèdres  $\text{AlO}_4$  reliés  $\longrightarrow$  900-700  $\text{cm}^{-1}$
- tétraèdres  $\text{AlO}_4$  isolés  $\longrightarrow$  800-650  $\text{cm}^{-1}$
- Octaèdres  $\text{AlO}_6$  reliés  $\longrightarrow$  680-500  $\text{cm}^{-1}$
- Octaèdres  $\text{AlO}_6$  isolés  $\longrightarrow$  530- 400  $\text{cm}^{-1}$

Si la relation empirique constatée par Dachille et al [124] entre la longueur d'onde, la nature ainsi que la coordination de l'atome central peut être appliquée dans ce cas, le nombre d'onde de valence des groupes  $\text{SiO}_4$  doit se situer vers 1085  $\text{cm}^{-1}$ , et celui de déformation des groupes  $\text{AlO}_4$  vers 960  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci est en accord avec les valeurs observées dans les bandes des systèmes E et F pour tous les spectres mesurés.

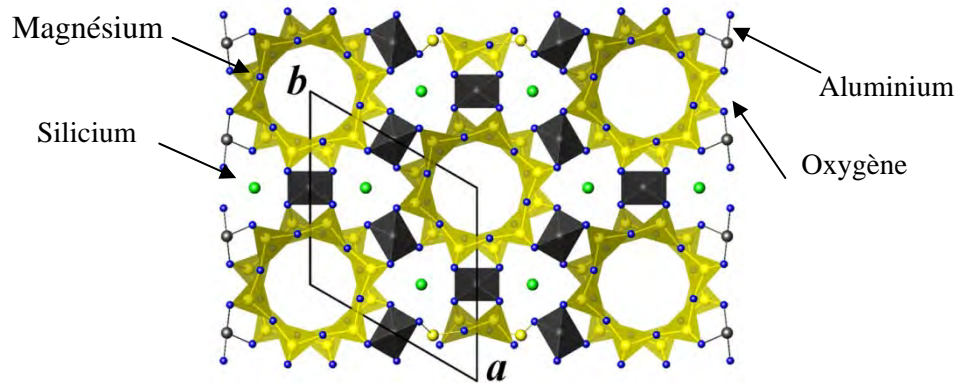
Langer et al [121] indiquent d'autre part que la fréquence de vibration calculée pour les vibrations des octaèdres  $\text{MgO}_6$  doit se situer vers 680  $\text{cm}^{-1}$ .

La structure de la cordiérite révèle la présence de deux types de tétraèdres  $\text{TO}_4$  (T=Si, Al) (figures IV.14).

- Les tétraèdres  $\text{T}(1)\text{O}_4$  qui partagent leurs sommets avec les tétraèdres  $\text{T}(2)\text{O}_4$  et les octaèdres  $\text{MgO}_6$ . Les tétraèdres  $\text{T}(1)\text{O}_4$  et les octaèdres  $\text{MgO}_6$  ont leurs atomes métalliques situés dans le même plan ( $1/4$  et  $3/4$  suivant  $z$ ) et forment des anneaux  $[\text{T}(1)\text{O}_4\text{-MgO}_6]_6$ .

A l'intérieur des tétraèdres  $\text{T}(1)\text{O}_4$ , Si et Al sont répartis de façon statistique suivant un rapport  $\text{Si/Al} \cong 1/2$ .

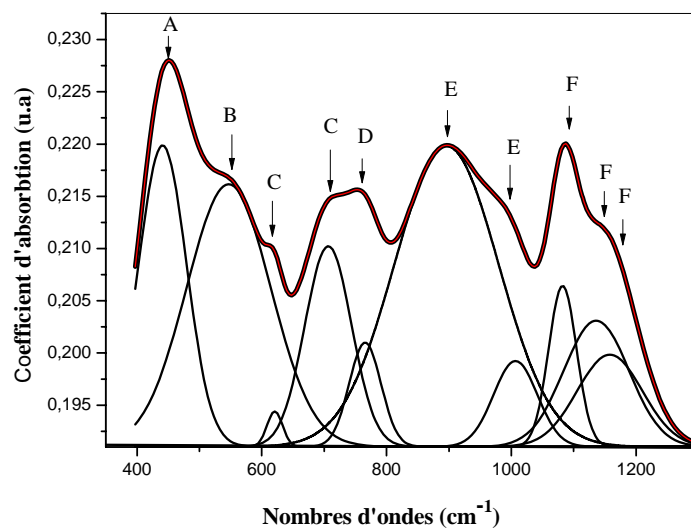
- Les tétraèdres  $\text{T}(2)\text{O}_4$  forment des anneaux à six éléments autour de l'origine de la maille et situés dans le plan 0 et  $1/2$  en  $z$ . Ces anneaux sont décalés l'un par rapport à l'autre de  $30^\circ$  environ. A l'intérieur des tétraèdres  $\text{T}(2)\text{O}_4$ , la répartition Si/Al est inversée par rapport aux tétraèdres avec  $\text{Si/Al} \cong 2/1$ .



**Figure IV.14** Projection de la structure de la cordiérite- $\alpha$  sur le plan  $xOy$  [125].

Dans ces considérations structurales, nous pouvons tenter d'attribuer les vibrations infrarouges. Nous allons tout d'abord considérer le spectre obtenu pour une poudre après frittage à  $1200^{\circ}\text{C}$ , dont le diffractogramme des rayons X révèle la présence de la phase cordiérite- $\alpha$ .

La détermination de la composition de la cordiérite- $\alpha$  à partir des spectres infrarouges est complexe car la signature silicate est assez large ( $400\text{-}1200\text{ cm}^{-1}$ ) et difficilement interprétable, on a tenté donc de décomposer au mieux ce spectre (Figure IV.15).



**Figure IV.15** Décomposition du spectre infrarouge de la poudre frittée à  $1200^{\circ}\text{C}$ .

Les spectres d'absorption présentent 4 régions différentes : la zone située entre 1000 et 1200

$\text{cm}^{-1}$ , la zone autour de  $900 \text{ cm}^{-1}$ , la zone entre  $600$  et  $800 \text{ cm}^{-1}$  et la zone située entre  $400$  et  $600 \text{ cm}^{-1}$ . Dans nos échantillons, les principaux atomes à pouvoir engager des liaisons sont : Al, Si, Mg et O provenant des précurseurs.

Les bandes situées vers  $1166$  et  $1089$  et  $955 \text{ cm}^{-1}$  peuvent correspondre aux vibrations de valence antisymétriques des tétraèdres  $\text{SiO}_4$  pour les deux premières et  $\text{AlO}_4$  pour la dernière. La bande située vers  $765 \text{ cm}^{-1}$  était interprétée par Bokii et al [126] comme caractéristique de silicates, comme la cordiérite, présentant des anneaux à six éléments. Langer et al [121] réfutent cette attribution car la même bande, avec une faible intensité, est présente dans la cordiérite- $\mu$  qui ne contient pas de tels anneaux. Cependant, il est aussi possible de considérer que la présence de cette bande dans le cas de la cordiérite- $\mu$  peut être reliée à la formation, en faibles proportions, de la phase cordiérite- $\alpha$ . Dans notre cas, nous avons vu que les deux phases pouvaient coexister dans un grand domaine de température.

La bande absorbante à  $765 \text{ cm}^{-1}$  détectée à  $1200^\circ\text{C}$  est attribuée à la transformation complète de  $\mu$  à  $\alpha$ , ce décalage (shift) vers les faibles fréquences confirme la formation d'une nouvelle phase qui est la cordiérite- $\alpha$ . Dans la structure cordiérite- $\alpha$ , seule le magnésium est en environnement octaèdre et ce n'est que dans cette structure qu'il présente un environnement octaèdre. De ce fait, l'attribution de la bande B à  $576 \text{ cm}^{-1}$  paraît la plus plausible en considérant les vibrations de l'octaèdre  $\text{MgO}_6$ . En ce qui concerne les bandes C, d'intensité toujours faible, nous l'attribuons aux vibrations de valence symétriques tétraèdres  $\text{TO}_4$  (Tableau IV.I).

Par comparaison avec les résultats de Langer et al [121], les spectres de poudres frittées à une température inférieure à  $1200^\circ\text{C}$  (Figure IV.13) correspondent au spectre de la phase cordiérite- $\mu$  comme le confirme l'étude par diffraction des rayons x sur ces mêmes échantillons.

Les bandes situées respectivement à  $688$  et  $630 \text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de valence symétriques de tétraèdres  $\text{TO}_4$ , la bande centrée vers  $429 \text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation des tétraèdres  $\text{TO}_4$ .

Deux bandes centrées aux  $694$  et  $528 \text{ cm}^{-1}$  correspondent au spectre infrarouge caractéristique des spinelles  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , pour lesquelles ces deux bandes sont attribuées à la liaison Al-O [127].

Le tableau IV.1 rassemble les résultats obtenus donnant les fréquences de vibration observées sur les divers échantillons et l'assignement des bandes.

**Tableau IV.1.** Nombres d'onde des Vibrations des différentes liaisons.

<i>Température Pics (°C)</i>	<b>600</b>	<b>1000</b>	<b>1050</b>	<b>1100</b>	<b>1200</b>	<i>Assignement</i>
<b>A</b>	<b>424</b>	<b>428</b>	<b>414</b>	<b>429</b>	<b>442</b>	<b>Vibration de déformation (Si,Al)-O-(Si,Al) [128]</b>
<b>B</b>	-	<b>528</b>	<b>575</b>	<b>576</b>	<b>578</b>	<b>Vibration de valence Mg-O (MgO<sub>6</sub>)[128]</b>
<b>C</b>	- <b>694</b>	<b>612</b> <b>694</b>	- <b>674</b>	<b>630</b> <b>688</b>	<b>623</b> <b>674</b>	<b>Vibration de déformation (Si,Al)-O-(Si,Al) [129]</b>
<b>D</b>	-	<b>738</b>	<b>744</b>	<b>765</b>	<b>765</b>	<b>Vibration de valence Si-O (SiO<sub>4</sub>)[ 128,130]</b>
<b>E</b>	-	<b>934</b> -	<b>927</b> -	- <b>955</b>	<b>913</b> <b>955</b>	<b>Vibration de valence Al-O (AlO<sub>4</sub>)[130]</b>
<b>F</b>	<b>1012</b> - - <b>1180</b>	- - <b>1110</b> -	- <b>1053</b> <b>1138</b> -	- <b>1089</b> <b>1166</b> -	- <b>1089</b> <b>1165</b> <b>1180</b>	<b>Vibration de valence Si-O (SiO<sub>4</sub>)[129,130]</b>

Dans une étude antérieure et pour des poudres calcinées entre 1000-1300, les bandes d'absorption à environ 1085, 935, 700, 460  $\text{cm}^{-1}$  ont été affectées à la formation de la cordiérite- $\mu$ , celles centrées vers 1185, 1140, 950, 770, 680, 615, 580, 480 et 430  $\text{cm}^{-1}$  pour des échantillons calcinés entre 1300-1400 ont été attribuées à la cordiérite- $\alpha$ . Le dédoublement des bandes a été interprété par la présence d'une structure intermédiaire ; des effets analogues avaient été observés à partir des verres recuits à 1400°C. Si le temps de calcination est court, une phase intermédiaire est obtenue. Pour des temps longs, 7 à 8 jours, la phase cordiérite- $\beta$  de structure orthorhombique a été identifiée par diffraction des rayons X. Cette structure dérive de la forme  $\alpha$  par apparition d'un ordre entre les atomes de silicium et d'aluminium [131].

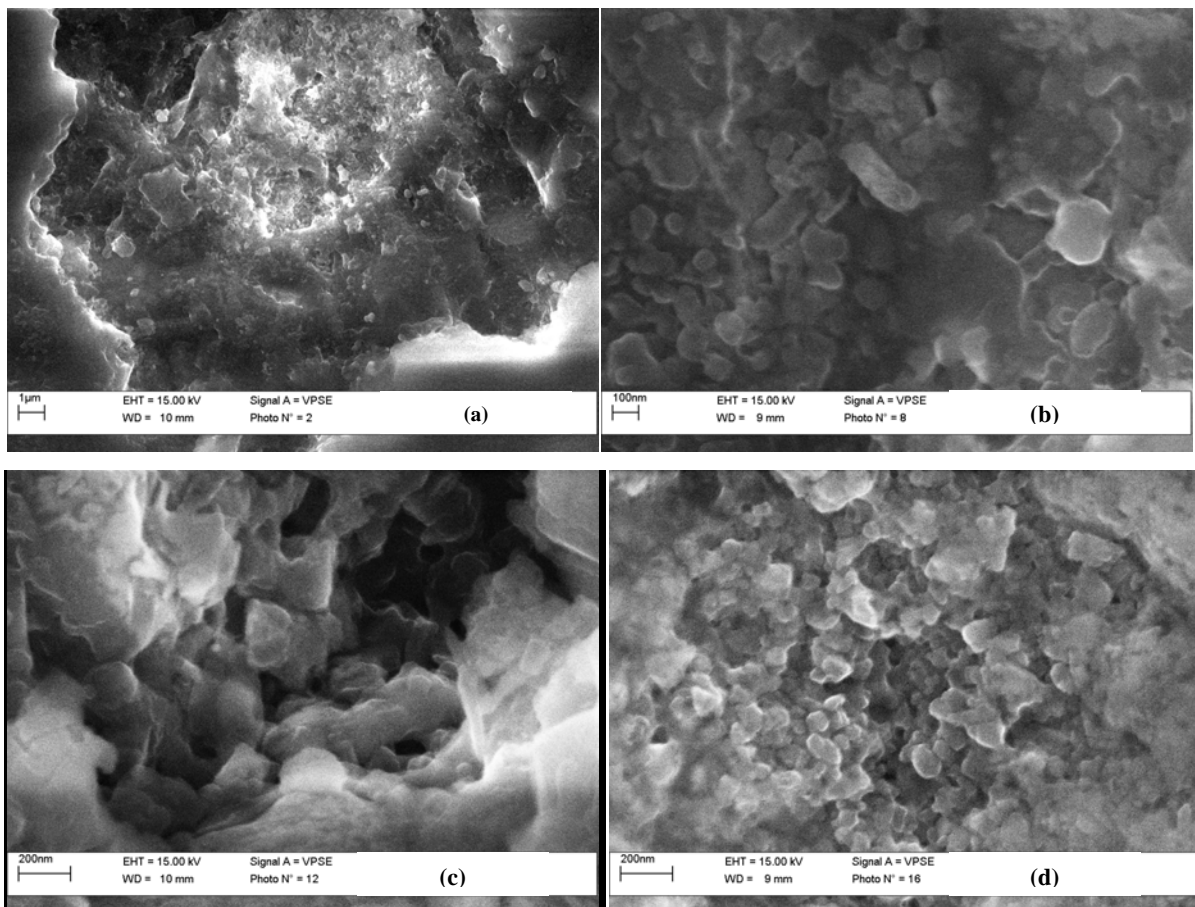
Pour terminer, ces observations sur l'évolution des spectres infrarouges, nous ont permis de confirmer les observations par diffraction des rayons X. La cristallisation de la cordiérite- $\alpha$  à 1200°C est liée à la présence des tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub> et des octaèdres MgO<sub>6</sub> comme éléments structurels.



## 2.8 Microscopie électronique à balayage

Les structures obtenues ont été soumises à l'évaluation microstructurale, les figures IV.16 (a-d) montrent l'analyse MEB effectuée sur les échantillons élaborés et frittés entre 850 et 1050 °C. L'observation a permis de déterminer la forme, l'homogénéité et la taille des constituants observés.

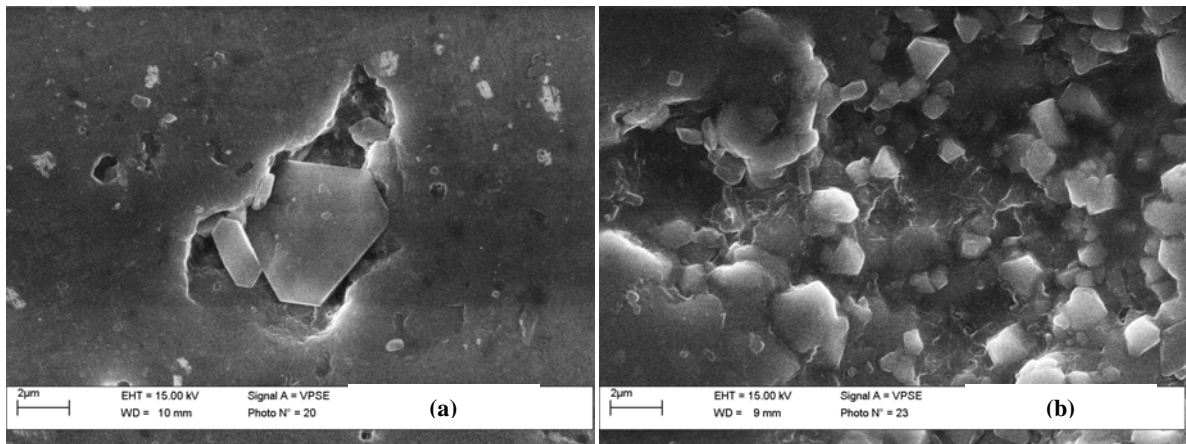
Rappelons que pour ces températures de frittage, nous avons observé la cristallisation de la cordiérite- $\mu$  et du spinelle.



**Figure IV.16** Images MEB des échantillons frittés à :  
a ) 850°C, b) 900°C, c) 1000°C, d) 1050°C

La formation de cous entre les particules apparaît très clairement et on observe à 1050°C les agglomérats sphéroïdaux de départ. Ceux-ci présentent une surface lisse, qui confirme l'élimination prioritaire de la porosité à l'intérieur des agglomérats.

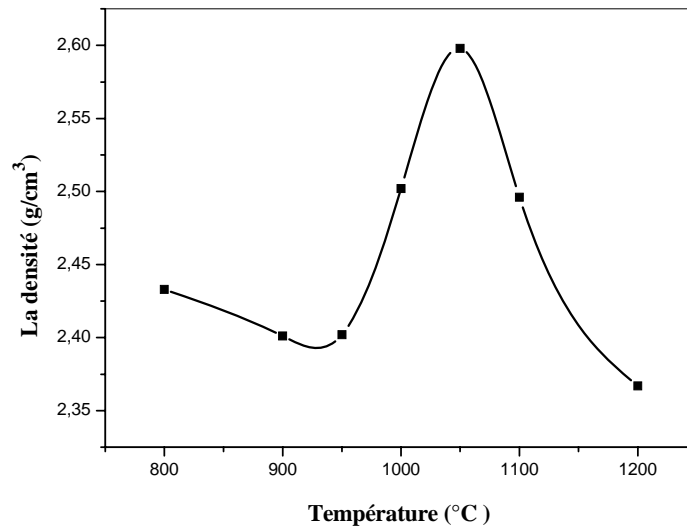
La Figure IV.17 (a-b) représente la microstructure des échantillons élaborés à 1200 et 1350 °C. On montre une cordiérite hexagonale typique formée dans le système dans l'image IV.17-a [132].



*Figure IV.17 Images MEB des échantillons frittés à : a) 1200 °C, b) 1350 °C.*

## 2.9 La densité apparente

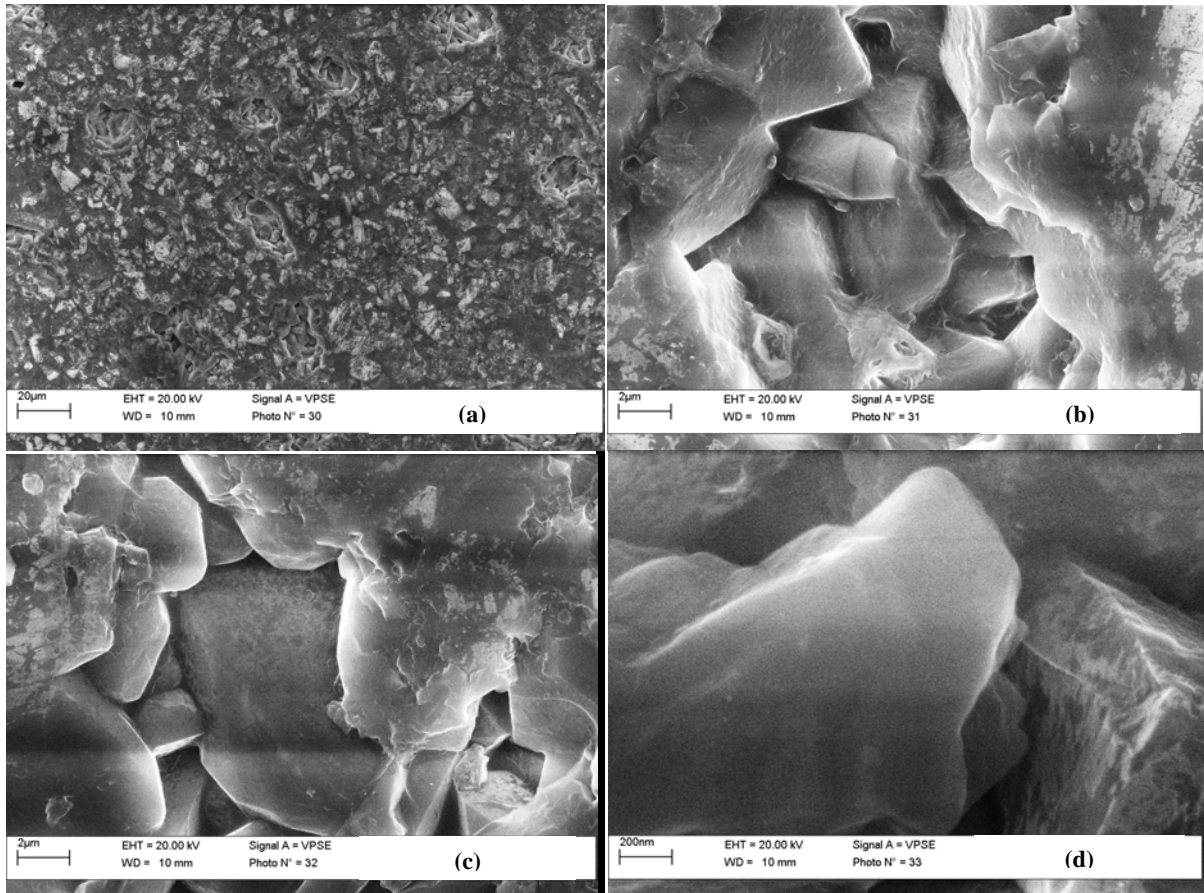
La densité apparente de la phase finale est de 2,37 g/cm<sup>3</sup> pour les échantillons frittés à 1200 °C (Fig. IV.18), ce qui est égale à 94,3% de la densité théorique de la cordiérite ( $\rho_{\text{Théo}} = 2,51 \text{ g/cm}^3$  [133]). Rappelons qu'à 1050°C, la diffraction des rayons X révèle la présence du spinelle ( $\rho_{\text{Théo}} = 3,58 \text{ g/cm}^3$  [134]), ce qui explique l'augmentation de la densité à cette température. La diminution de la densité à partir de 1100°C est attribuée à la coexistence des deux phases (cordiérite et spinelle).



*Figure IV.18 La densité des échantillons élaborés à différentes températures.*

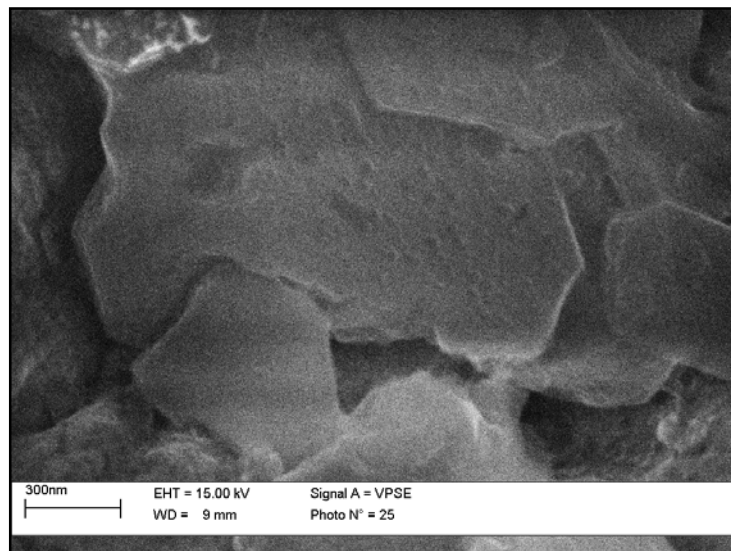
Dans ce sens, nous avons faits d'autres images MEB pour les échantillons frittés à 1200 °C, pour mieux connaître la microstructure de cette phase (Fig.IV.19 a-d).

Les images d'électrons secondaires obtenues montrent que la cordiérite est essentiellement constituée de prisme de structure hexagonale, cette morphologie est celle généralement observée pour la cordiérite parfaitement cristallisée [135]. Cette conclusion est en concordance avec l'image MEB montrée sur la figure IV.20 pour des échantillons frittés à 1300 °C.



*Figure IV.19 Images MEB des échantillons frittés à 1200 °C pour différents grossissements.*

*a) x500, b+c) x5K, d) x50K.*



*Figure IV.20 Image MEB des échantillons frittés à 1300 °C (x50K)*

### 3. Conclusion

Cette partie concernant la cordiérite nous a d'abord permis d'illustrer un des avantages des voies solides d'élaboration de matériaux. L'étude par différentes techniques des échantillons calcinés à différentes températures confirme le schéma de cristallisation déjà signalé pour ce type de matériau. Partant d'un précurseur amorphe, on observe tout d'abord la cristallisation de la phase métastable cordiérite- $\mu$  qui se transforme ensuite en phase cordiérite- $\alpha$ .

Au niveau des températures de cristallisation de la phase cordiérite- $\mu$ , celles-ci sont très reproductibles, la phase cordiérite- $\mu$  apparaissant sur le diffractogramme après calcination d'une heure à 850°C. Ce résultat peut trouver son origine dans l'existence d'une cinétique pour la cristallisation de la forme cordiérite- $\mu$ . La considération du diagramme de phases entre  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  et  $\text{SiO}_2$  révèle l'existence d'une solution solide de type cordiérite- $\mu$  dont la structure dérive de la forme haute température du quartz, le quartz- $\beta$ . Cette solution solide s'étend d'environ 41 à 73% en masse de  $\text{SiO}_2$ , soit en formulations molaire  $1\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 1.667 \text{SiO}_2$  à  $1\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 6.5 \text{SiO}_2$ , la cordiérite correspondant à la formulation  $1\text{MgAl}_2\text{O}_4 \cdot 2.5\text{SiO}_2$ . La solution solide cristallise dans le système hexagonal avec des paramètres de maille  $a=5.200 \text{ \AA}$  et  $c= 5.345 \text{ \AA}$  pour la composition de la cordiérite. Lorsque l'on se déplace à l'intérieur de la solution solide vers les compositions riches en  $\text{SiO}_2$ , le paramètre  $a$  diminue alors que le paramètre  $c$  augmente [136].

La température favorable pour la cristallisation de la cordiérite est 1200°C, une température inférieure à celle trouvée dans la majorité des études effectuées. La présence probable de la silice amorphe à une température inférieure à 1200°C mène à la cristallisation de la cordiérite- $\alpha$  en dépens du spinelle et de la silice amorphe.

*Deuxième partie*  
*Influence des additions*  
*sur la cristallisation de la*  
*cordiérite*



## Deuxième partie : Influence des additions sur la cristallisation de la cordiérite

### 1. Introduction

Cette question classique, lorsqu'il s'agit de la transformation d'un liquide en solide cristallin, en effet, malgré l'optimisation du traitement thermique, la cristallisation peut rester difficile. Si tel est le cas, on favorise la germination en ajoutant des substances dites agents nucléants, ces agents peuvent être le plus souvent des oxydes, tels que ( $ZrO_2$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ , etc.).

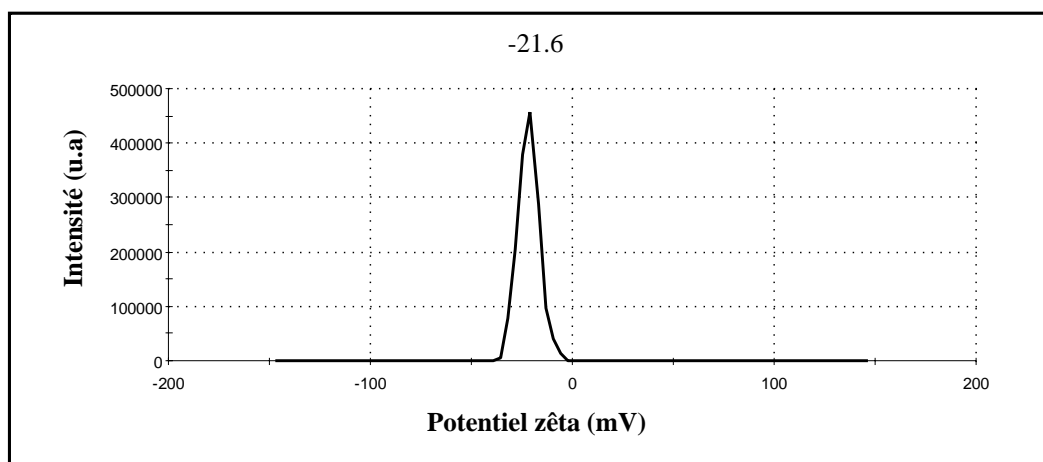
Les mélanges  $SiO_2$ - $AlO_2$ - $MgO$  donnent en présence de  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$  ou  $SnO_2$ , plusieurs phases cristallines dont la cordiérite ; avec une bonne résistance mécanique, un coefficient de dilatation thermique peu élevé et des propriétés d'isolants électriques remarquables, elles sont largement utilisées en électrotechnique (isolateurs) [138].

Dans cette partie, nous avons choisis trois additifs le  $ZrO_2$ , le  $TiO_2$  et l' $Al_2O_3$ . Nous commençons avec les deux premiers.

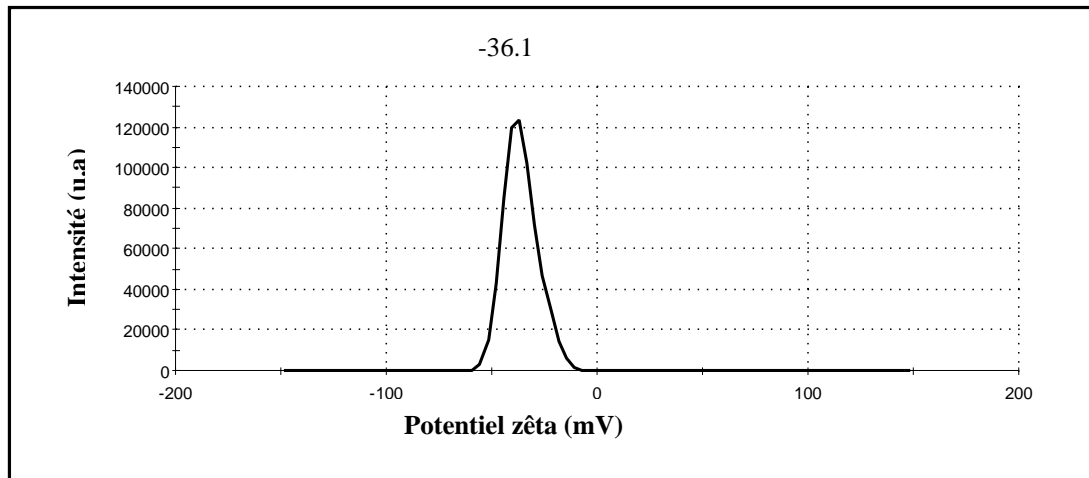
Le but est de faire une comparaison entre les effets de ces additifs sur la cristallisation de la cordiérite. Le frittage sera effectué seulement à  $1300^\circ C$ , cette température a été choisi pour la bonne stabilité de la cordiérite à cette température.

Les figures IV.21 et 22, montrent la distribution du potentiel zêta de la poudre des échantillons frittés à  $1200^\circ C$  et  $1300^\circ C$ . On peut noter que la valeur du potentiel zêta de chaque échantillon est supérieure à 20 mV (en valeur absolue), une valeur considérée comme une valeur limite pour une dispersion stable.

Les échantillons frittés à  $1300^\circ C$  semblent avoir une meilleure stabilité avec un potentiel zêta égale à 36.1 par comparaison avec ceux frittés à  $1200^\circ C$  avec un potentiel zêta égale à 21.6.



**Figure IV.21** La distribution du potentiel zêta d'un échantillon fritté à



**Figure IV.22** La distribution du potentiel zêta d'un échantillon fritté à 1300°C.

Les mesures du potentiel zêta nous permettent de déterminer la température optimale pour la préparation d'une suspension électrostatique stable afin de l'utiliser pour les mesures de la distribution granulométrique.

Avant de donner les résultats obtenus, nous donnons un bref aperçu sur les deux oxydes ajoutés ; le  $ZrO_2$  puis le  $TiO_2$ .

## 2. La zircone ou oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ )

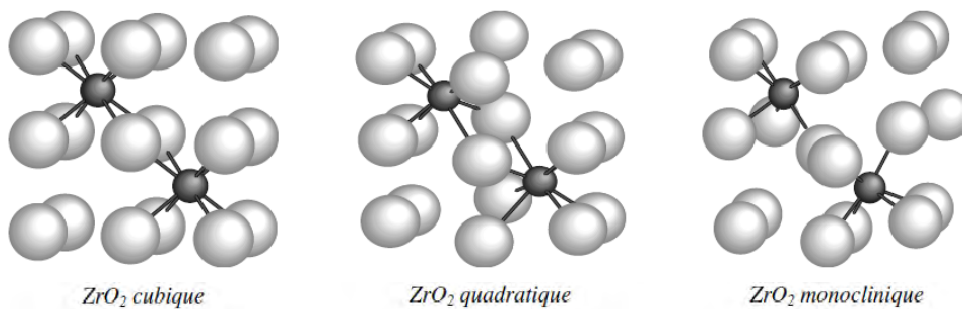
L'ajout d'oxyde de zirconium ( $ZrO_2$ ) permet de former la phase à plus basse température. La zircone est l'un des matériaux céramiques de type oxyde les plus étudiés et est utilisé dans de nombreux domaines. Ces principales propriétés sont un fort indice de réfraction, une bonne conductivité ionique, un polymorphisme à température ambiante, une très bonne résistance mécanique et une très importante réfractarité. Il est également important de noter que la zircone n'existe pas sous forme amorphe et cristallise spontanément



## 2.1 Généralités

La zirconite existe à pression atmosphérique sous trois variétés polymorphiques, les phases monocliniques, tétraogonales et cubiques. La forme naturelle de la zirconite (baddeleyite), stable à faible température est cristallisée dans le système monoclinique.

A 1170°C, il se transforme en phase tétraogonale et devient cubique à partir de 2370°C. Cette dernière forme est stable jusqu'à sa température de fusion qui est de 2680°C. La phase cubique est de type fluorine (groupe d'espace Fm3m) et présente un ion  $Zr^{4+}$  au centre d'un cube parfait de huit anions oxyde, que l'on peut considérer comme la somme de deux tétraèdres réguliers identiques. La structure de la variété quadratique (groupe d'espace P42/nmc) dérive de celle de la phase cubique et est obtenue par une distorsion du réseau de la fluorine, l'atome de zirconium est toujours en coordinence 8 mais le cube anionique est cette fois déformé. Enfin, la structure de la variété monoclinique correspond également à une déformation de la structure fluorine et admet le groupe d'espace P21/c. Cette fois, l'atome de zirconium prend une coordinence de 7. Une représentation schématique de ces différentes structures est donnée en figure IV.23.



**Figure IV.23** Représentation de l'environnement de l'ion zirconium des phases de la zirconite.

La transition de phase cubique vers quadratique est displacive avec un déplacement des atomes d'oxygène le long de l'axe c, ce qui n'induit que peu de contraintes au sein du matériau. Par contre la transition quadratique vers monoclinique est de type martensitique et s'accompagne d'une augmentation importante du volume spécifique de la maille (de 3 à 5%).

Cette importante différence de volume de la maille a des conséquences catastrophiques pour un matériau massif. Cela induit en effet lors du passage de la température de transition une très importante fissuration du matériau ce qui peut conduire à sa ruine complète. C'est pourquoi la zirconite pure n'est jamais utilisée pour des applications thermomécaniques. Pour pallier cet inconvénient, la zirconite peut être stabilisée à basse température dans sa phase quadratique ou

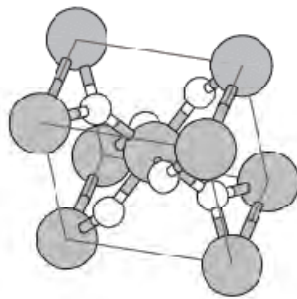
cubique par l'ajout d'un dopant, généralement des oxydes de calcium, de magnésium ou d'yttrium [139].

## 2.2 Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

Le TiO<sub>2</sub> existe sous différentes formes cristallographiques, les plus connues sont les phases anatase et rutile. Comme le titane métallique, TiO<sub>2</sub> possède de nombreuses applications technologiques. L'anatase possède un indice de réfraction élevé et n'absorbe pas dans le visible ; ses propriétés optiques en font un très bon pigment blanc pour plastiques, peintures ou papiers [155]. La phase anatase a aussi été étudiée pour ses propriétés catalytiques et son utilisation en optoélectronique. De nombreuses études sont également menées sur ces phases pour leurs applications en photo catalyse [139].

## 2.3 Phase rutile

Le groupe d'espace de la phase rutile est  $P42/mnm$  qui est quadratique, avec le titane sur le site  $2a$  et l'oxygène sur le site  $4f$  (notation des tables cristallographiques [157]). Ce qui donne 2 atomes de Ti en  $[0,0,0]$  et  $[1/2,1/2,1/2]$  et 4 atomes d'oxygène en  $[u,u,0]$ ,  $[-u,-u,0]$ ,  $[u+1/2,1/2-u,1/2]$  et  $[1/2-u,u+1/2,1/2]$  en coordonnées cristallines. La phase rutile est donc déterminée par deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ , et un paramètre interne  $u$  (figure IV.24).

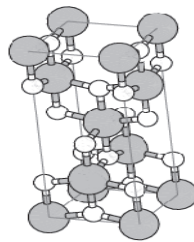


**Figure IV.24** Structure de la phase rutile de TiO<sub>2</sub>. Grandes sphères : Ti. Petites sphères : O.

## 2.4 Phase anatase

Le groupe d'espace de la phase anatase est  $I41/amd$ , avec le titane sur le site  $4a$  et l'oxygène sur le site  $8e$ . Ce qui nous donne 2 atomes de Ti en  $[0,0,0]$  et  $[0,1/2,1/4]$  et 4 atomes d'oxygène en  $[0,0,u]$ ,  $[0,0,-u]$ ,  $[0,1/2,u+1/4]$  et  $[1/2,0,-u+3/4]$  en coordonnées cristallines (figure IV.25).

La maille conventionnelle est quadratique simple. Toutefois, la maille conventionnelle n'est pas primitive, donc tous les atomes sont présents en double par application de la translation fractionnaire  $[1/2, 1/2, 1/2]$ . La maille primitive est quadratique à base centrée ; les coordonnées des vecteurs de base du réseau de Bravais de la maille primitive sont  $a=[1/2, -1/2, 1/2]$ ,  $b=[1/2, 1/2, 1/2]$ ,  $c=[-1/2, -1/2, 1/2]$  en coordonnées cristallines. Alors, dans les coordonnées cristallines de la maille primitive, les atomes se situent : pour Ti en  $[0, 0, 0]$  et  $[0, 3/4, 1/4]$ , pour O en  $[0, u, u]$ ,  $[0, -u, -u]$ ,  $[1/2, u+3/4, u+1/4]$  et  $[1/2, -u+3/4, -u+1/4]$ . La phase anatase se décrit au moyen des deux paramètres de maille  $a$  et  $c$ , et d'un paramètre interne  $u$ .



*Figure IV.25 Structure de la phase anatase de TiO<sub>2</sub>, maille conventionnelle.*

*Grandes sphères : Ti. Petites sphères : O.*

## 2.5 Techniques expérimentales

### 2.5.1 Procédé d'élaboration

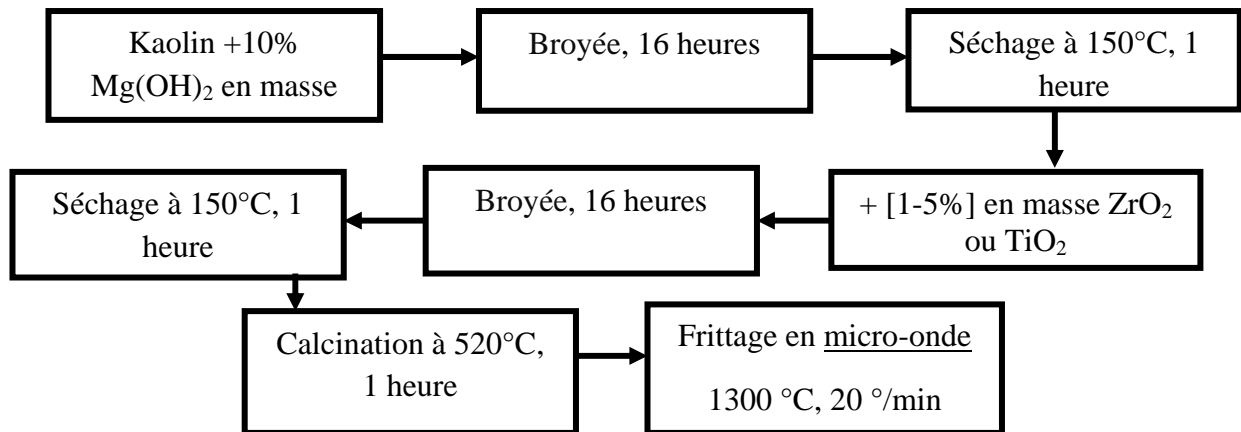
L'objectif de cette partie est de décrire les différentes étapes à parcourir pour arriver au produit final qui est la cordiérite dense. Le procédé consiste dans un premier temps à préparer des précurseurs à partir d'un mélange de Kaolin et 10% Mg(OH)<sub>2</sub> en pourcentage massique, on obtient alors la poudre qui sera broyée et tamisée, et subira une calcination.

### 2.5.2 Préparation des échantillons

Après calcination des précurseurs Kaolin +10% Mg(OH)<sub>2</sub>, la poudre est mélangée avec chaque additif séparément dans de l'eau distillée, on obtient alors la poudre qui sera broyée et tamisée, et subira une calcination.

L'objectif est d'obtenir un mélange bien homogénéisé pour avoir la même composition dans tout le mélange. La quantité de poudre utilisée pour faire ces mélanges est de 5g pour chaque composition, les quantités d'additifs sont comprises entre 1% et 5% en pourcentage massique en

ZrO<sub>2</sub> ou TiO<sub>2</sub>. Les étapes suivies pour la préparation des échantillons sont montrées sur la figure IV.26. Le frittage est effectué dans un four micro-onde.



*Figure IV.26 Les importantes étapes dans le processus de la préparation des poudres.*

Enfin, le mélange réalisé est prêt pour le pastillage, la quantité pesée pour ces dernières est d'environ 150 mg. Le compactage des échantillons s'effectue avec une presse uniaxiale à 30 Bar et pendant 30 secondes. La poudre est placée dans une matrice en inox puis compactée, les échantillons ainsi préparés sont de forme cylindrique de 6 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur.

### 2.5.3 Frittage des pastilles

Une des phases finales du cycle d'élaboration est le frittage. Il en résulte de la minimisation de l'énergie libre de surface d'un solide et fait appel à plusieurs mécanismes de transfert de matière (diffusion en surface et en volume, évaporation, condensation et cristallisation). On peut distinguer trois étapes qui se produisent pendant le frittage.

Ces étapes peuvent être résumées :

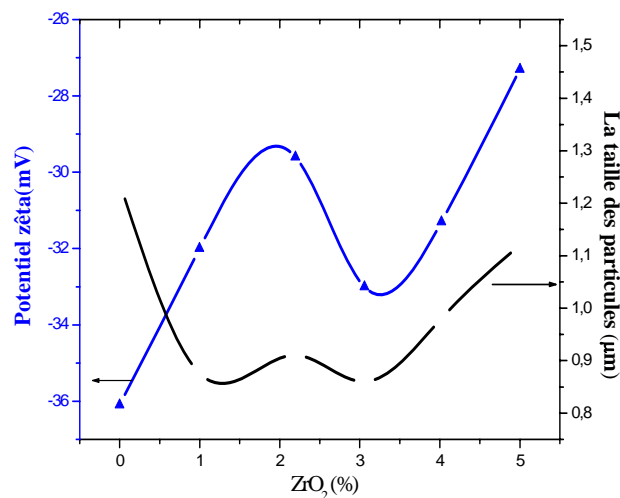
- A basse température, il se produit un réarrangement des grains qui se collent entre eux pour développer des ponts,
- 2<sup>ème</sup> étape : densification de la matière et élimination des porosités inter granulaires,
- Dernière étape : les grains grossissent en taille et les porosités fermées sont éliminées.

## 2.6 Résultats et discussions

### 2.6.1 L'addition de l'oxyde de zirconium

#### 2.6.1.1 Taille des particules et Potentiel zêta

Comme il été déjà mentionné la taille des particules ainsi que leur potentiel zêta jouent un rôle important. La figure IV.27 montre la taille des particules et le potentiel zêta correspondant pour chaque échantillon et pour différentes additions de  $ZrO_2$  allant de 0% jusqu'à 5% en masse.



*Figure IV.27 La distribution de la taille des particules en volume et le potentiel zêta pour différentes additions en  $ZrO_2$ .*

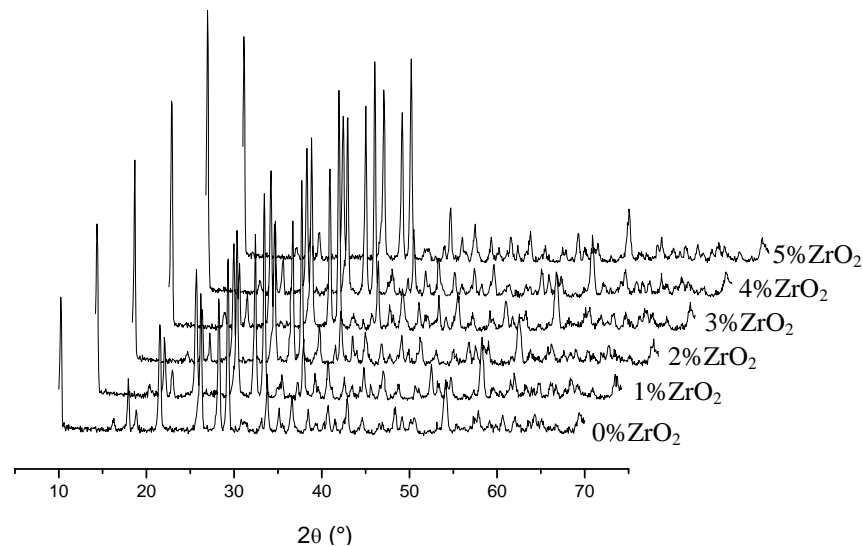
Les tailles de particules enregistrées varient entre 0,87 et 0,9  $\mu m$  pour les poudres avec 1, 2 et 3 % en  $ZrO_2$ , cette taille augmente pour 4 et 5 % en  $ZrO_2$  en pourcentage massique et atteint 1,12  $\mu m$ . Ces tailles sont jugées très satisfaisantes pour une addition inférieure à 4 % en  $ZrO_2$ . Pour le potentiel zêta, on peut noter une bonne stabilité pour toutes les poudres avec des potentiels supérieurs à  $|27,3|$  mV.

#### 2.6.1.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Des analyses par diffraction des rayons X ont été faites pour des poudres frittées à 1300°C.

La figure IV.28 montre le diagramme de diffraction de rayon X pour les différentes concentrations en  $ZrO_2$ . Nous remarquons une participation importante du  $ZrO_2$  dans l'amélioration de la cristallisation de la cordiérite. Cette remarque vient du fait de l'augmentation

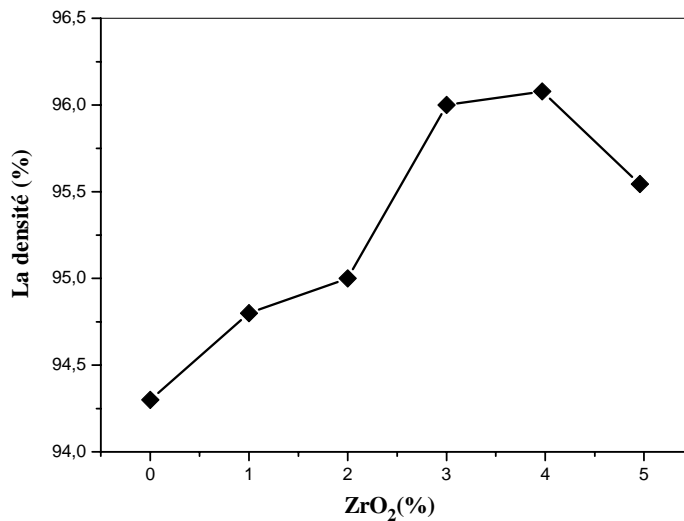
du pic (100), caractérisant la cristallisation de la structure cordiérite- $\alpha$ . Ce pic augmente avec l'augmentation du taux d'addition en  $ZrO_2$  de 1 à 4 %, indiquant l'influence de l'état cristallin sur la forme des raies de diffraction caractéristiques de la cordiérite: des raies intenses et fines deviennent diffuses. En comparaison avec les résultats obtenus sur la distribution de la taille des particules (Figure IV.27), on peut noter que l'augmentation du pic (100) coïncide avec la diminution de la taille des particules.



*Figure IV.28* Diffractogrammes des rayons X des poudres frittées à 1300°C pour les différents pourcentages massiques en  $ZrO_2$ .

### 2.6.1.3 La densité apparente

La figure IV.30 montre la variation du taux de la densité en fonction du taux d'addition de  $ZrO_2$ . On remarque l'augmentation de la densité avec l'augmentation du taux de  $ZrO_2$  puis elle diminue pour 5% d'addition. Pour 4% de  $ZrO_2$  la densité apparente atteint plus de 96% de la densité théorique de la cordiérite, soit une valeur égale à  $2.43 \text{ g.cm}^{-3}$ .



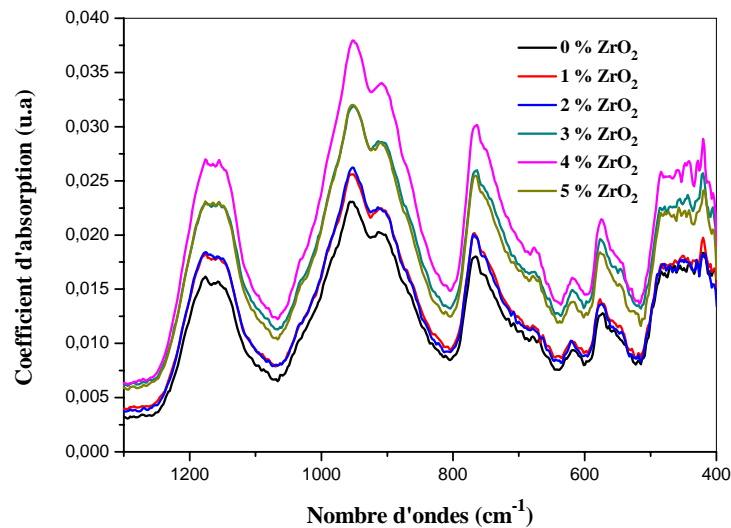
**Figure IV.29** La variation du taux de la densité en fonction du taux d'addition en ZrO<sub>2</sub>

Le ZrO<sub>2</sub> joue un grand rôle dans l'amélioration de la cristallisation de la phase cordiérite ; en effet le ZrO<sub>2</sub> aide à former une phase liquide entre l'oxyde de zirconium et la cordiérite aux joints de grains, ce qui fait activer la diffusion des atomes, diminuer les pores et augmenter la densité. La cristallisation n'intervient alors qu'au sein d'une microstructure exempte de pores. D'autre part, la transformation de phase des particules génèrent des microfissures qui produisent à leur tour des grands pores qui ne peuvent pas être éliminés. En conséquence, la densité sera réduite, cette situation peut expliquer la diminution du taux de cristallisation des échantillons avec plus de 4 % en pourcentage massique de ZrO<sub>2</sub>.

#### 2.6.1.4 Etude spectroscopique par infrarouge

La détermination de la composition de la cordiérite- $\alpha$ , à partir des spectres infrarouges, à été largement expliqué dans la première partie de ce chapitre.

Le domaine d'étude a été restreint au moyen infrarouge, c'est-à-dire pour un nombre d'onde compris entre 400 et 1300 cm<sup>-1</sup>. Les spectres infrarouges réalisés sur les poudres frittées à 1300°C et avec des additions allant de 1 à 5 % en ZrO<sub>2</sub> présentent la signature cristalline des silicates comme le montre la figure IV.31.



**Figure IV.30** Les spectres infrarouges caractéristiques avec les différentes additions en  $ZrO_2$ .

Toutes les phases de silices ont des spectres caractérisés par la présence de bandes dans trois domaines d'énergies.

Les modes dans la zone  $1000-1200\text{ cm}^{-1}$  sont attribués aux mouvements antisymétriques d'élongation des liaisons Si-O dans les groupes Si-O-Si tandis que les mouvements symétriques se manifestent dans la zone aux environs de  $800\text{ cm}^{-1}$ . Les modes vibrationnels dans la zone à plus basse énergie sont dus à des mouvements mélangeant les variations de longueurs de liaisons Si-O et d'angles Si-O-Si et O-Si-O [140].

On assiste à un déplacement régulier du maximum d'absorption lorsque les poudres s'enrichissent avec 1, 2, 3 et 4 % en  $ZrO_2$ . On ne note aucun écartement pour ces maximums, dû à une absence totale d'une formation d'une nouvelle phase

L'analyse par infrarouge confirme les observations faites par les diagrammes des rayons X. Nous concluons que le  $ZrO_2$  acquière à la cordiérite de bonnes propriétés physiques à  $1300^\circ\text{C}$  pour des additions entre 1 et 4% de  $ZrO_2$ .

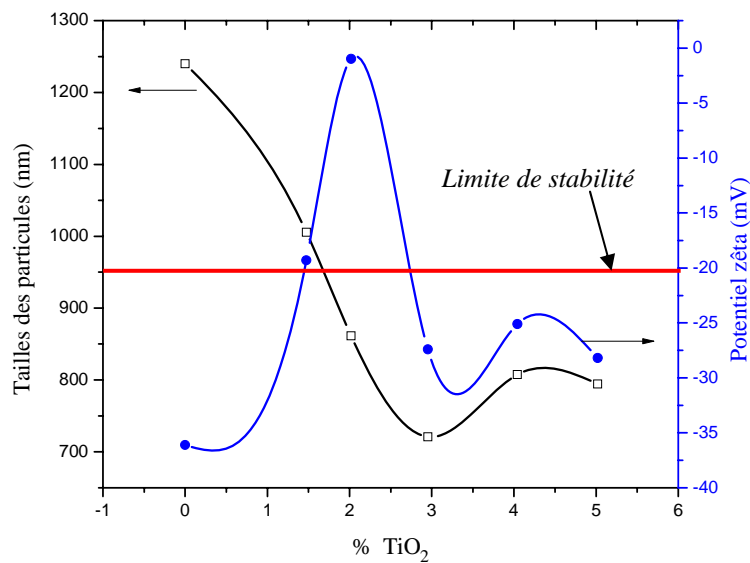
### 3. L'addition du dioxyde de Titane ( $TiO_2$ )

#### 3.1 Taille des particules et Potentiel zêta

La figure IV.31 montre la distribution de la taille des particules des poudres préparées avec des additions de  $TiO_2$ , allant de 0% jusqu'à 5% en masse.



Nous pouvons remarqués une bonne stabilité seulement pour les poudres avec 3, 4 et 5% de  $\text{TiO}_2$  avec des valeurs entre 25.1et 28.2 mV en valeur absolue, les poudres avec 1 et 2 % de  $\text{TiO}_2$  donnent des valeurs inférieures à la limite de stabilité considérée égale à 20 mV. Pour les mesures de la taille des particules, les poudres avec 3, 4 et 5 % de  $\text{TiO}_2$  donnent des tailles qui varient entre 829 et 878 nm, considérées comme les moindres tailles calculées. On remarque ainsi une harmonie entre les résultats donnés par les mesures du potentiel zêta et les mesures de la taille des particules.

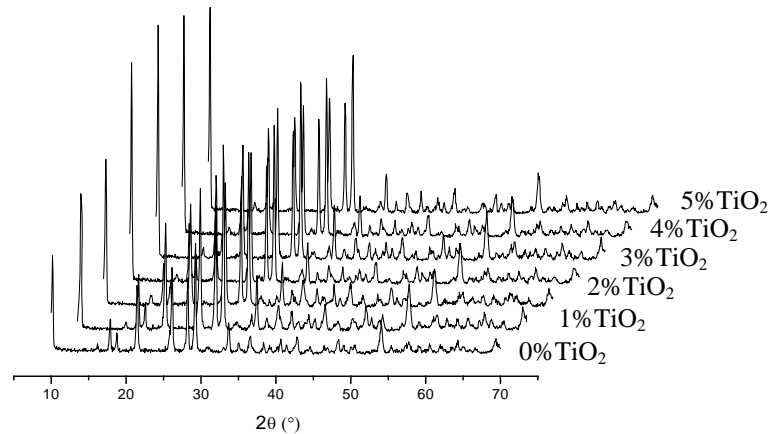


*Figure IV.31 La distribution de la taille des particules en volume et le potentiel zêta pour différentes additions en  $\text{TiO}_2$ .*

### 3.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Des analyses par diffraction des rayons X pour des poudres frittées à  $1300^\circ\text{C}$  pour les différentes concentrations en  $\text{TiO}_2$  sont montrées sur la figure IV.32.

Une augmentation du taux de cristallisation de la cordiérite- $\alpha$  en fonction de l'augmentation du taux d'addition de  $\text{TiO}_2$  est observée, la présence de  $\text{TiO}_2$  favorise la cristallisation.

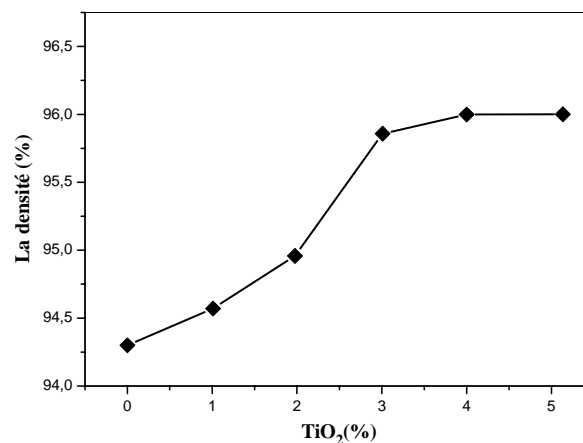


*Figure IV.32* Diffractogrammes des rayons X des poudres frittées à 1300°C pour les différents pourcentages massiques en  $TiO_2$ .

La comparaison des diffractogrammes des rayons X révèle que l'intensité du pic (100), augmente fortement avec l'augmentation d'addition en  $TiO_2$ . Ceci indique la bonne cristallinité de la cordiérite avec l'augmentation des additions en  $TiO_2$ .

### 3.3 La densité apparente

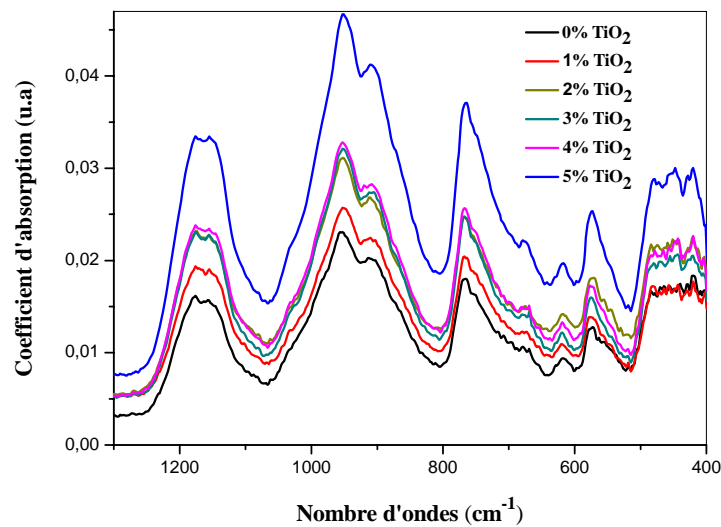
La figure IV.33 montre la variation du taux de la densité en fonction du taux d'addition de  $TiO_2$ . On remarque l'augmentation de la densité avec l'augmentation du taux de  $TiO_2$ ; en effet on atteint les 96% de la densité théorique pour 4% d'addition en  $TiO_2$ .



*Figure IV.33* La variation de la densité en fonction de l'addition en  $TiO_2$ .

### 3.4 Etude spectroscopique par infrarouge

La figure IV.34 présente les spectres infrarouges des poudres élaborées avec des additions entre 0 et 5% de  $\text{TiO}_2$  en pourcentage massique, on observe la présence de la signature silicate entre 400 et  $1200\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure IV.34** Les spectres infrarouges caractéristiques avec les différentes additions en  $\text{TiO}_2$ .

Les spectres montrent une augmentation de l'intensité des bandes d'absorptions avec l'augmentation de l'addition de  $\text{TiO}_2$  de 1 jusqu'à 4%. Comme pour le  $\text{ZrO}_2$ , l'addition de  $\text{TiO}_2$  ne montre aucun décalage des maximums des bandes, distinctif d'une cristallisation d'une nouvelle phase.

### 4. Conclusion

Dans cette partie, nous avons montré que l'amélioration de la cristallisation de la cordiérite est caractérisée par des réactions chimiques à l'état solide entre les différents précurseurs en présence d'additifs.

L'addition de  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$  favorise la formation de la cordiérite et améliore la cristallisation. Il a été observé que des additions inférieures à 5% de chaque oxydes augmentent la densité du produit final jusqu'à 96 % de la densité théorique.

*Troisième partie*  
*De la cordiérite à la*  
*mullite*

## Troisième partie : De la cordiérite ..... à la mullite

### 1. Introduction

La cordiérite, la mullite et le spinelle sont des matériaux céramiques appartenant au système ternaire  $MgO.Al_2O_3.SiO_2$ . Leur intérêt est technologique pour des applications structurales, électroniques et optiques. Ils sont principalement utilisés dans des applications nécessitant une forte résistance aux chocs thermiques grâce à leur très faible coefficient de dilatation. Les céramiques à base de cordiérite et de mullite font l'objet de très nombreuses recherches, en vue d'augmenter la réactivité des poudres de départ et permettre ainsi d'abaisser les températures de réaction et de densification. La cordiérite- $\alpha$  avec une densité d'environ  $2,53 \text{ g.cm}^{-3}$  présente de faibles propriétés mécaniques qui devraient être améliorées afin de lui donner à long terme une résistance structurelle. Ceci peut être accompli par un renforcement avec d'autre phase comme la mullite.

Les liaisons iono-covalentes des céramiques sont des liaisons dirigées qui, contrairement aux liaisons métalliques, ne peuvent pas se répartir un surcroît d'effort. D'où une rupture "fragile" des polycristaux qui, en raison de concentrations de défauts élevées, survient à un niveau de déformation macroscopique relativement faible (de l'ordre de 0.1 %). Dès lors, l'utilisation des céramiques impose le plus souvent de recourir à une structure composite. Les composites combinent différents types de matériaux de façon à obtenir une propriété inaccessible à chacun des matériaux pris séparément. Individuellement fragiles, le renfort et la matrice donnent alors, une fois associés, un nouveau matériau mécaniquement fiable.

Cette troisième partie décrit les méthodes de réalisation de matériaux composites à microstructure organisée à partir de la phase cordiérite élaborée et de l'alumine. La cordiérite jouera ainsi à son tour le rôle de précurseur. Ce complément montre qu'il est possible d'optimiser le processus de frittage de ces composites et de contrôler les phases obtenues par l'addition de grandes quantités d'alumine ( $Al_2O_3$ ). Enfin, nous montrons que les propriétés structurelles sont étroitement corrélées avec les caractéristiques de la microstructure et ainsi participer à la réalisation de matériaux optimisés en vue d'applications spécifiques.

## 2. L'alumine ou l' $\text{Al}_2\text{O}_3$

Le choix de l'alumine a été orienté par les nombreuses études déjà menées et pour ses performances mécaniques et thermiques.

Cet oxyde existe en grande quantité dans la nature on le trouve dans les argiles, les marnes, le feldspath, le mica... etc, et dans un grand nombre de minéraux. Lorsque l'alumine est pure on lui donne le nom de corindon. L'alumine se présente sous diverses formes cristallisées ou amorphes.

Elle présente une bonne tenue mécanique aux températures élevées, et une chaleur latente de fusion importante de l'ordre de  $1,09 \cdot 10^6$  J/kg.

Ces performances font de ce matériau l'objet de nombreuses applications dans des domaines très variés nous citons :

- Les applications mécaniques : l'alumine est l'abrasif le plus répandu à côté du carbure de silicium. Elle est utilisée aussi contre l'usure et la corrosion par des particules solides [141]
- Les applications réfractaires : résistances aux hautes températures : l'alumine sert à protéger l'acier contre la corrosion à haute température [142]

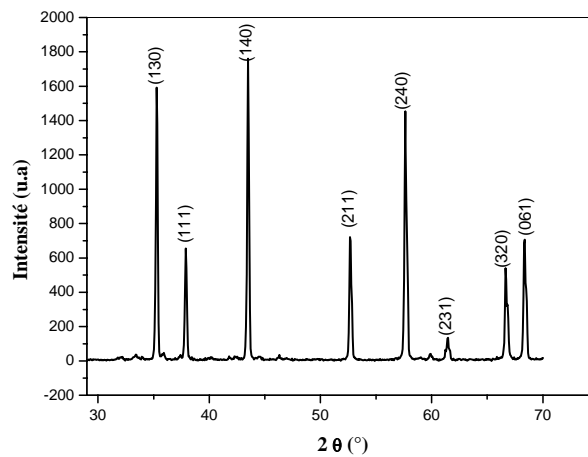
L'alumine existe sous plusieurs formes cristallines différentes. Elle se présente sous sa forme stable : la phase  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  appelée aussi corindon et sous d'autres formes métastables.

La structure de la phase stable  $\alpha$ , est définie comme un sous réseau d'oxygène de structure hexagonale compacte hcp. Les paramètres cristallins à la température ambiante étant,  $a = 0,4759$  nm et  $c = 1,299$  nm. Le cristal est décrit comme un empilement compact d'anions  $\text{O}^{2-}$  dont  $2/3$  des sites octaédriques est occupé par les cations  $\text{Al}^{3+}$ . La liaison de l'alumine est ionique pour les deux tiers et covalente pour le tiers restant. Les phases métastables les plus rencontrées sont les phases  $\delta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il est possible de rencontrer aussi la phase  $\theta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

### 2.1 Composition minéralogique

Dans cette étude, nous avons utilisé de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) en poudre. Dans le but d'activer le processus de la cristallisation nous avons hydraté cette poudre en y ajoutant de l'eau distillée, puis séché le mélange à  $150$  °C. L'hydroxyde d'aluminium, de formule chimique  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , est la forme la plus stable de l'aluminium dans les conditions normales de température et de pression.

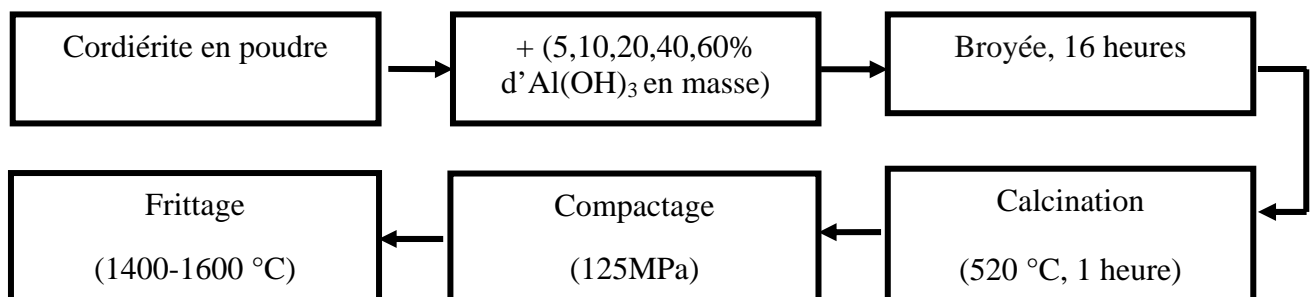
C'est un minéral présent dans la nature ; il est alors baptisé gibbsite. L'oxy-hydroxyde d'aluminium  $\text{AlO}(\text{OH})$  et l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ne diffèrent de l'hydroxyde d'aluminium que par la perte d'une ou plusieurs molécules d'eau. L'aluminium possède le même degré d'oxydation dans ces trois composés, qui constituent à eux trois la majeure partie du minerai d'aluminium, la bauxite. La nature chimique exacte de l'hydroxyde d'aluminium est controversée. La représentation  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , constituée d'un ion  $\text{Al}^{3+}$  lié à trois ions  $\text{OH}^-$ , est très simplifiée, et le composé est généralement plus hydraté ou moins hydraté. Une représentation plus rigoureuse serait donc :  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  pour les trois oxydes/hydroxydes. Le spectre de diffraction des RX de la poudre d' $\text{Al}(\text{OH})_3$  correspondante est montré sur la figure IV.35.



*Figure IV.35* Diffractogramme des rayons X de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  [ASTM 02-1106]

### 3. Matériaux et méthodes

La cordiérite et l'hydroxyde d'aluminium en poudres ont été utilisés pour prévoir la cristallisation des composites. Les poudres ont été mélangées avec les proportions voulues. Les étapes suivies pour la préparation des poudres sont montrées sur la figure IV.36.



*Figure IV.36* Les différentes étapes dans le processus de préparation des poudres.

Les techniques utilisées pour comprendre les évolutions de la texture et les transformations structurales qui s'opèrent au cours du traitement thermique des assemblages cordiérite-hydroxyde d'aluminium sont de deux types :

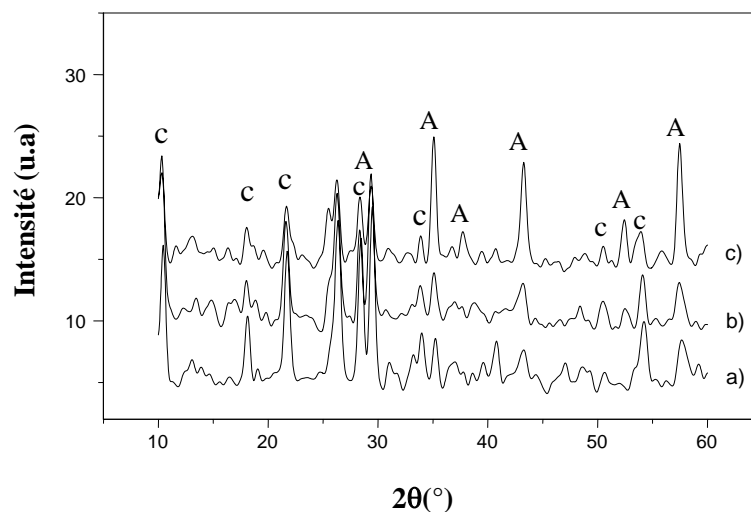
- Techniques d'observation (Microscope électronique à balayage) ;
- Techniques d'analyse (Diffraction des rayons X, Spectroscopie infrarouge, Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)).

### 3.1 Résultats et discussions

#### 3.1.1 Analyse par diffraction des rayons X

#### 3.1.2 Frittage à 1200°C

Sur les diffractogrammes des rayons X des mélanges cordiérite-  $\text{Al}(\text{OH})_3$  avec 0, 5 et 10% d'ajouts et frittés à 1200°C, l'ajout de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  n'a aucun effet sur la cristallisation de la cordiérite. En effet, la phase qui paraît la plus dominante est bien l'alumine (Figure IV.39).



**Figure IV.36** Diffractogrammes des rayons X des composites cordiérite -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  frittés à 1200 °C pour 1heure.

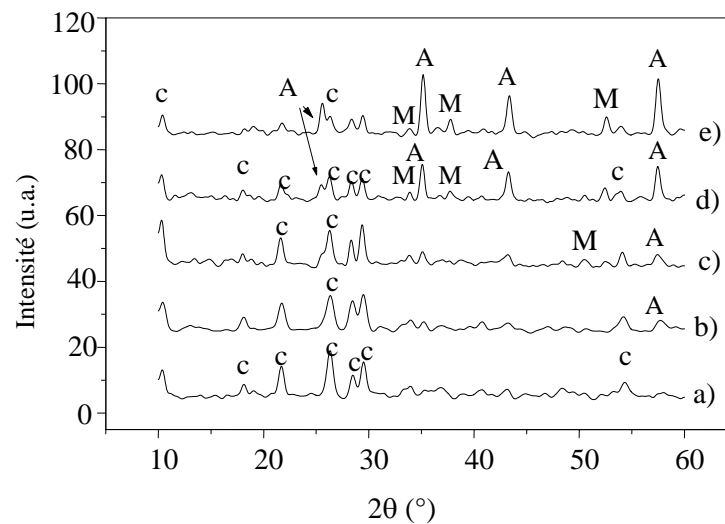
a) 0%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , b) 5%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , c) 10%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . C: cordiérite, A: Alumine.



### 3.1.3 Frittage à 1400 C- 1 heure

A 1400 C et pour 1 heure de maintien, la mullite peut être détectée dans des échantillons contenant des concentrations égales ou supérieures à 10 % en masse de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . L'alumine est aussi présente dans tous les composites (Figure IV.40). On peut conclure qu'un frittage à 1400 C pendant une heure était nécessaire pour une transformation de phase pour une addition avec plus de 10 % en masse de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

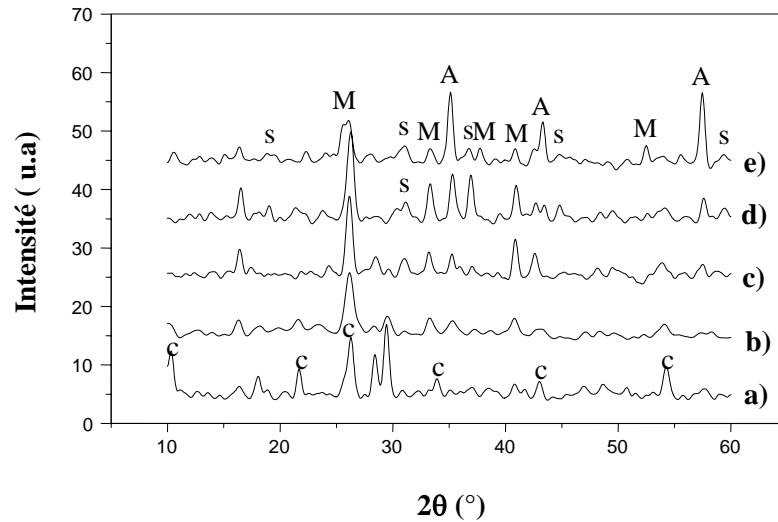
La transformation est progressive puisqu'à 1400 C pendant 1 heure de maintien, une forme structurale de la cordiérite subsiste, mais il y a début de formation de la mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ), alors que la présence de l'alumine est encore possible.



**Figure IV.37** Diffractogrammes des rayons X des composites cordiérite -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  frittés à 1400 C pour 1h. a) 0%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , b) 5%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , c) 10%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , d) 40%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , e) 60%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . C: cordiérite, M: mullite, A: Alumine.

### 3.1.4 Frittage à 1400 C- 4 heures

A 1400 C et pendant 4 heures, le spinelle ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ) coexiste avec la mullite dans des échantillons contenant des pourcentages égaux ou supérieurs à 10 % en masse d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ . L'intensité des pics correspondants à la mullite augmente avec la diminution de celle du spinelle (Figure IV.38). Avec l'augmentation du temps de maintien (4 heures), la mullite commence à apparaître dans des échantillons contenant une concentration égale ou supérieure à 10 % de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en masse, tandis que le spinelle diminue.



**Figure IV.38** Diffractogrammes des rayons X des composites cordiérite -  $Al(OH)_3$  frittés à 1400  C pour 4h. a) 0%  $Al(OH)_3$ , b) 5%  $Al(OH)_3$ , c) 10%  $Al(OH)_3$ , d) 40%  $Al(OH)_3$ , e) 60%  $Al(OH)_3$ . C: cordiérite, M: mullite, S : spinelle, A: Alumine.

A 1400 C et pour 4 heure de maintien, la structure de la cordiérite disparaît alors que les quantités de la structure spinelle augmentent. La mullite et l'alumine sont clairement identifiées. Cependant, avec la présence de  $Al(OH)_3$ , on peut voir que l'augmentation de la température et du temps de maintien conduit à une décomposition de la structure cordiérite-à ou à sa transformation en phase amorphe (Figures IV.38-b).

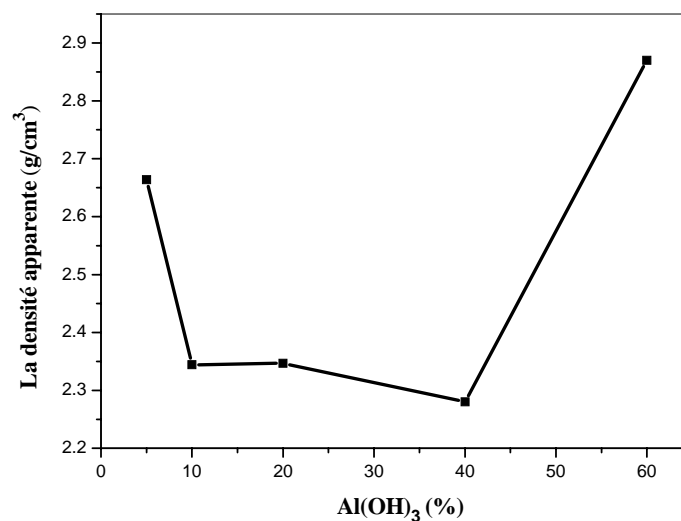
La présence de la mullite a été notée par plusieurs études [143-145]. La phase de type spinelle appar t d'abord mais de façon transitoire. Elle se transforme ensuite en mullite qui est la phase la plus stable à haute température. La présence de ces phases est prévisible à partir des diagrammes de phases (Figure IV.39)



**Figure IV.39** Position du spinelle et la mullite dans le système  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$  [146].

### 3.1.4.1 La densité apparente

La température de frittage élevée à 1400°C avec un temps de maintien prolongé à 4 heures conduisent à la formation de la mullite et du spinelle, mais menant à une densité relativement faible pour des additions entre 5 et 40 % en masse de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Cette densité augmente pour 60 % en masse de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , ceci est probablement dû à la cristallisation du spinelle et du spinelle à cette étape (Figure IV.40). Rappelons que la densité théorique du spinelle est de  $3.58 \text{ g/cm}^3$  [147], celle de la mullite est de  $3,26 \text{ g/cm}^3$  [148].



*Figure IV.40* La variation de la densité des échantillons frittés à 1400°C pendant 4h en fonction du taux d'addition de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Des constituants qui forment une phase liquide au moins avant 1400°C, cette phase peut s'évaporer à 1400°C, laissant à sa place des micropores.

### 3.1.4.2 Propriétés mécaniques

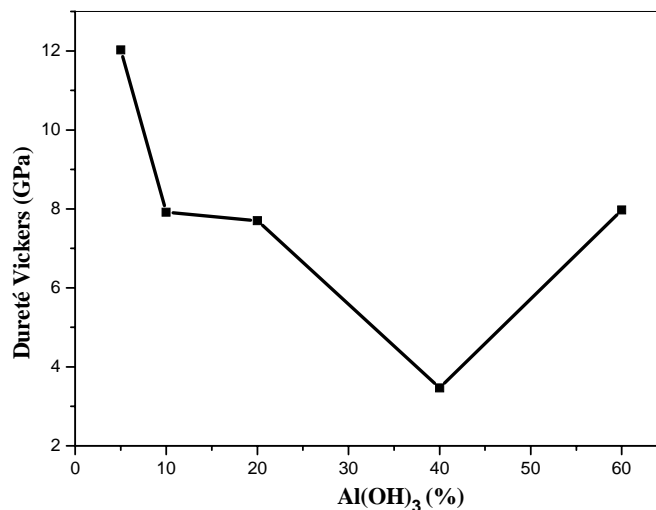
Les propriétés mécaniques des céramiques sont des caractéristiques importantes notamment la dureté et la ténacité. Leur grande dureté est liée essentiellement aux fortes liaisons ioniques et/ou covalentes présentes dans le matériau. Ces liaisons sont fortement directionnelles et confèrent à la céramique un comportement spécifique par rapport à une sollicitation mécanique. Les céramiques possèdent en général un module d'Young et une dureté très élevés, et une

déformation à la rupture de même qu'une ténacité très faibles. Ainsi, les tests de dureté, notamment l'indentation permettent de mesurer les propriétés mécaniques des matériaux.

### 3.1.4.2.1 La microdureté

Dix essais Vickers ont été réalisés sur chaque échantillon avec une charge de 5 Kg et un temps de maintien de 30 secondes.

La figure IV.41 montre la réponse du matériau à l'indentation. Nous trouvons des valeurs faibles que les valeurs rencontrées dans la littérature pour des matériaux denses à 100 % (13-15 GPa (25°C), 10 GPa (1000°C))[149]. Vu les valeurs obtenues de la densité. Ces observations montrent clairement une fois encore la simultanéité des processus de transformation de phase et les propriétés mécaniques ainsi que la forte dépendance de ces phénomènes de la température et du temps



**Figure IV.41** Evolution de la microdureté Vickers des échantillons frittés à 1400 °C pendant 4h en fonction du taux d'addition de Al(OH)<sub>3</sub>

Cela signifie que la faible quantité des phases spinelle et mullite, qui sont effectivement cristallisés en dépens de la phase cordiérite ont donné une densité et une dureté assez faibles. La dureté des phases cristallisées présentent une apparence parallèle à celle de la densité.

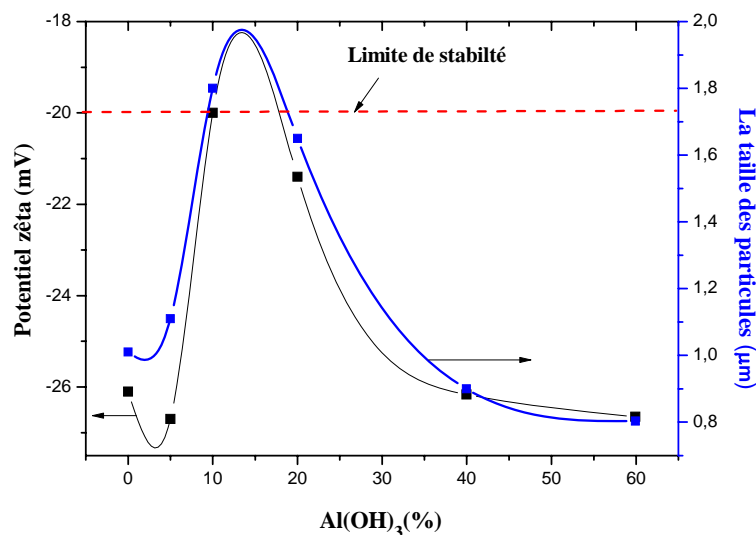
### 3.1.5 Frittage à 1500°C- 8 heures

Vu les résultats obtenus, nous avons tenté d'augmenter la température de frittage ainsi que le temps de maintien.

#### 3.1.5.1 Résultats et discussions

##### 3.1.5.1.1 La taille des particules et le potentiel zêta

La figure IV.42 montre la variation de la taille des particules et le potentiel zêta des échantillons frittés à 1500°C pendant 8 heures en fonction de l'ajout d' $\text{Al}(\text{OH})_3$  en masse.



**Figure IV.42** La distribution de la taille des particules en volume et le potentiel zêta pour différentes additions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

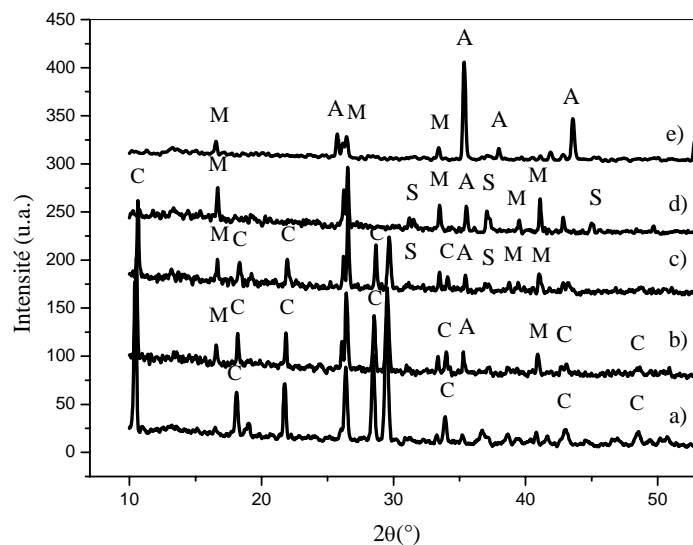
On peut remarquer clairement la bonne stabilité des échantillons avec 0, 5, 20, 40 et 60% de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . La taille des particules pour ces additions est inférieure à 1,65  $\mu\text{m}$ . Les échantillons avec 10 % d'ajouts montre un  $|\zeta| = 20\text{mV}$ . On devrait en principe observer les plus gros agglomérats à cette concentration, en effet la taille des particules la plus élevée est égale à 1,8  $\mu\text{m}$  et est enregistrée pour 10 % d'ajouts. La plus faible taille est égale à 0,8  $\mu\text{m}$  et est enregistrée pour 60 % d'ajouts.

Caractériser la stabilité des systèmes concentrés est l'un des défis majeurs pour la science des colloïdes. Un changement dans la composition chimique du système peut conduire à une

agglomération, qui modifie la granulométrie qui est souvent critique dans bien des projets industriels ou scientifiques. On l'associe souvent avec une chute du potentiel z ta des particules. En effet la répulsion électrostatique est un des phénomènes qui empêche l'agrégation. C'est pourquoi il est si important de suivre l'évolution du potentiel zêta.

### 3.1.5.1.2 Analyse par diffraction des rayons X

La figure IV.43 montre le diagramme de diffraction de rayon X des échantillons frittés à 1500 C pendant 8 heures.



**Figure IV.43** Diffractogrammes des rayons X des composites cordiérite -  $Al(OH)_3$  frittés à 1500  C pour 8h. a) 0%  $Al(OH)_3$ , b) 5%  $Al(OH)_3$ , c) 10%  $Al(OH)_3$ , d) 40%  $Al(OH)_3$ , e) 60%  $Al(OH)_3$ . C: cordiérite, M: mullite, S : spinelle, A: Alumine.

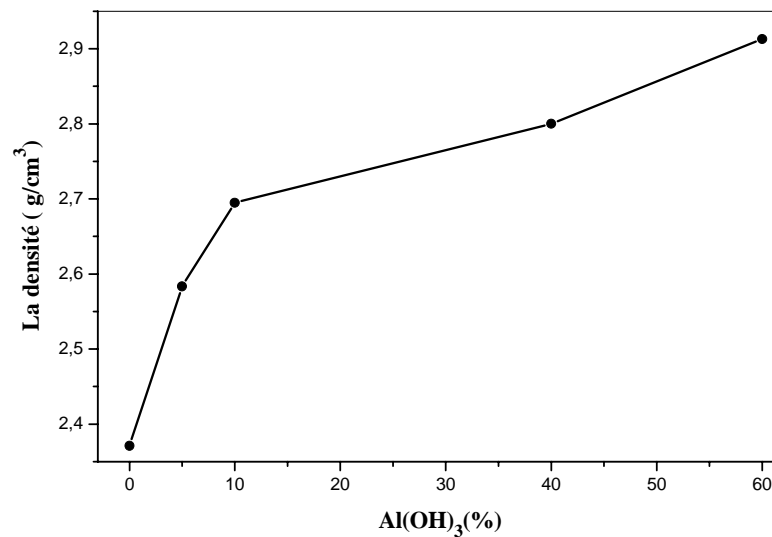
Pour 10% (Figure IV.43-c) d'hydroxyde d'aluminium en masse, on remarque le début de formation des phases spinelle et mullite. A ce niveau, la cordiérite est toujours présente avec l'alumine.

Pour 40% d' $Al(OH)_3$  (Figure IV.43-d), il y'a continuellement une coexistence de la mullite et du spinelle mais au détriment de la cordiérite qui disparaissent totalement, l'alumine est toujours présent. Pour 60% d' $Al(OH)_3$  (Figure IV.43-e), le diagramme de diffraction de rayon X révèle la

présence de la mullite et la disparition du spinelle. Remarquons à cette étape, la diminution des raies de diffraction de la mullite donnant ainsi une dominance totale à l'alumine.

### 3.1.5.1.3 La densité apparente

La figure IV.44 expose la variation de la densité des échantillons frittés à 1500°C pendant 8 heures en fonction du taux d'addition d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ . La densité augmente avec l'augmentation du taux d'additions. Une telle augmentation resté néanmoins inférieur à la densité théorique des phases cristallisées.

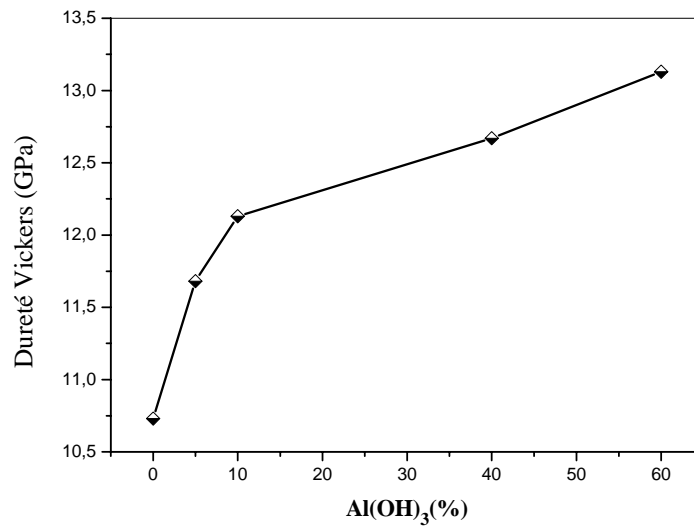


*Figure IV.44* La variation de la densité des échantillons frittés à 1500°C pendant 8h en fonction du taux d'addition d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

### 3.1.5.1.4 La microdureté

Dix essais Vickers ont été réalisés sur chaque échantillon avec une charge de 5Kg et un temps de maintien de 30 secondes. La figure IV.45 montre la réponse du matériau à l'indentation.

On observe une concordance entre les mesures de la densité et la microdureté. En effet la microdureté Vickers augmente avec l'augmentation de l'addition. Cette température de frittage semble plus intéressante pour des composites plus dense et plus dure.

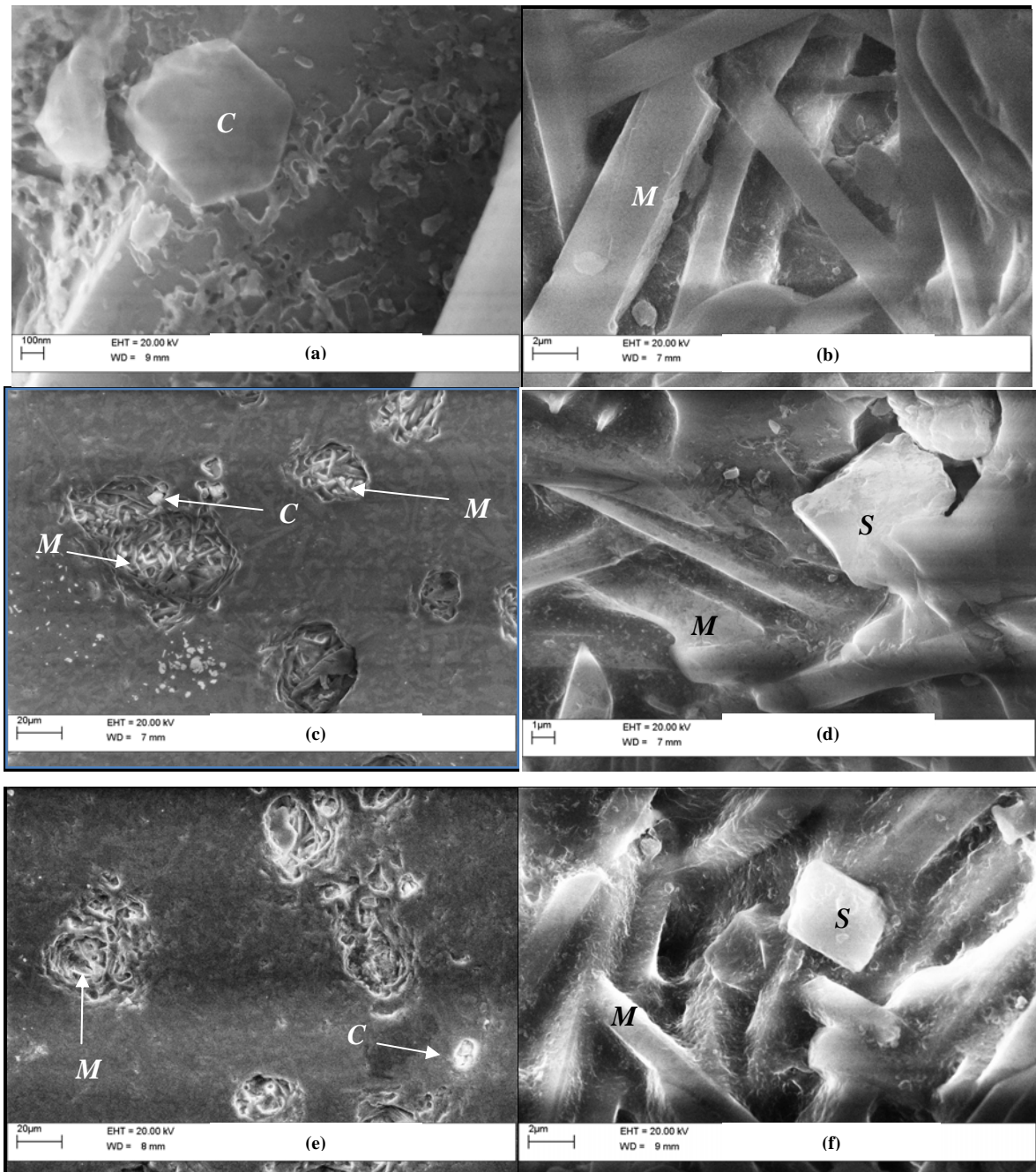


**Figure IV.45** Evolution de la microdureté Vickers des échantillons frittés à 1500 °C pendant 8h en fonction du taux d'addition d'Al(OH)<sub>3</sub>.

#### 3.1.5.1.5 Microscopie électronique à balayage

Six séries de micrographies, des échantillons élaborés, ont été obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) avec différents grossissements sont présentées dans la figure IV.46 (a-f). Elles nous permettent de voir à la fois la morphologie des phases formées et l'effet des additions en Al(OH)<sub>3</sub>. Nos micrographies viennent confirmer, de manière extrêmement nette la très importante variation de la morphologie des phases résultant d'une variation relative des ajouts en Al(OH)<sub>3</sub> et sont en bon accord avec les résultats obtenus avec la diffraction des rayons X.





**Figure IV.46 (a-f)** Micrographies MEB des échantillons frittés à 1500°C-8h pour de différents concentration en  $Al(OH)_3$ .

a) 0%  $Al(OH)_3$ , b) 5%  $Al(OH)_3$ , (c) et (d) : 10%  $Al(OH)_3$ , (e) et (f) : 20%  $Al(OH)_3$ .

C: cordiérite, M: mullite, S : spinelle.

Sur la figure IV.46- a et pour des échantillons sans additions, on voit clairement la présence de la phase cordiérite. Une micrographie semblable a été rapportée dans une étude sur l'évolution microstructurale d'une poudre cordiérite frittée à 1300 °C [168]. Pour 5% d'ajout de  $Al(OH)_3$

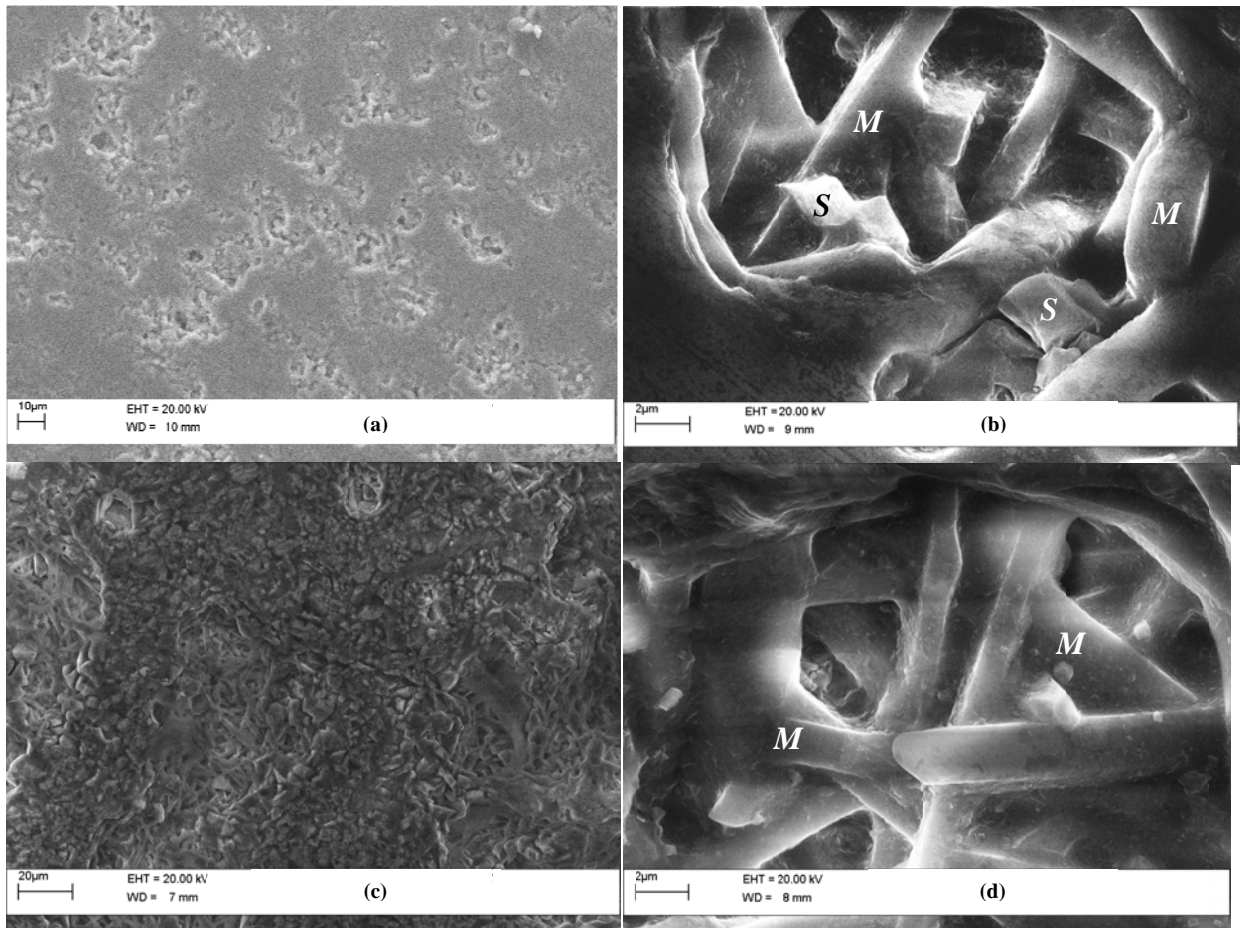
(figure IV.46.b), la phase mullite apparaît sous forme de bâtonnets d'une vingtaine de micromètres de longueur et d'une largeur inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

Pour 10% et 20 % d'ajouts de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (figures IV.46(c,d) et (e,f)), les photos MEB extraites de la surface des échantillons, montrent une présence significative de la mullite à l'intérieur de pores [150]. On rappelle qu'une structure de porosité est liée directement à la quantité de phase secondaire introduite, à la distribution en taille des particules et à leur répartition autour des particules céramiques. L'incorporation d'une phase secondaire, qui après calcination laisse une certaine porosité. Cette technique, avec le "contrôle de l'empilement des particules", est la plus utilisée industriellement [151]. Malgré la présence de pores, on observe une parfaite densification des espaces entre les pores. Ces pores sont dus aux gonflements remarqués sur la surface des pastilles élaborées. Ces pores peuvent être attribués à la décomposition des composés soufrés, présents dans le kaolin, donnant lieu à la formation des gaz ou ils sont dus à la disproportion entre  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FeO}$  et l'oxygène ; généralement considérée comme responsable des gonflements à haute température [152]. Pour ces concentrations, on note aussi la coexistence de la phase mullite avec la structure spinelle et la cordiérite.

Pour 40 % et 60 % d'ajouts de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (figures IV.47 (a,b) et (c,d)), on observe une structure plus dense des échantillons, En effet, le processus de densification de la matrice céramique peut provoquer la fermeture de certains pores.

Ces observations sont en parfait accord avec les mesures de la taille des particules et la densité. En effet ces tailles diminuent pour plus de 20 % d'ajouts de  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ce qui a permis l'augmentation de la densité et la diminution des pores avec ces additions.

Pour notre part et dans le but de mieux caractériser la structure du matériau, nous nous sommes intéressés à l'entourage proche des atomes. Les résultats des analyses XPS feront l'objet des prochains paragraphes.



**Figure IV.47 (a-d) Micrographies MEB des échantillons frittés à 1500°C-8h pour de différents concentration en  $Al(OH)_3$ .**

(a) et (b) : 40%  $Al(OH)_3$  , (c) et (d) : 60%  $Al(OH)_3$ .

(b) C: cordiérite, M: mullite, S : spinelle.

### 3.1.5.1.6 Spectroscopie à photoélectrons (XPS)

La spectroscopie à photoélectron (XPS) a été réalisée sur des échantillons frittés à 1500 ° C pendant 8 heures. L'étude a été réalisée sur trois échantillons (5, 40 et 60 % d'additions de  $Al(OH)_3$ ). L'analyse de l'extrême surface nous permet de connaître la composition chimique de cette dernière.

Les données enregistrées par l'XPS sont traitées à l'aide d'un logiciel "VG Scientific Eclipse Software". Ce logiciel permet de réaliser un traitement du spectre par décomposition des pics à l'aide de composantes mixtes gaussiennes/lorentziennes.

Les spectres expérimentaux sont en trait noir, les ajustements en trait rouge. Les composantes nécessaires pour ajuster chaque spectre expérimental sont représentées dans une autre couleur.

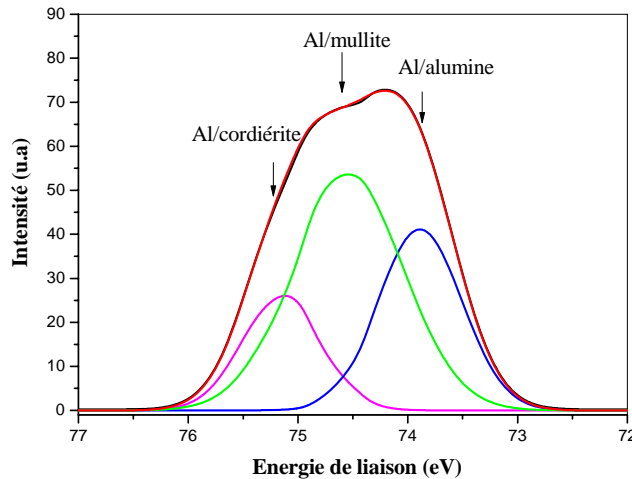
Notre analyse XPS des échantillons porte sur les niveaux de cœur Al(2p), Si (2p) et Mg (2p). L'étude des trois niveaux (Al(2p), Si (2p), Mg (2p)) permet d'obtenir des informations sur la répartition des liaisons sur la profondeur d'analyse.

Les figures IV.48 (a-c) montrent la distribution des pics Al(2p) pour 5, 40 et 60 % d'additions d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

### - Les pics Al (2p)

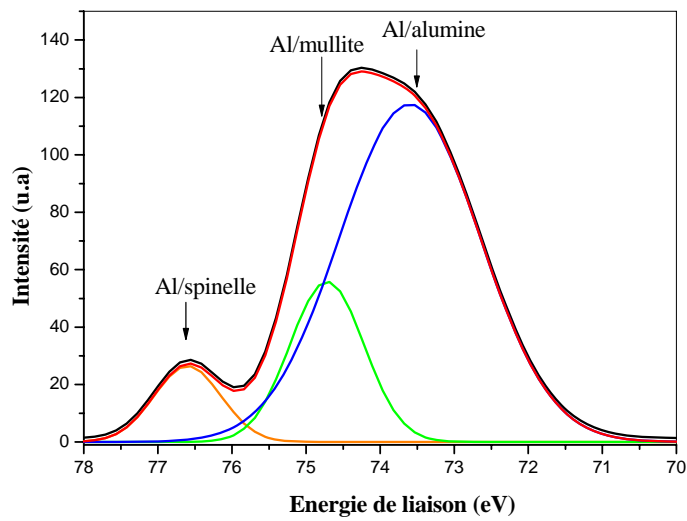
Les spectres XPS présentent des pics Al(2p) associés à la mullite, la cordiérite et l'alumine.

Il est clair que la mullite est formé au détriment de la cordiérite. L'alumine est la phase la plus intense. Le même comportement peut être observé dans les spectres d'échantillons de 40% en masse d'hydroxyde d'aluminium (Fig. IV.48-b). Le spinelle est détecté comme une phase minoritaire.

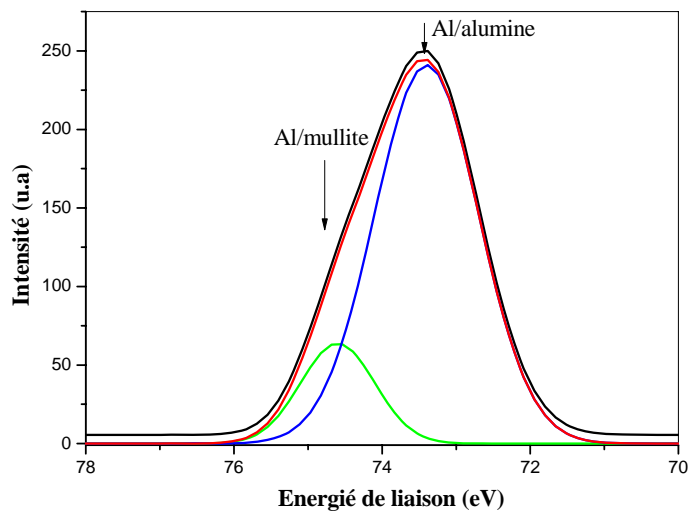


**Figure IV.48-a** Spectres XPS montrant des pics Al(2p) des échantillons frittés

à 1500°C-8h avec 5 % d'additions en  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



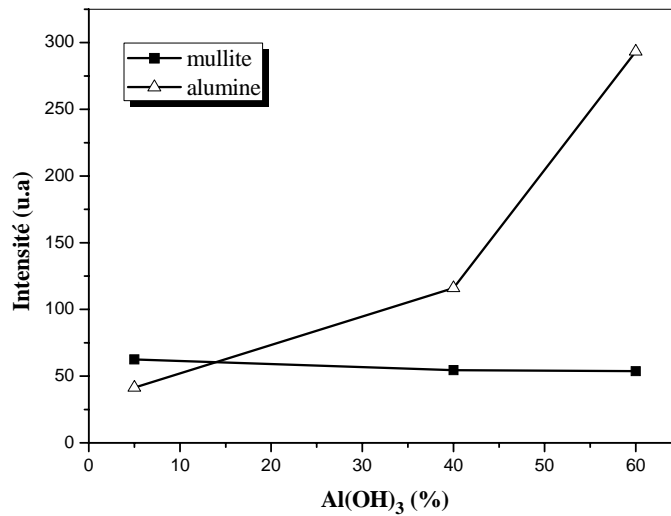
**Figure IV.48-b** Spectres XPS montrant des pics Al(2p) des échantillons frittés à 1500°C-8h avec 40 % d'additions en Al(OH)<sub>3</sub>.



**Figure IV.48-c** Spectres XPS montrant des pics Al(2p) des échantillons frittés à 1500°C-8h avec 60 % d'additions en Al(OH)<sub>3</sub>.

Toutefois, quand l'addition de l'hydroxyde d'aluminium atteint les 60 % en masse, seules la mullite et l'alumine sont présentes (Fig. IV.48-c).

La figure IV.52 montre la variation des intensités des pics Al (2p) de la mullite et l'alumine, d'ou



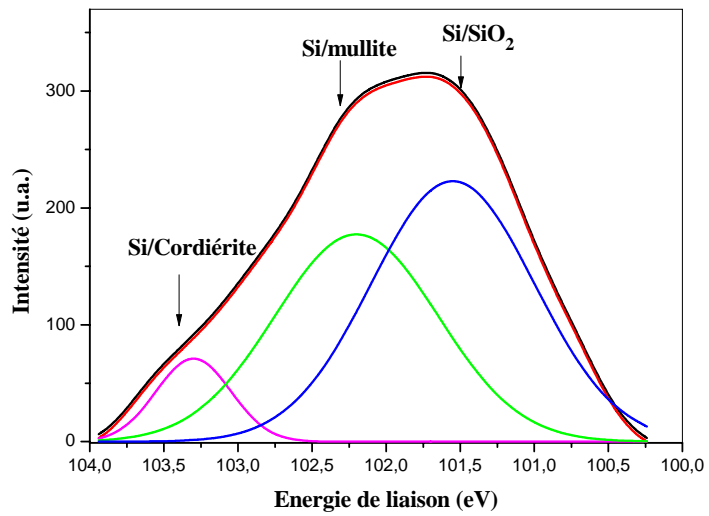
**Figure IV.49** La variation des intensités des pics Al(2p) de la mullite et de l'alumine en fonction des additions en Al(OH)<sub>3</sub>.

On peut tirer les informations suivantes:

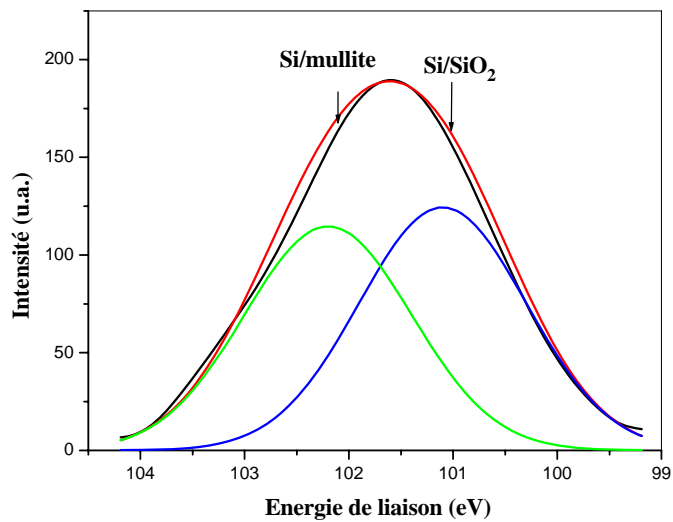
- La diminution de l'intensité du pic à photoémission Al(2p) de la phase mullite avec l'augmentation de la concentration de l'hydroxyde d'aluminium.
- Le pic Al(2p) de l'alumine augmente avec l'augmentation de l'ajout de l'hydroxyde d'aluminium.
- **Les pics Si(2p)**

Les figures IV.50 (a-c) montre les pics Si(2p) des échantillons avec 5, 40 et 60 % en masse d'hydroxyde d'aluminium.

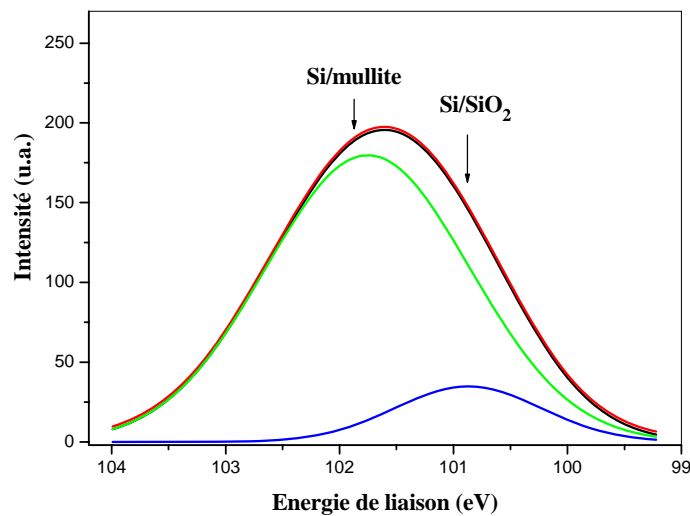




*Figure IV.50-a* Spectres XPS montrant des pics Si(2p) des échantillons frittés à 1500°C-8h avec 5% d'additions en Al(OH)<sub>3</sub>.



*Figure IV.50-b* Spectres XPS montrant des pics Si(2p) des échantillons frittés à 1500°C-8h avec 40% d'additions en Al(OH)<sub>3</sub>.



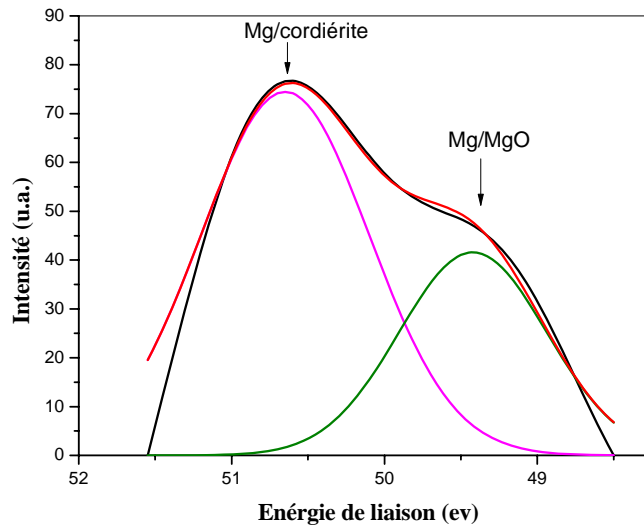
**Figure IV.50-c** Spectres XPS montrant des pics Si(2p) des échantillons frittés à 1500°C-8h avec 60% d'additions en Al(OH)<sub>3</sub>.

On peut tirer les informations suivantes:

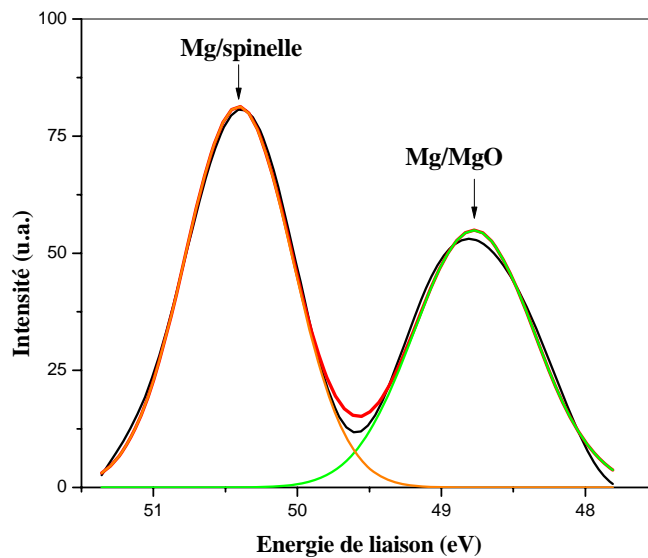
- Les pics Si (2p) de la cordiérite, de la mullite et du SiO<sub>2</sub> libre se situent à 103,3 eV, 102,2 et 101,2 eV respectivement.
- Le taux de SiO<sub>2</sub> provenant de la décomposition de la cordiérite va au profit de la mullite.
- L'augmentation de la quantité de Si/mullite dans les échantillons avec 60% d'additions en Al(OH)<sub>3</sub> à cause de la décomposition de la cordiérite.
- La diminution de la quantité de Si/SiO<sub>2</sub> peut être expliquée par l'enrichissement des échantillons par l'alumine, ce qui favorise la cristallisation de la mullite en dépens de la cordiérite.
- **Les pics Mg(2p)**

Les figures IV.51 (a-c) montre les pics Mg(2p) des échantillons avec 5, 40 et 60 % en masse d'hydroxyde d'aluminium.

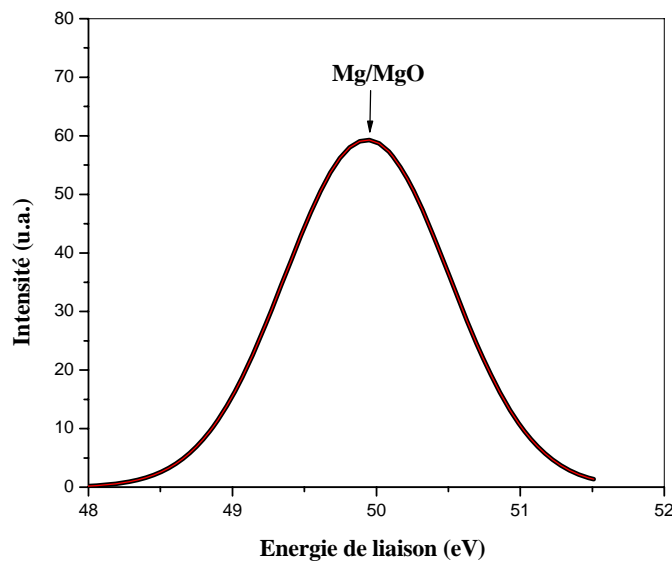




**Figure IV.51- a** Spectres XPS montrant des pics  $Mg(2p)$  des échantillons frittés à  $1500^{\circ}C-8h$  avec 5% d'additions en  $Al(OH)_3$ .



**Figure IV.51- b** Spectres XPS montrant des pics  $Mg(2p)$  des échantillons frittés à  $1500^{\circ}C-8h$  avec 40% d'additions en  $Al(OH)_3$ .



**Figure IV.51-c** Spectres XPS montrant des pics  $Mg(2p)$  des échantillons frittés à  $1500^{\circ}C-8h$  avec 60% d'additions en  $Al(OH)_3$ .

On peut tirer les informations suivantes:

- Le pic  $Mg(2p)$  de la cordiérite apparaît à 50,7 eV dans les spectres de l'échantillon à 5% en masse d'hydroxyde d'aluminium et disparaît pour plus de 40% en masse d'hydroxyde d'aluminium et va être remplacé par le pic  $Mg(2p)$  du spinelle à 50,4 eV.
- La quantité de  $MgO$  augmente dans les échantillons avec 40 d'additions en  $Al(OH)_3$  à cause de la décomposition de la cordiérite.
- La quantité de  $MgO$  augmente, dans les échantillons avec 60 d'additions en  $Al(OH)_3$  à cause de la décomposition du spinelle.
- La phase de structure spinelle se forme au sein des domaines riches en alumine immédiatement après (ou pendant) la démixtion. Les domaines amorphes contenant des inclusions de phase de structure spinelle évoluent ensuite progressivement vers un état plus stable correspondant à la formation de mullite et certainement de silice amorphe. La quantité maximale de mullite qui peut être formée par un tel processus diffusionnel selon que la stœchiométrie de la mullite est de type  $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  ou  $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ .

Les énergies de liaisons obtenues sont résumées dans le tableau IV.2. Ces valeurs sont en bon accord avec ceux rapportés dans la littérature (Tableau II.1).

**Tableau IV.2** Les énergies de liaisons obtenues de la cordiérite, la mullite et le spinelle.

<i>Eléments</i>	<i>Lignes spectrales</i>	<i>Energies (eV)</i>	<i>Composés</i>
Al	2p <sub>3/2</sub>	75.15	cordiérite
Al	2p <sub>3/2</sub>	76.60	spinelle
Al	2p <sub>3/2</sub>	74.55, 74.60, 74.70	mullite
Si	2p <sub>3/2</sub>	103.30	cordiérite
Si	2p <sub>3/2</sub>	101.99, 102.20	mullite
Mg	2p	50.70	cordiérite
Mg	2p	50.40	spinelle

### 3.1.5.1.6.1 Conclusion

La spectroscopie XPS nous a permis de déterminer la nature des constituants présents par l'intermédiaire de leurs énergies de liaisons ainsi que leur contribution dans la formation des phases finales.

La décomposition de la cordiérite est confirmée suite à la détection des pics Al<sub>2p</sub> et Si<sub>2p</sub> de la mullite et des pics Si<sub>2p</sub> et Mg<sub>2p</sub> du spinelle.

La détection des pics Si<sub>2p</sub> de la silice, ce qui certifie la présence de la silice amorphe dans nos matériaux.

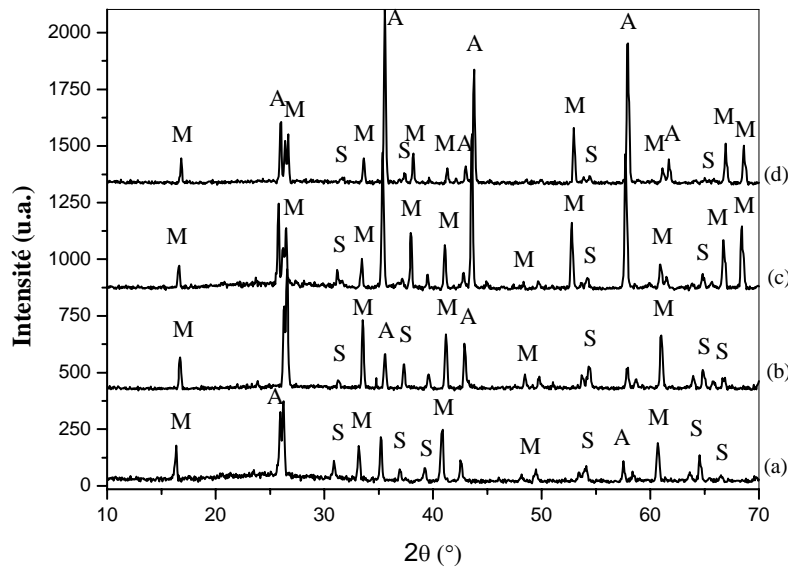
La diminution du pic Si<sub>2p</sub> et du pic Al<sub>2p</sub> de la mullite affirme la contribution de la mullite dans la formation de la silice amorphe et de l'alumine.

Les transformations de phase sont assurée par l'addition de plus de 5% de Al(OH)<sub>3</sub> en masse.

### 3.1.6 Frittage à 1550 °C-8 heures

#### 3.1.6.1 Analyse par diffraction des rayons X

Les figures IV.52 (a-d), montrent les phases cristallisées pour les échantillons frittés à 1550°C pendant 8 heures, pour de différents pourcentages d'addition en masse d' $\text{Al}(\text{OH})_3$  (0, 20,40 et 60% ).



**Figure IV.52** Diffractogrammes des rayons X des composites cordiérite -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  frittés à 1550 °C pour 8h. a) 0%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , b) 20%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , c) 40%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , d) 60%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

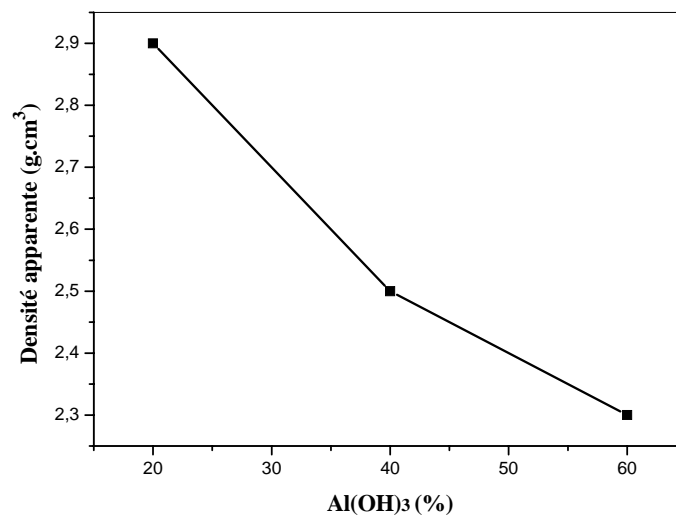
C: cordiérite, M: mullite, S : spinelle, A: Alumine.

On observe clairement la cristallisation de la mullite, le spinelle et l'alumine. Ces trois structures coexistent pour toutes les concentrations en  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Toutefois la mullite reste la phase majoritaire avec l'alumine. Le spinelle diminue avec l'augmentation de l'addition.

L'alumine ajoutée n'a donc pas d'influence significative sur la quantité de phase de structure spinelle présente après ce traitement. Il n'en va plus de même lorsque le traitement à haute température se prolonge. Ainsi quand le cycle thermique précédent est modifié par l'augmentation de la température jusqu'à 1550°C, les intensités des pics de diffraction relatifs à la structure spinelle sont suffisamment faibles dans le cas des échantillons enrichis en alumine, pour pouvoir affirmer que cette phase disparaît progressivement au cours du palier à 1550°C, avec une cinétique d'autant plus rapide que la quantité d'alumine ajoutée est importante.

### 3.1.6 .2 La densité apparente

La figure IV.53 montre la variation de la densité apparente en fonction de l'addition d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ . On peut remarquer une meilleur densité pour une addition égale à 20% en masse de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Cette densité diminue pour 40 et 60% en masse d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Cette diminution es probablement du à l'augmentation de la taille des grains.

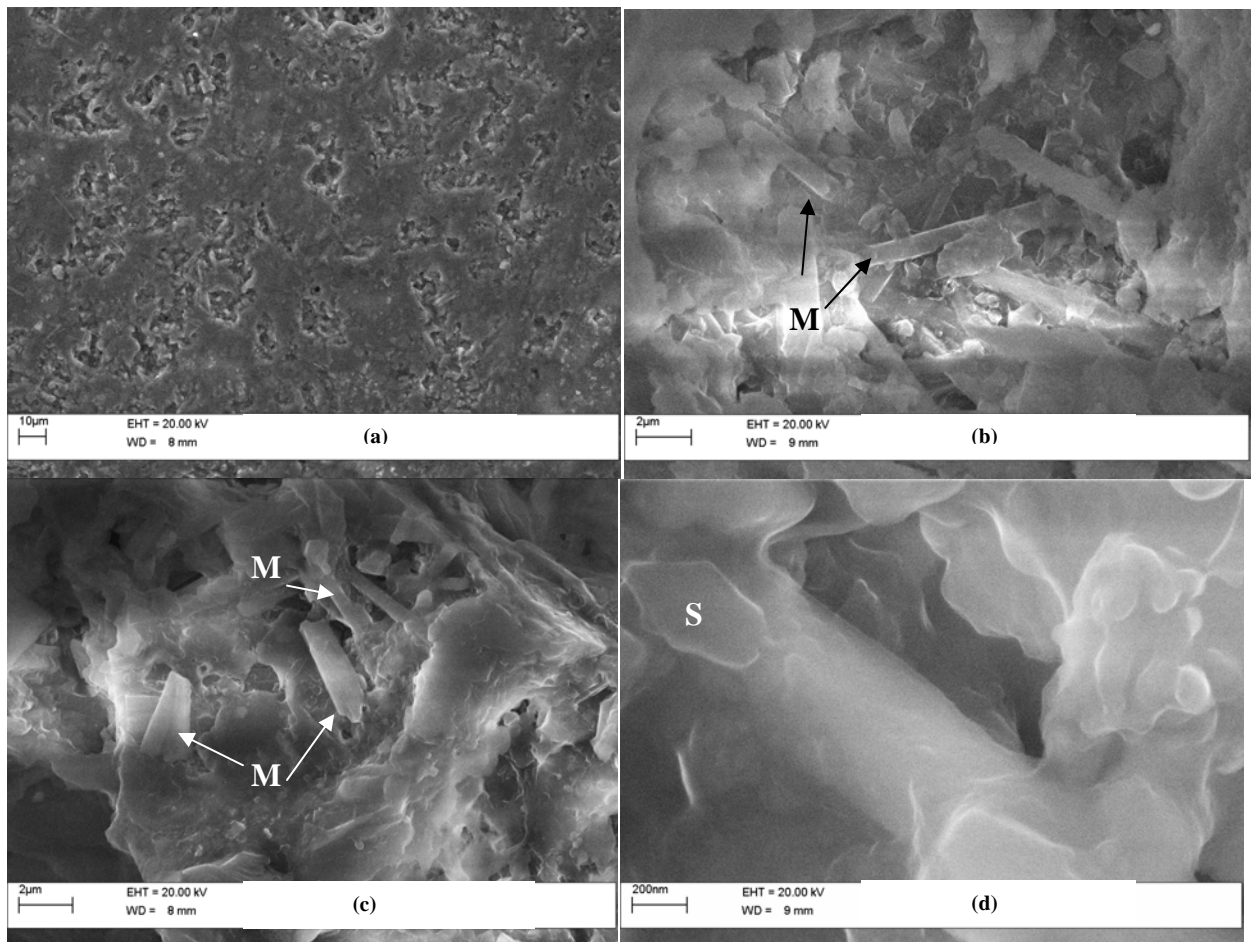


*Figure IV.53 La variation de la densité des échantillons frittés à 1550°C pendant 8h en fonction du taux d'addition d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ .*

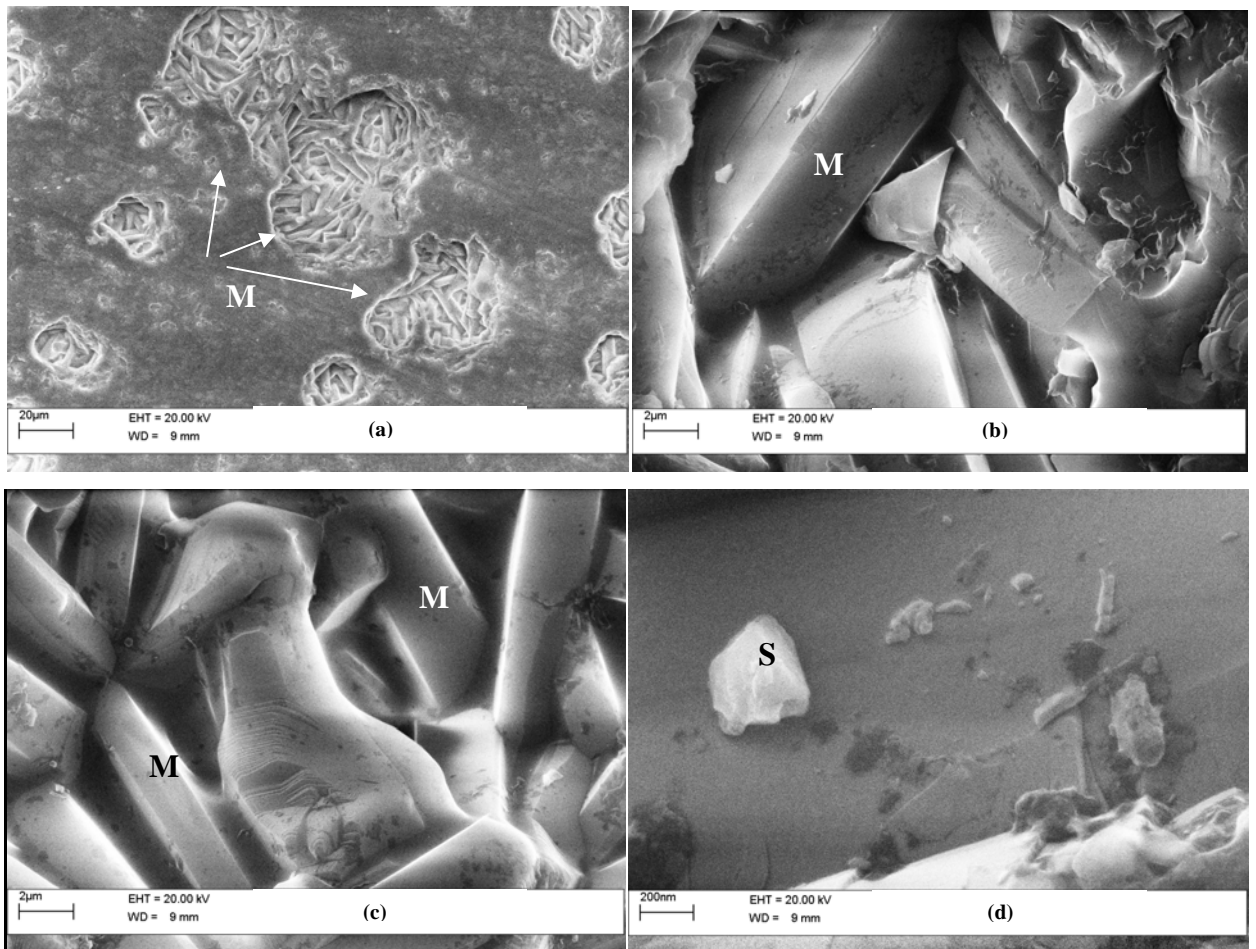
#### 3.1.6 .1.2 Microscopie électronique à balayage

Les figures IV.54, 55 et 56 présentent des micrographies MEB des échantillons frittés à 1550°C pendant 8 heures, pour de différents pourcentages d'addition en masse d' $\text{Al}(\text{OH})_3$  (20,40 et 60 %). Pour les échantillons avec 20% d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ , les cristaux de mullite prennent une longueur d'environ 7  $\mu\text{m}$  (figure IV.54-(b,c)). La structure spinelle est aussi présente sous forme de losange (Figure IV.(54-d). pour 40 et 60 % d' $\text{Al}(\text{OH})_3$  (Figures IV.55 et 56), la mullite garde la même forme mais avec une longueur plus importante d'une dizaine de  $\mu\text{m}$ . la structure poreuse est toujours présente à cette température, mais elle parait plus ferme pour 20 % d' $\text{Al}(\text{OH})_3$

(Figure IV.54-a). la croissance excessive des cristaux de mullite, explique la diminution de la densité apparente pour 40 et 60% d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

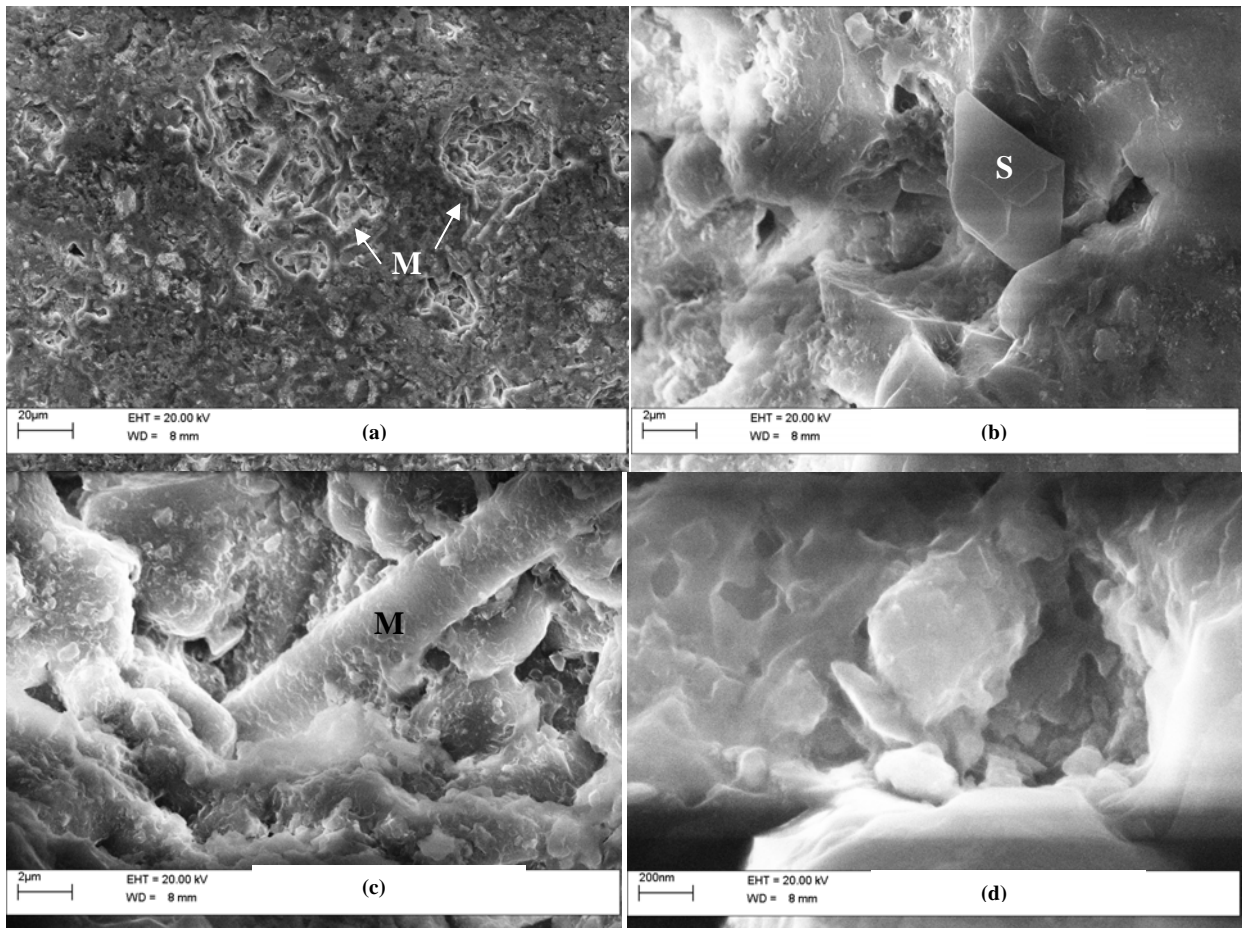


**Figure IV.54 (a-d)** Micrographies MEB des échantillons frittés à 1550°C-8h pour 20%  $\text{Al}(\text{OH})_3$  en masse. C: cordiérite, M: mullite, S : spinelle.



**Figure IV.55 (a-d)** Micrographies MEB des échantillons frittés à 1550°C-8h pour 40%  $Al(OH)_3$  en masse. C: cordiérite, M: mullite, S : spinelle.





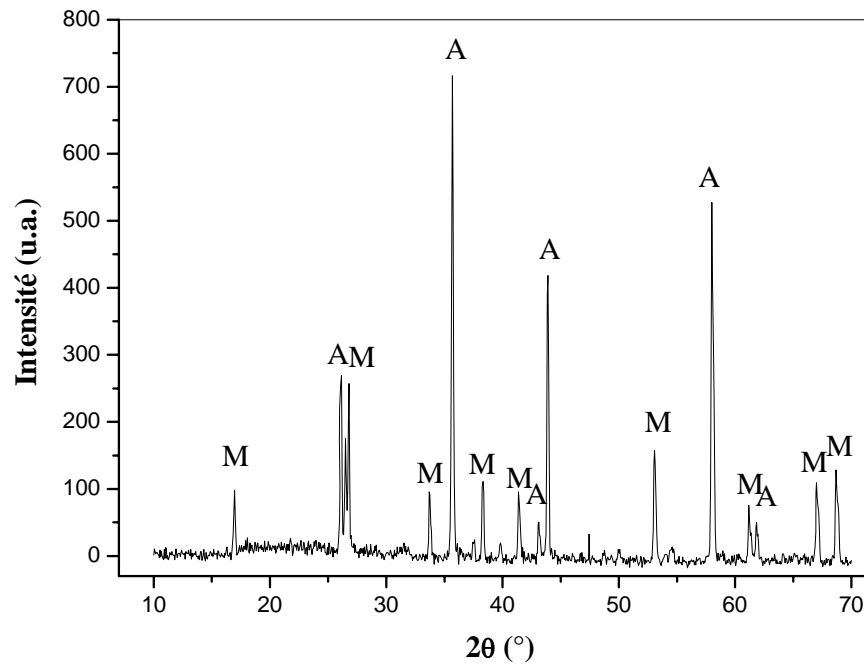
**Figure IV.56 (a-d)** Micrographies MEB des échantillons frittés à 1550°C-8h pour 60%  $Al(OH)_3$  en masse. C: cordiérite, M: mullite, S : spinelle.

### 3.1.7 Frittage à 1600 °C - 2 heures

#### 3.1.7.1 Analyse par diffraction des rayons X

Afin de suivre la cristallinité de la phase mullite, on a augmentée la température de frittage jusqu'à 1600 °C pendant 2 heures pour l'échantillon avec 60% en masse d'hydroxyde d'aluminium. La figure IV.57 montre le diagramme de diffraction des rayons X correspondant.



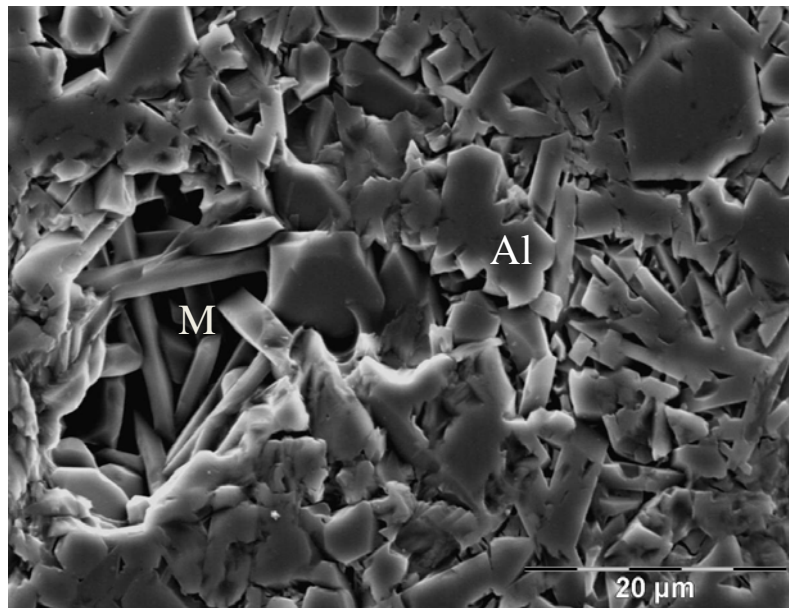


**Figure IV.57** Diffractogrammes des rayons X des composites cordiérite -  $\text{Al}(\text{OH})_3$  frittés à 1600 °C pour 2h pour 60%  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . M: mullite, A: Alumine.

Ce diagramme montre d'une façon claire, la cristallisation de la mullite avec la présence de l'alumine.

### 3.1.7.2 Microscopie électronique à balayage

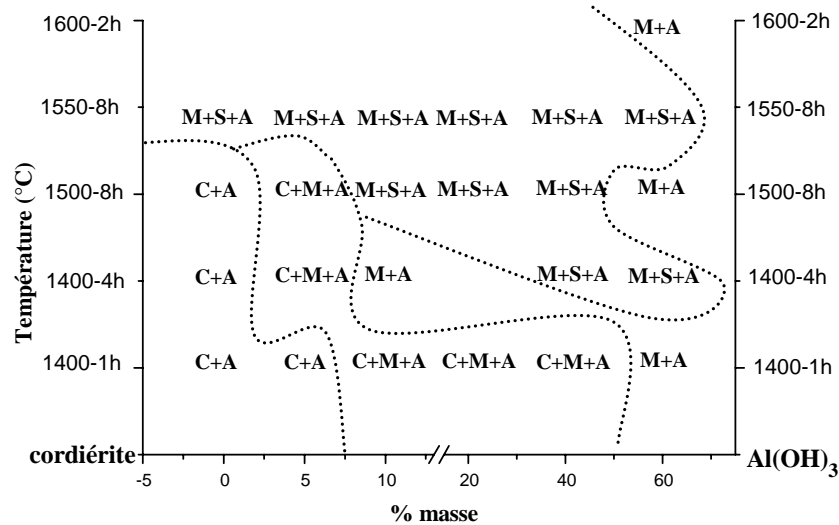
La figure IV.58 montre une micrographie MEB de l'échantillon avec une addition égale à 60% en  $\text{Al}(\text{OH})_2$  et fritté à 1600°C pendant 2 heures. L'image montre des cristaux de mullite, avec l'existence de l'alumine. Ce résultat est en accord avec l'analyse par DRX où l'alumine est présente comme une phase principale. L'alumine provenant de la décomposition de la cordiérite prend part dans l'augmentation de la teneur en alumine de l'échantillon.



*Figures IV.58* Micrographie par microscopie électronique à balayage de l'échantillon avec 60% en  $Al(OH)_3$  et fritté à  $1600^\circ C$  pendant 2h. Al : Alumine, M : mullite.

#### 4. Conclusion

L'évolution des composites est déterminée par une série de réactions qui ont lieu entre la cordiérite et l'hydroxyde d'aluminium, l'ajout de différentes quantités d'hydroxyde d'aluminium dans les différentes températures de frittage a conduit à la disparition de la phase cordiérite et à l'apparence des phases mullite et spinelle qui sont techniquement important. Une première version du diagramme pseudo-binaire cordiérite- $Al(OH)_3$  est présentée dans la figure IV.59, où nous récapitulons l'essentiel des phases obtenues en fonction des taux d'additions et la température de frittage.



**Figure IV.59** Diagramme pseudo-binaire cordiérite-  $Al(OH)_3$ .

*C : cordiérite, M : mullite, S : spinelle, A : alumine*

Nous pouvons en tirer les informations suivantes :

- La température de fusion de la cordiérite est observée à une température supérieure à 1500°C, rappelons que la température de fusion de la cordiérite citée dans la littérature est estimée à seulement 1465 °C.
- La cristallisation de la mullite pour seulement 5% en masse d'addition de  $Al(OH)_3$  et une température de frittage égale à 1400 °C pendant 4 heures.
- La cristallisation du spinelle pour seulement 10% en masse d'addition de  $Al(OH)_3$  et une température de frittage égale à 1500 °C pendant 8 heures.
- La coexistence des deux phases mullite et spinelle lors d'un frittage de la phase cordiérite- $\alpha$  à 1550 °C pendant 8 heures.
- La transformation de la phase de structure spinelle en mullite, observée à 1600°C pendant 2 heures est sensible à la température et à la durée du traitement. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus montrent la présence de la mullite et l'alumine et la disparition de la structure spinelle. Le fait que la cristobalite, présente après 2 heures de traitement à 1600°C au sein du matériau, ne soit plus détectée dans le produit final, suggère que la transformation de la phase de structure spinelle en mullite implique aussi

la consommation de cristobalite (phase de structure spinelle + cristobalite  $\longrightarrow$  mullite). La phase de structure spinelle aurait donc une teneur en alumine supérieure à celle de la mullite formée.

- Il y'a une formation systématique de la cristobalite, phase  $\text{SiO}_2$  thermodynamiquement stable dans le domaine de température considéré, ce qui suggère que la cristallisation est influencée par la présence des ions  $\text{Al}^{3+}$ .
- La présence de l'alumine ajoutée favorise le grossissement des grains de mullite ; Après traitement à  $1600^\circ\text{C}$ , les cristaux sont toujours plus gros au sein des échantillons avec 60% d'addition de  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Le passage de  $1500$  à  $1600^\circ\text{C}$  ne fait qu'amplifier les phénomènes précédents. La présence de l'alumine et l'augmentation de la température conduisent alors à des cristaux de mullite de forme très anisotropiques et de grandes tailles.

*Chapitre V*  
*L'anorthite*

## 1. Introduction

Ce chapitre détaille le protocole expérimental de synthèse que nous avons utilisé pour la réalisation de l'anorthite. La réalisation passe nécessairement par le choix rigoureux des précurseurs chimiques utilisés et des conditions expérimentales de synthèse.

Pour élaborer ce composé céramique, nous nous sommes basés sur des résultats trouvés dans la littérature. La nature des différents précurseurs utilisés est presque toujours la même, il s'agit d'une réaction à l'état solide avec le mélange de quantités stœchiométriques du kaolin et 20% en masse d'hydroxyde de calcium  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Dans une première partie, sera traité la méthode d'élaboration de l'anorthite et l'étude de ce matériau. Dans une deuxième partie sera exposé les résultats obtenus pour deux ajouts choisis.

Avant de commencer, nous exposerons une brève description de ce matériau.

## 2. L'ajout du CaO au kaolin : L'Anorthite

### 2.1 Introduction

L'anorthite ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}2\text{SiO}_2\text{-CaO}$ ) est un minéral de groupe des feldspaths, composée de silicate d'aluminium et de calcium ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ). Dans les feldspaths, l'anorthite fait partie du groupe nommé "plagioclase", ce qui signifie qu'elle contient du sodium ou du calcium. L'anorthite pure est rarement utilisée compte tenu de sa température de fusion élevée ( $1550^\circ\text{C}$ ).

L'anorthite est classée parmi les matériaux céramiques techniques et ce pour ces très bonnes propriétés physiques telle que son coefficient de dilatation thermique et constante d'isolement électrique faibles.

L'anorthite est un composé feldspath rare dans la nature, ce qui a poussé les chercheurs à trouver des méthodes expérimentales moins coûteuses pour sa production avec la conservation de ses principales propriétés physiques.

En 1994, Kobayashi et Kato [115] ont pu, pour la première fois, produire l'anorthite dense avec des matières premières abondantes dans la nature; le kaolin et l'oxyde de calcium et ont aboutis à une densité théorique égale à 94% (la densité théorique est de  $2.763 \text{ g/cm}^3$  à  $950^\circ\text{C}$  seulement), en effet, ils ont observés cela avec l'utilisation d'oxyde de calcium de 1.5 millimètres de diamètres. Une autre méthode d'améliorer la production de l'anorthite stœchiométrique à basses températures est d'utiliser des additions, tel que le  $\text{B}_2\text{O}_3$  [153].

## 2.2 Le diagramme ternaire $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$

Le diagramme ternaire du système  $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  (figure V.1) se décompose en 15 intervalles correspondants à 15 composés chimiques ; parmi eux ceux qui se décomposent par fusion [154] et sont :  $3\text{CaO}-2\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ,  $3\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $3\text{CaO}-\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ , et d'autre qui fusionnent sans se décomposé et sont :  $\text{CaO}-2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}-3\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  et  $2\text{CaO}-\text{SiO}_2$ . Il y'en a aussi des composés ternaires qui sont l'anorthite  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$  et la gehlenite  $2\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  ainsi que les principaux éléments du système.

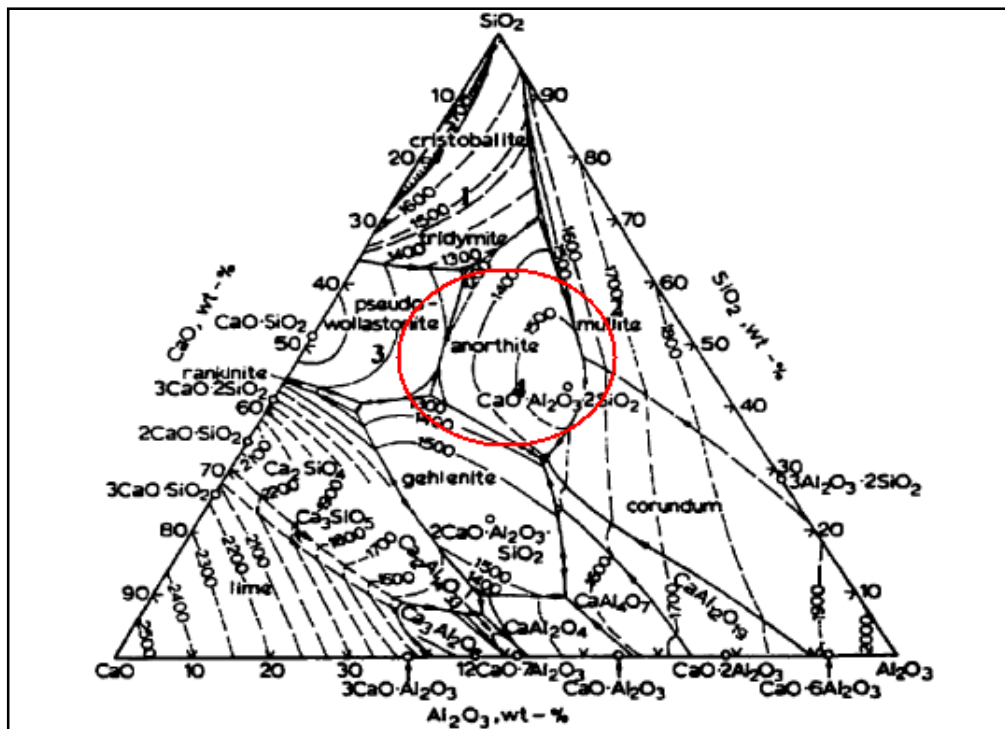
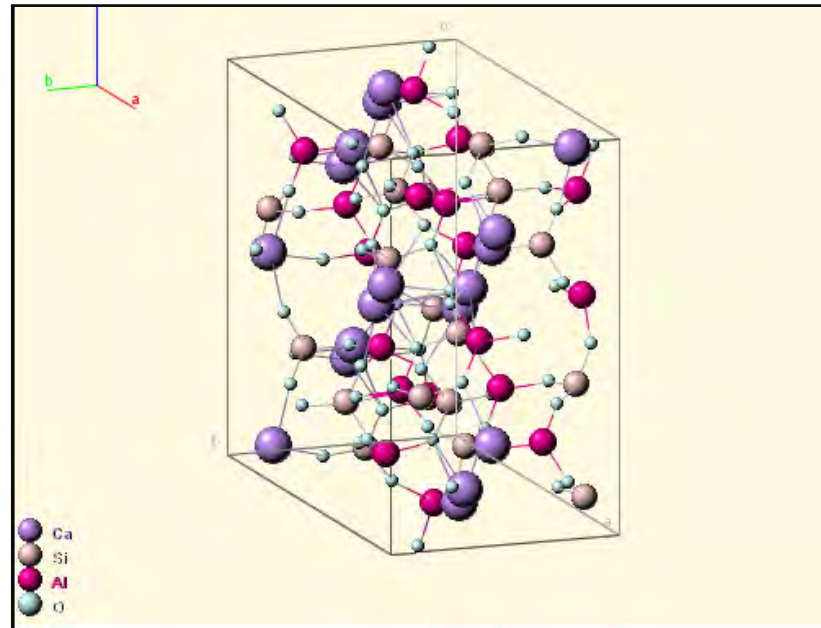


Figure V.1 Le diagramme ternaire  $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$

## 2.3 Cristallographie et propriétés structurales de l'anorthite

L'anorthite de composition  $(\text{Na},\text{Ca})\text{Al}(\text{Al},\text{Si})_2\text{SiO}_8$  est de structure triclinique, appartenant à la série de plagioclase. Pour la formation de l'anorthite, la wollastonite ( $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ ) ou des minerais semblables sont ajoutés comme source d'oxyde de calcium dans le kaolin (une source d'alumine et de silice [155]).

Taylor et Marron [156] ont étudié la structure de l'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) avec la diffraction des Rayons X, et ont proposé qu'il se compose de quatre anneaux du tétraèdre  $\text{TO}_4$  (T=Si ou Al). D'autre part, La conjonction  $\text{SiO}_2\text{-CaAl}_2\text{O}_4$  a été démontré par Seifert et autres [124] qui ont rapporté que l'anorthite serait un mélange d'anneaux  $\text{SiO}_4$  et de six membres tridimensionnels d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  avec  $\text{Al/Si}=1$ , la proportion de chaque type d'anneau dépend du rapport  $\text{Al / Al + Si}$ .



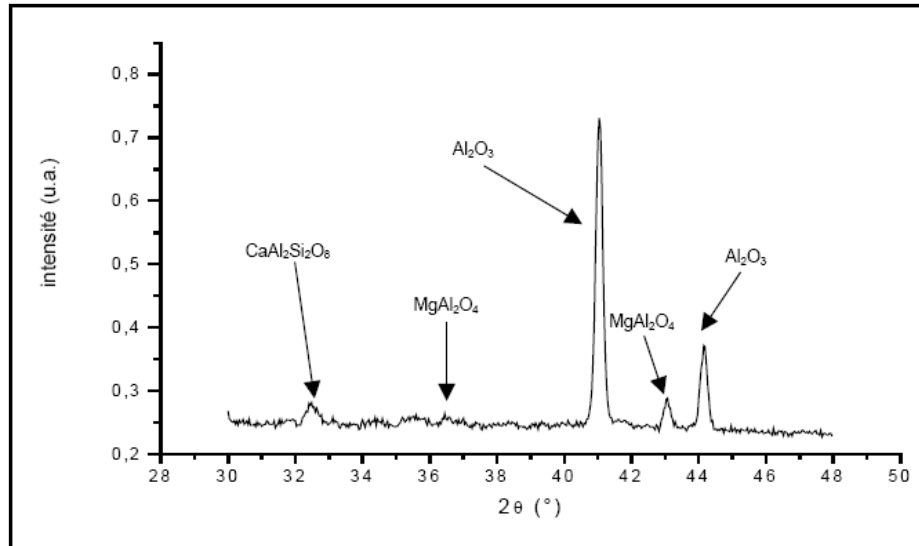
*Figure V.2 La structure cristallographique de l'anorthite [157]*

## 2.4 La cristallisation de l'anorthite

Dans le système choisi [158], le frittage a lieu en phase solide et liquide du fait de la fusion des ajouts libérant la silice, la chaux et la magnésie. En effet, lors du cycle thermique, les différents oxydes présents entre les grains vont réagir entre eux pour former différentes phases soit durant la montée en température, soit à partir du liquide lors de la descente en température. Nous avons donc choisi de rassembler, dans un premier temps, les résultats permettant de comprendre les réactions qui se déroulent au cours du cycle thermique car nous pensons que la description de la phénoménologie de l'évolution du système en température permet de comprendre les évolutions de densification et microstructurales.



Comme on peut le voir sur la Figure V.3 qui présente le diffractogramme type d'un des matériaux élaborés, on note la présence, outre de l'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), du spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  ainsi que de l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ .

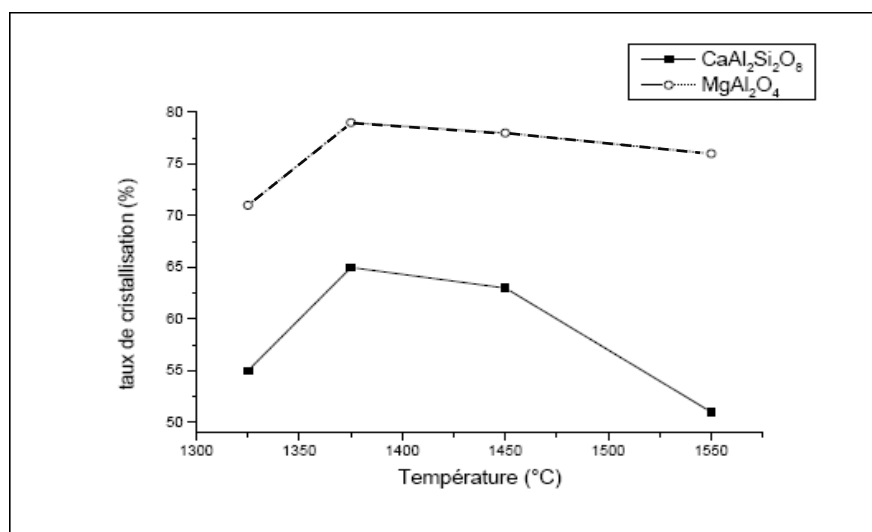


**Figure V.3** Diffractogramme du matériau choisi

(7,89 % d'ajouts – attrition 15 mn –  $1585^\circ\text{C}$  – 90 mn)

Ce diagramme montre donc que les ajouts  $\text{MgO}$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{CaO}$  participent à la formation des phases cristallisées citées ; il est évident que dans ce système ils peuvent aussi participer à la formation d'une phase vitreuse aux joints de grains.

La cristallisation de l'anorthite ne semble être liée qu'à la température. En effet, dans le cas des plus faibles températures de frittage (jusqu'à  $1555^\circ\text{C}$ ) le taux de cristallisation de l'anorthite est élevé ( $> 60\%$ ). Par contre, dès que l'on dépasse cette température, on ne relève plus la présence de cette phase. L'évolution des taux de cristallisation de la phase anorthite déterminé pendant la montée en température est présentée sur la figure V.4.



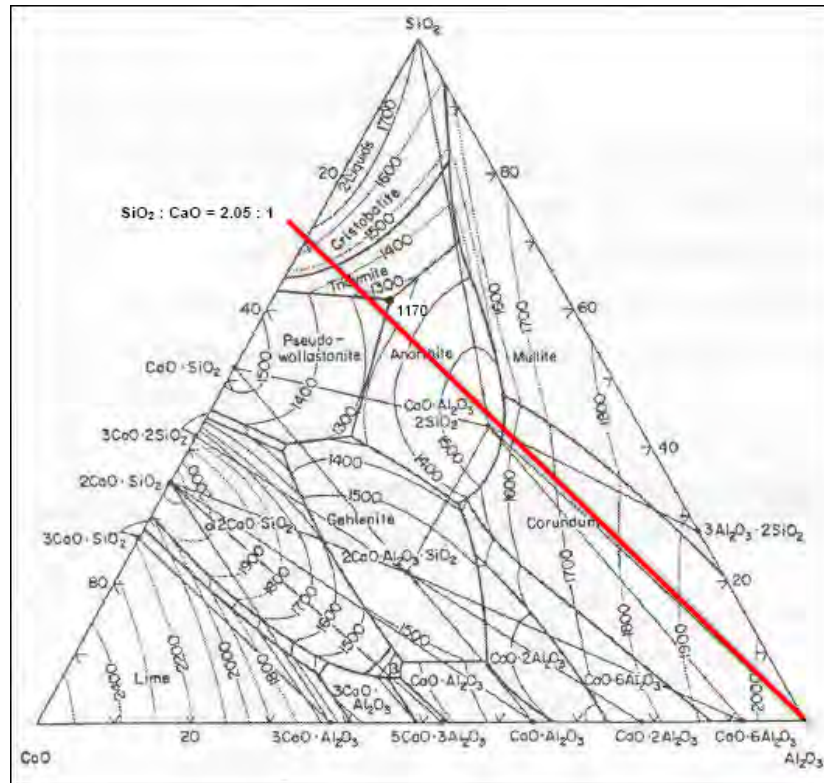
**Figure V.4** Evolution du taux de cristallisation de la phase anorthite lors de la montée en température

L'analyse de la Figure V.4 montre que les deux phases (anorthite et spinelle) se forment lors de la montée en température. En effet, à 1100°C les ajouts commencent à réagir pour former de l'enstatite ( $\text{MgO-SiO}_2$ ). A partir de 1325°C les ajouts réagissent avec l'alumine, l'enstatite disparaît au profit du spinelle ( $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ) et de l'anorthite ( $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3-2\text{SiO}_2$ ). Le taux de cristallisation de ces deux phases continue à augmenter jusqu'à 1375°C, puis se stabilise à 1450°C. A 1550°C, on observe une diminution importante du taux de cristallisation de l'anorthite alors que celui du spinelle reste stable.

L'ensemble des analyses précédentes sur l'évolution des phases au cours de la montée en température et après le palier de frittage nous permet d'émettre des hypothèses quant à la phénoménologie du frittage réactif dans ce système.

Au cours de la montée en température, les minéraux ajoutés libèrent les oxydes CaO, MgO et  $\text{SiO}_2$  ; se forme dans un premier temps de l'enstatite ( $\text{MgO-SiO}_2$ , vers 1100°C), qui laisse place ensuite (1325°C) à du spinelle et de l'anorthite dont la quantité passe par un maximum, puis décroît. Le taux de spinelle restant à peu près constant quelles que soient les conditions d'élaboration et le taux de magnésium dans les phases vitreuses analysées étant faible.

Nous allons considérés en première approximation que le magnésium se retrouve principalement dans la phase spinelle et n'intervient que peu dans l'évolution de la phase liquide (ceci est confirmé par De Aza [159] qui affirme que le spinelle est peu soluble dans un liquide ( $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ )).



**Figure V.5:** diagramme de phases ternaire du système  $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  [158].

Pour raisonner, nous avons tracé la droite reliant le pôle alumine à un point sur l'arête  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$  représentant les proportions entre ces deux oxydes dans le mélange initial. Nous ne connaissons pas la quantité d'alumine dans la phase inter granulaire qui va évoluer avec la température, mais nous pouvons penser que la composition initiale est proche de celle de l'anorthite (ceci est justifié par le rapport initial des ajouts  $\text{CaO}$  et  $\text{SiO}_2$ ). Au cours de la montée en température la composition de la phase inter granulaire va donc se déplacer le long de la droite tracée vers le pôle alumine. Ainsi, la formation d'anorthite au cours de la montée en température est en accord avec le diagramme.

Si l'on se réfère à ce dernier (Figure V.5), on note qu'au-delà de 1553°C, cette phase est totalement fondue : ceci explique la diminution de son taux de cristallisation observée à 1550°C dans les échantillons frittés (Figure V.4). A cette température, l'essentiel de la phase secondaire est à l'état liquide et peut donc s'enrichir en alumine par la dissolution des cristaux de petite taille. La composition de la phase inter granulaire se déplace alors dans le diagramme ternaire  $\text{CaO}.\text{SiO}_2.\text{Al}_2\text{O}_3$  le long du segment cité plus haut. Au fur et à mesure de son enrichissement en alumine le liquide se solidifie par précipitation d'alumine et formation d'une phase vitreuse [160,161]. Ceci explique le fait que la majorité des matériaux frittés au-delà de la température de fusion de l'anorthite (1553°C) ne contiennent pas d'anorthite mais une phase vitreuse importante.

*Première partie*  
*Préparation et étude de*  
*l'anorthite*

## Première partie : Préparation et étude de l'anorthite

### 1. Introduction

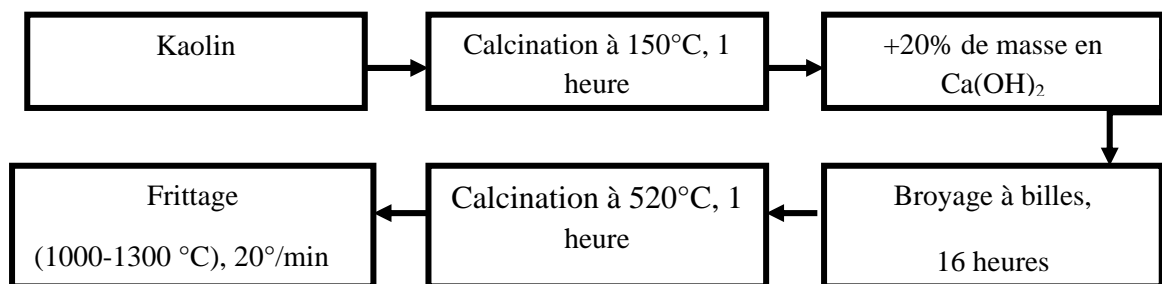
Dans cette partie, nous présenterons la méthode d'élaboration de l'anorthite et l'exploitation des différents résultats obtenus après le frittage.

### 2. Broyage et homogénéisation

La poudre est mélangée avec un volume équivalent de billes d'alumine dans de l'eau distillé. Le récipient est placé dans un mélangeur à rouleaux pour une durée de 16 heures environ.

#### 2.1 Mise en forme par pressage uni axial

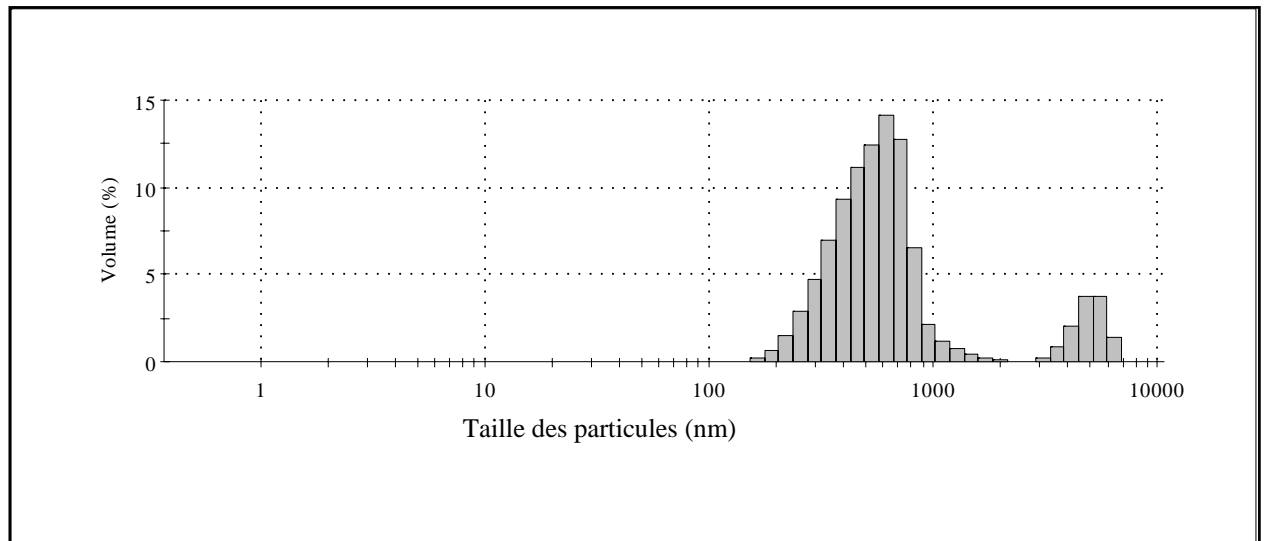
La mise en forme des échantillons est effectuée par pressage uni axial avec une pression de 30 MPa. Les échantillons sont des pastilles de 3 mm d'épaisseur et de 13 mm de diamètre. Les importantes étapes suivies pour la préparation de la cordiérite sont montrées sur la figure V.6.



*Figure V.6 Les importantes étapes dans le processus de la préparation de l'anorthite.*

#### 2.3 La taille des particules

Nous avons fait disperser la poudre élaborée dans les conditions cités ci-dessus, dans de l'eau distillée aux ultrasons pendant 6 heures. La figure V.7 présente la distribution en taille des particules, par volume. L'analyse montre une distribution présentant deux points maximums, centrés à environ 0.5 et 5  $\mu\text{m}$ , soit une taille moyenne qui vaut 0.6  $\mu\text{m}$ .

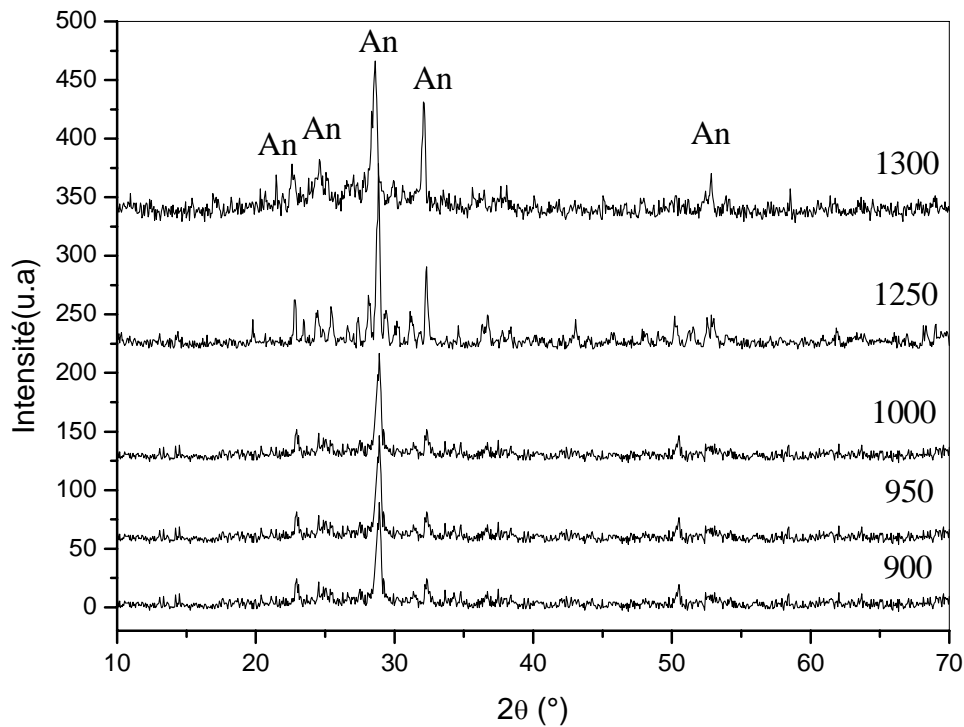


*Figure V.7 La distribution de la taille des particules par volume de la poudre élaborée.*

## 2.4 Etude par diffraction des rayons X

Les figures V.8 montrent l'évolution des diagrammes de diffraction en fonction de la température.

Après une heure de traitement thermique dans la gamme 900-1300°C, le diagramme de diffraction correspondant ne présente en effet que les raies caractéristiques de l'anorthite. Ces résultats, sont conformes à ceux que l'on peut trouver dans la littérature [162], Jusqu'à un traitement thermique de 1300°C pendant une heure, l'anorthite est la seule phase cristalline en présence.



**Figure V.8** Diffractogrammes des rayons X montrant la cristallisation de l'anorthite [ASTM 41-1486], An : anorthite.

Les courbes de diffraction réalisées sur ces échantillons, correspondent respectivement à des traitements thermiques d'une heure entre 900°C et 1300°C. Le choix de cette gamme de températures pour l'étude par diffraction des rayons X provient de l'expérience acquise lors du mélange massique des précurseurs de kaolin. En effet, après une heure à 900°C l'anorthite commence à cristalliser et atteint sa composition chimique finale vers 950°C. Une augmentation de la température de frittage de 950 à 1250°C est responsable d'un affinement des pics de diffraction. On peut conclure de ces diffractogrammes des rayons X que l'anorthite peut cristalliser à une température inférieure à 1000°C. Au cours de la montée en température, les minéraux ajoutés libèrent les oxydes  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{SiO}_2$  ; se forme de nouvelles phases cristallines telles que le quartz, la géhlénite et l'anorthite qui laisse place ensuite vers 1000°C à de l'anorthite comme une phase majoritaire. La quantité de quartz et de géhlénite diminuent, la quantité d'anorthite augmente continuellement.

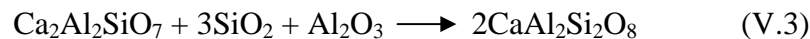


La variation des quantités de phases cristallines avec le temps de frittage suggère les étapes suivantes: d'abord l'anorthite ( $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ), majoritaire, apparaît avant  $1000^\circ\text{C}$ . Certains auteurs suggèrent deux étapes pour cette formation:



La Wollastonite  $\text{CaSiO}_3$  serait une phase intermédiaire détectée seulement dans des structures hétérogènes aux points de contacts entre le quartz et la chaux. Au cours de notre étude, nous n'avons pas observé de Wollastonite par diffraction RX, au seuil de détection près. On peut donc admettre le caractère transitoire de la formation de cette phase.

L'équation V.3 ci-dessous traduit la variation du rapport anorthite/gehlénite [163]:



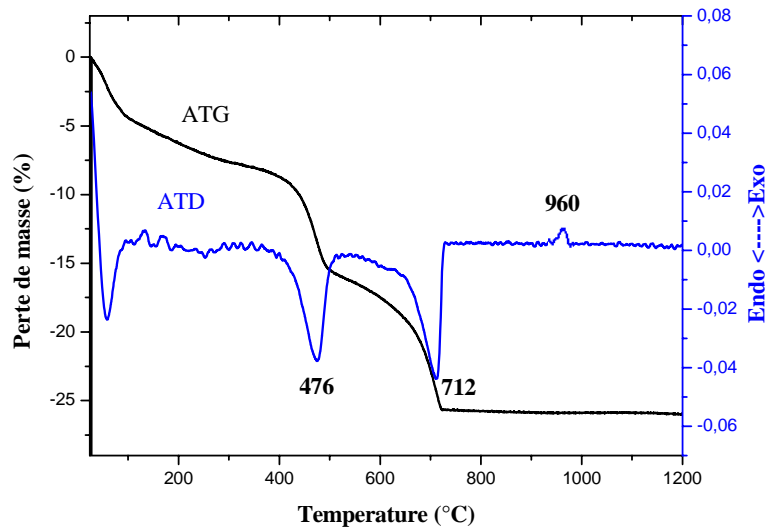
La formation de nouvelles phases au cours du frittage augmente le retrait et participe à la consolidation des tessons céramiques. Le mécanisme de frittage implique l'existence de phases cristallines transitoires (gélhénite) conduisant à la formation de l'anorthite plus stable thermodynamiquement.

## 2.5 Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (ATG)

Pour compléter les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons réalisé des analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques sur la poudre élaborée.

Les manipulations ont été réalisées avec une vitesse de montée fixée à  $10^\circ\text{C}$  par minute entre 0 et  $1200^\circ\text{C}$  et sous balayage d'air sec (Figure V.9).

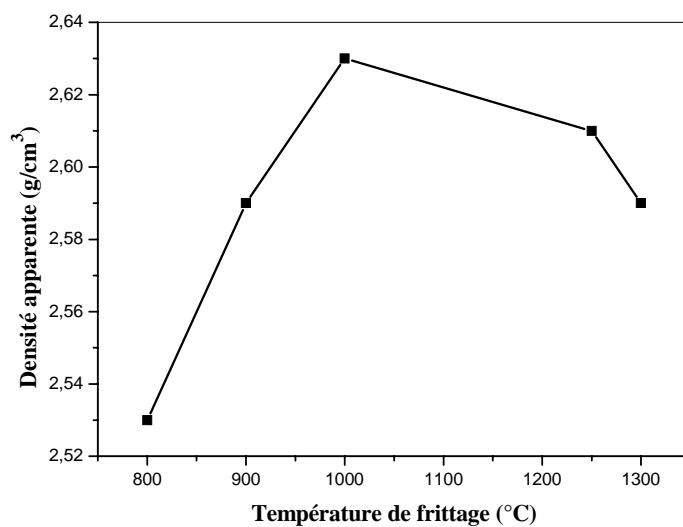
Entre 0 et  $150^\circ\text{C}$  on observe un pic endothermique ainsi qu'une perte de masse de 4%, ces phénomènes peuvent être reliés à la perte de l'eau adsorbée en surface. Entre 150 et  $800^\circ\text{C}$  on enregistre deux pics exothermiques accompagnés de deux pertes de masses de 9.26 et 17.97%, ces pics sont associés au départ des radicaux organiques. Vers  $960^\circ\text{C}$ , un pic exothermique est détecté dans le signal ATD. Celui-ci ne s'accompagne d'aucune perte de masse et peut être attribué, en s'appuyant sur les données de diffraction des rayons X, à la cristallisation de l'anorthite.



**Figure V.9** Courbes ATD et ATG du kaolin +20% en masse de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , chauffé jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

## 2.6 La densité apparente

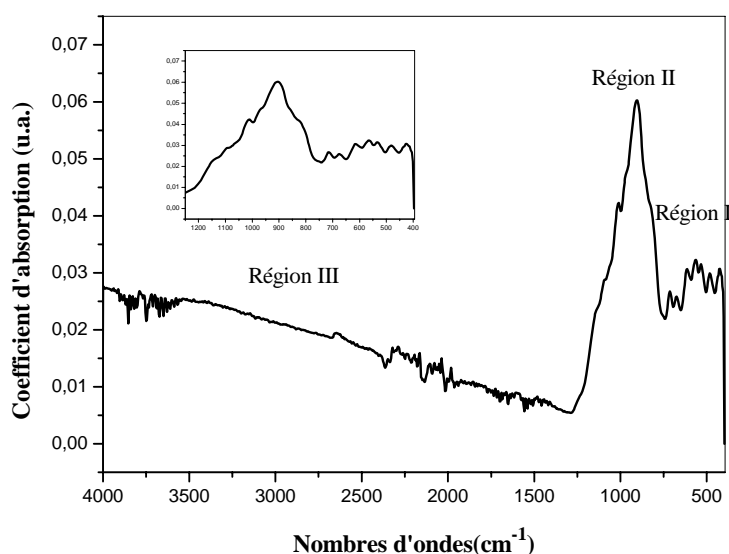
La figure V.10 montre la variation de la densité en fonction de la température de frittage. On remarque l'augmentation de la densité apparente jusqu'à  $2.63 \text{ g cm}^{-3}$  à  $1000^\circ\text{C}$  ce qui représente 95.6 % de la densité théorique de l'anorthite ( $\rho_{\text{thé}} = 2.76 \text{ g/cm}^3$  [164]). Puis la densité diminue pour une température supérieure à  $1000^\circ\text{C}$ . On peut expliquer cette diminution par l'augmentation de la taille des grains comme on va le montrer dans les prochains paragraphes.



**Figure V.10** La variation de la densité des échantillons élaborés en fonction de la température

## 2.7 Analyse par spectroscopie infrarouge

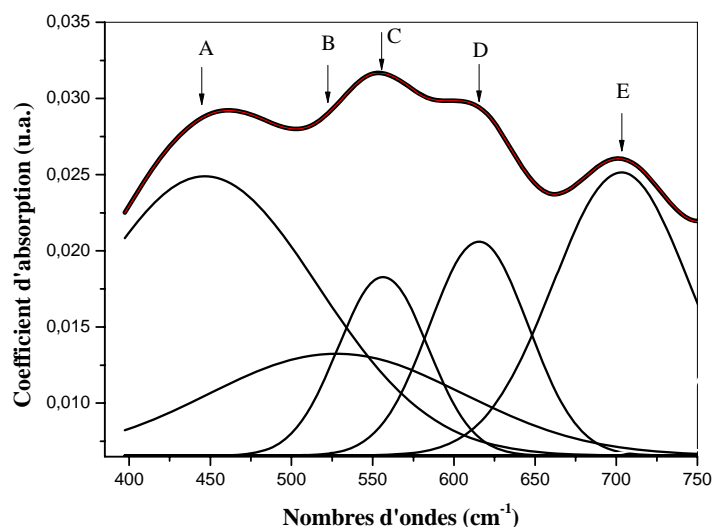
Le spectre infrarouge d'absorption de l'anorthite (Figure V.11) montre plusieurs pics. Une décomposition du spectre fut nécessaire. La décomposition est limitée dans l'intervalle 400-1300  $\text{cm}^{-1}$  (Figure V.12). Sur le spectre infrarouge de l'anorthite, on peut distinguer deux régions. Nous allons présentés respectivement les résultats des différentes régions d'absorption du spectre.



*Figure V.11 Spectre d'absorbance caractéristique de l'anorthite*

### - Régions I : Bande entre 400 et 750 $\text{cm}^{-1}$

Nous avons décomposé ce signal en cinq contributions centrées aux fréquences 447  $\text{cm}^{-1}$ , 556  $\text{cm}^{-1}$ , 527  $\text{cm}^{-1}$ , 615  $\text{cm}^{-1}$  et 703  $\text{cm}^{-1}$  (Figure V.12-a (A-E)). Ces pics sont caractéristiques des liaisons Al-O. Le pic à 527  $\text{cm}^{-1}$  est assigné au mouvement d'atomes d'oxygène créant une élongation symétrique, le rapport Al/Si à une influence négligeable sur cette fréquence. [165]



**Figure V.12-a** Décomposition du spectre d'absorbance caractéristique de l'anorthite entre 400 et 750 cm<sup>-1</sup>.

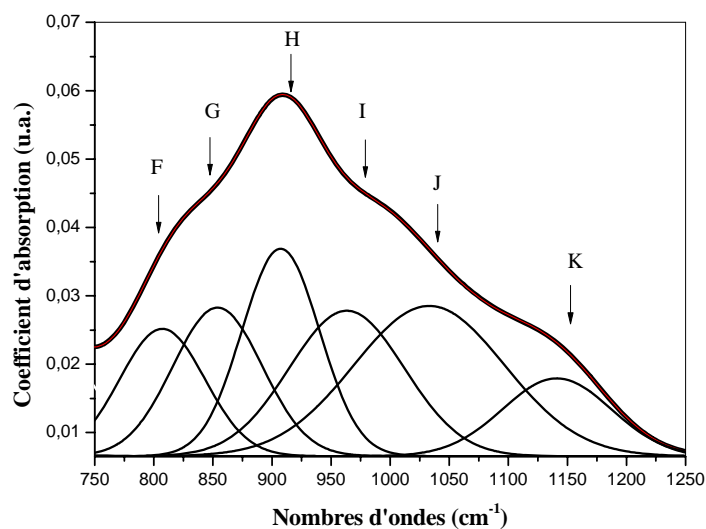
#### - Régions II : Bande entre 750 et 1250 cm<sup>-1</sup>

Dans cette région, le signal est décomposé en six contributions centrées aux fréquences 807 cm<sup>-1</sup>, 854 cm<sup>-1</sup>, 907 cm<sup>-1</sup>, 963 cm<sup>-1</sup>, 1033 et 1141 cm<sup>-1</sup> (figure V.12-b (A-F)).

Les pics centrés à 963 cm<sup>-1</sup>, à 1033 cm<sup>-1</sup> et 1141 cm<sup>-1</sup> sont assignés aux vibrations d'étirements antisymétriques des tétraèdres SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub>. Ils résultent des vibrations antisymétriques Si-O-Si qui impliquent le mouvement des atomes d'oxygène, d'aluminium et du silicium [166].

Les fréquences aux environs de 807 et 854 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations des groupes Al-O.

En considérant le rapport initial Ca/Si = 1.6, il est peut être assumé que le CaO pénètre dans la structure du silicate suite au frittage [167]. Dans des spectres XANES [168], la forme des spectres des verres est très proche de celle de l'anorthite pour lequel le calcium se trouve dans des sites distordus avec 7 voisins oxygènes. La distorsion du site diminue avec la teneur en silice (l'intensité du pré-pic diminue avec SiO<sub>2</sub>), ce qui implique que, dans les verres plus siliceux, l'environnement du calcium est moins contraint que dans les verres riches en aluminium. Cette observation est en accord avec le rôle de compensateur de charge du Ca et sa localisation à proximité des tétraèdres AlO<sub>4</sub>, environnement qui contraint la géométrie locale de Ca et impose un site moins régulier. Au contraire, quand Ca est modificateur de réseau dans les verres riches en silice, il peut se localiser dans des sites plus réguliers.



**Figure V.12-b** Décomposition du spectre d'absorbance caractéristique de l'anorthite entre 750 et 1250  $\text{cm}^{-1}$ .

- **Régions III : Bande entre 1250 et 4000  $\text{cm}^{-1}$**

Dans cette région on ne détecte aucune bande caractéristique, ceci est dû à l'absence des groupes OH et les molécules d'eau. Le tableau V.1 rassemble les différentes liaisons obtenues et leurs énergies.

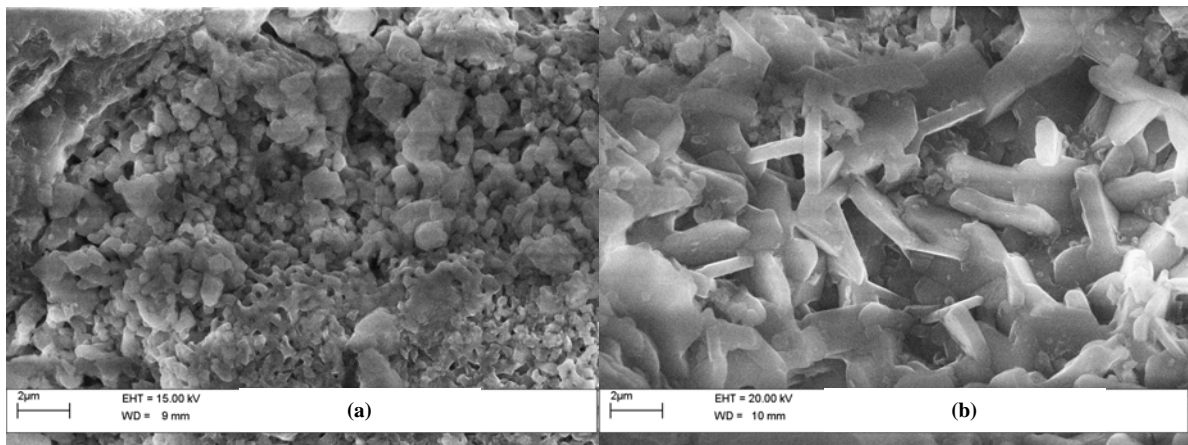
**Tableau V.1** Nombres d'onde des vibrations des différentes liaisons.

Pics	Energies ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignement [141]
A+B	447, 556	Vibrations de déformation T-O- T, (T=Al, Si)
C	527	Vibration de déformation Al-O ( $\text{AlO}_4$ )
D+E	615, 703	Vibration de valence Al-O
F+G	807, 854	Vibration de valence Al-O ( $\text{AlO}_4$ )
H+I	907, 963	Vibrations de valence Si-O et Vibrations antisymétriques Al-O-Si
J+K	1033 et 1141	Vibrations de valence Si-O

## 2.8 Microscopie électronique à balayage

Les figures V.13 (a-b) présente des micrographies obtenues au MEB des échantillons frittés à 1000 et 1250 °C.

Pour l'échantillon fritté à 1000°C, les grains semblent d'une forme dendritique d'une vingtaine de nanomètres, puis elle tend à croître en augmentant la température à 1250°C. Une telle structure à été observé par Duan et al [169].



**Figure V.13** Observations au microscope électronique à balayage de la poudre élaborée. (a): frittée à 1000°C, (b) : frittée à 1250°C.

A 1000°C, l'anorthite présente une microstructure dense constituée de grains de petite taille. L'augmentation de la température jusqu'à 1250°C favorise le grossissement des grains de l'anorthite.

## 2.9 Conclusion

L'objet de cette partie porte sur la cristallisation de l'anorthite dans le système ternaire,  $\text{CaO}.\text{Al}_2\text{O}_3.\text{SiO}_2$  afin d'élaborer la phase anorthite. Le domaine de composition choisi permet la cristallisation d'une phase majoritaire, l'anorthite  $\text{CaAl}_2\text{SiO}_8$ . On a d'abord montré que la formation de la phase anorthite, est favorisée pour des compositions avec 20% en  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  avec une masse volumique estimé à  $2.63 \text{ g/cm}^3$ , ce qui est l'équivalent de 95.6% de la densité

théorique. La densification de cette phase est donc possible à basse température ( $T \approx 1000^{\circ}\text{C}$ ), entre les températures de transition vitreuse et de cristallisation.

Nous observons une diminution de la taille des grains à  $1300^{\circ}\text{C}$ , nous adoptons cette température de frittage dans les prochains paragraphes.

*Deuxième partie*  
*Influence des additions*  
*sur la cristallisation de*  
*l'anorthite*



## Deuxième partie : Influence des additions sur la cristallisation de l'anorthite

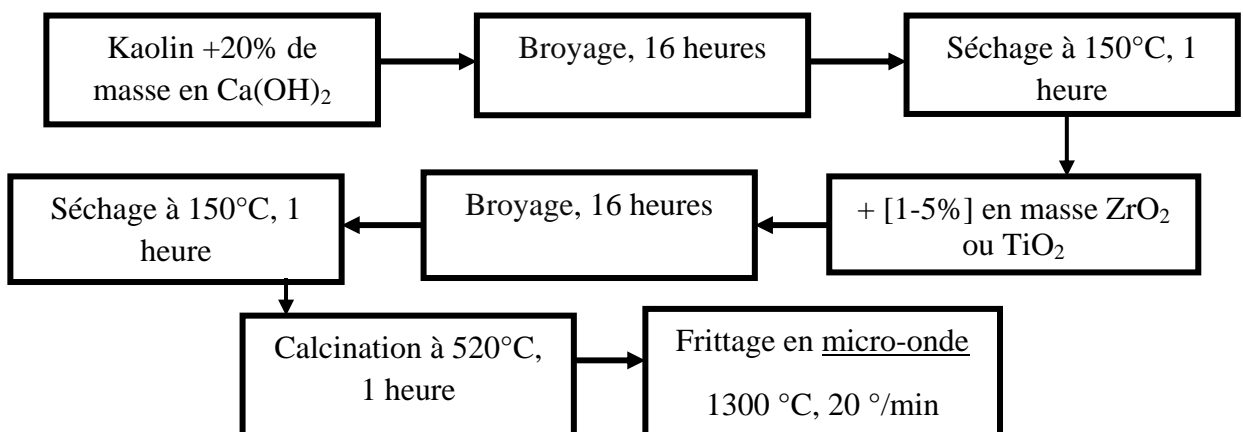
### 1. Introduction

L'objectif de cette partie est de préparer une anorthite dense. Le procédé consiste dans un premier temps à préparer des précurseurs à partir d'un mélange de Kaolin et 20%  $\text{Ca(OH)}_2$  en pourcentage massique, on obtient alors la poudre qui sera broyée et tamisée, et subira une calcination. Nous avons choisis deux additifs le  $\text{ZrO}_2$  et le  $\text{TiO}_2$ . Le but est de faire une comparaison entre les effets de ces additifs sur la cristallisation de l'anorthite. Le frittage sera effectué seulement à  $1300^\circ\text{C}$ , cette température a été choisie pour la diminution de la taille des grains à cette température.

### 2. Préparation des échantillons

Après calcination des précurseurs Kaolin +20%  $\text{Ca(OH)}_2$ , la poudre est mélangée avec chaque additif séparément dans de l'eau distillé, on obtient alors la poudre qui sera broyée et tamisée, et subira une calcination.

L'objectif est d'obtenir un mélange bien homogénéisé pour avoir la même composition dans tout le mélange. La quantité de poudre utilisée pour faire ces mélanges est de 5g pour chaque composition, les quantités d'additifs sont comprises entre 1% et 5% en pourcentage massique en  $\text{ZrO}_2$  ou  $\text{TiO}_2$ . Les étapes suivies pour la préparation des échantillons sont montrées sur la figure V.15.



*Figure V.15 Les importantes étapes dans le processus de la préparation des poudres.*

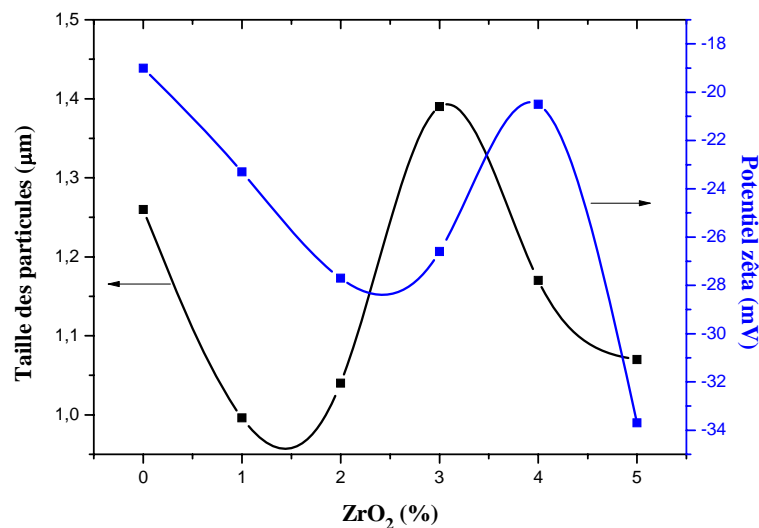
Enfin, le mélange réalisé est prêt pour le pastillage, la quantité pesée pour ces dernières est d'environ 150 mg. Le compactage des échantillons s'effectue avec une presse uni axiale à 30 Bar et pendant 30 secondes. La poudre est compactée, les échantillons ainsi préparés sont de forme cylindrique de 6 mm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. La phase finale dans l'élaboration est le frittage, nous nous limitons à 1300°C.

### 3. Résultats et discussions

#### 3.1 L'addition de l'oxyde de zirconium

##### 3.1.1 Taille des particules et Potentiel zêta

La figure V.16 montre la variation de la taille des particules et le potentiel zêta des poudres avec des additions allant de 0% jusqu'à 5% en masse de  $ZrO_2$ .

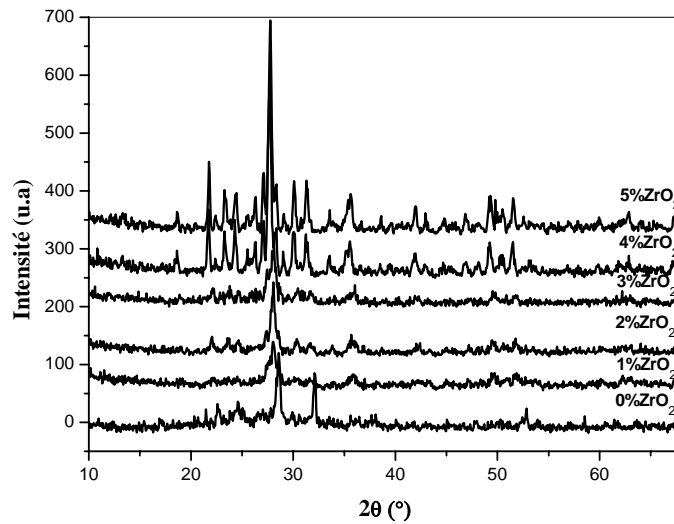


**Figure V.16** La distribution de la taille des particules en volume et le potentiel zêta pour différentes additions en  $ZrO_2$ .

Les tailles de particules enregistrées varient entre 0,99  $\mu m$  pour 1% en  $ZrO_2$  et 1,39  $\mu m$  pour 3% en  $ZrO_2$  pour les différents taux d'addition en  $ZrO_2$ . Pour le potentiel zêta, on peut noter une bonne stabilité pour toutes les additions en  $ZrO_2$  avec un potentiel zêta entre 20,5 et 33,7 mV en valeur absolue.

### 3.1.2 Diffraction des rayons X

La figure V.17 montre le diffractogramme des rayons X pour les différentes concentrations en  $ZrO_2$ . Nous remarquons une augmentation significative dans la cristallisation de la phase anorthite en fonction de l'augmentation du taux d'addition de  $ZrO_2$ .

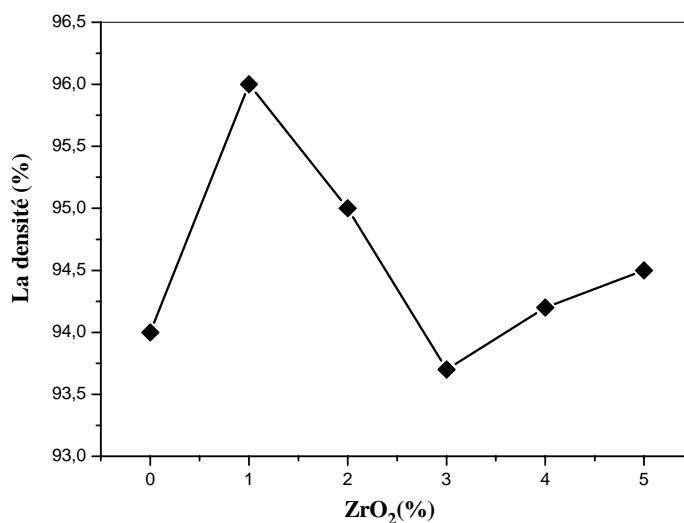


*Figure V.17* Diffractogrammes des rayons X des poudres frittées à 1300°C pour les différents pourcentages massiques en  $ZrO_2$ .

Une influence significative de l'addition est observée par le décalage de la raie  $28^\circ$  dans le diffractogramme des rayons X de l'échantillon sans addition par rapport à ceux avec addition.

### 3.1.3 La densité

La figure V.19 montre la variation du taux de la densité en fonction du taux d'addition de  $ZrO_2$ . Le plus grand taux observé est enregistré pour 1%  $ZrO_2$ . La densité atteint  $2.64 \text{ g cm}^{-3}$  à 1300°C ce qui représente 96 % de la densité théorique.



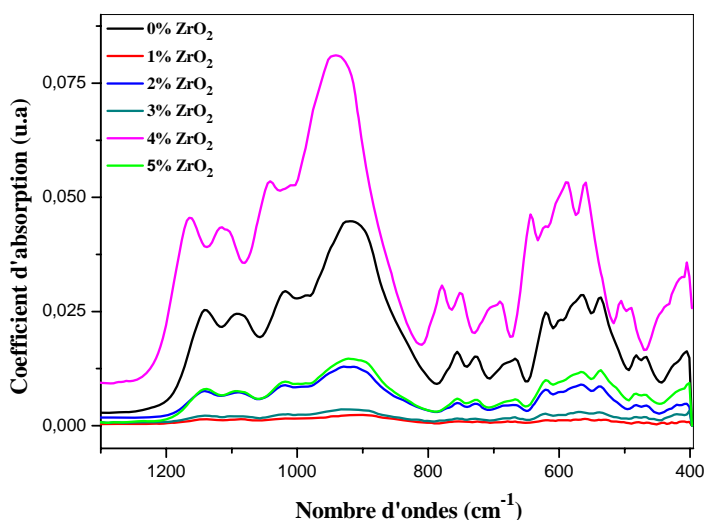
*Figure V.18* La variation du taux de la densité en fonction du taux d'addition en ZrO<sub>2</sub>

### 3. 1.4 Etude spectroscopique par infrarouge

La détermination de la composition de l'anorthite à partir des spectres infrarouges, a été expliqué dans la quatrième partie de ce chapitre.

Le domaine d'étude a été restreint au moyen infrarouge, c'est-à-dire pour un nombre d'onde compris entre 400 et 1300 cm<sup>-1</sup>.

Les spectres infrarouges réalisés sur les poudres frittées à 1300°C et avec des additions allant de 1 à 5 % en ZrO<sub>2</sub> sont représentés sur la figure V.20.



*Figure V.19* Les spectres infrarouges caractéristiques avec les différentes additions en ZrO<sub>2</sub>.

Sur la figure V.19 apparaissent les spectres des cinq poudres que nous avons élaborés dans des conditions similaires, seule la concentration en  $ZrO_2$  change. Chaque spectre présente les bandes d'absorption décrites plus haut. Nous observons l'intensité des bandes d'absorption augmentent lorsque le taux d'addition augmente. Cette différence peut indiquer que l'organisation interne du matériau change. On observe aussi un déplacement des bandes d'absorption vers les grandes énergies pour l'échantillon avec 4% d'addition en  $ZrO_2$ . Ces observations sont facilement interprétables à partir des renseignements dont nous disposons. En effet, la concentration de silicium et d'aluminium dans les échantillons ne variant pas, on doit remplacer certains atomes d'oxygène par des atomes de zirconium au fur et à mesure que cet élément est introduit dans la structure. La nature des liaisons Si-O et Al-O induit un déplacement régulier de l'absorption vers les nombres d'onde élevés. Ceci suggère donc une structure avec une distribution aléatoire des liaisons Si-O et Al-O.

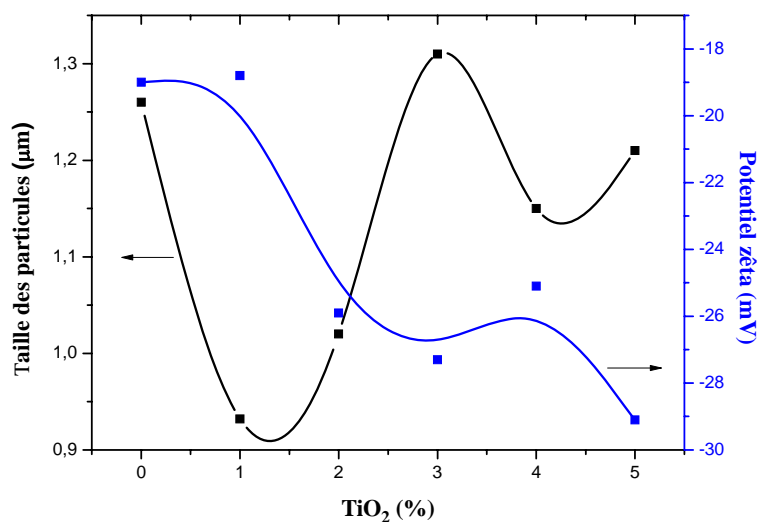
### 3.1.5 Conclusion

Le  $ZrO_2$  a un grand effet sur l'augmentation de la cristallinité de la phase anorthite ; en effet une addition égale à 1% en  $ZrO_2$  était suffisante pour une augmentation dans la densité, la diminution de la taille des grains et l'amélioration du taux de cristallisation.

## 4. L'addition du dioxyde de Titane ( $TiO_2$ )

### 4.1 Taille des particules et Potentiel zêta

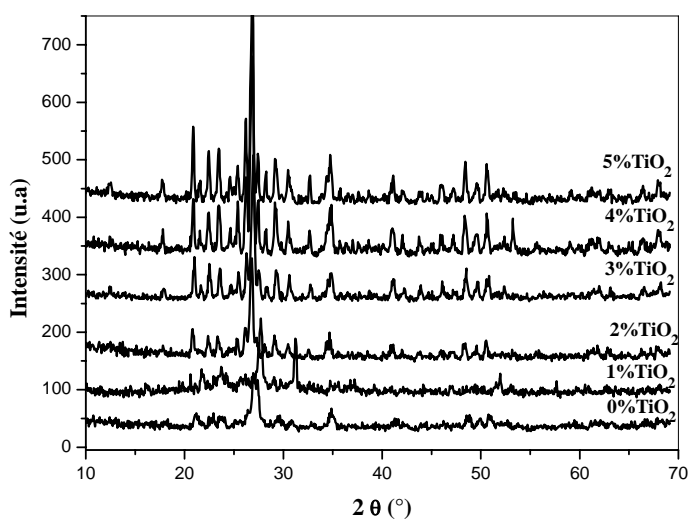
La figure V.20 montre la distribution de la taille des particules des poudres préparées avec des additions de  $TiO_2$ , allant de 0% jusqu'à 5% en masse. Nous pouvons remarquer une bonne stabilité seulement pour les poudres avec 2, 3, 4 et 5% de  $TiO_2$  avec des valeurs entre 25.9 et 29.1 mV en valeur absolue, les poudres avec 0 et 1 % de  $TiO_2$  donnent des valeurs inférieures à la limite de stabilité considérée égale à 20 mV. Pour les mesures de la taille des particules, les poudres avec 1 et 2 % de  $TiO_2$  donnent des tailles qui varient entre 0.932 et 1.02  $\mu m$ , considérées comme les tailles inférieures calculées.



*Figure V.20* La distribution de la taille des particules en volume et le potentiel zêta pour différentes additions en  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.2 Diffraction des rayons X (DRX)

Des analyses par diffraction des rayons X pour des poudres frittées à  $1300^\circ\text{C}$  pour les différentes concentrations en  $\text{TiO}_2$  sont montrées sur la figure V.21.

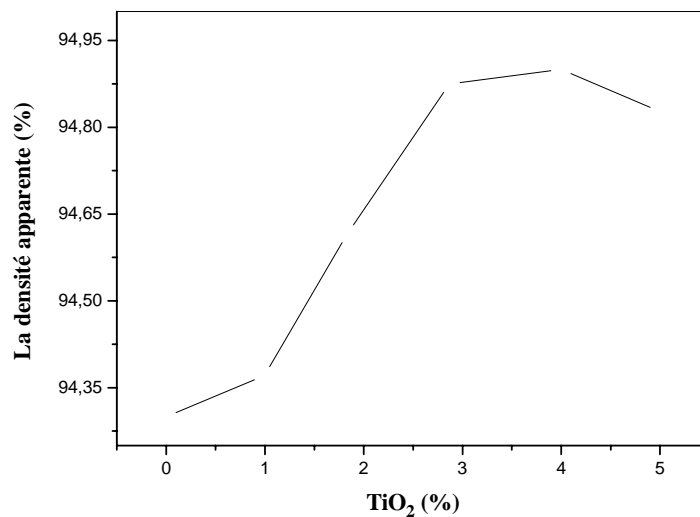


*Figure V.21* Diffractogrammes des rayons X des poudres frittées à  $1300^\circ\text{C}$  pour les différents pourcentages massiques en  $\text{TiO}_2$ .

Une augmentation dans le taux de cristallisation de l'anorthite en fonction de l'augmentation du taux d'addition de  $\text{TiO}_2$  est observée, la présence de  $\text{TiO}_2$  favorise la cristallisation de l'anorthite. La comparaison des diffractogrammes des rayons X révèle que l'intensité du pic à  $28^\circ$  augmente fortement avec l'augmentation d'addition en  $\text{TiO}_2$ .

### 4.3 La densité apparente

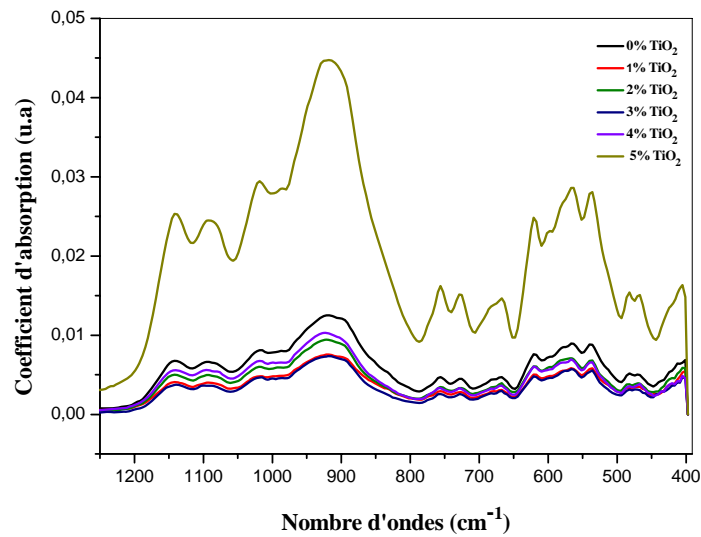
La figure V.22 montre la variation du taux de la densité en fonction du taux d'addition de  $\text{TiO}_2$ . On remarque l'augmentation de la densité avec l'augmentation du taux de  $\text{TiO}_2$  puis elle diminue pour 5% d'addition.



*Figure V.22* La variation de la densité en fonction du taux d'addition en  $\text{TiO}_2$ .

### 4.4 Etude spectroscopique par infrarouge

La figure V.23 présente les spectres infrarouge des poudres élaborées avec 0-5%  $\text{TiO}_2$  en pourcentage massique, on observe la présence de la signature silicate entre  $400$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$ .



**Figure V.23** Les spectres infrarouges caractéristiques avec les différentes additions en  $ZrO_2$ .

Si on observe soigneusement les spectres, on constate que les pics caractéristiques de l'anorthite sans additions sont nettement réduits. Cette réduction est caractéristique des différents poudres avec 1, 2, 3 et 4% de  $TiO_2$ . L'augmentation des pics est observée seulement pour 5% de  $TiO_2$ , cette augmentation est caractéristique de l'amélioration de la cristallisation de la phase anorthite à ce taux.

## 5. Conclusion

On a étudié l'effet d'addition de  $ZrO_2$  et  $TiO_2$  sur la cristallisation de l'anorthite. La cristallisation de l'anorthite est améliorée par l'addition de  $ZrO_2$  et de  $TiO_2$ .

Nous avons étudié l'influence de la température et l'addition de petites quantités de  $ZrO_2$  et de  $TiO_2$  sur le frittage et la cristallisation de l'anorthite, ou on a trouvé un taux de frittage plus élevé, évalué à 96 % de la densité théorique, pour une addition évaluée entre 1 % et 5% en masse de  $ZrO_2$  et de  $TiO_2$ .



# *Conclusion Générale*

# *Conclusion Générale*

L'objectif de cette étude était de préparer et d'étudier les composés cordiérite et anorthite. Les applications potentielles des matériaux cordiérite sont en catalyse et en multiconnexion ; dans les pots catalytiques, les céramiques de type cordiérite sont déjà largement utilisées. Leur coefficient d'expansion thermique et leur conductivité thermique leur confèrent une bonne résistance aux chocs thermiques. En multiconnexion, ce ne sont pas seulement les éléments actifs et passifs des circuits qui ont considérablement évolué mais aussi les substrats sur lesquels sont fixés, la cordiérite est un très bon concurrent dans ce domaine, il apparaît comme le plus performant pour un usage en multiconnexion.

On a d'abord montré que la formation de la phase cordiérite, possible dans le système  $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ , est favorisée pour des compositions de 10% en  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

La cordiérite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), est élaborée suite à une réaction à l'état solide suivant la transition suivante :

- $[\text{SiO}_4] + [\text{AlO}_4] \rightarrow \text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})$  ;
- $[\text{Si}(\text{OAl})_3(\text{OSi})] + [\text{MgO}_6] \rightarrow \text{cordierite-}\mu$  ;
- $[\text{AlO}_6] + [\text{MgO}_6] \rightarrow \text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinelle ;
- Cordierite- $\mu$  +  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  spinelle  $\rightarrow$  cordierite- $\alpha$ .

Les matériaux obtenus ont une microstructure organisée formée majoritairement de cordiérite. Avec ces matériaux, il est possible de corréler les caractéristiques des microstructures avec les propriétés macroscopiques.

La diffraction des rayons X sur des poudres ayant subi un frittage d'1 heure à  $1200^\circ\text{C}$  révèle la présence majoritaire de la phase cordiérite- $\alpha$ . Nous avons interprété ce résultat, en considérant que dans le système  $\text{Mg} \cdot \text{Al} \cdot \text{Si} \cdot \text{O}$ , la phase spinelle  $\text{MgAlO}_4$  est la plus stable thermodynamiquement. Une montée lente en température favorisera sa formation et on aura tendance à retrouver le mécanisme de la voie par réaction à l'état solide. Cependant, la grande réactivité des poudres permettra de suivre de préférence la voie cordiérite- $\mu$ .

La phase cordiérite- $\mu$  apparaît à partir de  $850^\circ\text{C}$ , vers  $1000^\circ\text{C}$ , on observe la présence, en très faible proportion, de la phase cordiérite- $\alpha$  et du spinelle,  $\text{MgAlO}_4$ . En augmentant la température jusqu'à  $1200^\circ\text{C}$  pendant 1 heure, nous étions assurés que la seule phase obtenue est la cordiérite- $\alpha$ . La microscopie électronique à balayage a montré une cordiérite hexagonale typique. Elle est encore améliorée par l'addition de certains oxydes, notamment  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZrO}_2$ , sans altérer la

nature de phase cristallisée. En effet, l'addition de  $ZrO_2$  et  $TiO_2$  favorise la formation de la cordiérite et améliore la cristallisation. Il a été observé que des additions inférieures à 5% de chaque oxydes réduisent la taille des grains et augmente la densité du produit final ou on a trouvé un taux de frittage plus élevé évalué à 96 % de la densité théorique, pour une addition évaluée entre 1 % et 4% en poids de  $ZrO_2$  et  $TiO_2$ .

D'autre part, l'addition de  $Al(OH)_3$  a permis l'obtention de plusieurs composites. La cristallisation de la mullite est observée pour seulement 5% en masse d'addition de  $Al(OH)_3$  et à une température de frittage égale à 1400 °C pendant 4 heures. La cristallisation du spinelle est aussi considérée pour seulement 10% en masse d'addition de  $Al(OH)_3$  et une température de frittage égale à 1500 °C pendant 8 heures. La coexistence des deux phases mullite et spinelle est atteinte à 1550 °C pendant 8 heures.

Les hautes températures atteintes dans les gaz de post-combustion nécessitent l'utilisation de bons réfractaires : la cordiérite et les mélanges cordiérite-mullite remplissent cette condition.

La transformation de phase de la structure spinelle en mullite, observée à 1600°C pendant 2 heures est sensible à la température et à la durée du traitement. Les diagrammes de diffraction des rayons X obtenus montrent la présence de la mullite et l'alumine et la disparition de la structure spinelle. Le fait que la silice, présente après 2 heures de traitement à 1600°C au sein du matériau, ne soit plus détectée dans le produit final, suggère que la transformation de la phase de structure spinelle en mullite implique aussi la consommation de silice (phase de structure spinelle + silice  $\longrightarrow$  mullite). La phase de structure spinelle aurait donc une teneur en alumine supérieure à celle de la mullite formée.

La présence de l'alumine ajoutée favorise le grossissement des grains de mullite ; Après traitement à 1600°C, les cristaux sont toujours plus gros au sein des échantillons avec 60% d'addition de  $Al(OH)_3$ . Le passage de 1500 à 1600°C ne fait qu'accroître les phénomènes précédents. La présence de l'alumine et l'augmentation de la température conduit alors à des cristaux de mullite de forme très anisotropiques et de grandes tailles.

On peut noter aussi la possibilité de la préparation de l'anorthite pour des compositions de 20% en  $Ca(OH)_2$  avec une masse volumique estimée à 2.63 g/cm<sup>3</sup>, ce qui est l'équivalent de 95.6% de la densité théorique. La variation des quantités de phases cristallines avec le temps de frittage suggère les étapes suivantes: d'abord l'anorthite ( $CaAl_2Si_2O_8$ ), majoritaire, apparaît avant 1000°C. Deux étapes pour cette formation sont à saisir :

- $\text{CaCO}_3 + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{CaSiO}_3 + \text{CO}_2$
- $\text{CaSiO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{CO}_2$

La formation de nouvelles phases au cours du frittage augmente le retrait et participe à la consolidation des tessons céramiques. Le mécanisme de frittage implique l'existence de phases cristallines transitoires (gélhénite) conduisant à la formation de l'anorthite plus stable thermodynamiquement.

En se basant sur cette même méthode, nous avons étudié l'influence de la température (recuit) et l'addition de petites quantités de  $\text{ZrO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  sur le frittage et la cristallisation des deux composés, ou on a trouvé un taux de frittage plus élevé évalué à 96 % de la densité théorique, pour une addition évaluée entre 1 % et 5% en poids de  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ .

En plus, nous avons étudié quelques propriétés de ces composé (Cordiérite et Anorthite), en se basant sur la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'ATD et l'ATG, la granulométrie, le potentiel zêta, le MEB...etc. Ces propriétés permettent d'utiliser ces composés (cordiérite et anorthite) dans les applications thermiques et électrotechniques comme isolant.

*Références*  
*Bibliographiques*

## *Références Bibliographiques*

- [1] K. Devineau " Déstabilisation haute température de poudres granitiques ", Thèse de docteur de l'I.N.P.L. France, 67 (2002).
- [2] "Les Céramiques Industrielles", Etude réalisée par le CARMA " Centre d'animation régional en matériaux avancés", les Alpes-Maritimes, (1999).
- [3] C. Jouenne "Traité de Céramiques et Matériaux Minéraux". Editions Septima, Paris, 641, (1979).
- [4] J.-M. Dorlot, J.-P. Baïlon, J. Masounave, "Des matériaux", Editions de l'Ecole Polytechnique de Montréal, (1986).
- [5] Handbook of chemistry and physics, CRC Press, **64**, (1983).
- [6] A. Baronnet, "Minéralogie", édition Dunod, Collection géosciences, 161 (1988).
- [7] D.L. Bish, R.B.V. Dreele., Clays and clay miner., **37**, 289, (1989).
- [8] M. Sayed Hassan, "Etude des hétérogénéités morphologiques et énergétiques superficielles des kaolinites par AFM et adsorption de gaz ", Thèse de doctorat, Lorraine, (2005).
- [9] F. Gridi, "Matériaux de mullite à microstructure organisée composés d'assemblages muscovite – kaolinite", thèse de Doctorat de l'université de limoges, **31**, (2007).
- [10] H. C. Helgeson, R. M. Garrels, F. T. Mackenzie, II application Geochim. Cosmochim. Acta, **33**, 455, (1969).
- [11] J. Konta, Ceramics Monographs, Handbook of Ceramics, (1979).
- [12] T. Delineau, T. Alliard, J.-P. Muller, O. Barres, J. Yvon, J.-M. Cases, Clays and Clay Min., **42**, 308, (1994).
- [13] V.A. Drits, C. Tchoubar, "X-ray Diffraction by Dis- ordered Lamellar Structures" Springer-Verlag, Berlin, (1990).
- [14] F.Toussaint, J.J. Fripiat, M.C. Gastuche, I. Kinetics, J. Phys. Chem., **67**, 26, (1963).
- [15] M. Slaughter, W. D. Keller, Am. Ceram. Soc. Bull., **38**, 703, (1959).
- [16] A. Gualtieri, M. Belloto, G. Artioli, S.M. Clark, Phys. Chem. Miner., **22**, 215, (1995).
- [17] J.Sanz, A. Madani, J. M. Serratos, J. S. Moya, Aza S., J. Am. Ceram. Soc., **71**, 418, (1988).
- [18] J. A. Pask, A. P. Tomsia, J. Am. Ceram. Soc., **74**, 67, (1991).
- [19] S. Lee, Y. J. Kim, H.-S. Moon, J. Am. Ceram. Soc., **82**, 2841, (1999).

- [20] K. Okada, N. Otsuka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **69**, 652, (1986).
- [21] J. Lemaitre, A. J. Léonard, B. Delmon, *Bull. Mineral.*, **105**, 501, (1982).
- [22] G. W. Brindley, M. Nakahira, *J. Am. Ceram. Soc.*, **42**, 311, (1959).
- [23] H. Yamada, S. Kimura, Y. Kyokaishi, **70**, 87, (1962).
- [24] A. Weiss, K. J. Range, J. Russow, *Proc. Int. Clay Conf.*, Tokyo, (1969).
- [25] K. Srikrishna, G. Thomas, R. Martinez, M. P. Corral, S. De Aza, J. S. Moya, *J. Mater. Sc.*, **25**, 607, (1990).
- [26] A. K. Chakravorty, D. K. Ghosh, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 1401, (1991).
- [27] I. W. M. Brown, K. J. D. Mackenzie, Bowden M. E., R. H. Meinhold, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 298, (1985).
- [28] A. J. Leonard, *J. Am. Ceram. Soc.*, **60**, 37, (1976).
- [29] H. J. Percival, J. F. Duncan, P. K. Foster, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 59, (1974).
- [30] S. Mazumdar, B. Mukherjee, *J. Am. Ceram. Soc.*, **57**, 57, (1974).
- [31] K. H. Schüller, *Trans. Br. Ceram. Soc.*, **63**, 102, (1964).
- [32] R. J. Hill, J. R. Craig, G. V. Gibbs, *Phys. Chem. Miner.*, **4**, 317, (1979).
- [33] R. C. Peterson , G. A. Lager , R. L. Hitterman , *American Mineralogist* , **76**, 1455, (1991).
- [34] V. Raghavan, *Materials Science and Engineering*.
- [35] F.H. Norton, McGraw-Hill, **1**, (1970).
- [36] P.F. Becher, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 255(1991).
- [37] S. Somiya, Y. Hirata, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **70**, 1624 (1991).
- [38] R.D. Nixon, S. Chevachoenkul, R.F. Davis, T.N. Tiegs, "Creep of Hot-Pressed SiC-Whisker".
- [39] "Reinforced Mullite", in *Ceramic Transactions*, **6**, 579
- [40] S. Somiya, R.F. Davis, J. A. Pask, *Am. Ceram. Soc.*, Westerville, (1990).
- [41] S. Prochazka, F.J. Klug, *J. Am. Ceram. Soc.*, **66**, 874, (1983).
- [42] L. Bowen, J.W. Greig, *J. Am. Ceram. Soc.*, **7**, 410, (1924).
- [43] E.S. Shepard, G. A. Rankin, W. Wright, *Am. J. Sci.*, **28**, 293, (1909).
- [44] N.L. Bowen, J.W. Greig, E.G. Zies, *J. Wash. Acad. Sci.*, **14**, 183, (1924).
- [45] F.J. Klug, S. Prochazka, R. H. Doremus, *American Ceramic Society, Ohio*, **15**, (1990).
- [46] K. C. Liu, G. Thomas, A. Caballero, Moya J. S., De Aza S., *Acta Metall. Mater.*, **42**, 489, (1994).
- [47] F.J. Klug, S. Prochazka, R. H. Doremus, *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**, 750, (1987).

- [48] O. Castellein, "Influence de la vitesse de traitement thermique sur le comportement d'un kaolin : application au frittage rapide", thèse de l'université de Limoges, (2000).
- [49] C. Y. Chen, G. S. Lan, W. H. Tuan, J. Eur. Ceram. Soc., **20**, 2519, (2000).
- [50] J. Temuujin, K. J. D. Mackenzie, M. Schmücker, H. Schneider, J. McManus, S. Wimperis, J. Eur. Ceram. Soc., **20**, 413, (2000).
- [51] A-P. Rollet, R. Bouaziz, "L'analyse thermique. Les changements de phases." T.1 Paris : Gauthiers-Villars, 357, (1972).
- [52] J. Kristof, I. Vassanyi, E. Nemezc, J. Inczédy, Thermochemica Acta, **93**, 625, (1985).
- [53] P. Dion, J-F. Alcover, F. Bergaya, A. Ortega, P.L. Lewellyn, F. Rouquerol, Clays and Clay Minerals, **33**, 269, (1998).
- [54] M.Gonon, G. F Fantozzi, H. Osmani, M. Hamidouche, M-A. Madjoubi, K. Loucif, N. Bouaouadja, Silicates Industriels, **65**, 119, (2000).
- [55] L.A. Pérez-Maqueda, J.M. Blanes, J. Pascual, P. Rodriguez, Journal of the european ceramic society, **24**, 2793, (2004).
- [56] E. Papirer, A. Eckhardt, F. Muller, J. Yvon, Journal of Materials Science, **25**, 5109, (1990).
- [57] N.S. Soro "Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite". Thèse de doctorat d'université, Université de Limoges, 158 (2003).
- [58] C.A. Jouenne, "Traité de céramiques et matériaux minéraux " Paris, Editions Septima, 657, (1990).
- [59] R. Guinebrière, "Diffraction des rayons X sur échantillons polycristallins\_ " Paris : Hermès Sciences Publications et Lavoisier, 287, (2002).
- [60] D.N. Hinckley, Proceedings of the 11<sup>th</sup> National, Conference on Clays and Clay Minerals, 229, (1962).
- [61] <http://www.malverninstruments.fr>.
- [62] J. Haussonne, H. Kausch, C. Carry, P. Bowen, J. Barton "Céramiques et verres".
- [63] 15 Delsa 440X User Manual, Beckman Coulter.
- [64] C. Christophe, thèse de doctorat de l'université de Limoges, 99, (2007).
- [65] S. Holland, I. C. Chen, J. Lee, Y. Fong, K. K. Young, C. Hu, San Diego, ed. V.G. Hankins. Electrochem. Soc., 361 (1986).
- [66] C. M. Osburn, D. W. Ormond, J. Electrochem. Soc., **119**, 591(1972).
- [67] J. Haussonne, "Céramiques pour l'électronique et l'électrotechnique ".
- [68] P. G. Pai, S. S. Chao, Y. Takagi, G., J. Lucovsky, Vacuum Sci. Tec., **4**, 689, (1986).
- [69] J. Guery, thèse de doctorat de l'université "émulsions doubles cristallisables :



Stabilité, encapsulation et relargage" paris VI, 112, (2006).

- [70] <http://www.lasurface.com/xps/niveau2.php>.
- [71] J. F. Watts, "Microscopy Handbooks 22", Royal Microscopy Society, (1990).
- [72] A. Naveau, Thèse de Doctorat, Université de Reims Champagne Ardenne., 77, (2001).
- [73] <http://www.nist.gov/srd/>.
- [74] M. Molinari, Thèse de Doctorat, Université H. Poincaré, Nancy I, 88, (2002).
- [75] J. Werckmann, P. Humbert, C. Esnouf, S. Vilminot, J. Am. Ceram. Soc., **76**, 5229, (1993).
- [76] M. Bortz, F. S. Ohuchi, J. Appl. Phys., **64**, 2054, (1988).
- [77] J. R. Lindsay, H.J. Rose, W. E. Swartz, P. H. Watts, K. A. Rayburn, Appl. Spectrosc., **1**, 27 (1973).
- [78] D. E. Haycock, C. J. Nicholls, D.S. Urch, G. Wiech, Chem. Soc. Dalton Trans., 1785, (1978)
- [79] T. D. Fletcher, PhD thesis. Gase Western Reserve University, 139, (1992).
- [80] N. Aklouche, S. Achour, N. Tabet, Materials Research Bulletin, **43**, 1297, (2008).
- [81] V. C. Farmer, Mineralogical Society, Monograph, **4**, 539, (1974).
- [82] E. Joussein, N. Kruyts, D. Righi, S. Petit, B. Delvaux, Soils Science Society of America Journal., **68**, 313, (2004).
- [83] M. Soubrand-Colin, "Localisation, distribution et mobilité des ETM dans des sols Développés sur roches basaltiques en climat tempéré", thèse doctorat de l'université de Limoges, 78, (2004).
- [84] B. João, A. Rodrigues Neto, B. Rodrigo Moreno, Applied Clay Science, (2007).
- [85] M. Polovka, Spectroscopy, **30**, 112, (2006).
- [86] S. Zumbühl and S. Wuelfert, "Chemical Aspects of the bookkeeper deacidification of cellulosic materials: The Influence of Surfactants", Studies in Conservation, **46**, 169, (2001).
- [87] S. Wang, H. Zhou, L. Luo, Materials Research Bulletin, **38**, 1367, (2003).
- [88] Luo <http://www.codecal.com/page.asp?id=123&langue=Fr>.
- [89] R.D. Spence "Stabilization and Solidification of Hazardous, Radioactive, and Mixed Wastes", Caijun Shi, 218.
- [90] Kulp, Kent, Kerr, Am. Mineral., **36**, 80, (1951).
- [91] Yuichi Kobayashi, Tomoji Takeda, Ceramics International, **30**, 689, (2004).
- [92] Webb, Heystek, dans "The Diff. Thermal. Inv. of Clays" (Mackenzie Ed.), London, 329, (1957).

- [93] Webb dans "the Diff. Thermal Analysis" (Mackenzie Ed.), London, New York, **I**, 303, (1970).
- [94] E. Yalamac, S. Akkurt, *Ceramics International*, **32**, 825, (2006).
- [95] Y. Kobayashi, K. Sumi, E. Kato, *Ceramics International*, **26**, 739, (2000).
- [96] <http://fr.wikipedia.org/wiki/B%C3%A9ryl>.
- [97] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cyclosilicate>.
- [98] M. D. Karkhanavala and F. A. Hummel, *J. Am. Ceram. Soc.*, **36**, 12, (1953).
- [99] S. Zumbühl, S. Wuelfert, *Studies in conservation*, **46**, 169, (2001).
- [100] E.P. Meagher, G.V. Gibbs, *Can. Mineral.*, **15**, 43, (1997).
- [101] B. Güttler, E. Salje, A. Putnis, *Phys. Chem. Mineral.*, **16**, 365, (1989).
- [102] H. S. Yoder, Jr., *Am. J. Sci.*, **250**, 569, (1952)
- [103] P. Gouby, D. Thomas, T. Mercurio, B. Frit, *Mater. Res. Bull.*, **30**, 593, (1995).
- [104] T. Armbruster, *N. Jahrb. Mineral., Monatsh.*, **6**, 255, (1985).
- [105] J.R. González-Velasco, R. Ferret, R. López-Fonseca, M.A. Gutiérrez-Ortiz, *Powder Technology*, **34**, (2005).
- [106] Shaohong Wang, Heping Zhou, Linghong Luo, *Materials Research Bulletin*, **38**, 1367, (2003).
- [107] F. Seifert, B.O. Mysen, D. Virgo, *Am. Mineral.*, **67**, 696, (1982).
- [108] M. Touzin, " Transport de charges dans les alumines polycristallines Application à l'optimisation de la rigidite dielectrique", thèse de doctorat, université jean monnet, (2006).
- [109] P. Laurenceau, G. Dreyfus, G. Lewiner, *Phys. Rev. Letts.*, **38**, 46, (1977).
- [110] A Mergen, v. Aslanoglu, *Ceramics International*, **29**, 667, (2003).
- [111] R. S. Boynton, T. Wiley, 287, (1966).
- [112] B. Baran, Y. Sarikaya, T. Alemdaroglu, M. Önal, *J. Eur. Ceram. Soc.* **23**, 2061, (2003)
- [113] S. B. Lang, D. K. Das Gupta, *J. Appl. Phys.*, **59**, 2151, (1986).
- [114] D. Babonneau, *J. Appl. Cryst.*, **32**, 226, (1999).
- [115] Y. Kobayashi and E. Kato, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 833 (1994). M. Taylor, G.E. Brown, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **43**, 61 (1979).
- [116] K. B. Schwartz, D. B. Leong, R.L. McConville, *Physics and Chemistry of Minerals*, **20**, 563, (1994).
- [117] G. M. Sessler, J. E. West, G. Gerhard, *Phys. Rev. Letts.*, **48**, 563, (1982).
- [118] D. Voll and A. Beran, *Phys Chem Minerals*, **29**, 545, (2002).
- [119] K. Moon, D. Kim, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **26**, 229, (2003).

- [120] Y.W. Park, B.S. Hyun, J. Kor. Ceram. Soc. **29**, 779, (1992).
- [121] K. Langer, W. Schreyer, Amer. Mineral. **54**, 1442, (1969).
- [122] M. Okuyama, T. Fukui, C. Sakurai, J. Mat. Sci. **28**, 4465, (1993).
- [123] p. Tarte, Etude expérimentale et interprétation du spectre infrarouge des Silicates et des germanates. Application a des problèmes structuraux relatifs de l'état solide. Memb. Acad., Roy. 35, (1965).
- [124] F. Dachille, R. Roy. Z. Kristallogr. **111**, 462, (1959)
- [125] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Cordi%C3%A9rite>
- [126] G. B. Bokii, I.I. Pliusnina, Geol. Geogr. Nauki **53**, 16698, (1958).
- [127] C. Alexanian, P. Morel, L. Le bouffant, Bull. Soc. Fr. Cér., **71**, 3, (1966).
- [128] A. Yamuna, R. Johnson, Y.R. Mahajan, M. Lalithambika, Journal of the European Ceramic Society **24**, 65, (2004).
- [129] Jo Pérez "Matériaux non cristallins et science du désordre".
- [130] F. F. Foit , D. R. Peacor , American Mineralogist , 58, 665, (1973).
- [131] H. Suzuki, K. Ota, H. Saito, J. Ceram. Soc. Jpn., **95**, 163, (1987).
- [132] T. Ban and K. Okada, J. Am. Ceram. Soc., **75**, 227, (1992).
- [133] F. J. Torres, J. Alarco, Ceramics International **31**, 683, (2005).
- [134] Un- Fa Chen, "Synthèse par voies Sol-Gel et caractéristiques de poudres et céramiques de cordiérite et mullite", thèse de doctorat, université Louis Pasteur Strasbourg I, (1993).
- [135] <Http://www.sfc.fr/Donnees/mine/tio2/textio2.htm>.
- [136] M. Grätzel, Comments Inorg. Chem. **12**, 13, (1991).
- [137] T. Hahn, ed., International Tables for Crystallography, London, (1996).
- [138] PONTELIS D. I., 2000
- [139] M. F. De Souza, I. Regiani and D. P. F. De Souza, Journal of Materials Science Letters, **19**, 5, (2000).
- [140] Procédé d'élaboration de supports poreux céramiques de microstructure contrôlée, Office européen des brevets, (2005).
- [141] R. Le Parc, B. Champagnon, J. Dianoux, P. Jarry, V. Martinez , Journal of Non-Crystalline Solids **323**, 155, (2003)
- [142] L. Cormier, D.R. Neuville, G. Calas, Journal of Non-Crystalline Solids, **274**, 110, (2000)
- [143] Ren-Guan Duan, Kai-Ming Liang, Shou-Ren Gu, Journal of Materials Processing Technology **87**, 192, (1999).
- [144] Z. Chen, L. Zhang, L. Cheng, P. Xiao, G. Duo, J. Mater. Proc. Tech. **166**, 183, (2005).

- [145] L.B. Kong, T.S. Zhang, *J. of Alloys and Compounds* 359, (2003).
- [146] J. A. Salem, J. L. Shannon, R. C. Bradt, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 20, (1989).
- [147] G. Lecomte, K. Traoké, T.S. Kabre, P. Blanchart, *Ceramics International* **27**, 875, (2001).
- [148] J. Eberhart, *Bull. Soc. franc. Miner. Cristallogr.* **86**, 213, (1963).
- [149] K.J.D. Mackenzie, I.W.M. Brown, C.M. Cardile, R.H. Meinhold, *J. Mat. Sci.*, **22**, 2645, (1987).
- [150] N. Sundius, A. Byström, *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **52**, 632, (1955).
- [151] M. Mizuno, H. Saito, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 377, (1989).
- [152] L. Saadi, R. Moussa, *J. Eu. Ceram. Soc.* 19, (1999).
- [153] S. Hong, G. Messing, *J. Eu. Ceram.Soc.* 78, (1999).
- [154] D. Amutharani, F.D. Gnanam, *Material Science and Engineering*, **264**, 254, (1999).
- [155] M. Arai, M. Nakamura, T. Otomo, S.M. Bennington, *ISIS Facility Annual Report*, (2001).
- [156] B. Taylor, C. Marron, *Philos. Mag.* **2**, 663, (1988).
- [157] F. F. Foit, D. R. Peacor, *American Mineralogist*, **58**, 665, (1973).
- [158] I. Daniel, Ph.D. thesis, University of Lyon, France, (1995).
- [159] D. Aza, Westrum, *Chem. Geol.*, **128**, 113, (1996).
- [160] F.L. Galeener, J.C. Mikkelsen, *Phys. Rev.*, **23**, 5527, (1981).
- [161] S.A.T. Redfern, *Miner. Mag.*, **60**, 493, (1996).
- [162] B. Reynard, M. Okuno, Y. Shimada, C. Syono, C. Willaime, *Phys. Chem. Miner.*, **26**, 432, (1999).
- [163] K. Traore " Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso. Transformations thermiques et réorganisations structurales" université de limoges, 45, (2003)
- [164] P. Rich, M.J. Toplis, *C.R. Acad Sci.*, 191, (2002).
- [165] R.A. Robie, B.S. Hemingway, W.H. Wilson, *Am. Mineral.*, 63, 109, (1978).
- [166] F. Seifert, B.O. Mysen, D. Virgo, *Am. Mineral.*, 67, 696, (1982).
- [167] Z. Lianyun Wu. Bolin, Z. Lianmeng, *Chemistry and Materials Science*, **23**, 143, (2008).
- [168] J. A. Wood, A. Hashimoto, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **57**, 2377, (1993).
- [169] Duan, K.M. Lian, *J. Mater. Proc. Tech.*, **75**, 235, (1998).

# Mullite and alumina composites preparation from cordierite and aluminium hydroxide

N. Aklouche<sup>a,\*</sup>, S. Achour<sup>a</sup>, N. Tabet<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Constantine Ceramics Laboratory, Mentouri University, 25000 Constantine, Algeria

<sup>b</sup> Surface Science Laboratory, Physics Department, KFUPM, 31261 Dhahran, Saudi Arabia

Received 23 January 2007; received in revised form 3 May 2007; accepted 7 May 2007

Available online 10 May 2007

## Abstract

Densification and phase transformation of mullite and alumina composites prepared from cordierite and aluminium hydroxide mixture were investigated. X-ray diffraction revealed the presence of mullite since the early stage of aluminium hydroxide addition to the cordierite. Above 40 wt.% of aluminium hydroxide addition, the presence of spinel and mullite phases can be detected by X-ray diffraction and confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy. The X-ray photoelectron spectroscopy analysis showed that the amounts of spinel as well as mullite present increased with increasing aluminium hydroxide concentration at the expense of cordierite. These analyses were completed by density measurements and scanning electron microscopy observation.

© 2007 Elsevier Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** A. Ceramics; A. Composites; C. X-ray diffraction; D. Microstructure

## 1. Introduction

Cordierite, mullite and spinel are ceramic materials belonging to the  $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MgO}$  ternary system. They are mainly used in applications requiring high thermal shock resistance and very low thermal expansion coefficient. Cordierite ( $2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{MgO}\cdot 5\text{SiO}_2$ ) crystallises in two different crystalline structures: orthorhombic and hexagonal, its bulk density is about  $2.53\text{ g cm}^{-3}$  [1]. The relatively poor mechanical properties of cordierite should be improved to give long-term structural durability to the material. This can be accomplished by incorporation of a reinforcing phase [2], such as mullite ( $3\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ ), which is an aluminosilicate of considerable technical importance as advanced ceramics material. It is characterised by good thermal and chemical stability, high temperature strength, creep resistance, low thermal expansion coefficient and good dielectric properties [3,4]. On the other hand, the magnesium aluminate:spinel ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) is a promising material for use as inert matrix for actinide transmutation due to its specific physical and chemical properties, such as elevated melting temperature, high thermal conductivity, ability to incorporate actinides and good stability against various types of radiation [5,6].

In this study, cordierite was prepared from kaolinite and magnesium hydroxide powders with appropriate proportions. The obtained cordierite powder was mixed with different amounts of aluminium hydroxide and mixtures

\* Corresponding author. Tel.: +213 31818881; fax: +213 31818881.

E-mail address: [n.aklouche@yahoo.fr](mailto:n.aklouche@yahoo.fr) (N. Aklouche).

# Preparation and study of cordierite and anorthite compounds

## Abstract

The main conclusion to be drawn from this work is the possibility of the preparation of cordierite ( $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ), from local DD3 Kaolin raw material and magnesium hydroxide  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

At the beginning, we have followed one method of crystallisation; a solid state reaction. An acceptable rate of sintering estimated at 94.3% of the theoretical density of cordierite ( $2.51 \text{ g/cm}^3$ ) was obtained. We can also note the possibility of preparing the Anorthite ( $\text{Ca}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 2\text{SiO}_2$ ), from local DD3 Kaolin raw material and calcium oxide (CaO) extracted from calcium carbonate. An acceptable rate of sintering estimated at 94% of the theoretical density of Anorthite ( $2.75 \text{ g/cm}^3$ ) was achieved. Relying on this method, we studied the influence of addition of small amounts of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  on sintering and crystallisation of the two compounds. We found a rate of sintering higher than 96 % of the theoretical density at  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  with an addition of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  between 1 wt.% and 5 wt.%.

We have added aluminum hydroxide to cordierite in order to crystallize other compounds like mullite and spinel. In this case the cordierite plays the role of precursor material.

In addition, we have studied some properties of these compounds (cordierite and anorthite), based on X-ray diffraction, DTA and TGA, Zeta potential, MEB, FTIR, XPS, ...etc.

These two compounds (cordierite and anorthite) are used in thermal and electrical insulation.

---

**Keywords:** cordierite, anorthite, mullite, sintering, crystallisation,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

## تحضير ودراسة مركبي الكوردريت و الأنورثيت

إن من أهم النتائج المتحصل عليها خلال هذا البحث هو تمكنا من تحضير مركبي الكوردريت و الأنورثيت ذي الصيغ الكيميائية  $(2MgO.2Al_2O_3.5SiO_2)$  و  $(CaO. Al_2O_3. 2SiO_2)$  انطلاقا مواد محلية بسيطة والمتمثلة في الكاولان ذات الصنف  $DD_3$  وأكسيد الكالسيوم  $(CaO)$  المستخلص من كربونات الكالسيوم و هيدروكسيد المغنزيوم المستخلص من أكسيد المغنزيوم.

فقد قمنا في بادئ الأمر بدراسة تأثير طريقة تحضير المساحيق في تلييد وتبلور مركبي الكوردريت و الأنورثيت ، حيث انتهجنا عدة طرق رئيسية تختلف في ما بينها في مراحل تحضير المساحيق . أعطت هذه الطرق ومن دون إضافات نسبة تلييد مقبولة في مرحلة أولى تقدر بحوالي 94 % من الكثافة النظرية لمركبي الكوردريت و الأنورثيت . و باعتماد هذه الطريقة تمت دراسة تأثير درجة الحرارة و إضافة نسب ضئيلة تتراوح ما بين 1 و 5 % وزنا من الزركون وأكسيد التيتان في تلييد وتبلور مركبي الكوردريت و الأنورثيت ، حيث تم رفع نسبة التلييد إلى أكثر من 97 % من الكثافة النظرية عند درجة حرارة منخفضة نسبيا و بإضافة ما بين 1% و 5 % وزنا من الزركون وأكسيد التيتان.

ونظرا لأهمية مركب الكوردريت قمنا بإضافة هيدروكيد الألمنيوم المستخلص من أكسيد الألمنيوم وتحصلنا على عدة مركبات مهمة كالمليت والسبينال إلخ وبالتالي أصبح الكوردريت يستعمل كمادة أوية في حد ذاته.

لقد قمنا في هذا العمل باستعمال عدة طرق تجريبية منها أشعة X والتحليل بالأشعة تحت الحمراء والمجهر الإلكتروني للمسح وقياس الحبيبات وكمون زيتا إلخ....

إن مثل خصائص مركبي الكوردريت و الأنورثيت تؤهلها لاستعمالهما في مختلف التطبيقات الحرارية والإلكتروتقنية (كعوازل كهربائية).





# *Préparation et étude des composés cordiérite et anorthite.*

## *Résumé*

La conclusion principale qu'on peut tirer de ce travail, est la possibilité de la préparation de la cordiérite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), à partir d'une matière première locale disponible, qui est le kaolin de la catégorie DD<sub>3</sub>, et l'hydroxyde de magnésium  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Au début, nous avons suivi une méthode essentielle ; une réaction chimique à l'état solide qui a donné, dans une première étape, un taux acceptable de frittage évalué à 94,3 % de la densité théorique de la cordiérite ( $2,51 \text{ g/cm}^3$ ).

On peut noter aussi la possibilité de la préparation de l'anorthite de composition chimique  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , à partir d'une réaction entre la DD<sub>3</sub> et l'oxyde de Calcium (CaO) extrait du Carbonate de Calcium.

En se basant sur cette même méthode, nous avons étudié l'influence des additions de  $\text{ZrO}_2$  et de  $\text{TiO}_2$  sur le frittage et la cristallisation des deux composés, ou on a trouvé un taux de frittage plus élevé évalué à 96 % de la densité théorique, pour  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$  et une addition évaluée entre 1 et 5% en poids de  $\text{ZrO}_2$  et  $\text{TiO}_2$ .

La cordiérite étant un important composé, nous lui avons ajouté de l'hydroxyde d'aluminium. Nous avons pu faire cristalliser d'autres phases : la mullite, le spinelle, et donner ainsi à la cordiérite le rôle de précurseur.

En plus, nous avons étudié quelques propriétés de ces composés (cordiérite et anorthite), en se basant sur la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge, l'ATD et l'ATG, la granulométrie, le potentiel zêta, le MEB...etc. Ces propriétés permettent d'utiliser ces composés dans des applications thermiques et électrotechniques comme isolants.

---

**Mots clés** : cordiérite, anorthite, kaolin, Frittage, hydroxyde de magnésium, Oxyde de Calcium.